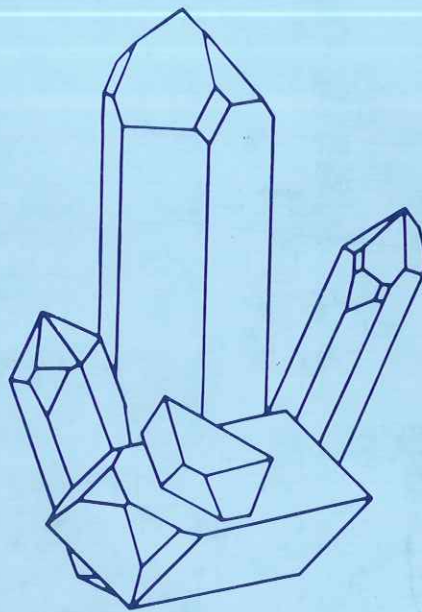


Les transformations de phases dans les solides minéraux

ouvrage sous la direction de
V.GABIS et **M.LAGACHE**

VOLUME 1



**Société Française de Minéralogie
et de Cristallographie**

**LES TRANSFORMATIONS DE PHASES
DANS LES SOLIDES MINÉRAUX**

ouvrage sous la direction de

V. GABIS et M. LAGACHE

Volume 1

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE ET DE CRISTALLOGRAPHIE



© - Société française de Minéralogie et de Cristallographie,
Paris, 1981.
I S B N - 2-903589-01-1

Société française de Minéralogie et de Cristallographie,
Tour 16, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05

AVANT-PROPOS

Au cours de ces dernières années, se sont beaucoup développées les recherches consacrées aux transformations de phases dans les solides. Il en est résulté un très grand nombre de publications, de niveau scientifique en général très élevé et donc d'un abord difficile. C'est pourquoi la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie a jugé utile d'organiser, à Aussois, en septembre 1979, une Ecole sur ce sujet, destinée à présenter de manière aussi simple que possible, les principaux aspects de ce vaste sujet.

Devant l'intérêt manifesté par les participants (physiciens du solide, métallurgistes, chimistes, cristallographes et minéralogistes) envers les différents cours qui leur étaient faits à Aussois, il a paru utile de les rassembler en un ouvrage et c'est ainsi qu'est né ce livre. Son but est donc d'aider les chercheurs à se familiariser avec le sujet et d'offrir une mise au point aux enseignants souhaitant traiter de ces problèmes dans leurs cours.

Faut-il rappeler que les transformations de phases, même restreintes au domaine minéral, recouvrent une multitude de phénomènes et intéressent aussi bien le chercheur fondamentaliste que l'ingénieur de production. Les transformations polymorphiques, les transformations polypotypiques, les transformations ordre-désordre, les transformations martensitiques, les démixtions de solutions solides, les transitions verre-cristal, les recristallisations, les transitions ferroélectriques, magnétiques, supraconductrices, superfluides, sont quelques uns des multiples aspects des transformations subies par les matériaux minéraux lorsqu'on fait varier la température (et/ou la pression). Pendant bien longtemps, face à cette variété de phénomènes, on s'est contenté de dresser des constats. Puis, grâce à l'emploi de considérations de symétrie, on a réussi à dégager un certain nombre de lois communes à l'ensemble des transformations de phases. Citons, en particulier, la théorie de Landau et celle des phénomènes critiques qui s'appliquent aux transitions du 2ème ordre et rendent très bien compte de toute une série de transitions structurales ou physiques apparemment sans aucun lien entre elles.

Si les efforts accomplis par les théoriciens ont permis de formuler un cadre général à l'ensemble des transformations de phases, ceux

déployés par les expérimentateurs n'ont pas été moins importants pour cerner la nature exacte des changements de propriétés associés aux transitions de phases. La gamme des méthodes utilisées est immense, allant de la diffraction ou de la diffusion des rayonnements à de nombreuses spectroscopies, en passant par diverses mesures thermiques, magnétiques, électriques, etc... Soulignons le rôle éminent, joué par la micro-diffraction des électrons et la microscopie électronique à très haute résolution qui ont révélé bien des phénomènes jusque là imperceptibles et saluons les prouesses de ceux qui ont étudié le détail des transitions de phases dans des intervalles de température extrêmement étroits.

Ce livre ne prétend pas faire le tour complet du sujet. Il se veut simplement une introduction documentée, à la portée de tous ceux qui ont déjà quelques connaissances en cristallographie et en physique du solide. Grâce aux efforts accomplis par Mme F. BLEY (Vitry) et MM. A. BARONNET (Marseille), J.P. CHEVALIER (Vitry), P.F. GOBIN (Villeurbanne), D. GRATIAS (Vitry), G. GUENIN (Villeurbanne), M. GUILLOPE (Gif-sur-Yvette), J. LIVAGE (Paris), G. MARTIN (Gif-sur-Yvette), R. PORTIER (Vitry), J.P. POUGET (Orsay), R. WEY (Mulhouse) et C. WILLAIME (Rennes), nous espérons que sa lecture ne paraîtra pas trop ardue, et répondra à l'attente de tous ceux qui veulent mettre leurs connaissances à jour.

Nous tenons, enfin, à remercier tous ceux qui ont contribué à la réalisation technique du manuscrit, ainsi que le personnel de l'imprimerie de l'U.E.R. Sciences Fondamentales et Appliquées de l'Université d'Orléans.

V. Gabis et M. Lagache

LISTE DES AUTEURS

- Prof. ALAIN BARONNET, Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline, Campus Luminy, case 913, 13288 MARSEILLE CEDEX 2.
- Dr. FRANCOISE BLEY, Centre d'Etude de Chimie Métallurgique, 15 rue Georges Urbain, 94400 VITRY SUR SEINE.
- Dr. JEAN-PIERRE CHEVALIER, Centre d'Etude de Chimie Métallurgique, 15 rue Georges Urbain, 94400 VITRY SUR SEINE.
- Prof. PIERRE-FRANCOIS GOBIN, Institut National des Sciences Appliquées, Service de Physique des Matériaux, Bâtiment 502, 20 Av. Albert Einstein, 69621 VILLEURBANNE.
- Dr. DENIS GRATIAS, Centre d'Etude de Chimie Métallurgique, 15 rue Georges Urbain, 94400 VITRY SUR SEINE.
- Dr. GERARD GUENIN, Institut National des Sciences Appliquées, Service de Physique des Matériaux, Bâtiment 502, 20 Av. Albert Einstein, 69621 VILLEURBANNE.
- Dr. MICHEL GUILLOPE, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Section de Recherches de Métallurgie Physique, BP 2, 91190 GIF SUR YVETTE.
- Prof. JACQUES LIVAGE, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide, 11 rue P. et M. Curie, 75005 PARIS.
- Dr. GEORGES MARTIN, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Section de Recherches de Métallurgie Physique, BP 2, 91190 GIF SUR YVETTE.
- Dr. RICHARD PORTIER, Centre d'Etude de Chimie Métallurgique, 15 rue Georges Urbain, 94400 VITRY SUR SEINE.
- Dr. JEAN-PIERRE POUGET, Université Paris Sud, Laboratoire de Physique des Solides, Bâtiment 510, BP 43, 91405 ORSAY.
- Prof. RAYMOND WEY, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, Laboratoire de Chimie Minérale Générale, 3 rue Alfred Werner, 68093 MULHOUSE CEDEX.
- Prof. CHRISTIAN WILLAIME, Université de Rennes, Institut de Géologie, Av. du Général Leclerc, 35042 RENNES CEDEX.

#####

VII

S O M M A I R E

	Page
CHAPITRE I - LES TRANSFORMATIONS POLYMORPHIQUES par R. WEY	1 à 48
I - Historique	3
II - Allotropie cristalline, allotropie dynamique, polymorphisme	4
III - Approche thermodynamique des changements polymorphiques ou allotropiques	5
- règle des phases	5
- la transformation de phase en tant que réaction chimique	7
IV - Formes stables et métastables, transformations réversibles et irréversibles	11
V - Classifications des transformations polymorphiques	14
- classification thermodynamique	14
- classification faisant intervenir un paramètre d'ordre	16
- classification structurale	19
VI - Aspects cinétiques	23
- hystérèse	23
- germination-croissance	23
- autres modes de transformation	26
VII - Quelques exemples de transformations	27
- les transformations rapides par dilatation avec changement de coordinence	27
- transformations provoquant la variation du nombre de seconds voisins	29
- transformations du type ordre-désordre	35
VIII - Conclusion	37
Bibliographie	38
Exercice 1. transformation carbone graphite → carbone diamant	39
Exercice 2. transformation calcite + aragonite	45
CHAPITRE II - LES TRANSFORMATIONS POLYTYPIQUES par A. BARONNET.	49 à 121
I - Introduction	51
II - Le polytypisme et ses notations	53
- concept cristallographique du polytypisme	53
- mode d'empilement compact de sphères dures et notations associées	54

VIII

III - Fautes d'empilement et dislocations partielles dans les structures compactes	60
- fautes d'empilement	60
- énergies de faute d'empilement théoriques	64
- dislocations partielles de Shockley	67
IV - Transformations polytypiques à l'état solide dans les structures compactes	70
- le carbure de silicium ou moissanite SiC	70
- le sulfure de zinc	83
- l'iodure de cadmium	93
V - Transformations polytypiques dans les minéraux silicatés	101
- dans les silicates en chaînes - Pyroxènes	101
- dans les silicates lamellaires - Micas	105
VI - Conclusion	117
Bibliographie	119

CHAPITRE III - LES TRANSFORMATIONS ORDRE-DESORDRE par J-P. POUGET 125 à 243

I - Généralités sur les transitions de phase	127
- ordre des transitions	127
- notion de paramètre d'ordre	127
- théorie de Landau	130
- fluctuations du paramètre d'ordre - longueur de corrélation	137
- validité de la théorie de Landau - critère de Ginzburg - région critique - exposants critiques	139
II - Les transitions magnétiques	143
- introduction	143
- description phénoménologique de la transition ferromagnétique : le champ moléculaire de Weiss	145
- transitions ferromagnétiques dans les composés isotropes ($n = 3, d = 3$)	150
- transitions antiferromagnétiques dans les composés isotropes ($n = 3, d = 3$)	154
- transitions magnétiques dans les composés magnétiquement anisotropes : exemple de l'antiferromagnétique uniaxe ($n = 1$) $DyPO_4$	159

- transitions magnétiques dans les systèmes de basses dimensionnalités spatiales : exemple du bidimensionnel ($d = 2$) Rb_2CoF_4	161
- structures magnétiques modulées incommensurables	163
- exemples de structures magnétiques complexes	167
- action d'un champ extérieur sur le diagramme de phase d'un antiferromagnétique	169
III - Les transitions structurales	171
- présentation des transitions structurales-Définitions	171
- théorie de Landau de deux paramètres d'ordre couplés	183
- couplage linéaire en η_1 et η_2	184
- couplage linéaire en η_2 , quadratique en η_1	186
- exemples de transitions displacives dans les perovskites	188
- la perovskite ferroélectrique BaTiO_3	190
- les perovskites antiferrodistortives SrTiO_3 et LaAlO_3	192
- origine dynamique des transitions structurales	196
- déformations élastiques causées par effet Jahn-Teller coopératif	208
- exemple de transition ordre-désordre : KDP	213
- ferroélectricité et ferroélasticité impropres : exemple des molybdates de terres rares	216
- diagrammes de phase sous-pression (point tricritique)	219
- structures modulées incommensurables	219
IV - Les transitions superfluides	223
- caractéristiques des états superfluide et supraconducteur	223
- preuves thermodynamiques de la transition - diagrammes de phase	225
- nature de l'état superfluide - paramètre d'ordre	227
V - Conclusions sur les phénomènes critiques	237
Bibliographie	241
CHAPITRE IV - TRANSFORMATIONS ORDRE-DESORDRE DANS LES SOLUTIONS SOLIDES par F. BLEY	245 à 301
I - Généralités	247
- introduction	247
- description de l'état d'ordre	253
- approches théoriques de la transformation ordre-désordre : états d'équilibre	261

- description de la transformation ordre-désordre : états de transition et états "d'équilibre"	268
II - Diffraction et diffusion diffuse	273
- introduction	273
- formulation générale et approchée de l'intensité diffusée par un cristal plus ou moins bien ordonné	273
- intensité diffractée par un cristal ordonné à grande distance	279
- intensité diffusée par une solution solide ordonnée à courte distance	288
Bibliographie	299

CHAPITRE V - CRISTALLOGRAPHIE DES TRANSITIONS DE PHASES

par R. PORTIER et D. GRATIAS 303 à 427

A - Interfaces engendrés au cours d'une transformation de phases	305
- opérations d'interface entre variantes	308
- dénombrement des variantes	318
- transitions groupe - sous groupe	324
- remarques	332
B - Caractérisation expérimentale des interfaces	334
- diffraction des électrons par une structure en domaines	336
- conditions d'égalité des intensités diffractées	338
- conditions d'extinction du contraste des interfaces	343
- simulation du contraste des interfaces inclinés	348
- propriétés des profils de franges des interfaces inclinés	350
- microscopie électronique de très haute résolution	352
C - Structures à antiphases périodiques	353
- diffraction	353
- modèles de structures	357
- A.P.P. rationnelles	360
- A.P.P. irrationnelles	365
- autres phases ordonnées à longue période	366
D - Images de structures	367
- calcul des amplitudes diffractées	368
- fonction de transfert du microscope électronique	369
- symétrie de l'image	370
- images de structure dans Ag_3M_g	372
- étude d'un défaut	372

E - Détermination des structures ordonnées possibles dans le cas des transitions ordre-désordre de substitution 377

- propriétés cristallographiques des sous réseaux 377
- dérivation des structures ordonnées 382
- illustration 390
- un exemple avec plusieurs types d'atomes 396

F - Transitions de phases du deuxième ordre 400

- conditions de symétrie dans le modèle de Landau 400
- représentations irréductibles des groupes d'espace 401
- utilisation des sous réseaux de permutation pour déterminer les représentations irréductibles des groupes d'espace 402
- structures ordonnées à partir d'une position particulière 417
- sous groupes d'un groupe dont on connaît la décomposition en R.I. 418
- groupe symmorphique 420

Bibliographie 421

CHAPITRE VI - APPLICATION DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A L'ETUDE

DE L'ORDRE A COURTE DISTANCE par J-P. CHEVALIER 429 à 457

Introduction 431

I - Microscopie en fond noir : image formée avec la diffusion o.c.d. 433

II - Microscopie en fond clair et fond noir : contraste lié à la déformation de la matrice 440

III - Microscopie à haute résolution 441

IV - Microdiffraction avec un microscope électronique à balayage et en transmission (M.E.B.T. = S.T.E.M.) 449

Conclusion 451

Références 453

CHAPITRE VII - THEORIE DE LA DEMIXTION ET DE LA COALESCENCE

par G. MARTIN 459 à 497

I - Introduction 461

- phénomène se passant à l'échelle atomique 463
- phénomène observé à l'échelle macroscopique 463
- point de vue théorique 463
- point de vue historique 465

II - Cinétique du modèle d'Ising	465
- modèle d'Ising statique	465
- modèle d'Ising cinétique	466
- simulation de Monte Carlo	467
III - Théorie classique de la démixtion	469
- résultats de la théorie classique	471
- force motrice de démixtion	471
IV - Modèles de cinétique d'amas	473
- principe	473
- modèle classique d'amas	473
- cinétique des amas	474
- modèles multiflux	478
- extensions récentes des modèles de cinétique d'amas	480
V - Modèles coopératifs	481
- principe	481
- application à des problèmes statiques	482
- application à des problèmes cinétiques	483
- progrès récents dans les modèles coopératifs	487
VI - Coalescence	488
- principe	488
- théorie de Wagner, Lifschitz, Slyozov	493
- vérifications expérimentales	493
- longueur caractéristique dans une solution au cours de la démixtion	495
VI - Conclusion	495
Références	497

CHAPITRE VIII - LES EXOLUTIONS DANS LES MINÉRAUX par C. WILLAIME 499 à 532

I - Introduction	501
II - Les feldspaths	502
- les feldspaths alcalins	504
- les plagioclases	508
III - Exsolution homogène ou hétérogène	508
IV - Exsolution cohérente ou incohérente	509
- nature de l'interface entre les phases exsolvées	509
- énergie d'interface - énergie de déformation	510

V - Diagramme de phase pour une solution solide avec exsolution cohérente	515
- solvus et spinodale cohérents	515
- application : détermination du solvus cohérent	516
VI - Essais de détermination du régime d'exsolution	519
- examen des taches de diffraction	519
- étude de la largeur des lamelles d'exsolution	521
VII - Taux de transformation	521
VIII - Schémas de formation des cryptoperthites	522
IX - Conclusion provisoire à propos des perthites	525
X - Conclusion provisoire quant à l'application des théories de la démixtion aux exsolutions dans les feldspaths	526
Références	528
Micrographies électroniques	531-2

CHAPITRE IX - TRANSFORMATIONS MARTENSITIQUES

par G. GUENIN et P.F. GOBIN 533 à 575

I - Introduction - Définition	535
II - Caractéristiques géométriques	540
- caractéristiques macroscopiques	540
- caractéristiques microscopiques	540
- relations entre caractéristiques macroscopiques et microscopiques	542
III - Caractéristiques physiques	552
- points de transformation et aspects cinétiques	552
- thermodynamique	555
- problème de la nucléation	558
IV - Propriétés thermomécaniques des alliages à faible hysteresis	565
Bibliographie	573

CHAPITRE X - LES MECANISMES DE LA RECRISTALLISATION DANS LES

MATERIAUX PURS par M. GUILLOPE 575 à 616

I - Introduction	577
II - Mécanismes fondamentaux	578
- structure du joint	578
- migration du joint	582
- types de recristallisation	589
- qu'entend-on par "germination" (ou "nucléation") ?	595

III - Etudes à caractère global	599
- introduction	599
- texture	600
- architecture du polycristal	602
- croissance du grain	604
IV - Conclusion	612
Bibliographie	614
<u>CHAPITRE XI - L'ALTERNATIVE VERRE-CRISTAL par J. LIVAGE</u>	<u>617 à 646</u>
I - Approche structurale	621
- modèle du réseau continu désordonné, règle de Zachariasen	621
- nature des liaisons	625
- force des liaisons	627
- volume libre	628
II - Approche thermodynamique et cinétique	632
- germination ou nucléation	632
- croissance à $T < T_f$	635
- conditions de vitrification	636
III - La transition vitreuse	639
- approche thermodynamique	639
- approche cinétique	641
- mise en évidence de T_g	644
Bibliographie	646

CHAPITRE I
LES TRANSFORMATIONS POLYMORPHIQUES

par Raymond WEY

LES TRANSFORMATIONS POLYMORPHIQUES

Raymond WEY

I. HISTORIQUE.

En 1784, HAÜY énonçait la loi des troncatures rationnelles et permettait ainsi l'essor de la cristallographie. Chaque espèce cristallographique s'identifiait ainsi à une espèce chimique et l'on admit aussi la relation inverse : une espèce chimique correspondait à une espèce cristallographique.

Dès 1788, KLAPROTH mettait en évidence que deux espèces cristallographiques différentes, calcite (rhomboédrique), aragonite (orthorhombique) correspondaient à une même composition chimique : CaCO_3 . Cette anomalie heurtait tellement les esprits que les savants de l'époque l'attribuaient à l'existence d'impuretés accompagnant CaCO_3 :

Mg dans la calcite
Sr dans l'aragonite.

En 1796 TENNANT démontrait que le diamant n'était qu'une variété de carbone ; ce fait ne fut admis qu'après vérification par DAVY qui fut un des premiers à accepter qu'une espèce chimique peut avoir des formes cristallographiques différentes.

Mais c'est à MITSCHERLICH que l'on doit le terme de polymorphisme et son acceptation générale suite à des travaux menés d'une part sur NaH_2PO_4 , H_2O et le soufre d'autre part qui existent tous les deux sous deux formes cristallines différentes (1822).

II. ALLOTROPIE CRISTALLINE, ALLOTROPIE DYNAMIQUE, POLYMORPHISME.

Les chimistes réservent le nom d'allotropie aux changements d'espèces survenant dans le cas d'un corps simple, constitué d'atomes de même espèce.

Lorsque ces espèces sont solides et cristallisées, il s'agit d'allotropie cristalline (ex. S_α , S_β , C graphite et C diamant, les variétés allotropiques du phosphore).

Lorsqu'il s'agit de molécules gazeuses ou à l'état liquide, ces diverses espèces peuvent exister en solution l'une dans l'autre : c'est l'allotropie dynamique dont l'exemple type est l'ozone (O_3) en mélange avec l'oxygène diatomique (O_2).

Le terme polymorphisme s'applique aux corps composés formés de deux ou plusieurs espèces d'atomes. Ex. les variétés polymorphiques de la silice : quartz 1,

quartz β , tridymite α , tridymite β ; cristobalite α , cristobalite β , sans oublier de mentionner les verres de silice qui constituent un mélange d'espèces (solution).

Allotropie et polymorphisme sont très fréquents. L'absence de tels phénomènes dans un corps simple ou composé est presque une exception. La chimie, la science des matériaux doivent en tenir compte.

III. APPROCHE THERMODYNAMIQUE DES CHANGEMENTS POLYMORPHIQUES OU ALLOTROPIQUES.

a) Règle des phases.

Dans tous les cas il s'agit d'un corps pur (simple ou composé). En appliquant la règle des phases, le nombre de constituants indépendants est un.

Rappelons que la règle des phases fixe le nombre de degrés de liberté (ou variance, V) du système en fonction du nombre de constituants indépendants (C) et du nombre de phases (ϕ) (W. MOORE p. 207)

$$V = C + 2 - \phi \text{ où } 2 \text{ représentent les deux variables } T \text{ et } P.$$

Pour décrire un système à un constituant, on fixe le nombre de phases au minimum soit un ; V , la variance maximum, est alors deux. Tout le système peut être décrit par un diagramme d'état plan : P en ordonnée, T en abscisse. Chaque espèce isolée est représentée par une surface, deux espèces en équilibre par une ligne, trois espèces en équilibre par un point.

Ce diagramme rend compte de l'étendue et des limites des domaines gazeux, liquide et solide. S'il y a allotropie cristalline (ou polymorphisme) chacune de ces espèces possèdera une surface dans ce diagramme (voir l'exemple du soufre fig. 1.)

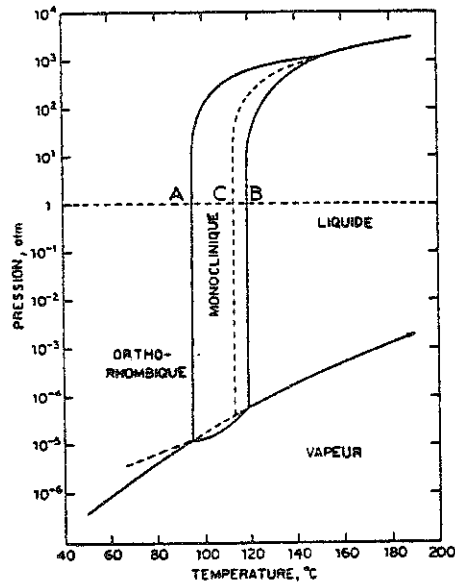


Fig. 1 - Diagramme d'état du soufre
(A = 95,6°C B = 119°C C = 112,8°C)

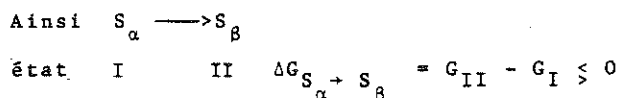
S'il y a allotropie dynamique : deux espèces formant "solution" soit gazeuse soit liquide, le nombre de phases constituantes n'est pas altéré, la variance non plus et le diagramme de phases ne fait pas apparaître ces "espèces". Néanmoins elles existent et il faut superposer à l'état en question les équilibres correspondants. Ainsi dans le cas du soufre, il existe deux espèces de molécules dans le soufre fondu, des anneaux S_8 et des molécules linéaires $S_{(n)}$ où n est variable, la proportion de ces 2 types d'espèces varie avec la température. On explique ainsi que le soufre fondu juste au dessus du point de fusion est jaune clair et fluide, alors que porté à 160°C le liquide est hautement visqueux et brun. Dans ce dernier cas, la proportion de $S_{(n)}$ est très forte, alors qu'à plus basse température S_8 est la molécule dominante.

La règle des phases engendre les diagrammes d'état qui font apparaître une zone affectée à chaque forme solide cristallisée.

b) La transformation de phase en tant que réaction chimique.

Soit la transformation $S_{\alpha} \rightleftharpoons S_{\beta}$, S_{α} est la variété basse température, orthorhombique, S_{β} est la variété haute température, monoclinique; S_{α} se présente souvent sous forme d'octaèdres orthorhombiques d'où le nom de soufre octaédrique, S_{β} sous forme d'aiguilles allongées (prismes) d'où son nom de soufre prismatique.

Les réactions chimiques sont gouvernées par la fonction thermodynamique, enthalpie libre G . C'est une fonction d'état ne dépendant que des états initiaux et finaux et non du chemin réactionnel parcouru. Lors d'une transformation la variation de G (ΔG) indique le sens de la réaction ou l'équilibre.



- Si $\Delta G < 0$ S_{α} se transforme en S_{β}
- $\Delta G = 0$ S_{α} est en équilibre avec S_{β}
- $\Delta G > 0$ S_{β} se transforme en S_{α}

On calcule d'ordinaire les conditions d'équilibre, la thermodynamique classique étant liée à la notion de réversibilité de l'équilibre thermodynamique; lorsqu'il y a évolution il faut recourir à la thermodynamique des phénomènes irréversibles.

L'enthalpie libre $G = H - TS$

- H = enthalpie, contenu en chaleur
- S = entropie
- T = température absolue.

$H = U + PV$ $U =$ énergie interne
 $PV =$ énergie mécanique due à une variation
de volume à pression constante ou à
une variation de pression à volume
constant.

Si le système échange avec l'extérieur d'autres formes d'énergie - p. ex. électriques - il faudra ajouter ici le terme correspondant de manière que ses différentielles totales correspondent à ces énergies.

Supposons, et c'est le cas du soufre, que seule de la chaleur et de l'énergie "mécanique" soient échangées:

$G = U + PV - TS$
et $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$ la différentielle
totale
mais dU , la variation d'énergie interne égale :

- une variation d'énergie thermique $Q = TdS$ si la réaction a lieu dans des conditions de réversibilité thermodynamique, c. à d. si on est à l'équilibre,
- une variation d'énergie mécanique : $- PdV$ (travail dû à une variation de volume du système)

d'où $dG = VdP - SdT$ qui donne la variation de G en fonction des deux variables P et T pour un corps pur.

Dans le cas d'une réaction on remplace

G par $\Delta G = (G_{II} - G_I)$; V par $\Delta V = (V_{II} - V_I)$;
 S par $\Delta S = (S_{II} - S_I)$; H par $\Delta H = (H_{II} - H_I)$;

Le sens de la réaction est gouverné par $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$G_{S_B} - G_{S_\alpha} = H_{S_B} - H_{S_\alpha} - T(S_{S_B} - S_{S_\alpha})$$

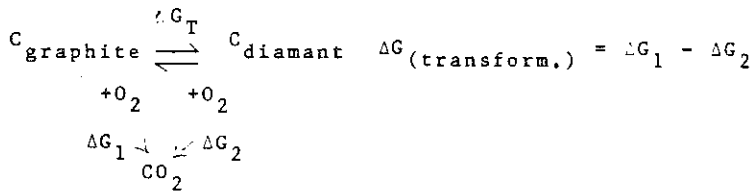
et à l'équilibre (on a) $\left\{ \begin{array}{l} 0 = \Delta H - T\Delta S \\ 0 = \Delta VdP - \Delta SdT \end{array} \right.$ c.à d. $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$

c'est la formule de Clausius-Clapeyron, valable pour les changements d'états et les transformations polymorphiques, qui donne la pente des lignes de démarcation (d'équilibre) entre les phases. Ces pentes, vues dans le diagramme en allant de la forme basse température à la forme haute température sont souvent positives car la transformation forme basse température → forme haute température se fait avec absorption d'énergie thermique ($\Delta H > 0$) et augmentation de volume ($\Delta V > 0$), Il existe des exceptions, la plus célèbre étant la fusion de la glace ordinaire (glace I) où $\Delta V < 0$.

Grâce au fait que ΔG est une fonction d'état, on n'a pas besoin d'observer directement la transformation et d'y mesurer ΔH et ΔS ; c'est quelquefois délicat car les variations de ΔH sont faibles mais ce fut aussi impossible comme pour la transformation C graphite en C diamant que l'on sait réaliser indirectement depuis peu.

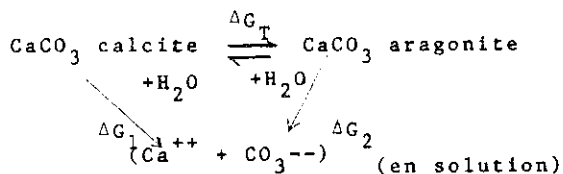
On établit un cycle de réaction où la transformation est l'un des maillons.

Ex. 1



il suffit de connaître les propriétés du graphite et du diamant: chaleur de combustion, entropies standards, variation de capacités calorifiques en fonction de la température, densités. Cet exemple est traité in extenso dans l'annexe 1.

Ex. 2.



ici aussi $\Delta G_T = \Delta G_1 - \Delta G_2$ et il suffit de connaître les solubilités des deux variétés polymorphes sans savoir les transformer l'une dans l'autre, v. annexe 2.

Une remarque s'impose : dans toutes les transformations polymorphiques les variations d'enthalpies sont faibles. Voici quelques exemples :

Tableau 1.

Corps	Transformation	T°C °C	ΔH cal mole ⁻¹	ΔV_3 cm ³	P atm.
SiO ₂	quartz $\alpha \rightleftharpoons$ quartz β	575	86	1,33	1
CsCl	type CsCl \rightarrow type NaCl	479	580	10,3	1
KCl	type NaCl \rightarrow type CsCl	25	1920	-4,11	19,610 ³
SiO ₂	quartz + coesite	25	700	-2,0	18,8.10 ³
C	graphite \rightarrow diamant	25	450	-1,89	14,9.10 ³
CaCO ₃	calcite \rightarrow aragonite	25	-40	-2,56	4.2.10 ³

Dans les deux derniers exemples, les pressions sont extrapolées à la température ordinaire, elles sont théoriques.

Il est maintenant temps de faire une autre remarque, toutes les transformations polymorphiques ne sont pas réversibles même si l'on peut définir des domaines de température et pression d'existence de ces phases.

D'autre part, il existe des formes métastables - hors d'équilibre thermodynamique.

IV. FORMES STABLES ET METASTABLES. TRANSFORMATIONS REVERSIBLES ET IRREVERSIBLES.

Pour illustrer l'existence de formes métastables et leur variété prodigieuse nous reprenons l'exemple du soufre.

TABLEAU 2.

selon M. SCHMIDT et W. SIEBERT "Sulphur" in Comprehensive Inorganic Chemistry (Bailar Ed) Vol. II p. 807.

Molécule	nom	paramètres en Å	Contenu de la maille (atomes)	Groupe spatial	den- sité g/cm ³	t° fusion
S ₆ (anneau)	S _ρ	a = 10,82 c = 4,28	18	R ₃	2,21	polymérise ~ 60°
S ₇ (anneau)		a = 21,77 b = 20,97 c = 6,09	112	Cmma		39°C
S ₈ (anneau)	S _α	a = 10,46 b = 12,87 c = 24,49	128	Fddd	2,07	95,6+ S ₈
S ₈ (anneau)	S _β	a = 11,04 b = 10,98 c = 10,92 β = 96°44'	48	P _{21/C}	1,96	119°C
S ₈ (anneau)	S _γ	a = 13,88 b = 13,12 c = 9,26 β = 91°42'	64	P _{2/n}		~106,8°
S ₁₀ (anneau)		a = 12,7 b = ~7 c = ~10		?		polymérise à ~ 60°C
S ₁₂ (anneau)		a = 4,73 b = 9,10 c = 14,57	24	Pnnm		148°C

Nous avons vu les deux formes S_3 et S_2 qui apparaissent dans le diagramme. Chacune a un domaine d'existence propre et il y a réversibilité dans la transformation à condition de ne pas faire varier la température d'une manière trop rapide sinon S_3 fond à 112,8 C sans être transformé en S_2 et au retour les cristaux de S_2 prismatique sont conservés quelques jours à t° ordinaire avant de se transformer en S_3 . Ces phases qui apparaissent ou subsistent en dehors de leurs zones de stabilité sont appelées métastables.

Le diamant, tant vanté comme placement d'argent, est l'exemple le plus célèbre de ces phases métastables.

Mais le tableau précédent fait apparaître une 3e phase S_8 puis des phases S_6 , S_7 , S_{10} , S_{12} auxquelles on peut ajouter S_9 préparé depuis 1970. Toutes sont cristallisées, certaines (S_{12}) suffisamment stables pour ne fondre qu'à température supérieure à celle de la fusion du soufre α !

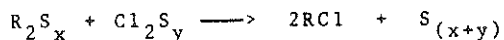
Pour la 3e phase S_8 composée d'anneaux S_8 le procédé de préparation semble normal : trempe dans des conditions bien définies de soufre liquide ou d'une solution chaude de soufre.

Les autres formes utilisant des anneaux tellement différents sont curieuses :

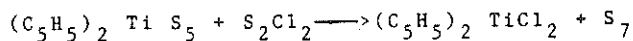
- celle en S_6 s'obtient par acidification d'une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$), l'hyposulfite du photographe. Le précipité blanc est extrait au benzène, lors du refroidissement de cet extrait, S_6 cristallise. Signalons que sa structure était achevée avant celle de S_8 (la forme haute température). C'est la forme la plus dense du soufre. Mais elle est métastable : à l'état de cristaux purs, à l'état de solution pure on peut la conserver pendant longtemps. La présence d'impureté décompose S_6 , la lumière visible accélère égale-

ment cette transformation. A noter que sous cette forme, le soufre est très réactif : les vitesses de réaction peuvent être multipliées par 10.000.

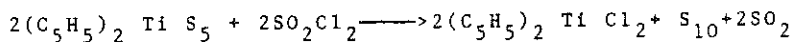
- celle en S_7 , S_{10} , S_{12} s'obtiennent par des réactions particulières du type



R est souvent le bis (π cyclopentadiène)
titane IV :



et



S_7 est stable à froid pendant des semaines mais la lumière visible induit une transformation rapide en S_8 via des polymères.

S_{10} est très sensible à la lumière et à la température. On ne peut le conserver qu'à des t° inférieures à $-40^\circ C$.

S_{12} est surprenant par sa stabilité, sa t° de fusion dépasse celle de S_8 .

Ces solides - et peut-être encore d'autres - peuvent être préparés dans des conditions bien particulières de catenation du soufre. Ils peuvent être étudiés et conservés dans certaines conditions mais se transforment tous irréversiblement en la variété stable soit lors du stockage soit sous l'effet de la t° soit sous l'influence de la lumière: ce sont aussi des variétés métastables.

Métastables sont également les variétés de soufre mou, élastique : le soufre liquide porté à $160^\circ C$ contient essentiellement des molécules polymérisées linéairement (S_n) où n peut être très grand. Trempé conve-

nablement, on obtient un solide mou, élastique. Les fibres étirées possèdent des domaines cristallisés alternant avec des domaines amorphes. Mais abandonnées à elles-mêmes, ces variétés se transforment en S_{α} .

Il existe donc un grand nombre de manières d'assembler des atomes de soufre, seule celle utilisant des anneaux à 8 atomes conduit à des espèces stables se transformant réversiblement entre elles à une température bien définie. C'est l'enantiotropie du soufre. Toutes les autres formes de soufre évoluent irréversiblement vers S_{α} même si pour certaines d'entre elles des polymères se forment transitoirement. Pour ces transformations irréversibles, on parle de monotropie.

V. CLASSIFICATIONS DES TRANSFORMATIONS POLYMORPHIQUES.

En écartant toutes les transformations irréversibles et celles mettant en jeu des phases métastables, il en reste un nombre considérable que l'on a essayé de classer. Trois approches furent utilisées dans ce but : thermodynamique (Ehrenfest), cinétique et structurale (Buerger), paramètre d'ordre (Landau).

1. Classification thermodynamique :

Certaines transformations entre phases solides obéissent aux mêmes lois que les transformations d'état p. ex. la liquéfaction. Elles sont accompagnées, à la température de transformation, d'une variation de volume et d'une chaleur latente de transformation, c'est-à-dire les courbes $V = f(T)$ et $S = f(T)$ présentent une discontinuité à la température de transformation

or $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ et $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ sont les dérivés premières de la fonction G

selon $dG = VdP - SdT$

Ces transformations sont appelées du premier ordre. Les exemples déjà cités ($S_{\alpha} \rightarrow S_{\beta}$) en font partie.

D'autres transformations présentent une variation de volume continue en fonction de la température et aussi une courbe continue du contenu énergétique. Par contre, la dilatation thermique α , le coefficient de compressibilité β , la capacité calorifique à pression constante C_p présentent des discontinuités en fonction de la température (fig.2 et 3).

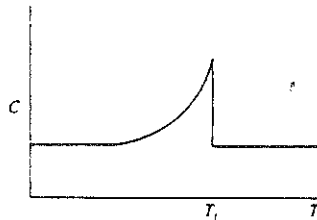
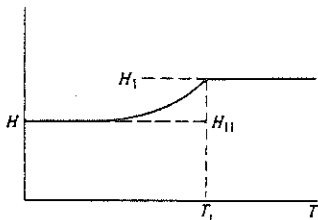


Fig.2. Variation d'enthalpie

Fig.3. Variation de capacité calorifique

dans une transformation de 2e ordre

Toutes ces grandeurs étant des dérivés secondes de ΔG , les transformations furent appelées du second ordre.

En effet

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\beta ; \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_p}{T} ; \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\alpha$$

Pour une telle transformation la relation de Clausius-Clapeyron est remplacée comme suit.

A l'équilibre entre les deux phases

$$d\Delta G = 0 = \Delta V dp - \Delta S dT$$

mais ΔS comme ΔV sont nuls puisque les variations sont continues, par contre ΔV et ΔS sont fonction de la pression et de la température.

Pour $\Delta S = 0$ on peut écrire $\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial p}\right)_T dp = 0$

comme $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$ et $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V\alpha$

on en tire

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C_P}{TV\Delta\alpha}$$

Pour $\Delta V = 0$ on obtient d'une manière similaire

$$\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial P}\right)_T dp = 0$$

c. à d. $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\beta}$

Les exemples de transformation du second ordre sont :

- les métaux ferromagnétiques en solides paramagnétiques à la température de Curie
- les transitions de certains métaux aux basses températures en supraconducteurs.

Deux remarques sont à faire :

- a) la variation de C_P à la t° de transition n'est pas toujours abrupte, il y a souvent une discontinuité de la forme d'un lambda (même pour la transformation de $^4\text{H}_2$ à 2,2°K en liquide superfluide).
- b) de nombreuses transformations du 1er ordre présentent aussi des courbes singulières du type lambda pour C_P en fonction de la température ; le cas le plus classique est celui du quartz.

2. Classification faisant intervenir un paramètre d'ordre.

C'est à Landau que nous devons un très grand progrès dans la compréhension des transformations (1937). Il fit remarquer que le passage d'une phase à l'autre lors d'une transition sans chaleur latente s'accompagnait d'un changement de symétrie.

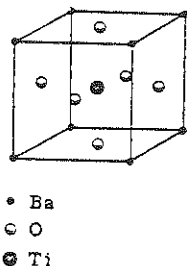


Fig. 4. BaTiO_3

Prenons BaTiO_3 comme exemple :
aux températures élevées BaTiO_3 a
un réseau cubique (fig.4). En
abaissant la température, pour une
certaine valeur de celle-ci, les
atomes de Ti et O commencent à se
déplacer par rapport aux atomes de
Ba le long d'une parallèle aux
axes quaternaires. Il est évident
que dès que commence ce déplace-
ment il y a rupture de symétrie,
le réseau change subitement de

cubique en quadratique. Le changement d'état se fait sans
saut : la disposition des atomes dans le cristal change
d'une manière continue. Cependant un déplacement des ato-
mes aussi petit soit-il de leur position symétrique initia-
le est suffisant pour un changement immédiat de symétrie.

A ce changement de symétrie, Landau associe la no-
tion de paramètre d'ordre (ici le déplacement ; ailleurs
le ferromagnétisme, la supraconductibilité). Cette gran-
deur physique est de caractère extensif ; elle est nulle
dans la phase la plus symétrique (haute température) et
non nulle dans la phase la moins symétrique.

On distingue finalement trois types de transitions :

- 1° Les transitions sans paramètre d'ordre pour lesquelles
les groupes de symétrie des deux phases sont tels qu'au-
cun n'est strictement inclus dans l'autre. Ces transi-
tions se font avec variations discontinues de volume,
d'entropie. Ce sont les transitions du 1er ordre de la
classification thermodynamique.
- 2° Les transitions avec paramètre d'ordre pour lesquelles
le groupe de symétrie de la phase la moins symétrique
est un sous groupe du groupe de symétrie de la phase
la plus symétrique. Il s'agit ici de symétrie au sens

le plus général, englobant celle de phénomènes physiques p. ex. le ferromagnétisme. Si le changement du paramètre d'ordre est continu au point de transition (fig. 5) la transition est alors du 2e ordre, la discontinuité de la chaleur spécifique à cette température en est la caractéristique essentielle.

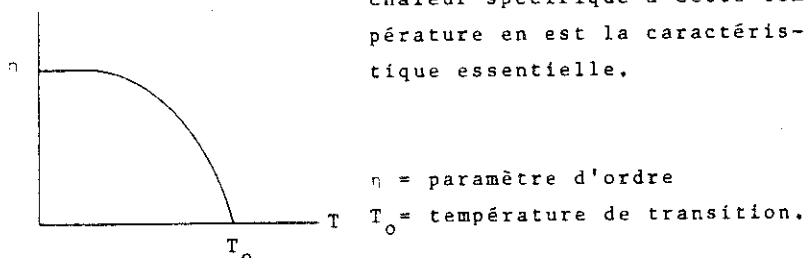


Fig. 5. Variation du paramètre d'ordre dans une transformation du 2e ordre.

3° La transition se fait aussi avec un paramètre d'ordre. Seulement celui-ci varie d'une manière discontinue à la température de transition (fig. 6). Il existe alors encore une chaleur latente, une variation de volume et la transformation est du 1er ordre avec paramètre d'ordre.

L'exemple classique est ici le quartz dont la courbe de C_p en fonction de la température est représentée fig. 7.

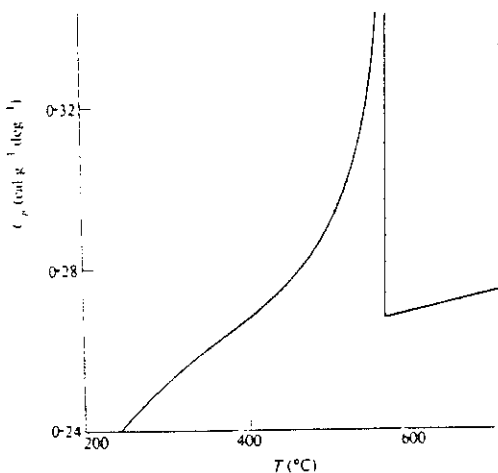


Fig. 7. Variation de la capacité calorifique du quartz.

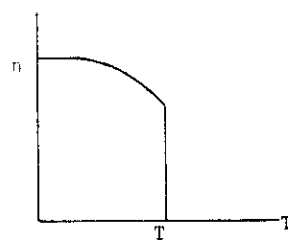


Fig. 6. Variation du paramètre d'ordre dans une transformation du 1er ordre.

La théorie de Landau, le paramètre d'ordre, les changements de symétrie ont beaucoup contribué à démêler les problèmes de transition du 2e ordre, du type lambda. Cette classification se superpose à la classification thermodynamique tout en la complétant.

Le lecteur trouvera plus loin des exposés sur ces types de transformation ; il peut aussi consulter les ouvrages de N. BOCCARA, de L. LANDAU et E. LIFCHITZ cités en bibliographie.

3. Classification structurale (BUERGER)

Rien n'empêche la comparaison des structures de deux phases liées entre elles par une transformation polymorphe. Leurs structures peuvent alors différer :

- A. par le nombre des premiers voisins c.à d. l'indice de coordination d'un atome
- B. par le nombre des seconds voisins laissant l'indice de coordination constant
- C. par l'apparition d'un désordre structural : répartition entièrement ou partiellement désordonnée de certains atomes ou ions en certains sites.
- D. par un changement de type de liaison.

Si certaines réactions se font facilement sans grand retard, pour d'autres elles n'ont lieu que difficilement, lentement et nécessitent souvent la présence de minéralisateurs. En tenant compte de ces comportements cinétiques, Buerger propose la classification suivante :

- A. Transformation provoquant la variation du nombre des premiers voisins

1. par dilatation ex, CsCl à 445°C adopte une structure type NaCl ; il y a dilatation selon un axe $[111]$ et contraction perpendiculairement à cette direction (fig. 8) ; l'indice de coordination du cation(et de l'anion) passe de 8 à 6.
- rapide -

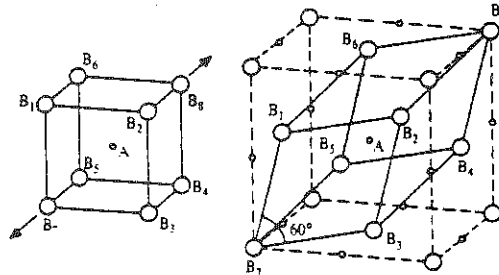


Fig.8. Transformation par dilatation du réseau CsCl en en réseau NaCl.

2. reconstructive ex. calcite en aragonite
souvent lente,
difficile.
Dans les transformation reconstructives, les liaisons entre premiers voisins sont rompues puis reformées ; ceci nécessite des énergies d'activation importantes.
- B. Transformations provoquant la variation du nombre des seconds voisins
1. par déplacement ex. quartz α en quartz β ; tridymite α en tridymite β ; cristobalite α en cristobalite β
- rapide -
Ces transformations sont réversibles, ne nécessitent pas de minéralisateur ; il y a variation d'un paramètre d'ordre.

de l'ion NO_3^- autour de l'axe ternaire passant par l'azote ; initialement on interprétait cette disposition par une libre rotation de chaque anion.

2. par substitution alliages ordonnés (superstructures) et désordonnés ex. Cu_3Au , CuZn , Ag_2HgI_4 devient à 51°C un électrolyte solide ; le réseau I^- cubique à faces centrées est conservé ; les cations peuvent occuper statistiquement tous les sites tétraédriques disponibles.

Toutes les transformations de type C font appel à un paramètre d'ordre.

D. Transformation avec changement de type de liaison.

lente	Sn8 (étain blanc), quadratique, métallique, densité = 7,28
souvent difficile	se transforme en dessous de $+13^\circ\text{C}$ en $\text{Sn}\alpha$ (étain gris), cubique à faces centrées, isotype du diamant, liaisons covalentes, densité = 5,75.

Chacune de ces classifications utilise un aspect de la transformation polymorphique. Elles se complètent donc mutuellement. On remarque bien la diversité des transformations où interviennent simultanément :

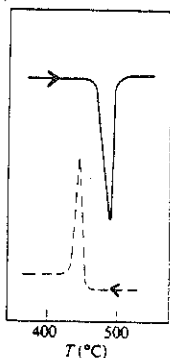
- l'enthalpie libre (énergie interne et entropie)
- un paramètre d'ordre (lié à l'entropie)
- les relations structurales
- la cinétique.

Que de travail en perspective pour comprendre la majorité de ces transformations !

VI. ASPECTS CINÉTIQUES.

a) Hystérèse.

Dans toutes les transformations polymorphiques du 1^{er} ordre, avec ou sans paramètre d'ordre, on assiste lors du changement de phase à une variation de volume et à l'apparition d'une chaleur latente de transformation. On peut mettre cette dernière en évidence par analyse thermique différentielle. S'il s'agit d'une transformation à pression ordinaire ayant lieu à une température T_0 on enregistre lors du chauffage un phénomène endothermique à une température $T_1 = T_0 + \Delta T_1$; lors du refroidissement - effectué avec une variation identique de la température en fonction du temps - le phénomène exothermique apparaît à une température $T_2 = T_0 - \Delta T_2$. C'est l'hystérèse de la transformation (fig.10)



La température de transformation n'est donc pas directement accessible à l'expérience ; elle est comprise dans la largeur de l'hystérèse ($\Delta T_1 + \Delta T_2$). Cette hystérèse dépend de la vitesse de diffusion des constituants, des énergies d'activation nécessaires et aussi du volume des deux phases en présence.

Fig.10. Courbes d'analyse thermique différentielle mettant en évidence l'hystérèse.

b) Germination - croissance.

L'existence de l'hystérèse est liée au dépassement de l'équilibre nécessaire pour que la nouvelle phase puisse apparaître au sein de la première, qu'elle s'y propage et

la remplace totalement. Une des théories cinétiques fait appel à deux étapes successives :

- apparition de germes cristallins
- croissance de ces germes.

Par fluctuation des ions, des atomes, on peut imaginer la formation d'embryons de la phase II au sein de la phase I dont l'énergie libre est liée à celle de la transformation de phase ainsi qu'au volume de l'embryon. Mais la nouvelle phase présente une surface de séparation vis-à-vis de l'ancienne et la création de cette surface nécessite de l'énergie. Si γ est la tension interfaciale, dS l'augmentation de surface, l'embryon aura acquis une enthalpie libre $dG = \gamma dS$.

Pour un embryon sphérique de phase II au sein d'une phase I, si ΔG_v est la variation d'enthalpie libre associée au volume unité dans cette transformation, si γ est la tension interfaciale et si on néglige la variation de volume

$$\Delta G_{\text{embryon}} = \Delta G_e = \frac{4\pi r^3}{3} \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$

En dessous de la température de transformation $\Delta G_v > 0$ et ΔG_e l'est aussi, l'embryon est instable, il disparaît.

A la température de transformation $\Delta G_v = 0$ et ΔG_e est toujours positif donc l'embryon instable. Il faut dépasser la température d'équilibre ($\Delta G_v < 0$) jusqu'à ce que le premier terme compense le second et même le dépasse, alors ΔG_e est nul ou négatif c.à d. stable et il le restera en s'accroissant.

On peut aussi dire que pour des températures de plus en plus supérieures à la température d'équilibre le rayon du germe critique diminue. Pour $T > T$ transformation, l'équation ci-dessus s'écrit

$$\Delta G_e = - \frac{4\pi r^3}{3} \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$

Sa dérivée partielle par rapport à r est

$$- 4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \gamma = \frac{\partial \Delta G_e}{\partial r}$$

en l'annulant on obtient $r_{\text{critique}} = \frac{2\gamma}{\Delta G_v}$

et aussi

$$\Delta G_e \text{ critique} = \frac{16}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta G_v)^2}$$

On comprend ainsi qu'il faille dépasser la température d'équilibre (où $\Delta G_v = 0$) pour que la valeur du rayon du germe critique soit fini. Ceci est vrai dans les deux sens de la transformation et conduit à l'hystérèse.

Nous avons supposé précédemment que la transformation se faisait avec une variation de volume négligeable, en fait elle existe presque toujours et la phase qui apparaît, l'embryon, est sous contrainte. Son enthalpie libre comporte un nouveau terme énergétique dû à cette contrainte ; l'expression s'alourdit d'autant.

Il faudrait également tenir compte de la structure réelle des phases lors de la transformation : des défauts (Frenkel, Schottky), des impuretés, des dislocations. Ces défauts peuvent jouer dans les deux sens : ou faciliter la nucléation ou la retarder.

La formation des germes a sa cinétique propre et la vitesse d'apparition des germes peut être représentée par une courbe du type de la figure 11.

C'est une courbe en cloche débutant à T_0 , centrée sur T_m , la position relative de T_0 et T_m étant variable.

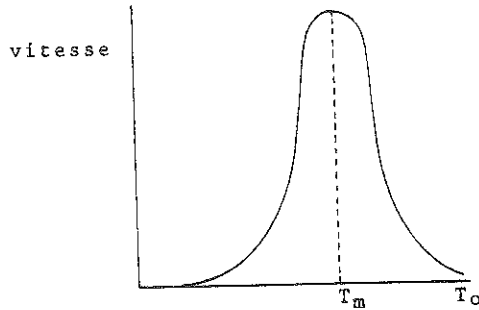


Fig. 11.
Cinétique de formation de germes.

Mais chaque germe critique formé va pouvoir croître au dépens de la phase non transformée qui l'entoure ; la vitesse de ce deuxième phénomène dépend par exemple de la diffusion des ions et est entièrement indépendante de la précédente. On peut la représenter par une courbe d'allure identique mais T'_m correspondant au nouveau maximum n'a aucune raison d'être identique à T_m précédent ; de même pour les largeurs à mi-hauteur :

On peut imaginer les deux cas extrêmes

- les deux courbes cinétiques (germination, croissance des germes) sont superposées
- les deux courbes cinétiques n'ont aucun domaine en commun

et tous les intermédiaires.

Dans l'exemple de la transformation de l'étain blanc en étain gris les 2 courbes se chevauchent vers (-50°C), seule température à laquelle on voit une vitesse notable de transformation.

c) autres modes de transformation.

- transformation martensitique ; initialement découverte dans les aciers cette transformation ne fait pas appel à des diffusions d'atomes ou d'ions, uniquement à des déplacements de faible amplitude. Le matériau ayant dépass-

sé la température de transformation subit localement une déformation laissant un plan commun entre les deux phases.

Cette déformation se propage - comme des macles mécaniques - à très grande vitesse à travers l'ensemble. On trouve ce type de transformation dans les alliages mais aussi les transformations à déplacement. Elles sont du 1er ordre mais peuvent faire appel à un paramètre d'ordre. Un chapitre spécial dû à MM. GOBIN et GUENIN lui est dévolu.

- transformation spinodale (démixtion, exsolution) - la séparation de phase se fait par des fluctuations successives sans nécessiter de germes. Ce type de transformation requiert deux composants pour qu'on puisse faire fluctuer les concentrations et ne s'appliquent pas aux transformations polymorphiques. Il est décrit par MM. MARTIN et WILLAIME.

VII. QUELQUES EXEMPLES DE TRANSFORMATIONS

- a) Les transformations rapides - par dilatation - avec changement de la coordinence.

La figure 8. donne un tel exemple, il y a déformation du réseau cubique simple autour de l'ion antagoniste en réseau rhomboédrique dont un est la maille simple du mode cubique à faces centrées.

Ces transformations peuvent avoir lieu en élevant la température, ainsi on passe du

- type CsCl au type NaCl pour CsCl, NH_4Cl , NH_4Br
- type NaCl au type Würtzite pour MnS

la coordinence décroît de 8 à 6 dans le premier cas ; elle passe de 6 à 4 dans le second.

Mais on connaît également ce type de transformation fonction de la pression, on constate le passage :

- de type NaCl au Type CsCl pour NaCl, KCl, RbCl, NaBr, KBr

- de type ZnS au type NaCl, pour AgI, NH₄F

à cette transformation est associé l'accroissement de la coordinnence.

Il convient de rappeler que la coordinnence ou indice de coordination du cation dans une structure ionique est fonction du rapport des rayons cationiques et anioniques. Pour chaque polyèdre de coordination, p. ex. un tétraèdre, il n'existe qu'une valeur du rapport r_c/r_a telle que le cation touche tous les anions et que ceux-ci se touchent également. C'est la valeur limite correspondant à un indice de coordination donné.

Si le rapport r_c/r_a véritable est supérieur à cette limite tout en restant inférieur à la valeur limite suivante, le cation sera toujours au contact des anions mais ceux-ci ne se toucheront plus.

Cette situation est énergétiquement meilleure que l'inverse où le cation ne serait plus au contact de tous les anions.

On peut, selon PAULING, dresser la liste suivante :

Valeur du rapport r_c/r_a	Indice de coordination	
0,155	3 (x)	(x) valeurs limites en dessous desquelles cette coordination n'est plus possible.
	3	
0,225	4 (x)	
	4	
0,414	6 (x)	
	6	
0,732	8 (x)	
	8	
1,000	12 (x)	
	12	

Reprenons nos transformations avec dilatation ou compression : si le nombre de voisins change, l'indice de coordination change, c'est-à-dire que le rapport rayon cation/rayon anion a changé.

Si la température croît, l'indice décroît, r_c/r_a décroît

Si la pression croît, l'indice croît, r_c/r_a croît.

On voit, dans les deux cas, que les anions plus volumineux que les cations sont plus sensibles aux variations de température ou de pression. Le coefficient de dilatation thermique des anions est supérieur à celui des cations : si T croît, r_c/r_a décroît. De même le coefficient de compressibilité des anions est supérieur à celui des cations : si p croît, r_c/r_a croît également.

Les transformations par dilatation se font par de faibles déplacements des atomes (ions). Aucune diffusion n'est nécessaire, les mouvements peuvent être coopératifs. On trouve parmielles des exemples du mécanisme de la transformation martensitique.

b) transformation provoquant la variation du nombre des seconds voisins.

Il y a constance dans le nombre des premiers voisins, de l'indice de coordination. De telles transformations nécessitent des structures résultant de la réticulation tridimensionnelle de polyèdres : tétraèdres, octaèdres ou les deux. Les exemples sont très nombreux : sulfures (ZnS), halogénures (AgI), oxydes dont le cas le plus connu est celui de SiO_2 , la silice.

La figure 12. représente un diagramme d'état théorique dû à Fenner ; les trois formes quartz, tridymite et cristobalite y apparaissent ainsi que les variétés basses

et hautes températures (α, β). Les courbes en pointillé correspondent à des états métastables très faciles à obtenir. Les températures de transition entre quartz β et tridymite β (870°C), entre tridymite β et cristobalite β (1470°C) y sont reportées. Ces transformations sont difficiles et ont été déterminées sur des poudres en présence de minéralisateur (tungstate de sodium). Les données cristallographiques sont rassemblées au tableau 3.

TABLEAU 3.

Les structures usuelles de SiO_2 .

quartz β hexagonal $P6_222$ enantiomorphe Z = 3 a = 4,99 c = 5,45		quartz α rhomboédrique $P3_121$ enantiomorphe Z = 3 a = 4,91 c = 5,40		maille hexago- nale
tridymite β hexagonal $P\bar{6}2c$ Z = 4 a = 5,04 c = 8,24		tridymite α orthorhombique (groupe ?) Z = ? a = 9,90 b = 17,1 c = 16,3		
cristobalite β cubique $Fd\bar{3}m$ (?) Z = 8 a = 7,13		cristobalite α quadratique $P4_12_1$ Z = 4 a = 4,97 c = 6,92		

et les structures schématisées par les figures 13, 15 et 16. Si on compare ces structures entre elles, on constate que les tétraèdres SiO_4^{4-} sont conservés, que les ions O^{2-} sont toujours communs à deux tétraèdres mais le passage d'une forme en l'une des deux autres requiert la destruction des liaisons entre tétraèdres et leur reconstruction ultérieure ; c'est le mode de transformation reconstructif.

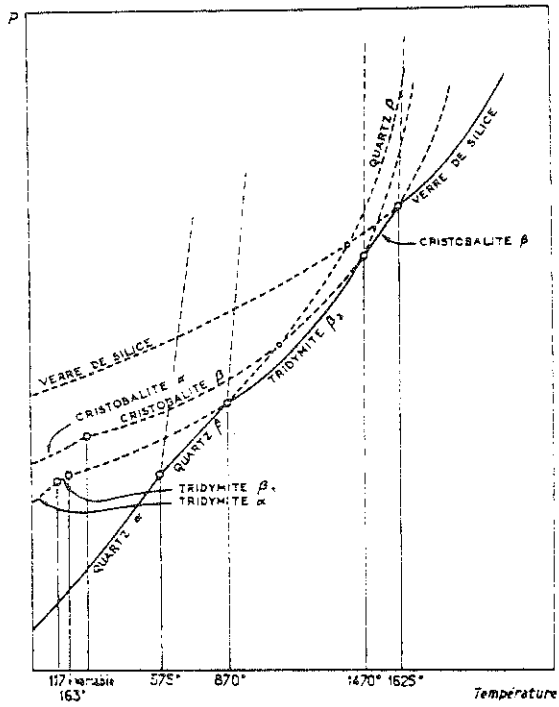


Fig.I2 Diagramme de Fenner donnant les domaines de stabilité des différentes formes de silice.

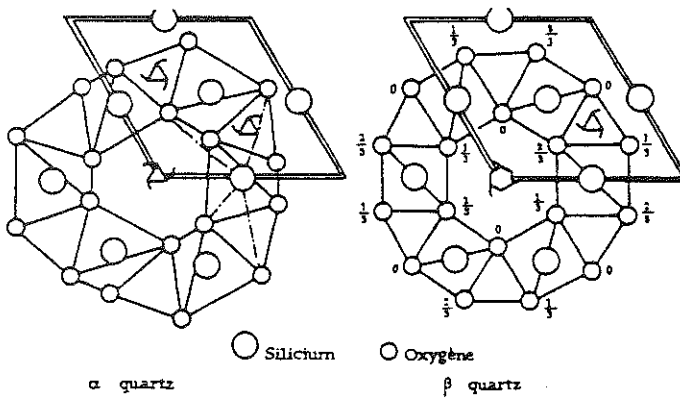


Fig.I3 Structure du quartz projection sur (00.1)

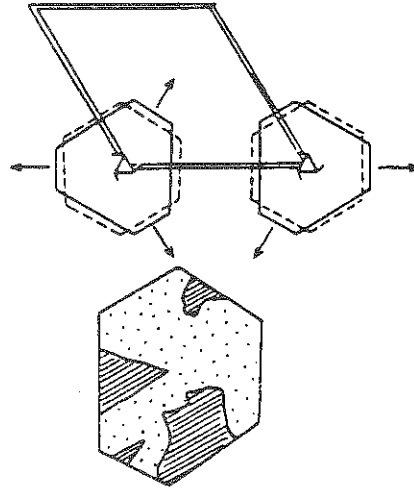


Fig.I4 Les deux orientations possibles du motif quartz α dans la maille multiple hexagonale et section d'un quartz maclé.

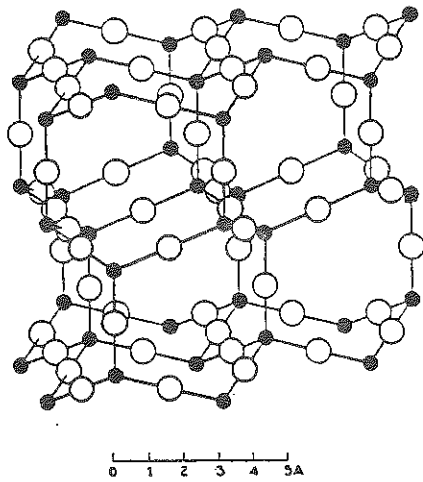


Fig.I5 Structure de la tridymite β

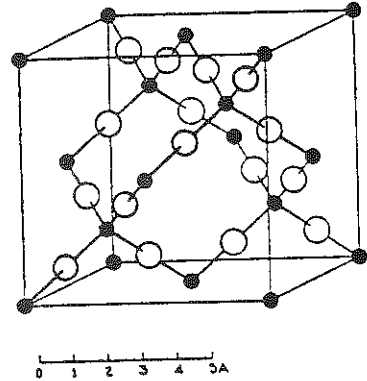


Fig.I6 Structure de la cristobalite β

En changeant de minéralisateur (CaO, LiF, etc), les températures de transformation varient. Rappelons aussi que tridymite et surtout cristobalite sont rarement de la silice pure. On peut alors se demander, s'il s'agit encore de véritables transformations polymorphiques d'un constituant unique ou si l'on se trouve déjà dans le domaine des solutions solides à deux constituants.

Il est intéressant de comparer les structures tridymite et cristobalite de haute température, les plus symétriques. La première est hexagonale (fig. 15), elle peut s'expliquer par la superposition des ions Si^{4+} (entourés des O^{--}) comme dans un empilement hexagonal compact (ABBAAB--) la période étant double par rapport au mode hexagonal compact. On est en présence d'un polytype 2H de cet assemblage - comme on en trouve aussi pour la würtzite. Il existe d'ailleurs d'autres polytypes décrits pour des cristaux naturels : 20 H, 10 H et 4 H. La cristobalite (fig. 16) est cubique de type diamant à condition d'admettre que les oxydes pontants se situent statistiquement à mi-chemin entre deux ions Si^{4+} . En se référant aux seuls Si^{4+} la structure est analogue à celle de la blende : un empilement cubique compact ABCABC selon les axes ternaires pour chaque mode cubique à faces centrées, c. à d. AABCCAA si on compte tous les Si^{4+} dans les plans successifs. La transformation tridymite-cristobalite rappelle celle de la würtzite en blende, l'existence de polytypes ne doit pas surprendre.

Les transformations basse-haute température pour chaque forme sont réversibles, rapides. Il n'y a que des faibles déplacements d'atomes sans aucune rupture de liaisons. On retrouve ces transformations et leurs températures sur la figure 12. La tridymite β' n'est pas toujours visible et la température de la transformation cristobalite α en cristobalite β située vers 220°C est fonction des impuretés et du mode de préparation de cette phase. La figure 13

montre le déplacement d'un tétraèdre sur deux de l'hélice hexagonale du quartz β qui devient ainsi trigonale pour le quartz α . Les deux cristaux ont des mailles communes et le cristal de quartz α qui apparaît par refroidissement est orienté dans le cristal de quartz β . Deux orientations complémentaires sont ainsi possibles (fig. 14). Comme les germes apparaissent indépendamment les uns des autres en cours de refroidissement, ils ont l'une ou l'autre orientation. En croissant ils s'interpénètrent et donnent la macle représentée en section sur la même figure. Les pouvoirs piézoélectriques de deux plages sont opposés et se contrecarrent ; ce quartz n'est plus utilisable pour sa piézoélectricité (macle anti-piézoélectrique ou macle de l'Oisans).

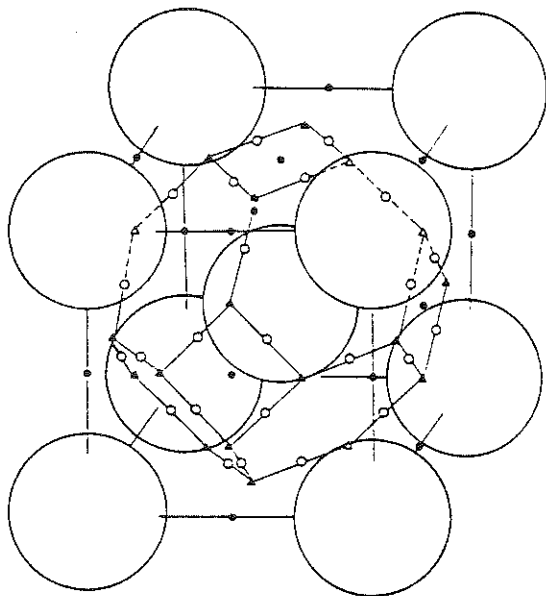
En dehors des polytypes de la tridymite basse température déjà signalés, on ne connaît rien de précis sur la structure de la variété basse température.

Par contre, on imagine facilement la transition cristobalite haute et basse température. La différence réside essentiellement dans les positions des ions oxydes pontant les silicium. La liaison Si-O-Si n'est pas linéaire mais fait un angle voisin de 140° . Dans la forme haute température les ions oxydes sont disposés statistiquement sur le cercle obtenu en faisant tourner cette liaison entre les deux silicium. En moyenne l'ion oxyde se trouve alors entre ces deux cations. Dans la forme basse température une ou deux configurations subsistent seules et entraînent une diminution du groupe de symétrie de cubique en quadratique.

Ces transformations de la silice ont une importance industrielle : les briques réfractaires en silice doivent rester entières lors du passage par une transition. C'est la transformation tridymite α en tridymite β qui présente la plus faible variation de volume spécifique. On cherche donc à stabiliser la silice sous cette forme.

c) transformation du type ordre-désordre.

Nous avons déjà vu les exemples $BaTiO_3$ et $NaNO_3$. D'autres seront traités dans les exposés relatifs à ce type de transformation, Mais il me semble intéressant d'esquisser les variétés polymorphiques de l'iodure d'argent (AgI). En ajoutant $AgNO_3$ à KI en solution et en présence d'un excès de nitrate d'argent on obtient la variété cubique (isotype de la blende ZnS) ; chaque iodure entoure tétraédriquement le cation argent. Les ions iodures forment un assemblage cubique compact-cubique à face centrée, ABC ABC -- et les cations Ag^+ occupent des lacunes tétraédriques. Chauffé à 137° la structure devient hexagonale, les ions iodures sont en assemblage hexagonal compact (ABAB...), c'est un homéotype de la würtzite. On peut d'ailleurs obtenir à température ordinaire ce même assemblage hexagonal en précipitant l'iodure d'argent en présence d'un excès d'iodure de potassium ; séché, il se transforme en phase cubique dès qu'on le touche.



Chauffé à $146^\circ C$ AgI hexagonal devient cubique centré, du moins en ce qui concerne les ions iodures car les cations Ag^+ ne sont plus localisés. On ne sait rien sur le mécanisme - peut-être martensitique - de cette transformation car on est polarisé par la mobilité extra-

Fig.17. AgI haute température.

ordinaire des cations Ag^+ qui peuvent occuper de nombreuses positions (fig. 17) ; les triangles noirs ou blancs dont 24 apparaissent à la surface de la maille correspondent à douze positions "tétraédriques" qui peuvent être occupées statistiquement par les deux cations Ag^+ .

L'entropie d'une substance est liée à son désordre. Si W est la probabilité thermodynamique, le nombre de complexions, c. à d. d'états microscopiques de même énergie $S = k \text{ Ln } W$ où k est la constante de Boltzmann.

Dans la structure haute température les ions Ag^+ peuvent occuper 12 positions équivalentes ; dans la structure hexagonale de départ ils n'en occupaient que deux - en supposant l'absence de tout défaut de Schottky ou Frenkel.

Pour une maille, et en admettant qu'il n'y a aucun accroissement de désordre pour les iodures on obtient

$$\begin{aligned} dS &= k \text{ Ln } \frac{12}{2} \\ \text{pour } N \text{ mailles} \quad dS &= k \text{ Ln } \left(\frac{12}{2}\right)^N \\ dS &= R \text{ Ln } 6 \quad \text{puisque les probabilités} \\ &\quad \text{se multiplient} \end{aligned}$$

on trouve $3,55 \text{ cal } ^\circ K^{-1} \text{ mole}^{-1}$ au lieu des 4 trouvées expérimentalement.

C'est un bon accord car il existe encore d'autres sites pouvant être occupés par les Ag^+ : voir la figure 17. les cercles noirs et blancs,

AgI cubique, désordonné, est dès $146^\circ C$ un électrolyte solide ; sa conductibilité spécifique est de $1,31 \Omega^{-1} \text{ cm}$; celle de AgI étant $3,4,10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}$. On peut comparer ces valeurs à la conductibilité électrique maximale d'une solution acide sulfurique à $18^\circ C$: $0,739 \Omega^{-1} \text{ cm}$.

Cet exemple montre

- a) qu'une phase désordonnée peut apparaître au profit d'une phase ordonnée grâce à la diminution de l'enthalpie libre (ΔG) résultant d'un accroissement d'entropie
- b) que le mécanisme de la transformation donnant une phase désordonnée n'est pas forcément du type ordre - désordre (rotation ou substitution).
- c) que de telles phases peuvent avoir des propriétés remarquables.

VIII CONCLUSION.

Cet exposé se veut une introduction aux transformations en phase solide en étudiant le cas le plus simple du constituant unique.

L'accent a été mis sur les méthodes diverses qui devraient être simultanément utilisées pour l'étude de ces transformations.

Il reste beaucoup à découvrir dans ce domaine non seulement du point de vue théorique sur les relations entre phases liées par une transformation polymorphique mais aussi du point de vue pratique. Il pourrait être intéressant de stabiliser dans un certain domaine de température et de pression une phase hors d'équilibre douée de propriétés remarquables .

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE.

- A) Ouvrages généraux contenant un chapitre sur le polymorphisme.
- R.GAY, Cours de cristallographie, Livre II Gauthier-Villars, 1959 - Chapitre 5.
 - R.KERN et A.WEISBROD, Thermodynamique de base pour Minéralogistes, Pétrographes et Géologues - Masson, 1964 - Chapitre 8.
 - W.J.MOORE, Physical Chemistry - Longman, 1978 - Changes of State - Chapitre 6.
 - C.N.R.RAO et K.J.RAO, Phase Transitions in Solids - McGraw-Hill 1978
 - H.G.F.WINKLER, Struktur und Eigenschaften der Kristalle - Springer Verlag, 1955 - p.183 et suivantes
- B) Transformations second ordre.
- N.BOCCARA, Symétries brisées - Hermann, 1976
 - L.LANDAU et E.LIFCHITZ, Physique Statistique, Editions Mir, 1967, Chapitre XIV
- C) Ouvrages de chimie donnant des variétés polymorphiques
- J.C.BAILLAR, Comprehensive Inorganic Chemistry - Pergamon Press, 1973, 5 Volumes
 - H.REMY, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Akademische Verlagsgesellschaft, 1960
- pour la silice par exemple :
- J.WYART, Silice, Nouveau Traité de Chimie Minérale de Paul PASCAL - Masson 1965, Tome VIII, 2e fascicule, p. 16 et suivantes.
 - W.EITEL, Structural conversions in crystalline systems and their importance for geological problems - The Geological Society of America - 1958 - p.66.

EXERCICE 1.

Transformation de carbone graphite en carbone diamant.

Il suffit de connaître ΔG en fonction de la température et de la pression pour pouvoir statuer sur cet équilibre.

A. Les données.

Chaleurs de combustion standard à 298°K
du diamant soit 395,3 kJ mole⁻¹
du graphite soit 393,4 kJ mole⁻¹

Entropies molaires

du diamant soit 2,439 JK⁻¹ mole⁻¹
du graphite soit 5,694 JK⁻¹ mole⁻¹

densités
du diamant soit 3,513 g cm⁻³
du graphite soit 2,260 g cm⁻³

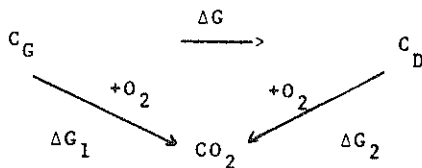
capacités calorifiques du diamant(D), du graphite (G)
Cp(D) = 9,056 + 12,815 10⁻³T - 5,4573 10⁵T⁻² JK⁻¹ mole⁻¹
Cp(G) = 11,193 + 10,965 10⁻³T - 4,8965 10⁵T⁻² " "

On admettra que densités, chaleur latente de transformation et capacités calorifiques sont indépendantes de la pression.

$$(1 \text{ atmosphère} = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa})$$

B. Comportement à 25°C.

B₁ ΔG de la transformation C_G + C_D
Etablissons un cycle tel



d'où

$$\Delta G_{G \rightarrow D} = \Delta G_1 \text{ (combustion G)} - \Delta G_2 \text{ (combustion D)}$$

Pour chaque réaction de combustion, sachant que $G = H - TS$ et à T constant $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, on peut écrire :

$$\begin{aligned} C_i + O_2 &\rightleftharpoons CO_2 & \Delta G_i^\circ &= \Delta H_i^\circ - T\Delta S_i^\circ \\ & & \Delta S_i^\circ &= S_{CO_2}^\circ - S_{C_i}^\circ - S_{O_2}^\circ \end{aligned}$$

Donc

$$\Delta G_{(G \rightarrow D)}^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ = \Delta H_{(G)}^\circ - \Delta H_{(D)}^\circ - T(-S_G^\circ + S_D^\circ)$$

c. à d.

$$\Delta G_{(G \rightarrow D)}^\circ = \Delta H_G^\circ - \Delta H_D^\circ - T(S_D^\circ - S_G^\circ)$$

S_i° sont les entropies standards molaires qui sont connues, ΔH_i° est l'enthalpie de la réaction de combustion c.à d. la chaleur de combustion à pression constante changée de signe

$$\begin{aligned} \Delta H_D^\circ &= -395\,300 \text{ J mole}^{-1} \\ \Delta H_G^\circ &= -393\,400 \text{ J mole}^{-1} \end{aligned}$$

c. à d.

$$\begin{aligned} \Delta G_{(G \rightarrow D)}^\circ &= -393\,400 + 395\,300 - 298,15(2,439 - 5,694) \text{ J mol}^{-1} \\ &= +1900 - 298,15(-3,255) \\ &= 2870 \text{ J mole}^{-1} \end{aligned}$$

Cette valeur étant positive, la réaction n'est pas possible, il n'y a pas d'équilibre. La condition d'équilibre étant $\Delta G = 0$ il suffit de rechercher une diminution de ΔG jusqu'à la valeur nulle en faisant varier soit P soit T .

B₂ Influence de la pression ; pression nécessaire pour obtenir l'équilibre à 25°C.

La transformation C_G en C_D se fait avec augmentation de densité - voir données - donc avec diminution de volume spécifique. Elle sera favorisée par une augmentation de pression.

Le volume spécifique molaire est le volume occupé par 12 g de variété allotropique

$$v_i = \frac{12 \cdot 10^{-3}}{d \cdot 10^{-3} \cdot 10^6} = \frac{12}{d} \cdot 10^{-6} \text{ en m}^{-3} \text{ (unités S.I.)}$$

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

$dG = dH - TdS - SdT = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$
à l'équilibre thermodynamique $dU = TdS - PdV$ il en résulte
 $dG = VdP - SdT$ et à T constant $dG = VdP$

Pour une transformation telle C_G → C_D
état I II

$$d(G_{II} - G_I) = (V_{II} - V_I) dP$$
$$d(\Delta G) = \Delta V dP$$

ΔV est donc négatif car $V_{II} < V_I$

d'où par intégration

$$\Delta G_P - \Delta G_{P_0} = \Delta V (P - P_0)$$

rappelons qu'à l'équilibre $\Delta G_P = 0$

$$\frac{-\Delta G_{P_0}}{\Delta V} + P_0 = P$$

injectons les données

$$\frac{-2870}{\left(\frac{1}{3,513} - \frac{1}{2,26}\right) 12 \cdot 10^{-6}} + 1,0133 \cdot 10^5 = P \text{ en Pascal.}$$

$$= 1,5155 \cdot 10^9 \text{ Pa} = 1,495 \cdot 10^4 \text{ atmosphère}$$

B₃ Influence de la température

c. à d. $\Delta G_{(G \rightarrow D)}$ en fonction de la température

On rappelle que $\Delta H_T^\ominus = \Delta H_0^\ominus + \int \Delta C_p dT$

et que $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^\ominus}{RT^2}$

ainsi que $\Delta G = -RT \ln k_p$ d'où $\frac{\Delta G}{T} = -R \ln k_p$

où k_p = la constante d'équilibre de la réaction à pression constante.

Ainsi on trouve

$$\frac{\delta \left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\delta T} = - \frac{\Delta H_T^\ominus}{T^2} = - \frac{\Delta H_0^\ominus + \int \Delta C_p dT}{T^2} \quad (x)$$

qui permet d'accéder à ΔG fonction de T par intégration.

Il vaut mieux calculer d'abord ΔH_T^\ominus et expliciter ΔH_0^\ominus ce qui nécessite la connaissance d'une valeur de ΔH^\ominus pour une température donnée. Dans notre cas 298,15°K.

Rappelons $C_{p(D)} = 9,056 + 12,815 \cdot 10^{-3} T - 5,4573 \cdot 10^5 T^{-2}$

$C_{p(G)} = 11,193 + 10,965 \cdot 10^{-3} T - 4,8965 \cdot 10^5 T^{-2}$

et pour $C_G \rightleftharpoons C_D$:

$\Delta C_{p(D-G)} = -2,137 + 1,850 \cdot 10^{-3} T - 0,5608 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ JK}^{-1} \text{ mole}^{-1}$

$\Delta C_p() = a + b T + c T^{-2}$

$$\begin{aligned}\Delta H_T^\ominus &= \Delta H_0^\ominus + \int_0^T a dT + \int_0^T bT dT + \int_0^T cT^{-2} dT \\ &= \Delta H_0^\ominus + aT + 1/2bT^2 - cT^{-1}\end{aligned}$$

d'où $\Delta H_0^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus - a \cdot 298 - 1/2b(298)^2 + c(298)^{-1}$

ΔH_{298}^\ominus étant 1900 J mole⁻¹

ΔH_0^\ominus devient 2267 J mole⁻¹

on peut maintenant expliciter l'équation (x)

$$\frac{\delta(\frac{\Delta G}{T})}{\delta T} = -\frac{\Delta H_0^\ominus}{T^2} - aT^{-1} - \frac{1}{2}b + cT^{-3}$$

et $\frac{\Delta G}{T} = -\int \frac{\Delta H_0^\ominus}{T^2} dT - \int a \frac{dT}{T} - \int \frac{1}{2}b dT + \int cT^{-3} dT + I$
(I = c^{ste} d'intégration)

$$\frac{\Delta G}{T} = + \Delta H_0^\ominus T^{-1} - a \ln T - \frac{b}{2}T - \frac{c}{2} T^{-2} + I$$

et $\Delta G_T^\ominus = IT + \Delta H_0^\ominus - a T \ln T - \frac{b}{2}T^2 - \frac{c}{2} T^{-1}$

il faut calculer I en injectant

$T = 298,15$ et $\Delta G_{298}^\ominus = 2870$ J mole⁻¹ on trouve $I = (-10,19)$

L'expression ΔG_T^\ominus peut être calculée pour toute valeur de T (voir tableau) de même la pression d'équilibre

$$P(T) = \frac{-\Delta G_{T,P_0}^\ominus}{\Delta V} + P_0 = \frac{-\Delta G_{T,P_0}^\ominus}{-1,894 \cdot 10^{-6}} + 1,0133 \cdot 10^5$$

Tableau des résultats.

T(°K)	$\Delta G_{T,P_0}$ (Jmole ⁻¹)	P en Pa	P en atm.
20°	3592	1,897 10 ⁹	1,872 10 ⁴
50°	2734	1,443 10 ⁹	1,425 10 ⁴
100°	2503	1,322 10 ⁹	1,304 10 ⁴
298,15	2870	1,515 10 ⁹	1,495 10 ⁴
400	3234	1,708 10 ⁹	1,685 10 ⁴
700	4520	2,387 10 ⁹	2,355 10 ⁴
1000	5942	3,137 10 ⁹	3,096 10 ⁴
1300	7397	3,904 10 ⁹	3,855 10 ⁴

A aucun moment ΔG_T à pression atmosphérique ne devient nul ou zéro. Le minimum se situe entre 50 et 100°K. Il faut donc toujours travailler sous pression pour annuler ΔG . On travaille à T° > 1300°K les pressions étant de 40.000 atm (pour des raisons de cinétique chimique).

Remarques :

1) à 1000°K $\Delta G = + 5942 \text{ J Mole}^{-1}$
 $\div 4,184 = 1,420 \text{ kcalmole}^{-1}$

il faut une énergie de

$$(3,137 \cdot 10^9 - 1,0133 \cdot 10^5) \times (-\Delta V) = (-5942 \text{ Jmole}^{-1})$$

$$(P - P_0) \times 1,894 \cdot 10^{-6}$$

pour annuler ΔG

Vu la faible variation de volume spécifique lors de la transformation, les pressions deviennent énormes.

2) à 298 K $\Delta G^\circ = 2870 \text{ Jmole}^{-1} = 686 \text{ cal mole}^{-1}$
 $\Delta H^\circ = 1900 \text{ Jmole}^{-1} = 454 \text{ cal mole}^{-1}$
 $= 0,45 \text{ kcal mole}^{-1}$

valeur faible !

EXERCICE N°2.

On veut connaître les possibilités de transformation de la calcite en aragonite.

Les données suivantes sont disponibles :

- a) les produits de solubilité à 298°K et sous pression atmosphérique soit $k = [Ca^{++}] [CO_3^{--}]$ où les quantités entre crochets représentent les activités des ions

$$k_{\text{calcite}} = 10^{-8,36}$$

$$k_{\text{aragonite}} = 10^{-8,17} \quad \text{v. Kern R. et Weisbrod A.p.206}$$

- b) les enthalpies et entropies standards des 2 variétés.
v. Handbook of Physics and Chemistry.

	ΔH_{298}°	S_{298}°
Calcite	- 288,45	+ 22,2
Aragonite	- 288,49	+ 21,2

en kcal mole⁻¹ en cal K⁻¹ mole⁻¹

- c) les structures cristallines

calcite rhomboédrique

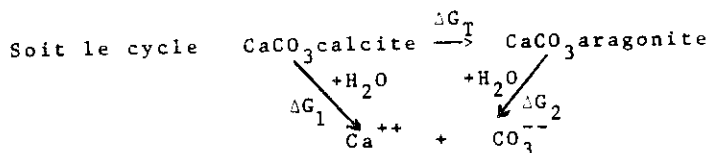
$$a_0 = 6,361\text{Å} \quad \alpha = 46^{\circ}6' \quad Z = 2$$

aragonite orthorhombique

$$a_0 = 7,968\text{Å} \quad b_0 = 5,741\text{Å} \quad c_0 = 4,959\text{Å} \quad Z=4 \text{ (Wyckoff)}$$

Remarquons d'abord qu'en a) la calcite est moins soluble à 25°C que l'aragonite ; la variété thermodynamiquement stable a toujours la tension de vapeur la plus faible, la solubilité la plus faible et la moins grande réactivité chimique ; c'est donc la calcite la phase stable à température ordinaire

$\Delta G = -RT \ln k$, les valeurs de k de dissolution permettent de calculer les variations d'enthalpie libre



$$\Delta G_{\text{calc} \rightarrow \text{arag.}} = \Delta G_1 \text{ diss. calc.} - \Delta G_2 \text{ diss. arag.}$$

$$\Delta G_1 = -RT \ln k_{\text{cal.}}$$

$$= -1,98 \cdot 298 \cdot 2,302 \log k \text{ calcite}$$

$$= -1359,3 \log k \text{ calc. en cal mole}^{-1}$$

$$\text{calcite } \Delta G_1 = -1359,3 \times (-8,36) = 11363,75$$

$$\text{aragonite } \Delta G_2 = -1359,3 \times (-8,17) = \underline{11105,49}$$

$$\Delta G_{\text{calcite} \rightarrow \text{aragonite}} = +258,26 \text{ cal. mole}^{-1}$$

c'est la transformation inverse qui est thermodynamiquement possible ; la calcite est bien la forme stable à température ordinaire,

De b) on doit retrouver le même résultat

$$\Delta G_{\text{Transf.}} = \Delta G_{\text{arag.}} - \Delta G_{\text{calc.}}$$

$$\text{calcite-aragonite II} - \text{I}$$

$$= \Delta H_{\text{Arag.}}^{\circ} - \Delta H_{\text{Calc.}}^{\circ} - T(S_{\text{Arag.}}^{\circ} - S_{\text{Calc.}}^{\circ})$$

$$= -288490 + 288450 - 298(21,2 - 22,2)$$

$$= -40 + 298 = +258 \text{ cal. mole}^{-1}$$

Dans cette transformation, toute théorique, d'ailleurs, le sens est donné par la variation d'entropie et non la variation d'enthalpie.

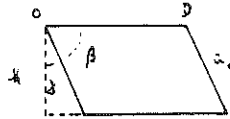
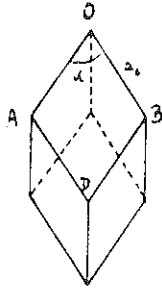
Les données cristallographiques permettent de calculer la variation de volume lors de cette transformation à température ordinaire.

Pour l'aragonite le volume de la maille

$$V = a_o \times b_o \times c_o = 226,846 \text{ \AA}^3$$

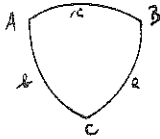
$$\text{le volume spécifique d'une paire CaCO}_3 \text{ } V/4 = 56,7115 \text{ \AA}^3$$

Pour la calcite



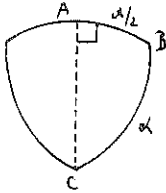
$$V = \text{surface OABD} \times h$$

$$a_0^3 \sin \alpha_1 \cos \gamma$$



Le triangle sphérique a pour solution générale

$$\cos a = \cos b \cos c - \sin b \sin c \cos A$$



Dans notre cas le triangle sphérique est rectangle en A

$$\cos \alpha = \cos \beta \cdot \cos \frac{\alpha}{2}$$

$$\cos \beta = \frac{\cos \frac{\alpha}{2}}{\cos \frac{\alpha}{2}} \text{ d'où } \beta = 42,1$$

$$\text{et } \gamma = 48,9$$

$$V_{\text{calc.}} = (6,361)^3 \sin 46,1 \cos 48,9 = 121,914 \text{ A}^3$$

$$\text{par unité CaCO}_3 \quad V/2 = 60,9571 \text{ A}^3$$

la variation de volume spécifique lors de la transformation calcite → aragonite

$$= V_{\text{aragonite}} = 56,7115$$

$$- V_{\text{calcite}} = \frac{60,9571}{4,2456 \times N (6,023 \cdot 10^{23}) \times 10^{-24}}$$

$$\Delta V = - 2,557 \text{ cm}^3$$

Une augmentation de pression va favoriser la transformation calcite → aragonite

$$\text{à } 25^\circ\text{C } \Delta P = \frac{\Delta G_{298}}{\Delta V} = \frac{- 258}{- 2,557}$$

$$\Delta G \text{ en calorie}$$

$$\Delta V \text{ en cm}^3$$

ΔP sera exprimé en atmosphère
si on convertit la calorie en atm.cm^3 ($1\text{cal} = 41,3 \text{ atm.cm}^3$)

$$\Delta P = \frac{258 \times 41,3}{2,557} = 4167 \text{ atmosphères}$$

la pression nécessaire est donc de $4167 + 1 = 4168$ atmosph.

Des mesures électrochimiques fondées sur la comparaison de 2 solutions saturées (C, Ar.) ont permis à J.C. Janieson (1953, 1957) d'établir les conditions de T et P pour lesquelles il y a équilibre.

302,1°K	3980 kg/cm^2
311,2 "	4130 "
325,6 "	4500 "
350,1 "	4800 "

Vers 300°K nous avons calculé $4168 \text{ (atm)} \times 1,033 = 4305 \text{ kg/cm}^2$. L'accord n'est pas parfait ΔV semble plus important : il faudrait estimer l'influence des coefficients de compressibilité sur la différence de volume.

J.C. JANIESON
1953 J. chem. Phys. 21, 1385
1957 J. Geology 65, 334-343

CHAPITRE II
LES TRANSFORMATIONS POLYTYPIQUES

par Alain BARONNET

LES TRANSFORMATIONS POLYTYPIQUES

Alain BARONNET

I - INTRODUCTION

Le polytypisme est une propriété cristallographique reconnue actuellement dans un grand nombre de cristaux minéraux et organiques à structures compactes ou lamellaires. Il touche des substances de compositions très simples (métaux, métalloïdes, sulfures, oxydes, carbures, etc...) à très complexes (silicates complexes par exemple). Les types de liaisons interatomiques intervenant dans les cristaux polytypiques ne sont pas spécifiques ; liaisons métalliques, covalentes, ioniques, mixtes et Van der Waals et des combinaisons de ces différents types dans les structures complexes sont présentes dans leurs structures.

Les cristallographes se sont intéressés les premiers à ce phénomène, intrigués par l'occurrence d'un très grand nombre (illimité) de variétés structurales relatives à chaque composé de composition chimique fixée. Ce grand nombre contraste avec le faible nombre de variétés trouvées dans les substances polymorphiques. Ainsi la nécessité d'explications distinctes des phénomènes de polymorphisme et de polytypisme se faisait jour.

Le polytypisme attira ensuite les physiciens du solide car nombre de cristaux affublés de ce phénomène présentent des propriétés physiques intéressantes (optiques, semi-conductrices, diélectriques, photovoltaïques, etc...). De plus, ces propriétés évoluent notablement d'une variété polytypique à l'autre d'une même substance. Ce dernier point a largement stimulé et stimule encore l'étude fine du polytypisme car qui serait capable de produire à volonté un polytype donné, serait par là également capable d'élaborer un matériau à propriétés physiques désirées. On conçoit l'enjeu industriel de ce pari, surtout en ce qui concerne les substances semi-conductrices. Aussi, les physiciens du solide ont-ils été principalement à l'origine des théories du polytypisme. Au cours des années 50, deux grandes théories très différentes, l'une thermodynamique (théorie du désordre de Jagodzinski) et l'autre liée aux mécanismes de croissance des cristaux (théorie de la croissance spirale de Frank) s'efforcent de rendre compte du phénomène. Chacune se révèle partiellement efficace et reçoit des confirmations expérimentales.

La seconde explique de façon élégante le strict ordonnancement à longue distance de nombre de structures polytypiques ainsi que la parenté commune de certaines séquences d'empilement. Elle fait appel à la faculté qu'ont les dislocations vis de reproduire périodiquement un motif cristallin lors de la progression des spirales de croissance qui leur sont associées, sur les faces cristallines où elles émergent. Ce modèle a été considérablement amélioré depuis 20 ans, grâce aux acquis de l'observation microtopographique des faces de croissance des cristaux polytypiques ainsi que par une meilleure connaissance des structures d'empilement réelles susceptibles d'être répétées. Le développement de cette très importante théorie de croissance n'est pas l'objet de cette note et nous renvoyons le lecteur aux articles de revue /1 - 5/ pour plus amples détails.

La première théorie s'avère complémentaire de la seconde, car, si elle est incapable d'expliquer la stricte périodicité de structures complexes, elle peut rendre compte de la stabilité d'un certain taux de désordre se superposant à un ordre d'empilement tel qu'on l'observe assez fréquemment dans les clichés de diffraction X des polytypes de certaines substances. Nous l'exposerons par la suite car son crédit a été ravivé ces toutes dernières années par la découverte de transformations thermiques à l'état solide entre polytypes de certaines substances pour lesquelles les notions de stabilité -métastabilité et de relations ordre - désordre dans l'arrangement des fautes d'empilement jouent un grand rôle.

Minéralogistes et pétrologistes sont intéressés par les minéraux polytypiques des roches terrestres et extraterrestres car leur état d'ordre est susceptible d'apporter des renseignements sur leurs conditions et mécanismes de croissance, leur histoire thermique et leurs conditions de déformation plastique syn- et post-génétiques. Vu la nouveauté du concept, on ne dispose pas à propos des transformations polytypiques du même recul qu'en ce qui concerne les transformations polymorphiques. Les généralisations étant prématurées à partir du faible nombre de tentatives de transformations expérimentales réalisées, nous nous bornerons à en discuter les résultats surtout sous l'angle des mécanismes possibles des transformations. Nous couvrirons les cas des substances à structures d'empilement compactes (SiC , ZnS et $\text{TiS}_{1,7}$), hybrides entre structures compactes et lamellaires (CdI_2 et PbI_2), en chaînes (pyroxènes) et lamellaires (micas).

Auparavant, nous définirons le polytypisme en soulignant ses originalités cristallographiques et énergétiques par rapport au polymorphisme. Les notations des séquences d'empilement, nécessaires à la suite de l'exposé, seront introduites à propos des modes d'empilement compact de sphères dures. Nous compléterons ces rappels par la description des fautes d'empilement et des dislocations partielles impliquées dans les transformations polytypiques des structures cubique faces centrées (c.f.c.) et hexagonale compacte (h.c.).

II - LE POLYTYPISE ET SES NOTATIONS

II.1. Concept cristallographique du polytypisme.

Le polytypisme peut être défini comme la faculté pour un composé cristallin d'admettre un nombre quasi-illimité de modifications structurales différentes. Les mailles de ces modifications ont toutes deux paramètres en commun. Seule, la troisième dimension de la maille varie d'un polytype à l'autre (polymorphisme unidimensionnel), mais il est des cas où ce paramètre peut être commun à 2 polytypes différents, ceux-ci ne se distinguant que par la structure du motif cristallin. Les structures des divers polytypes d'un même composé peuvent avoir différents types de réseau et même appartenir à différents groupes d'espace. Les motifs structuraux des polytypes, qu'ils soient compacts ou lamellaires, peuvent toujours être décrits par divers modes d'empilement des couches élémentaires de structure invariante, selon la direction variable des mailles. Les couches élémentaires étant d'épaisseur constante, il en découle que le vecteur de réseau variable admet dans tous les cas une composante selon la normale aux couches égale à un nombre entier de fois cette épaisseur. Cette composante peut varier de quelques unités à quelques milliers d'Angströms. Il n'y a pas de limite supérieure intrinsèque à la périodicité dans les polytypes ordonnés mais plutôt une limite du pouvoir séparateur des méthodes de diffraction employées pour les mettre en évidence. Les techniques modernes de l'imagerie réticulaire par microscopie électronique en transmission en témoignent actuellement sur SiC. Mais il est vrai que les polytypes les plus fréquents sont ceux de plus basse périodicité.

Pour beaucoup de substances polytypiques, il existe une structure d'empilement des couches totalement désordonnée, pour laquelle la périodicité selon la normale aux couches disparaît. Ces structures se comportent comme des réseaux quasi-bidimensionnels en diffraction. Des intermédiaires entre les cas extrêmes périodiques et aperiodiques sont constitués par des séquences périodiques flanquées d'un nombre variable de fautes d'empilement désordonnées.

Le polytypisme se rencontre dans les structures cristallines pour lesquelles les polyèdres de première coordination de certains atomes peuvent être respectés dans le cadre d'arrangements structuraux différents autour d'eux, touchant les seconds voisins ou même des voisinages d'ordre supérieur.

Ou point de vue thermodynamique, il découle de ces très faibles perturbations structurales entre polytypes que leurs énergies potentielles doivent être très voisines. Leurs densités et énergies internes étant pratiquement identiques, il n'est pas à attendre, a priori, que la température ou la pression ne favorise la formation particulière d'un polytype plutôt qu'un autre. En d'autres termes, l'existence de domaines de stabilité pour les polytypes est assez improbable, à la différence des polymorphes. Ceci se manifeste d'ailleurs par la fréquente coexistence de polytypes différents au sein d'un même monocristal cru dans des conditions intensives apparemment uniformes. Par contre, l'existence de transformations interpolytypiques nous conduira à rediscuter les définitions structurales trop restrictives données ci-dessus, au niveau des conclusions.

II.2. Modes d'empilement compact de sphères dures et notations associées.

Les structures polytypiques compactes peuvent être visualisées au moyen de modèles à sphères rigides équantes et leurs séquences d'empilement décrites par les notations associées.

Des sphères de même diamètre d ne peuvent s'arranger sur un plan de façon compacte que d'une seule manière, représentée fig. 1. Elles forment un réseau hexagonal de symétrie plane $6mm$. La couche contient deux types de vides triangulaires et curvilignes en nombre égal. Le premier type pointant vers le haut est noté B, alors que celui qui pointe vers le bas est noté C. Les positions des vides B et C

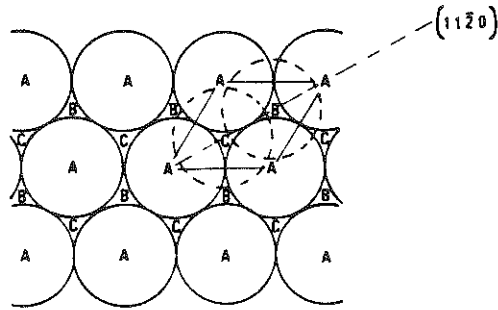


Fig. 1 - Empilement compact plan de sphères identiques. Les 3 positions possibles A, B ou C de couches voisines sont toutes situées dans les plans réticulaires $(11\bar{2}0)$ du réseau hexagonal tridimensionnel.

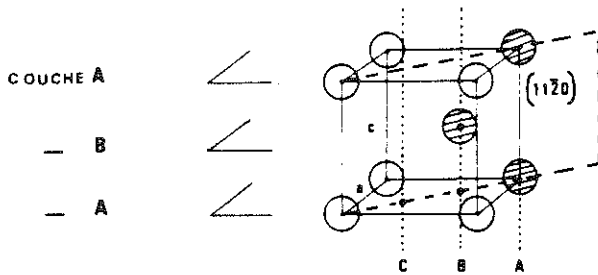


Fig. 2 - Maille et motif de la structure hexagonale compacte 2H. Les atomes hachurés appartiennent à la même chaîne zig-zag.

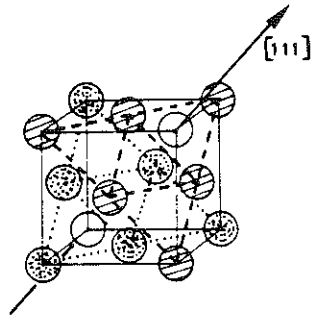


Fig. 3 - Maille et motif de la structure cubique à faces centrées 3C. Plans compacts A (pointillés), B (tiretés) et C (boules blanches) empilés selon $[111]$.

peuvent être aisément déduits de A par des translations respectives par rapport à la maille rhombique de la couche A de :

B	C
+ 1/3, + 2/3	+ 2/3, + 1/3
- 2/3, - 1/3	- 1/3, + 1/3
+ 1/3, - 1/3	- 1/3, - 2/3

Chaque site A est ainsi entouré immédiatement de 3 sites B et de 3 sites C. Les sites B et C sont en fait équivalents par symétrie mais perdent cette équivalence dès que l'on empile sur la couche A une nouvelle couche compacte identique pour constituer un empilement compact tridimensionnel. Les centres des sphères de cette nouvelle couche peuvent s'installer en bloc soit à l'aplomb des sites B ou des sites C, les 2 positions étant mutuellement exclusives.

Entre deux couches contigues, autant de sites tétraédriques que de sites octaédriques sont ménagés. Si une couche B s'empile sur A, on constate que les sites tétraédriques sont situés à l'aplomb de B alors que les sites octaédriques sont en position C. Le mode d'empilement des couches successives de la structure tridimensionnelle complète peut être décrit par une série de lettres capitales A, B, C, chaque lettre relatant la position du centre des sphères dans une couche donnée par rapport à la couche standard A. Deux lettres successives ne peuvent être identiques, ce qui violerait la compacité de la structure. Examinons les séquences périodiques possibles de structures compactes. La périodicité N est le nombre N de couches ou de lettres après lequel la séquence se répète. Par exemple :

$$\begin{array}{l} |ABCBC| ABCBC \dots \quad N = 5 \\ \text{et } |ABCACB| ABCACB \dots \quad N = 6 \end{array}$$

La séquence comprise entre les deux barres verticales est suffisante pour décrire la structure et tout autre bloc de N lettres consécutives constitué par permutation circulaire sur les symboles ABC correspond à la même structure (changement d'origine). Exemple :

ABCBC, BCBCA, CBCAB, BCABC, CABCB.

Un nombre infini de séquences périodiques sont possibles théoriquement et quand N croît, le nombre de combinaisons possibles croît comme 2^{N-1} , combinaisons redondantes comprises. N s'étage de 2 à l'infini, ce dernier cas correspondant à une structure désordonnée.

Parmi ces structures, les plus simples à N = 2 et N = 3 sont de très loin les plus fréquentes.

N = 2, |AB|ABAB.... correspond à l'empilement hexagonal compact (h.c.). Ses paramètres de réseau sont : a = d et c = $2(2/3)^{1/2}d$, avec c égal à deux fois la distance entre 2 couches adjacentes - fig. 2.

N = 3, |ABC|ABCABC.... est l'empilement cubique à faces centrées (c.f.c.). Dans ce cas, l'empilement ABC se retrouve suivant les 4 directions équivalentes <111> - fig. 3. C'est une structure très fréquente dans les métaux (or, argent, cuivre, silicium, etc).

Un polytype est complètement connu si l'on peut en préciser 1) la périodicité N, 2) la classe de symétrie d'orientation, 3) la séquence d'empilement. Les notations polytypiques s'attachent à rendre compte de ces renseignements.

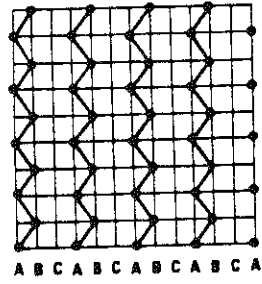
- Notation de RAMSDELL

C'est une notation bien adaptée pour désigner les polytypes dont la maille est rapidement connue par diffraction, mais dont la séquence d'empilement ne l'est pas. La périodicité N est suivie d'une lettre capitale C, H, T1, R, O, M ou Tc symbolisant respectivement la symétrie cubique, hexagonale, quadratique (tétraogonale), rhomboédrique, orthorhombique, monoclinique ou triclinique. Par exemple

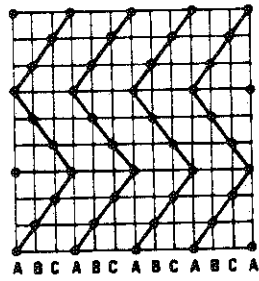
6H = polytype hexagonal à période de 6 couches.
ABAB.... h.c. = 2H
ABCABC.... c.f.c. = 3C

Pour les polytypes à longues périodes (polytypes complexes), une même notation de Ramsdell peut désigner 2 séquences de mêmes périodicité et symétrie qui se distinguent néanmoins par leurs modes d'empilement :

a)



b)



c)

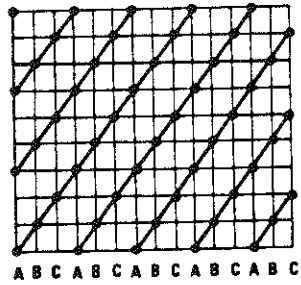
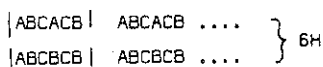


Fig. 4 - Chaînes zig-zag dans le plan $(11\bar{2}0)$ des structures 2H (a) et 6H (b) et dans le plan $(1\bar{1}0)$ de 3C (c).



Pour les distinguer, des indices numériques 1, 2, 3 ... sont adjoints à la notation (NH_1, NH_2, NH_3, \dots) selon l'ordre des découvertes des structures. Par exemple, $2M_1$ et $2M_2$ sont 2 polytypes des micas à 2 couches, monocliniques, avec des séquences d'empilement distinctes (voir § V.2).

- Notations de HÄGG et de ZHDANOV.

Si la notation ABC des polytypes compacts est autosuffisante car périodicité et symétrie peuvent en être déduites, elle peut devenir lourde pour les empilements à très longue période. Les notations de Hägg et Zhdanov permettent de la condenser.

La notation de Hägg décrit les relations de translation entre couches successives décrites de bas en haut. Nous avons vu que le passage $A \rightarrow B, B \rightarrow C, C \rightarrow A$ traduit une translation $+ 1/3, + 2/3$ (déplacement "cyclique") dans le plan des couches, alors que $A \rightarrow C, C \rightarrow B, B \rightarrow A$ correspond à $- 1/3, - 2/3$ (déplacement "anticyclique"). Hägg désigne le caractère positif ou négatif des déplacements par les signes + et -. Ainsi :

2H	ABABAB	+ - + - + -
3C	ABCABC	+ + + + + +
6H	ABCACB ABC	+ + + - - - + + - - -

Zhdanov condense cette notation en introduisant un symbolisme numérique constitué d'une suite de couples de nombres, le premier nombre de chacun de ces couples désignant le nombre de + consécutifs et le 2ème de - suivant immédiatement les + précédents. Ainsi

$$\begin{array}{l} 2H \quad + - + - \quad = (11) \\ 6H \quad + + + - - - = (33) \end{array}$$

3C peut se représenter exceptionnellement par (∞). Les symboles de Hägg et Zhdanov sont visualisés directement par l'arrangement atomique dans les plans réticulaires ($11\bar{2}0$) qui contiennent tous les sites possibles des 3 positions A, B, C dans le cristal, les sites tétraédriques et octaédriques compris. Le mode d'empilement est très lisible dans ces plans. Les figures 4a,b,c montrent les

séquences d'empilement de 2H, 6H et 3C. A part 3C, les structures apparaissent toujours comme des chaînes en zigzag de sphères proches voisines où les sens des translations d'une couche à l'autre sont immédiats. Nous ferons appel aux notations précédentes par la suite.

Pour les substances à structures non compactes, la notation de Ramsdell est encore valable mais la symbolique des séquences d'empilement est spécifique.

III - FAUTES D'EMPILEMENT ET DISLOCATIONS PARTIELLES DANS LES STRUCTURES COMPACTES.

Le rôle des fautes d'empilement affectant les polytypes à basse période, ainsi que leur état d'ordre, est fondamental sur la genèse et dans les transformations entre polytypes tout particulièrement. Nous décrirons les fautes fréquentes affectant les structures c.f.c. et h.c. ainsi qu'un mode empirique d'estimation de leurs énergies relatives. Puis on évoquera les défauts linéaires qui les bordent, les dislocations partielles.

III.1. Fautes d'empilement.

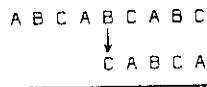
Les fautes d'empilement qui rompent la régularité d'empilement dans la matrice cristalline sont très répandues dans les structures les plus communes 3C et 2H.

a) *Structure cubique à faces centrées.*

Les plans compacts $\{111\}$ y constituent les plans de glissement et des plans de macle cohérente.

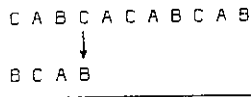
- Faute de macle.

L'orientation de macle correspond à une rotation de 180° dans un des plans $\{111\}$ ou, ce qui est équivalent, à une réflexion de la structure sur le plan de macle. Cette réflexion se traduit par une symétrie des symboles ABC par rapport



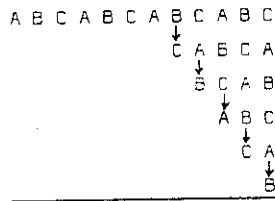
donnant $A B C A \downarrow C A B C A$, soit une faute intrinsèque.

Si ensuite, C en-dessous de A et toutes les couches qui lui sont sous-jacentes sont déplacées de $1/6 [2\bar{1}\bar{1}]$,



on a $B C A B A C A B C A B$, soit une faute extrinsèque.

Si un cisaillement du même type affecte les couches successives d'une séquence c.f.c. à partir d'un certain niveau,



$A B C A B C A \downarrow C B A C B$, un maillage cohérent apparait.

b) Structure hexagonale compacte.

Pour le réseau h.c., les plans (0002) sont les plans compacts et correspondent au plan de glissement le plus fréquent des cristaux 2H. Contrairement au cas c.f.c., ces plans ne peuvent être des plans de maclage. Il existe deux types I_1 et I_2 de fautes intrinsèques et un seul type de faute extrinsèque. Leur génération peut se représenter comme suit.

On soustrait un plan B de l'empilement 2H, ce qui donne :

A B A B A | A B A B

puis pour éviter la non-compacité AA, on cisaille le bloc supérieur à partir du plan de faute de $1/3$ $[\bar{1}100]$ (voir fig. 1) :

A B A B A A B A B
 ↓
 C A C A

 A B A B A C A C A Faute intrinsèque I_1 .

En cisillant directement du même vecteur l'empilement 2H, on obtient :

A B A B A B A B
 ↓
 C A C A

 A B A B | C A C A Faute intrinsèque I_2 .

Le plan de faute, sur une couche atomique (I_1) ou entre 2 couches (I_2) est au milieu d'un microdomaine cubique sur 3 couches (I_1) ou sur 4 couches (I_2). En insérant une couche C au sein de la séquence ABAB, la faute extrinsèque E est obtenue :

...A B A B A C B A B A B...
 |

De nouveau la couche-faute est au milieu d'un domaine cubique sur 5 couches.

I_1 et E ne peuvent être issues d'opérations de cisaillement uniques dans la matrice parfaite, mais peuvent être déduites l'une de l'autre par le cisaillement unique $1/3$ $[\bar{1}100]$:

A B A B A C A C A C A... I_1
 ↓
 B A B A B...

 A B A B A C B A B A B E

III.2. Energies de faute d'empilement théoriques.

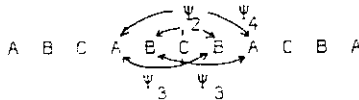
L'énergie de faute d'empilement γ à 0° K peut être estimée au moyen de l'expression :

$$\gamma = \sum_{n=1}^{\infty} k_n \psi_n \quad (1)$$

où k_n est le nombre de couples de couches distantes de n couches, et ψ_n est l'énergie de distortion par couple. Pour être rigoureuse, l'équ.(1) devrait aussi considérer l'entropie de faute et l'énergie libre spécifique de surface de la faute. Leurs estimations théoriques étant hasardeuses, elles sont négligées et ceci n'est pas critique si l'on considère que ces calculs empiriques d'énergie ne sont faits que pour hiérarchiser les différents types de faute entre eux de ce point de vue.

a) Structure cubique à faces centrées.

Estimons l'énergie de faute d'empilement liée à la macie de la structure c.f.c. Les couples de couches distordues sont les suivants :



$\Psi_1 = 0$, car les premiers voisins des atomes sont inaltérés dans tout type d'empilement compact.

Pour $n = 2$, la structure normale fournit les couples AC, BA, CB, CA, AB, BC ; le couple distordu est BB.

Pour $n = 3$, AB et BA diffèrent des couples normaux AA, BB et CC.

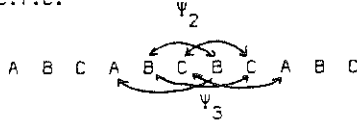
Le dénombrement des couples distordus donne en définitive :

$$\gamma_M = \Psi_2 + 2\Psi_3 + \Psi_4 + \dots$$

et plus généralement :

$$\gamma_M = \sum_{n=1}^{\infty} 2n\Psi_{3n} + n(\Psi_{3n-1} + \Psi_{3n+1})$$

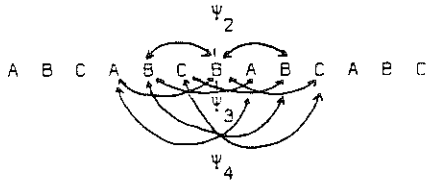
Faute intrinsèque c.f.c.



$$\gamma_{\text{I}}^{3\text{C}} = 2\Psi_2 + 3\Psi_3 + 0\Psi_4 + \dots$$

$$\gamma_{\text{I}}^{3\text{C}} = \sum_{n=1}^{\infty} [(3n-1)\Psi_{3n-1} + 3n\Psi_{3n}]$$

Pour la faute extrinsèque c.f.c. :



$$\gamma_{\text{E}}^{3\text{C}} = 2\Psi_2 + 4\Psi_3 + 3\Psi_4 + \dots$$

$$\gamma_{\text{E}}^{3\text{C}} = \sum_{n=1}^{\infty} [2\Psi_{3n-1} + (3n+1)\Psi_{3n} + 3n\Psi_{3n+1}]$$

Les énergies de distorsion étant telles que $\Psi_2 \gg \Psi_3 > \Psi_4 \dots$, il vient :

$$\gamma_{\text{I}}^{3\text{C}} \approx \gamma_{\text{E}}^{3\text{C}} \approx 2\gamma_{\text{M}}$$

Le maillage sera donc la faute la plus répandue dans la structure c.f.c. .

L'énergie de faute par couche pour l'empilement h.c. par rapport à l'empilement c.f.c. peut s'estimer en considérant que 2H représente une structure 3C entièrement fautée :

$$\gamma_{2\text{H}}^{3\text{C}} = \Psi_2 + \Psi_3 + \Psi_4 + \dots$$

Elle représente l'énergie de transformation 3C + 2H par couche.

b) *Structure hexagonale compacte.*

D'une manière similaire à celle décrite plus haut, les énergies de fautes d'empilement intrinsèques I_1^{2H} et I_2^{2H} et extrinsèque E^{2H} s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 Y_{I_1}^{2H} &= \Psi_2 + 0\Psi_3 + 2\Psi_4 + \dots = \sum_{n=1}^{\infty} n\Psi_{2n} \\
 Y_{I_2}^{2H} &= 2\Psi_2 + \Psi_3 + 4\Psi_4 + \dots = \sum_{n=1}^{\infty} [(2n+1)\Psi_{2n} + 2n\Psi_{2n+1}] \\
 Y_E^{2H} &= 3\Psi_2 + 2\Psi_3 + 5\Psi_4 + \dots = \sum_{n=1}^{\infty} [(2n+1)\Psi_{2n} + 2n\Psi_{2n+1}]
 \end{aligned}$$

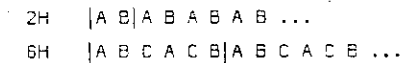
d'où la hiérarchie :

$$Y_E^{2H} > Y_{I_2}^{2H} > Y_{I_1}^{2H}$$

Les fautes intrinsèques seront donc plus probables que les fautes extrinsèques, car de moindres énergies.

Les énergies de faute peuvent être évaluées d'une manière plus précise à l'aide du modèle de sphères dures liées par des forces centrales. Nous ne détaillerons pas cette méthode basée sur le décompte des liaisons centrales déplacées par la faute, et qui contribuent à son énergie //7//.

Cette méthode de calcul des énergies de faute d'empilement est actuellement appliquée à l'estimation de l'excès d'énergie représenté par une séquence polytypique par rapport à une structure polytypique simple considérée comme structure stable ou faiblement métastable (structure de base) ou par rapport à une autre séquence polytypique obtenue par transformation de la première (voir § IV.3-c). L'estimation se fait sur la période N du polytype de plus longue période. Considérons, par exemple, la transformation $2H \rightarrow 6H$, 6H étant supposée stable et donc considérée comme structure de référence.



Les séquences entre couches n-voisines pour les deux structures sont les suivantes :

2H			6H		
n=2	n=3	n=4	n=2	n=3	n=4
BAB(i)	BABA(d)	BABAB(i)	BAB(i)	BABC(d)	BABCA(d)
ABA(i)	ABAB(d)	ABABA(i)	ABC(d)	ABCA(i)	ABCAC(d)
BAB(i)	BABA(d)	BABAB(i)	BCA(d)	BCAC(d)	BCACB(i)
ABA(i)	ABAB(d)	ABABA(i)	CAC(i)	CACB(d)	CACBA(d)
BAB(i)	BABA(d)	BABAB(i)	ACB(d)	ACBA(i)	ACBAB(d)
ABA(i)	ABAB(d)	ABABA(i)	CBA(d)	CBAB(d)	CBABC(i)

Les couples de même notation et de notations différentes sont dénotés respectivement par (i) et (d). Du tableau ci-dessus, on déduit aisément que 4 couples second-voisins, 2 couples troisième-voisins et 4 couples quatrième-voisins sont en positions relatives erronées d'où :

$$Y_{2H}^{6H} = 4\Psi_2 + 2\Psi_3 + 4\Psi_4 + \dots$$

III.3. Dislocations partielles de Shockley.

Les fautes d'empilement intrinsèques et extrinsèques, confinées dans un plan, peuvent être étendues jusqu'au bord du cristal concerné, ou être bordées par des défauts linéaires appelés dislocations partielles. Dans le réseau c.f.c. on distingue 2 types de dislocations partielles : les partielles de Shockley et de Frank. Nous ne présenterons que le premier type car elles intéressent les transformations polytypiques.

Supposons que la couche compacte représentée fig. 5 corresponde à la partie basale du plan de glissement d'une dislocation et que les atomes de la couche supérieure soient en position B. Le passage d'une dislocation de vecteur de Burgers $\vec{b} = 1/2[\bar{1}01]$ du bas vers le haut de la figure entraîne le déplacement de l'atome en B₁ vers B₂. Le transfert rectiligne B₁ → B₂ implique, dans le modèle à sphères dures, une expansion de la structure normale au plan de glissement plus grande (et par conséquent une énergie de désaccord structural plus élevée) que celle liée au cheminement B₁ → C → B₂. On constate que la position intermédiaire C souligne un arrêtement local qui correspond à une faute d'empilement intrinsèque et que le déplacement requis correspond au cisaillement :

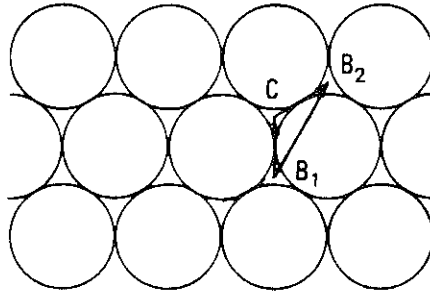
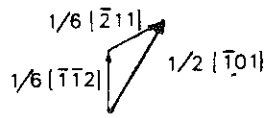


Fig. 5 - Les deux types de glissement entraînant un empilement serré de 2 couches planes compactes dans la structure 3C : \vec{B}_1B_2 , glissement entier et $\vec{B}_1C + \vec{CB}_2$, somme de deux glissements partiels.

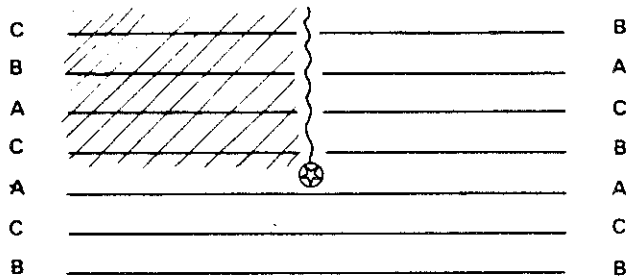
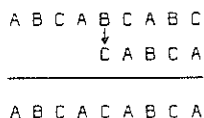


Fig. 6 - Vue en bout de la dislocation partielle de $\vec{b} = 1/6 [\bar{1}\bar{1}2]$ correspondant à la fig. 5. Le bloc structural déplacé (hachuré) est limité par le plan de faute dans (111) et par une surface de faute "prismatique" au-dessus de la partielle.



La figure 6 représente un cristal contenant la dislocation partielle correspondante, qui limite la faute d'empilement. La partie hachurée est le bloc cisailé au cours du passage de la partielle $1/6[\bar{1}\bar{1}2]$. Si la dislocation se meut en direction opposée du plan de faute, cette dernière s'étend. Dans le cas contraire, elle régresse, et la structure parfaite est restaurée derrière la dislocation partielle. Cette restauration peut aussi avoir lieu dans le premier cas si l'avance de la partielle $1/6[\bar{1}\bar{1}2]$ est suivie de celle de sa consœur $1/6[\bar{2}11]$ car :

$$\begin{aligned}
 \vec{B}_1\bar{C} + \vec{CB}_2 &= \vec{B}_1B_2 \text{ soit :} \\
 1/6[\bar{1}\bar{1}2] + 1/6[\bar{2}11] &+ 1/2[\bar{1}01] \text{ , dislocation entière.}
 \end{aligned}$$

De telles dislocations partielles de type $1/6\langle 112 \rangle$, glissiles dans les plans $\{111\}$, sont appelées *dislocations partielles de Shockley*.

Une topologie fréquente est constituée par 2 partielles de Shockley enserrant une faute d'empilement, l'ensemble étant une *dislocation étendue*. Dans ce cas la dissociation d'une dislocation parfaite en partielles est favorable car l'énergie élastique de l'ensemble est plus réduite. Le critère de Frank pour la dissociation $b_1^2 > b_2^2 + b_3^2$ est vérifié :

$$\begin{aligned}
 |\vec{B}_1B_2|^2 &> |\vec{B}_1\bar{C}|^2 + |\vec{CB}_2|^2 & (2) \\
 a^2 &> 2/3 a^2
 \end{aligned}$$

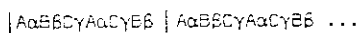
Deux partielles de Shockley de vecteurs de Burgers opposés, glissant dans des plans parallèles assez proches, tendent à se disposer l'une au-dessus de l'autre pour former un *dipôle de Shockley*. Cette disposition minimise l'énergie de déformation élastique de l'ensemble.

IV - TRANSFORMATIONS POLYTYPIQUES A L'ETAT SOLIDE DANS LES STRUCTURES COMPACTES.

IV.1. Le carbure de silicium ou moissanite SiC.

a) *La structure SiC - adaptation des notations - polytypes fréquents.*

SiC est essentiellement un composé synthétique qui existe néanmoins dans la nature. On l'a mis en évidence dans certaines météorites ainsi que dans un pipe kimberlitique de Yakoutie. Toutes les variétés polytypiques de SiC sont basées sur une structure tétraédrique binaire, chaque carbone occupant le centre d'un tétraèdre régulier de silicium et vice-versa. Les liaisons Si-C sont essentiellement covalentes. La structure SiC peut être décrite comme étant constituée de l'interstratification régulière de deux empilements compacts de Si et de C (fig. 7). On constate que les deux charpentes Si et C sont aisément superposables par translation + 3/4 de l'espacement entre couches, dans la direction normale aux couches (direction d'empilement). Chaque couche d'un type est intercalée entre 2 couches de l'autre type. Les atomes de la première occupent la moitié des positions tétraédriques ménagées par les deux autres. A cause de la translation liant les réseaux C et Si, la séquence d'empilement ABC d'un type est la même que celle de l'autre type. Si A, B, C, désignent les positions des Si et les lettres grecques α , β , γ celles de C, un empilement 6H-SiC peut s'écrire :



Il est évident que les symboles ABC suffisent pour décrire le mode d'empilement.

Le polytype le plus répandu de SiC est 6H(α -SiC). Puis viennent 4H|ABCB|..., 15R|ABCACBCBACB| plus fréquents que 3C(β -SiC). Plus de 150 polytypes différents, hexagonaux et rhomboédriques, ont été découverts, mais seules les structures complètes du tiers d'entre eux sont connues. Leur période selon \vec{c} varie de 5 Å(2H) à plus de 12000 Å ! (4665R).

PERIODE 6H

B [Si]
A [C]
A [Si]
B [C]
B [Si]
C [C]
C [Si]
A [C]
A [Si]
C [C]
C [Si]
B [Si]
B [Si]
A [C]

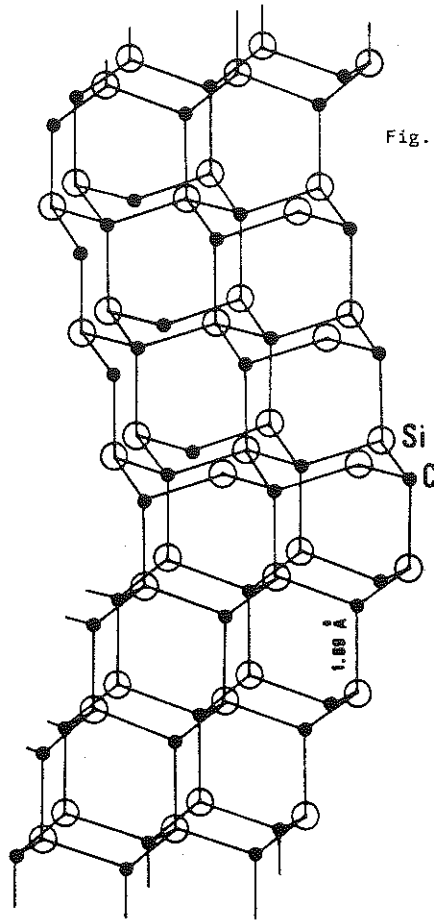


Fig. 7 - La structure tridimensionnelle SiC-6H.

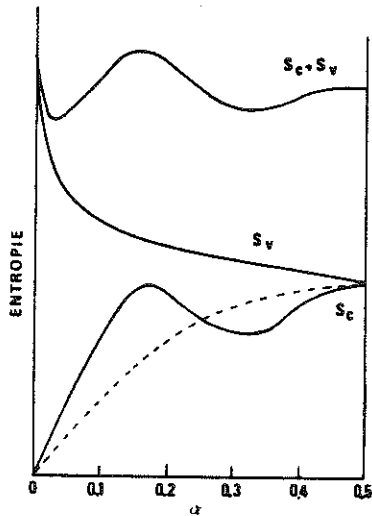


Fig. 8 - Variation des entropies de configuration S_c , de vibration S_v , et totale $S_c + S_v$ des polytypes de SiC en fonction de leur degré d'ordre α - Selon Jagodzinski.

La plupart des polytypes à longue période de SiC ont des séquences d'empilement "basées" sur des structures à courte période telles 6H, 4H et 15R. Ces dernières se dénomment "*structures de base*". En d'autres termes, les structures complexes des polytypes sont constituées de l'une des structures précédentes flanquées d'une ou de plusieurs fautes d'empilement périodiques. L'ensemble des polytypes affiliés à la même structure de base sont dits appartenir à la même "*série structurale*". L'existence de séries structurales nettes dans SiC, combinée à l'observation fréquente de spirales de croissance sur les faces basales (0001) des cristaux, a été à l'origine de leur interprétation dans le cadre de la théorie des dislocations vis du polytypisme. On peut rendre compte des termes de ces séries par l'action de spirales de croissance sur chaque structure de base, ces dernières contenant ou non des fautes d'empilement à l'origine. La différenciation des polytypes complexes, dans le cadre de cette théorie, est essentiellement liée à la valeur du vecteur de Burgers des dislocations.

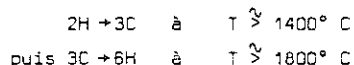
Différents polytypes coexistent souvent dans le même monocristal de SiC. Les structures correspondantes sont en orientations cristallographiques mutuelles précises. Elles sont dites en "coalescence syntaxique". Cette coexistence, côte à côte, de structures différentes indique qu'au moins un certain nombre d'entre elles sont métastables. Pour un cristal poussant en conditions stationnaires, ce phénomène existe et on peut en déduire que les conditions intensives sont loin de contrôler à elles seules, la différenciation des polytypes.

b) *Transformations polytypiques par chauffage.*

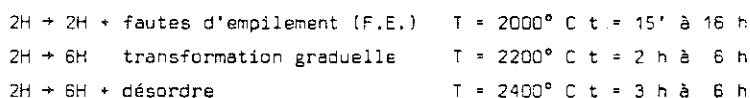
La découverte récente des transformations à l'état solide de polytypes dans SiC met en lumière le rôle non exclusif des conditions et mécanismes de croissance sur le phénomène de polytypisme. Les structures de départ des expériences de recuit ont été 2H et 3C.

Sur SiC 2H broyé, Powell et Will /8/ constatent une évolution de la structure des plaquettes vers un empilement désordonné à une température aussi basse que 400° C.

A partir de SiC 2H polycristallin, Bootsma et al /9/ observent la transformation



Reprenant ce type d'expériences à plus hautes températures, Krishna et Marshall /10/, par l'intermédiaire de recuits isothermes de durées croissantes, rapportent les évolutions suivantes par dépouillement des clichés de précession autour de \vec{c} et plus particulièrement de l'étude de la rangée réciproque 1011 :



La transformation 2H → 6H, en particulier, procède toujours via une structure intermédiaire très désordonnée. Au cours de cette réaction, le passage par un stade intermédiaire 3C n'a pu être prouvé mais n'est pas à exclure. Il est peut-être trop fugace pour être décelé.

L'évolution de 2H vers 3C ou 6H selon que $T <$ ou $>$ 1600° C permet d'avancer que β -SiC est stable en-dessous de 1600° C, alors que α -SiC l'est au-dessus. Ces transformations sont fonctions du temps et ne modifient pas la forme extérieure du cristal.

Le passage par un stade intermédiaire désordonné suggère que les transformations procèdent en deux temps : 1/ insertion dans la structure 2H d'un grand nombre de fautes d'empilement désordonnées, 2/ réarrangement de ces fautes menant à la périodicité de la nouvelle structure.

c) Mécanismes théoriques des transformations.

- Théorie thermodynamique du désordre de Jagodzinski.

Bien avant la mise en évidence de transformations à l'état solide évoquant un lien de parenté avec le polymorphisme, une théorie thermodynamique du polytypisme a été proposée par Jagodzinski /11,12/. En contrepoint de la théorie des dislocations, incapable d'expliquer la superposition d'un certain désordre statistique à une

structure ordonnée dans certains cas, elle se proposait d'en rendre compte. Cette théorie est fondée sur le concept du minimum d'énergie libre de tout système thermodynamique stable. L'équation d'Helmholtz s'appliquant à toute structure polytypique peut s'écrire :

$$G = U - TS \quad (3)$$

où G , U , T et S sont respectivement l'énergie libre, l'énergie interne, la température absolue et l'entropie. En considérant que la configuration des premiers voisins autour de chaque atome est la même pour tous les polytypes, l'énergie interne doit être à peu près constante. La température de croissance et de transformation est en général très élevée pour SiC (et ZnS). Ainsi, le minimum de l'énergie libre est lié au maximum de l'entropie. A première vue, ce raisonnement favoriserait les structures d'empilement complètement désordonnées et ne rendrait compte en aucun cas du polytypisme. Jagodzinski considère que cette conclusion n'est pas valable et le motive comme suit.

L'entropie S peut être développée selon :

$$S = S_c + S_v \quad (4)$$

avec S_c et S_v , les entropies de configuration et de vibration.

L'équation (3) peut être réécrite pour un polytype présentant un degré de désordre α par rapport à une structure ordonnée de référence selon :

$$G(\alpha) = U(\alpha) - T [S_c(\alpha) + S_v(\alpha)] \quad (5)$$

Le degré de désordre α d'un polytype peut être évalué par rapport à n'importe laquelle des structures de base possibles 2H, 6H, 4H, 15R, etc.

Dans le cas de la structure de base 3C, α est défini comme

$$\alpha = n_h / (n_h + n_c) \quad (6)$$

avec n_h et n_c , respectivement les nombres de couches de la structure en position cubique (entourées de 2 couches de symboles ABC différents) et hexagonale (entourées de 2 couches de symboles ABC identiques).

L'énergie interne $U(\alpha)$, somme de l'énergie potentielle $E_p(\alpha)$ et de l'énergie de vibration $E_v(\alpha)$ de la structure, est supposée être peu sensible au degré d'ordre.

$$U(\alpha) = E_p(\alpha) + E_v(\alpha) \approx \text{Cte} \quad (7)$$

L'entropie totale est aussi :

$$S(\alpha) = k \ln W(\alpha) \quad (8)$$

où k , constante de Boltzmann,

et $W(\alpha)$, probabilité relative de trouver le système dans un état d'ordre α .

Or, $W(\alpha)$ est le produit du nombre d'états de vibration $W_v(\alpha)$ de la structure ayant une énergie de vibration totale donnée E_v par le nombre de configurations distinctes $W_c(\alpha)$:

$$W(\alpha) = W_c(\alpha) \cdot W_v(\alpha) \quad (9)$$

En reportant (9) dans (8), il vient :

$$S(\alpha) = k \ln W(\alpha) = k [\ln W_c(\alpha) + \ln W_v(\alpha)] = S_c + S_v \quad (10)$$

L'énergie libre s'écrit donc :

$$G(\alpha) = E_p(\alpha) + E_v(\alpha) - T [S_c(\alpha) + S_v(\alpha)] \quad (11)$$

Le minimum de (11), en tenant compte de (7) est conditionné par le maximum de $S_c(\alpha) + S_v(\alpha)$. Afin d'atteindre la valeur la plus probable de α , l'état ordonné de référence ($\alpha=0$) doit être fixé. Un état d'ordre déterminé peut correspondre à plusieurs structures polytypiques différentes. Pour obtenir une réponse qualitative, on doit admettre que des cristaux ayant le même α ont aussi des $S_v(\alpha)$ identiques. Ceci est fondé pour α faible mais ne l'est que grossièrement quand α augmente.

Si k est le nombre de fréquences propres ν_k d'une configuration, alors dans l'expression $S_v = k \ln W_v$, W_v est égal au nombre total de manières

de choisir des ensembles d'entiers n_k qui satisfassent la relation :

$$\sum_k n_k h\nu_k = E_V \pm \Delta E \quad (12)$$

car l'énergie de vibration moyenne E_V a été supposée constante et indépendante de α . $\pm \Delta E$ rend compte des variations éventuelles d'énergie cinétique à toute température fixée. ΔE doit être constant pour toutes les configurations car seules des configurations d'énergie équivalentes sont considérées dans la suite. La valeur de l'entropie de vibration sera fonction de ΔE mais ceci n'est pas gênant car la comparaison relative des E_V de différentes configurations nous intéresse seule.

Le problème consiste à calculer la probabilité de trouver une structure flanquée d'un degré d'ordre α et d'énergie de vibration $E_V \pm \Delta E$. Sa solution est grandement influencée par les valeurs de ν_k qui ne dépendent que de l'état d'ordre du système. L'entropie de vibration joue un plus grand rôle dans le cas du désordre unidimensionnel que dans les cas 2D et 3D, car l'entropie de configuration y est plus faible.

La dépendance de l'entropie de configuration en fonction de α peut s'estimer comme suit. Considérons un cristal de N couches, avec $N = n_h + n_c$. On a $n_h = \alpha N$ couches en position hexagonale. Le nombre total de manières selon lesquelles n_h couches peuvent être arrangées en configurations hexagonales est $C_N^{n_h}$. Il vient :

$$W_c(\alpha) = \frac{N!}{n_h! (N - n_h)!}$$

Après utilisation de la méthode de Stirling, on peut exprimer S_c en fonction de α :

$$\begin{aligned} S_c(\alpha) &= k \ln W_c(\alpha) \\ &= -kN[\alpha \ln \alpha + (1 - \alpha) \ln (1 - \alpha)] \end{aligned}$$

Le tracé de $S_c = f(\alpha)$ est représenté par la courbe en tireté sur la figure 8. L'état d'ordre parfait ($\alpha=0$) est considéré d'entropie zéro. L'entropie de configuration s'élève de 0 à $kN \ln 2$ quand α varie de 0 à 0,5, plafonne pour $\alpha = 0,5$,

et décroît de façon symétrique pour α variant de 0,5 à 1,0. $\alpha = 1$ correspond à l'ordre parfait hexagonal, soit 2H. Pour tracer cette courbe, on a défini α par rapport à la structure 3C de référence. Beaucoup de configurations ayant un grand degré de désordre par rapport à 3C auraient eu un α plus faible par rapport à une structure ordonnée de référence de plus grande période (4H, 6H, 15R par exemple). Par conséquent, une représentation plus réaliste de $S_c(\alpha)$ doit prendre en compte un décalage vers les α faibles d'un certain nombre de configurations à α élevé. La courbe modifiée qui en découle est représentée en trait plein sur la figure 8.

Puis Jagodzinski suppose que l'entropie de vibration décroît plus vite que l'entropie de configuration ne croît, au voisinage de $\alpha = 0$. Cette décroissance s'atténue ensuite pour α plus fort (voir courbe S_v , fig. 8). La courbe résultante d'entropie totale $S_c(\alpha) + S_v(\alpha)$ présente deux maximums, l'un pour $\alpha = 0$, l'autre pour $\alpha \approx 0,12$. Ces maximums d'entropie signifient la coexistence métastable de structures parfaitement ordonnées (de type structure de base) avec des structures polytypiques présentant environ une couche sur dix en position de faute. En effet, elles admettent des énergies libres minimums comparables.

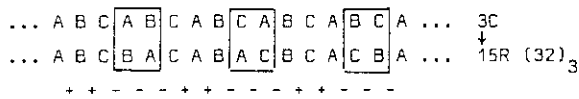
Il peut être supposé que la formation des structures de base de SiC de types 4H, 6H et 15R est guidée par des considérations d'énergie potentielle, tandis que celle des polytypes complexes à longues périodes (pour lesquelles les différences d'énergie potentielle sont extrêmement faibles) l'est par l'entropie de vibration. En ce qui concerne ces derniers polytypes, la contribution de S_v à l'entropie totale diminue avec l'augmentation de périodicité. L'état d'ordre-désordre de l'empilement, dans ce cas, dépendant de S_v seule, cette approche thermodynamique prévoit l'improbabilité de trouver des polytypes à très longues périodes exempts de désordre statistique.

- Le mécanisme de transposition de couches de Jagodzinski.

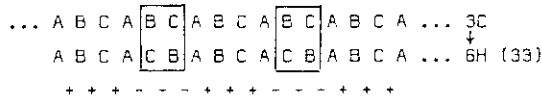
Jagodzinski illustre la théorie précédente, et particulièrement le rôle dominant de l'entropie de vibration, en suggérant un mécanisme qui permette de former un polytype ordonné à partir d'une structure parente simple et stable. β SiC est considéré comme telle.

A partir d'un cristal 3C parfait, on suppose que des cisaillements dus au mouvement de dislocations partielles ont lieu dans un des plans $\{111\}$. Les deux faces (111) et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ parallèles au plan des fautes vont croître moins vite ou même cesser de croître quand la sursaturation dans le système va baisser. Par contre l'émergence des fautes d'empilement sur les autres faces de l'octaèdre va créer des crans permettant une croissance plus conséquente de ces faces par rapport aux faces de base sur lesquelles la germination bidimensionnelle est nécessaire. Un faciès en plaquette des cristaux de SiC en résulte.

Puis l'entropie de vibration est supposée ordonner ces fautes d'où la formation d'une nouvelle surstructure polytypique. La transformation, structure parente \rightarrow nouveau polytype, pourrait se ramener à un mécanisme mettant en jeu une interversion périodique de 2 symboles ABC consécutifs selon les schémas suivants :



Pour la transformation 3C \rightarrow 6H :



D'autres structures polytypiques pourraient être obtenues de la même manière.

La théorie du désordre de Jagodzinski a reçu certains appuis expérimentaux dus au même auteur /11/. L'examen par diffraction des rayons X de 150 monocristaux de SiC pris au hasard révéla que :

- 40 % présentent un désordre unidimensionnel
- 60 % sont parfaitement ordonnés.

Pour l'ensemble des cristaux, 6H ordonné ou désordonné (~ 70 %) domine 15R (~ 12 %). 4H est rare et très ordonné. D'après Jagodzinski, tous les polytypes à longue période présentent un certain degré de désordre.

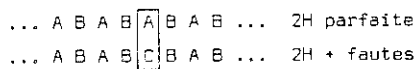
Une étude systématique du degré de désordre de l'ensemble des structures au moyen des profils de diffusion autour des réflexions X intenses confirme les deux maximums de fréquence de distribution pour $\alpha = 0$ et $\alpha \approx 0,12$. Il n'y a pas de passage continu entre $\alpha = 0$ et $\alpha = 0,12$, indiquant que toutes les structures partiellement désordonnées ont toutes le même degré de désordre de 1 couche sur 10.

Malgré ces succès, la théorie de Jagodzinski n'est pas à l'abri de certaines critiques. Il n'est pas rendu compte de la corrélation existant entre température et formation de certaines structures simples de SiC. Elle ne prédit pas l'existence fréquente de séries structurales, une caractéristique de SiC. Si le désordre superposé aux polytypes n'est pas rare, il est loin d'être ubiquiste pour certains polytypes complexes pour lesquels l'empilement des couches est parfaitement ordonné sur de très grandes distances. On conçoit mal une cause thermodynamique d'ordonnement parfait de fautes distantes de plusieurs milliers d'Angströms. Ces deux derniers points douteux de la théorie de Jagodzinski sont précisément ceux où la théorie des dislocations de Frank excelle.

- Théories du déplacement de couches isolées et des fautes de déformation.

La théorie du déplacement de couches au sein d'une matrice immobile est proposée par Pandey, Lele et Krishna /13/ pour rendre compte de la transformation $2H \rightarrow 6H$ décrite au § IV.1-b.

Partant d'une structure 2H parfaite, des fautes d'empilement liées au recuit s'insèrent dans celle-ci selon :

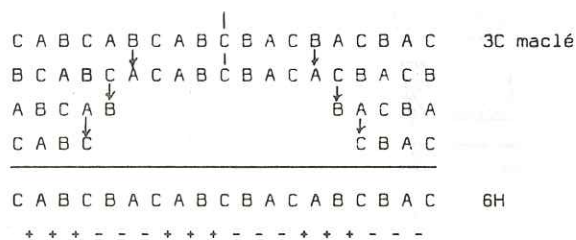


La couche C a glissé par rapport aux deux blocs ... ABAB et BABA ... C est en position de faute par rapport aux deux demi-cristaux.

La couche C est entourée par 2 plans de fautes d'empilement, eux-mêmes tractés par deux dislocations partielles de Shockley. Vraisemblablement, ces deux partielles ont des vecteurs de Burgers opposés $-\vec{s}_1$ et $+\vec{s}_1$ avec :

La microscopie électronique en transmission à haute résolution a apporté récemment des précisions intéressantes sur le mécanisme de progression de la transformation $3C \rightarrow 6H$ /14/. En partant de β -SiC quasi-parfait, Smith et al /14/ montrent que le chauffage de ces cristaux à 1850°C provoque le développement de macles cohérentes dans plusieurs plans de type $\{111\}$, l'un d'eux dominant les autres. Ce maillage est considéré comme la première étape de la transition $\beta \rightarrow \alpha$ car nous avons vu (III.1. que la structure immédiate autour du plan de macle de 3C réalise l'amorce d'un empilement hexagonal. Dans un premier temps, le cristal 3C est maillé de manière polysynthétique (fig. 9 a), sans équidistance entre les plans de macle successifs. Lorsque le recuit se prolonge, la germination et l'extension latérale (croissance) de lamelles 6H se produit de part et d'autre de certains plans de macle (fig. 9 b). Chaque lamelle est d'épaisseur correspondant à la période 6H (15 Å) selon c, et germe sur la précédente. Il s'agit réellement d'une germination bidimensionnelle et croissance couche-par-couche de la structure 6H dans la matrice 3C. L'interface $(111)3C-(0001)6H$ est parfaitement cohérente alors que les fronts latéraux ne le sont pas. Ces fronts des lamelles successives tendent à s'agréger selon des plans normaux aux interfaces précédentes.

Le mécanisme de la transformation autour d'un plan de macle pourrait être le suivant :



Lorsque la croissance de 6H est suffisamment étendue normalement au plan de macle, la coalescence des lames 6H issus des plans de macle successifs peut aussi avoir lieu. Si, ce qui est très peu probable, la distance séparant tous les plans de macle initiaux est un multiple impair de la demi-période 6H, la coalescence produira un domaine 6H parfait. Si, ce qui est très probable, elle ne l'est pas, la jonction des lames 6H pourra produire des défauts (fig. 9 c). Ceci rend compte de la persistance de désordre unidimensionnel constatée par diffraction lors de la transformation $3C \rightarrow 6H$.

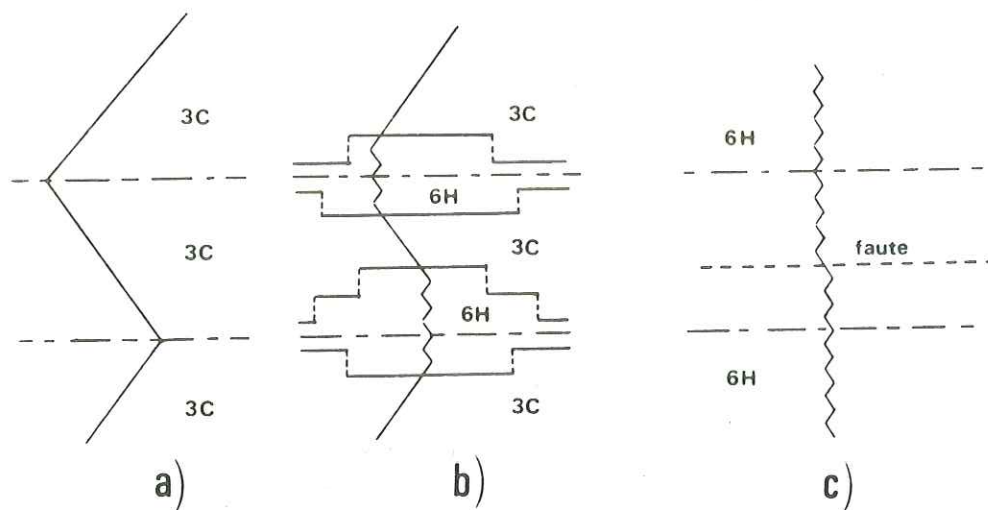


Fig. 9 - Mécanisme microscopique de la transformation 3C \rightarrow 6H SiC vu dans le plan (11 $\bar{2}$ 0). Ligne brisée = chaîne zig-zag.
a) maclage de 3C, b) germination bidimensionnelle de 6H de part et d'autre des plans de maclage, c) faute résiduelle liée à la coalescence de lamelles 6H.



Fig.10 - Aspect coudé d'une aiguille de ZnS observée en lumière polarisée. Zones hachurées et blanches correspondent à différents polytypes de biréfringence distincte.

IV.2. Le sulfure de Zinc.

a) *La structure ZnS-polytypes fréquents.*

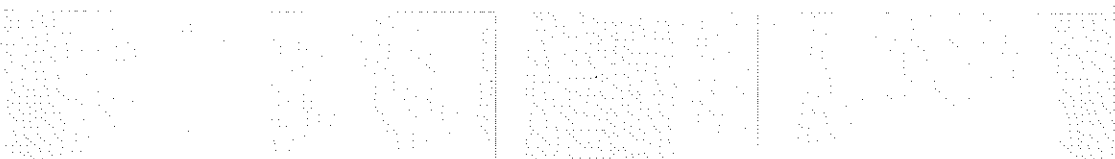
ZnS est isotype de SiC, la liaison Zn-S étant à la fois de caractère ionique et covalent. Les gros atomes (ions) S et C et les plus petits Zn et Si se correspondent.

La différence essentielle entre ZnS et SiC est l'existence dans la première substance de deux variétés polymorphiques bien connues : β -ZnS 3C appelée blende ou sphalérite et α -ZnS 2H, la wurtzite. Elles sont liées par une transformation réversible : $\beta \rightleftharpoons \alpha$, la température de transition étant 1024° C. La blende est stable en-dessous de cette température, la wurtzite au-dessus. Le sulfure de zinc, principal minerai de zinc sous forme blende, se présente principalement sous les formes 3C et 2H dans la nature. 4H, 6H, et 15R sont beaucoup moins fréquents /15/. Invariablement, un certain taux d'empilement 2H dans la blende et 3C dans la wurtzite existe.

Les polytypes à longues périodes de ZnS, descriptibles en termes d'insertion ordonnée de la phase cubique au sein de la phase hexagonale ou vice-versa, semblent se former préférentiellement au voisinage de la température de transition $\beta \rightleftharpoons \alpha$. La grande majorité des polytypes de ZnS ont été identifiés dans des cristaux synthétiques poussés en phase vapeur. Plus de 150 variétés hexagonales et rhomboédriques présentent presque invariablement un nombre pair de couches dans leur période : $2(2H) \leq N \leq 120(120R)$.

Contrairement à SiC, il n'existe pas de séries structurales dans ZnS mais des "familles polytypiques" fréquentes. Un ensemble de polytypes de même périodicité N mais de séquences d'empilement différentes constituent ces familles. Différents termes d'une même famille sont fréquemment présents dans un même monocristal.

Le phénomène de coalescence syntaxique de polytypes est très fréquent dans les cristaux synthétiques, mais existe aussi dans leurs équivalents naturels : des petits domaines, ($\approx 1\mu\text{m}$ d'épaisseur) cristallographiquement uniformes, sont empilés le long de l'axe \vec{c} (fig. 10). Chacun de ces domaines présente une excellente



perfection cristalline, des défauts linéaires étant confinés dans les joints entre domaines /16/. Néanmoins, une ligne de dislocation vis traverse axialement les aiguilles de ZnS allongées selon \vec{c} comme le montrent les études des cristaux en topographie aux rayons X /17/.

b) Transformations polytypiques liées au refroidissement et à la déformation.

Les phénomènes de transformation à l'état solide dans ZnS ont été l'objet d'études bien antérieures à celles sur SiC. En effet, l'absence de séries structurales nettes laissait supposer que le mécanisme de croissance spirale de Frank jouait un rôle très secondaire dans la genèse des polytypes.

Nous rapportons ci-dessous les résultats des recherches sur la formation des polytypes dans ZnS synthétique poussé en phase vapeur /18/.

- Elaboration et croissance des cristaux.

Ils sont obtenus par sublimation de ZnS à $T_c = 1250^\circ \text{C}$, dans des tubes de quartz, en présence d'une atmosphère de H_2S et d'argon.

Trois étapes du développement des cristaux sont bien distinctes :

- 1/ formation d'un substrat polycristallin sur les parois.
- 2/ croissance très rapide d'aiguilles émergeant du substrat.
Leur axe correspond à \vec{c} .
- 3/ apparition de whiskers, d'aiguilles secondaires et plaquettes se développant à partir des aiguilles primaires.

Comme $T_c > T_{\beta \rightarrow \alpha}$, température de transition $\beta \rightarrow \alpha$ (1024°C), tous les cristaux sont 2H à la température de croissance. Lors de leur refroidissement, leur structure change. Seuls, les whiskers demeurent 2H. Aiguilles et plaquettes sont constituées de l'empilement de nombreuses structures différentes en coalescence.

Par ordre de fréquence, ces structures polytypiques sont les suivantes :

2H + désordre > 3C > 4H(22), 6H(33) >> polytypes complexes.

Les régions polytypiques adjacentes, séparées par les plans basaux, constituent des bandes perpendiculaires à l'axe \vec{c} (2H). La polarité structurale (orientation de la face basale Zn ou S) est la même pour tous les polytypes. Les domaines 2H + F.E. et 3C ont des épaisseurs $\geq 100 \mu\text{m}$ tandis que les autres sont de l'ordre de 1 à 10 μm .

Les régions cristallographiquement parfaites ne montrent pas, par les techniques d'attaque chimique ou de topographie X, de dislocations émergeant sur les faces latérales des cristaux. Par contre celles-ci sont localisées dans la structure 2H + F.E. et à la limite de structures polytypiques contigües.

Les plaquettes flanquées de structures polytypiques diverses montrent toutes, par topographie X, une seule dislocation vis axiale traversant l'aiguille primaire dont elles sont issues. Les aiguilles primaires se développent selon le mécanisme de Frank de croissance des whiskers autour d'une dislocation vis unique. Les vecteurs de Burgers les plus fréquents seront les plus courts, la dislocation stockant dans ce cas une énergie élastique E_{el} plus faible car : $E_{el} \propto |b|^2$. Les vecteurs de Bürgers ne pourront avoir que les valeurs discrètes :

$$|\vec{b}| = n |\vec{c}|_{2H} = 2nc_0$$

avec n , entier positif et c_0 , espacement des couches atomiques basales de même nature.

Les multiples impairs de c_0 ne sont pas permis car la spirale correspondante superposerait des couches de notation ABC identique. Exemple : $3c_0$ conduirait à la structure ABAABAABA ou BABBABBAB, qui viole la règle de la compacité.

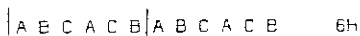
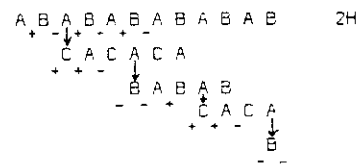
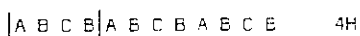
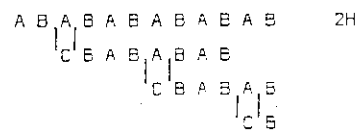
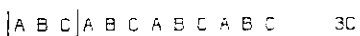
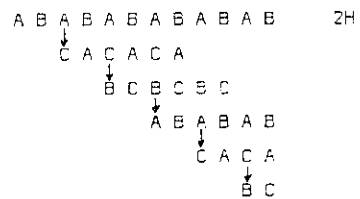
Le développement latéral et tardif des plaquettes $(11\bar{2}0)$ et $(1\bar{1}00)$ à partir des aiguilles primitives conserve la configuration hélicoïdale des plans basaux dans l'ensemble.

- Les transformations à l'état solide.

Ces cristaux de ZnS poussent tous initialement sous forme 2H, toutes les autres structures sont le produit de transformations à l'état solide :

- 2H → 3C
- 2H → 4H
- 2H → 6H
- 2H → polytypes complexes.

Les mécanismes probables des transformations s'écrivent :



Ainsi $2H \rightarrow 3C$ procéderait donc par apparition de fautes d'empilement intrinsèques I_2 (voir §III.1 - b) toutes les deux couches. Le mécanisme de transformation wurtzite \rightarrow sphalérite a été directement observé par microscopie électronique en transmission /19/. La figure 11 schématise une lamelle 3C insérée dans la matrice 2H constituée par une couche mince formée à $T > T_{\beta\alpha}$. Des zones en escalier altèrent fréquemment la planéité de l'interface 3C-2H, incisant des surépaisseurs D de la lamelle 3C. Chaque front de marche interfaciale s'associe avec un contraste de déformation ; ces fronts trahissent chacun des dislocations partielles tractant des fautes d'empilement affectant 2H. Le décompte du nombre de partielles N entraînant la surépaisseur D de 3C est en accord avec une distance moyenne de 2 couches entre les fautes successives. La progression de l'interface dans la matrice 2H s'effectue donc probablement par germination de fautes intrinsèques équidistantes croissant ensuite par extension latérale des partielles. Les partielles de Shockley ne se regroupent pas en multipôles mais, au contraire, tendent à rester distantes les unes des autres. Le fait que les partielles successives aient toutes le même vecteur de Burgers, et entraînent un cisaillement homogène à l'échelle atomique, plaide pour le caractère martensitique de la transformation polymorphique wurtzite \rightarrow sphalérite.

Le mécanisme de la transformation $2H \rightarrow 4H$ correspondrait au mécanisme de glissement d'une couche isolée proposé pour $2H \rightarrow 6H$ SiC, mais ayant lieu toutes les 4 couches dans le premier cas. Elle serait par conséquent non martensitique, contrastant avec $2H \rightarrow 6H$ qui serait de ce type.

Les mécanismes généraux des conversions $2H \rightarrow$ polytypes complexes sont commentés ci-dessous dans un cadre général.

Certaines des transformations martensitiques de ZnS, qui s'effectuent pendant le refroidissement des cristaux 2H, peuvent être aussi induites à froid par simple contact d'une aiguille sur les monocristaux. Dans ce cas on observe simultanément le coupage des aiguilles et des changements de biréfringence localisés dans celles-ci.

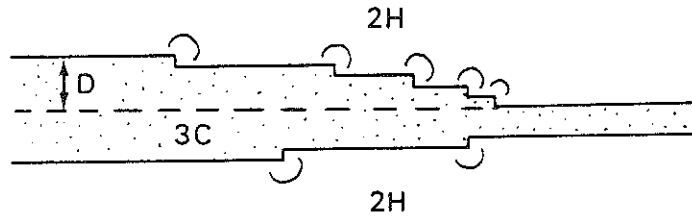


Fig.11 - Aspect électromicroscopique des lamelles 3C dans la matrice 2H au cours de la transformation wurtzite → sphalérite.

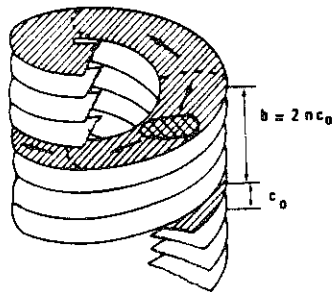


Fig.12 - Configuration hélicoïdale des plans réticulaires autour d'une dislocation vis. Germination et extension d'une faute qui devient périodique.

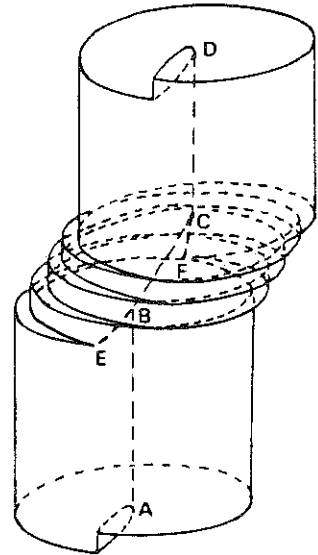


Fig.13 - Coupage d'une aiguille de ZnS par glissement périodique. Cislocation vis axiale AD. Les rotations des parties BE et CF en sens opposés engendrent la déformation martensitique.

c) *Théorie du processus de glissement périodique contrôlé par dislocation vis (P.G.P.).*

Si la germination, l'expansion et l'ordonnement de fautes d'empilement dans une matrice ordonnée initiale semblent à la base de toutes les transformations entre polytypes à l'état solide, on peut se poser la question des causes de cet ordonnancement, à longue distance, surtout lorsqu'il s'effectue sur des périodes considérables. A partir de travaux préliminaires de Seeger /20/ et Daniels /21/, Mardix, Kalman et Steinberger /22, 1B/ proposent une théorie extrêmement séduisante et homogène qui rend compte des modifications structurales et morphologiques liées aux transformations et répond à la question de l'ordonnement.

Considérons une aiguille parente $2H$ traversée axialement par une dislocation vis de croissance, de vecteur de Burgers $2nc_0$. La configuration des plans réticulaires basaux est hélicoïdale (fig. 12) et le nombre des plans distincts est en fait égal à $2n$. Le recouvrement automatique de ces $2n$ couches lors de la croissance spirale provoque l'allongement de l'aiguille. Ainsi, paradoxalement, cet allongement est dû à la croissance latérale des $2n$ couches au niveau de l'arête exposée de la dislocation vis. Chaque $2n^{\text{ème}}$ couche est en fait une partie du même plan réticulaire.

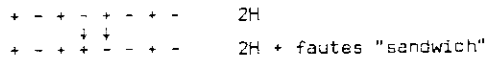
Supposons qu'une faute d'empilement, bordée par une dislocation partielle, germe dans un plan réticulaire donné (fig. 12). Son extension le long de la rampe hélicoïdale axée sur la ligne de dislocation va se traduire par une répétition périodique de cette faute toutes les $2n$ couches de part et d'autre du niveau de germination. Ainsi les couches $\dots -6n^{\text{ème}}, -4n^{\text{ème}}, -2n^{\text{ème}}, 0, +2n^{\text{ème}}, +4n^{\text{ème}}, +6n^{\text{ème}}$ seront affectées. Le vecteur de Burgers de la partielle de Shockley restant invariant pendant la progression de la faute, un glissement identique aura lieu entre tous les blocs contigus de $2n$ couches (fig. 13). Si la faute d'empilement (et la partielle) affleure sur les faces prismatiques des aiguilles, le déplacement homogène des blocs provoquera un changement d'orientation des faces prismatiques dans la zone correspondante (coudage ou "kinking") - voir fig. 13. On peut montrer que la ligne de dislocation est aussi déviée par le mécanisme de glissement périodique.

L'occurrence de ces fautes strictement périodiques est fondamentale pour expliquer la formation des polytypes.

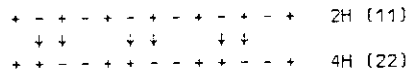
Nous avons vu que le cas le plus fréquent de module du vecteur de Burgers de la dislocation vis est $2c_0 = c_{2H}$. Une faute intrinsèque I_2 unique, répétée toutes les 2 couches par la dislocation vis, engendrera la transformation polymorphique $2H \rightarrow 3C$. L'angle calculé du dièdre du kink est en accord avec l'angle observé /22/.

Plusieurs fautes d'empilements peuvent être introduites simultanément dans les couches. Cette éventualité est d'autant plus probable que le vecteur de Burgers (V.B.) de la dislocation vis est élevé.

Soit $VB = 4c_0$ encore très probable. Si 2 fautes d'empilement contigues donnant le changement de symboles de Hägg suivants sont introduites :

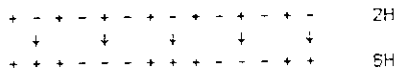


La rampe spirale reproduira ce schéma toutes les 4 couches et on aura :



soit la transformation $2H \rightarrow 4H$ décrite plus haut. Les deux glissements contigus étant l'un cyclique et l'autre anticyclique, si les vecteurs de Burgers des 2 partielles limitantes sont de types $+\vec{s}_1$ et $-\vec{s}_1$, ces dernières tendront à se superposer en dipôle élémentaire de Shockley, ce dipôle progressant en tant qu'entité le long des surfaces hélicoïdales. Le balayage des faces prismatiques par de tels dipôles n'en changera pas l'orientation.

Si $VB = 6c_0$ et que 2 fautes intrinsèques I_2 , distantes de 3 couches, l'une à glissement cyclique et l'autre anticyclique, sont introduites, on obtiendra :



Pour des VB encore plus grands, des polytypes complexes dont la période sera égale au VB (pour les polytypes hexagonaux) découlent des glissements périodiques. Dans une même aiguille primaire flanquée d'une dislocation vis de grande force, des groupes de fautes de natures et/ou configurations différentes peuvent germer dans divers secteurs de l'aiguille. Lors de leurs expansions respectives elles auront tendance à donner des polytypes de même périodicité mais ayant des séquences d'empilement différentes, donc appartenant à une même famille polytypique. Ceci est conforme à l'observation de la coalescence syntaxique de divers termes d'une même famille dans un monocristal /23/. Le terme de l'expansion des partielles dans chaque domaine structural va se situer dans l'interface entre domaines contigus, en accord avec la localisation des piqures d'attaque dans ces zones /16/. Lorsque la germination de fautes est très importante, ces dernières sont très proches les unes des autres et peuvent se gêner dans leur expansion par incompatibilité mutuelle. Dans ce cas :

$2H \rightarrow 2H$ désordonnée, structure fréquente (voir § IV.2 - b).

Les piqures d'attaque sur les faces latérales des aiguilles ou plaquettes se localisent alors au sein de la zone désordonnée. Elles correspondent très probablement aux points d'émergence des partielles bloquées /16/.

Les fautes d'empilement sont créées quand les dislocations partielles associées sont capables de relacher les contraintes appliquées. Ces dernières sont soit d'origine thermique, soit dues aux contacts entre cristaux.

Pendant le refroidissement des cristaux $2H$, quand $T < T_{\beta+\alpha}$, l'énergie libre des fautes d'empilement devient négative. Lorsque celle-ci surpasse la force unitaire par unité de longueur nécessaire au glissement de la partielle de Shockley, les fautes peuvent s'étendre.

Le processus de glissement périodique guidé par dislocation explique, d'une manière générale, la périodicité paire de la plupart des polytypes de ZnS .

Les deux premiers types de transformation n'impliquent pas de modifications morphologiques, à la différence de la troisième.

Legendre observe pour la plupart des transformations de $TiS_{1,7}$ une tendance de rapprochement vers la structure 8H de la séquence d'empilement. 8H pourrait donc être aussi une structure de base du composé.

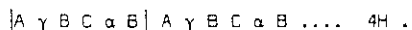
IV.3. L'iodure de cadmium.

a) La structure sandwich CdI_2 - Adaptation des notations ABC - Polytypes les plus fréquents.

CdI_2 est un composé ionique riche en polytypes distincts. L'ion I, de rayon ionique $r_I = 2,16 \text{ \AA}$ est beaucoup plus gros que l'ion Cd ($r_{Cd} = 0,97 \text{ \AA}$). La structure est tramée sur l'empilement compact des ions I, les ions Cd occupant les lacunes octaédriques (fig. 14) d'une couche interstitielle sur deux entre les plans compacts I. Ainsi la structure CdI_2 est constituée par l'empilement de couches composites I Cd I I Cd I I Cd I, le long de l'axe \vec{c} .

Les liaisons ioniques intracouches Cd-I sont fortes, comparées aux faibles liaisons de type Van der Waals I-I reliant les couches composites entre elles. Il en résulte un clivage basal parfait. La structure CdI_2 peut être considérée comme intermédiaire entre une structure purement compacte et lamellaire.

Les différentes manières d'empiler les couches composites ICdI, ou plus simplement les couches I, sont à l'origine du polytypisme. L'examen de la structure du plan réticulaire $(11\bar{2}0)$ - fig. 15 - montre que l'ion Cd est situé en position ABC non occupée par les 2 couches I qui l'entourent. Si A,B,C sont les positions possibles de I et α, β, γ , les positions correspondantes de Cd, la structure 4H (fig. 15) s'écrit :



Connaissant la position d'une couche origine Cd, le symbolisme ABC des ions I suffit à décrire la structure.

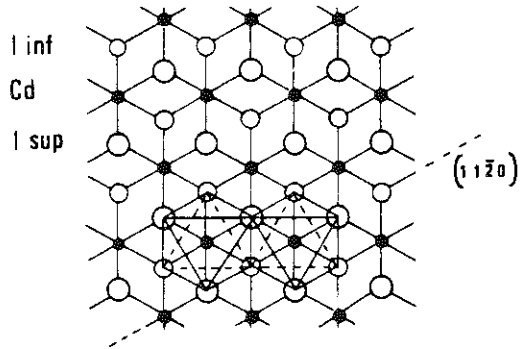


Fig.14 - Structure de la couche sandwich CdI₂, vue selon \vec{c} .

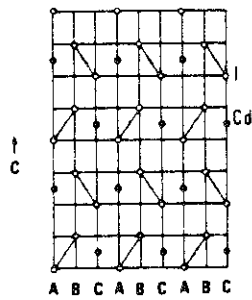


Fig.15 - La structure du plan réticulaire (1120) de CdI₂-4H.

La couche composite insécable CdI_2 comportant 2 couches I, tout symbolisme ABC de polytype comporte un nombre pair N de symboles. Ainsi la structure cubique 3C n'est pas permise pour CdI_2 .

Plus de 160 polytypes hexagonaux et rhomboédriques sont connus, avec N allant de 2(2H) à plus de 108 (108R). Par ordre de fréquences décroissantes :

4H > 2H >> polytypes complexes.

Des fautes d'empilement désordonnées affectent fréquemment ces structures et le désordre complet, ainsi que les coalescences syntaxiques ne sont pas rares dans ce composé.

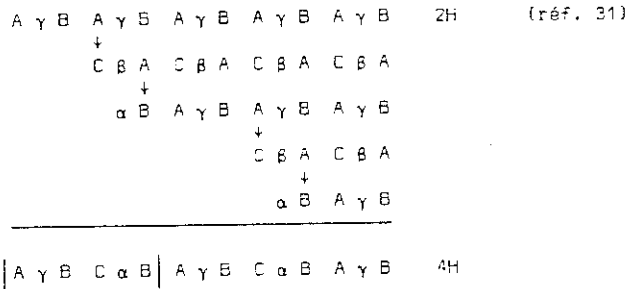
Un grand nombre de polytypes complexes peuvent être regroupés en séries structurales basées sur 4H, et moins fréquemment sur 2H. Ceci plaide en faveur du rôle prépondérant de la croissance spirale dans leur genèse, 4H et 2H étant des structures de base probables. Surtout pour les cristaux crûs en solution aqueuse, les spirales de croissance sont omniprésentes sur les faces basales, ce qui renforce cette supposition.

b) Transformations thermiques conduisant à la structure de base 4H.

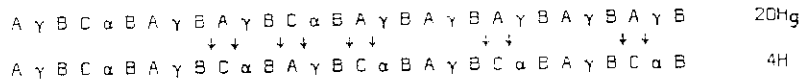
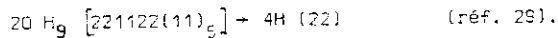
Le recuit de cristaux polytypiques de CdI_2 à $T = 280-300^\circ C$, très inférieure à la température de fusion ($T_f = 390^\circ C$), entraîne de très importantes modifications structurales à l'état solide /25-30/. Ces transformations ont lieu progressivement et, sous l'influence de recuits successifs à même température, conduisent tôt ou tard à la structure 4H plus ou moins désordonnée. Il est courant de noter une augmentation nette du taux de désordre touchant le polytype initial pendant la transformation. L'apparition de polytypes intermédiaires, de même périodicité que le premier mais de séquences différentes peut précéder l'apparition de 4H (voir § IV-3-c).

Examinons deux de ces transformations et leurs mécanismes probables :

2H → 4H.



Des couples de fautes intrinsèques introduits avec une périodicité de 4 couches I (2 couches ICdI) limités par des dipôles ou partielles de Shockley expliqueraient la transformation. Ce processus, qui se rapproche du mécanisme de déplacement de couche invoqué pour 2H → 4H SiC et ZnS, s'en distingue par un déplacement particulier des ions Cd. Le glissement affectant 2 couches I consécutives, il touche aussi bien celles qui sont liées par des liaisons Van der Waals BA → BC que celles liées par des liaisons ioniques CβA → CαB. Pendant ce dernier glissement, Cd se restructure en sens inverse de la couche I qui le surmonte.



Dans cette transformation, cinq doubles fautes affectent 20Hg, dont trois sont confinées dans six couches I successives. Si l'on prend 4H comme état de référence, structure stable, le processus de transformation peut se ramener à l'élimination des cinq doubles fautes par période de 20Hg.

Pour $20H_1 \rightarrow 20H_2$, un mécanisme de déplacement de couches assez localisé dans la séquence primitive opère comme précédemment. On note le remplacement d'une sous-structure dominante $2H : (11)_8$ par $4H : (22)_4$. La transformation peut être donc considérée comme une version particulière de :



mais avec une distribution isopériodique des fautes dans les deux cas.

Dans le cas $84R_1 \rightarrow 84R_2$, nous n'avons représenté ci-dessus que le tiers de la séquence en notation ABC car les deux autres tiers se déduisent par permutation circulaire sur les symboles /1/. Le mécanisme de transformation proposé est martensitique et les glissements impliqués ont lieu entre deux couches I contigües n'enserrant pas de Cd.

La conservation de la périodicité au cours de ces transformations suggère leur contrôle par dislocation vis de manière analogue au cas ZnS, sans que les arguments expérimentaux soient suffisants pour le prouver.

Si 4H est considéré comme la phase stable de CdI_2 , $20H_1 \rightarrow 20H_2$ réalise une baisse de l'énergie de faute d'empilement du polytype final par rapport au polytype initial. Pour $84R_1 \rightarrow 84R_2$, on a :

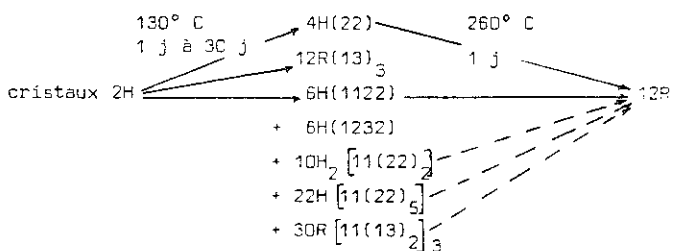
$$\begin{array}{l} 4H \\ \gamma_{84R_1} = 3\phi_2 + 0\phi_3 + \dots \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 4H \\ \gamma_{84R_2} = 2\phi_2 + 0\phi_3 + \dots \end{array}$$

$$\text{donc } \begin{array}{l} 4H \\ \gamma_{84R_2} < \gamma_{84R_1} \end{array}$$

D'une manière générale, les transformations isopériodiques tendent à abaisser l'énergie de faute d'empilement de la structure initiale.

La création, l'extension et la disparition de dislocations partielles limitent les fautes s'observent en microscopie électronique en transmission, au cours du chauffage de plaquettes de CdI_2 par le faisceau électronique /27/. Leur réarrangement en sous-joints de flexion a été invoqué pour expliquer des phénomènes de polygonisation des monocristaux lors des recuits /3,26/.

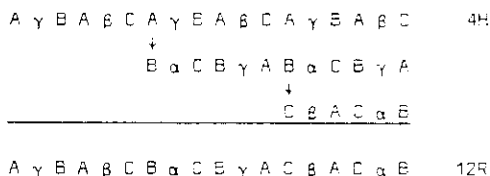


Lors du premier recuit à 130° C, les structures les plus représentées se classent par ordre décroissant de fréquence, selon :

$$4H > 12R > 6H \gg 6H, 10H_2, 22H \text{ et } 30R.$$

On notera que $10H_2$ et $22H$ sont fortement basés sur $4H$ alors que $30R$ l'est sur $12R$. L'empilement $4H$ semble donc prévaloir à cette température et le mécanisme de conversion $2H \rightarrow 4H$ doit être du même type que pour CdI_2 (voir § IV.3 - b).

Au cours du deuxième recuit, la plupart des structures précédentes évoluent en $12R$ et la réaction la plus fréquente est $4H \rightarrow 12R$:



On remarquera que la périodicité des mécanismes de glissement de couche ($2H \rightarrow 4H$) ou de cisaillement périodique martensitique ($4H \rightarrow 12R$, $2H \rightarrow 12R$) est toujours de $4C_o$. Ceci étaye donc l'hypothèse d'un même type de dislocation vis guidant la série de transformations $2H \rightarrow 4H \rightarrow 12R \rightarrow 2H$ la plus fréquente, dans le même monocristal.

V - TRANSFORMATIONS POLYTYPIQUES DANS LES MINÉRAUX SILICATES.

Nous évoquerons, pour clore cet exposé, certaines transformations structurales touchant des silicates à structure quasi-lamellaire (pyroxènes) ou franchement lamellaire (micas).

V.1. Dans les silicates en chaînes - Pyroxènes.

La structure pyroxène consiste en chaînes de tétraèdres silicatés allongés selon \vec{c} dans l'enstatite $Mg_2Si_2O_6$ et selon \vec{b} dans la wollastonite $CaSiO_3$, qui est en fait un pyroxénoïde. Ces chaînes se groupent en feuillets successifs parallèles à (100) alternant avec des plans cationiques. Ces structures sont pseudo-lamellaires avec clivage (100) facile.

a) *La transformation orthoenstatite \rightarrow clinoenstatite.*

Les figures 16a et b montrent respectivement les structures de l'ortho- et de la clinoenstatite projetées selon $[010]$. On constate que l'orthoenstatite peut se concevoir comme issue d'un maillage selon (100), maille après maille, du motif de la clinoenstatite.

La transformation ortho \rightarrow clino peut avoir lieu par chauffage (autour de 800 - 1000° C) /36/ ou/et par effort de cisaillement. Au-dessus de ces températures, lors de vitesses de déformation faibles, l'orthoenstatite se déforme par glissements sans que la transformation n'ait lieu /37/.

La transformation requiert un cisaillement dans le plan (100), faisant un angle de 13,3° par rapport à $[001]$. Elle est displacive, entraîne un changement de forme du grain /38/ et est par conséquent de type martensitique.

La maille orthorhombique étant composée de deux mailles monocliniques en orientation de macles, on peut décrire la transformation comme un "démaillage" de l'orthoenstatite. Le modèle structural de la transformation n'implique aucune

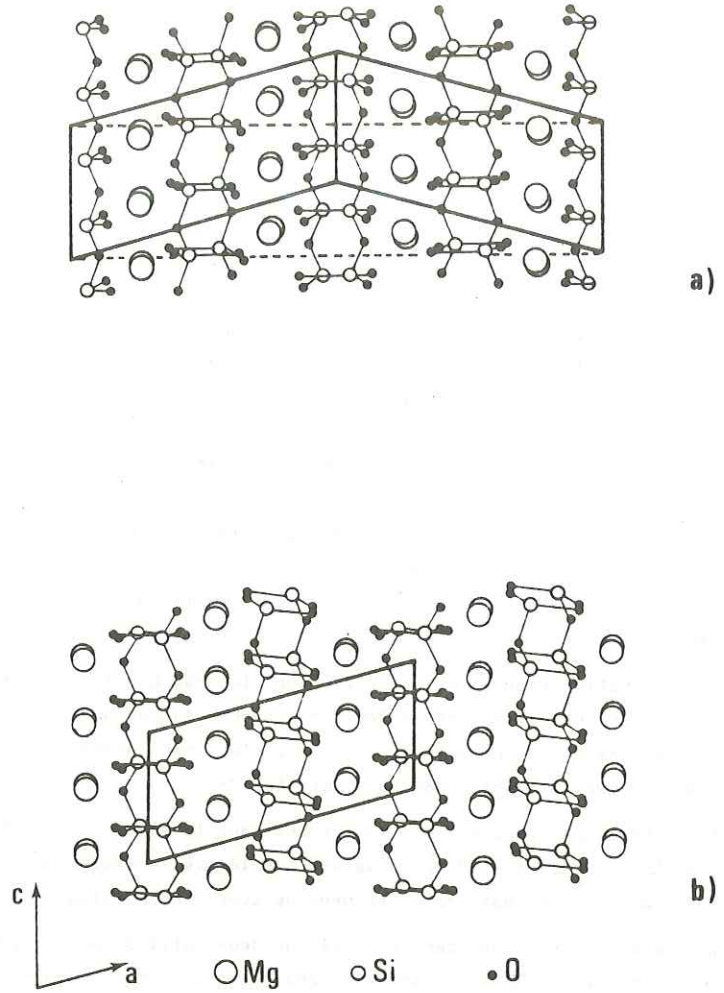


Fig.16 - Structures, projetées selon $[010]$, de l'orthoenstatite (a) et de la clinoenstatite (b). La maille (tirée) de l'orthoenstatite est superposée aux deux mailles de la structure clino, maclée.

rupture des liaisons Si-O et la rupture de la moitié des liaisons Mg-O /39/. Les structures ortho et clino ne diffèrent que très peu en ce qui concerne les entourages premiers voisins de chaque atome. Ainsi peut-on qualifier la transformation de polytypique.

L'examen d'orthoénstatite partiellement transformée, par microscopie électronique en transmission, montre que la transformation procède par déplacement de dislocations partielles de $VB = 0,83 [001] /40/$, dans les plans (100) de l'orthoénstatite. Ces partielles sont issues de la dissociation des dislocations parfaites de $VB = [001]$ et créent des fautes d'empilement selon (100). En haute résolution, les franges de réseau (100) distantes de 9,4 Å (clino) et 18,2 Å (ortho) imagent des domaines lamellaires infiniment étendus selon (100) et de 1 à quelques mailles d'épaisseur selon $[100] /41/$. Il n'y a pas, en général, d'ordre à longue distance lié à l'intercroissance des deux phases. Buseck et Iijima /42/ montrent que de l'orthoénstatite recuite à 1485° C pendant 72 h se convertit en clinoenstatite multimaclée. Ces macles résiduelles peuvent être considérées comme des défauts dans la régularité du démaclage de l'orthoénstatite.

La bronzite $(Mg,Fe)_2 Si_2O_6$, solution solide entre l'énstatite et l'orthoferrosillite $Fe_2Si_2O_6$, subit des transformations analogues /43/ :

Déformation de cisaillement : Orthobronzite (OB) + Clinobronzite (CB)
à 800° C

Un recuit ultérieur à 1100° C renverse la transformation et fait décroître le taux de dislocation élevé lié à OB → CB.

b) La transformation wollastonite - parawollastonite.

La structure triclinique de la wollastonite diffère notablement de celle des pyroxènes stricto sensu. Les chaînes tétraédriques admettent la formule structurale $[Si_3O_9]_{\infty}$ au lieu de $[Si_2O_6]_{\infty}$ et sont allongées selon \vec{b} au lieu de \vec{c} (figure 17a). Le motif commun à 2 tétraèdres des chaînes conditionne la périodicité $b = 7,32 \text{ \AA}$ de la wollastonite et de la parawollastonite. Les ions Ca lient les chaînes entre elles et sont en coordination 6 assez distordue.

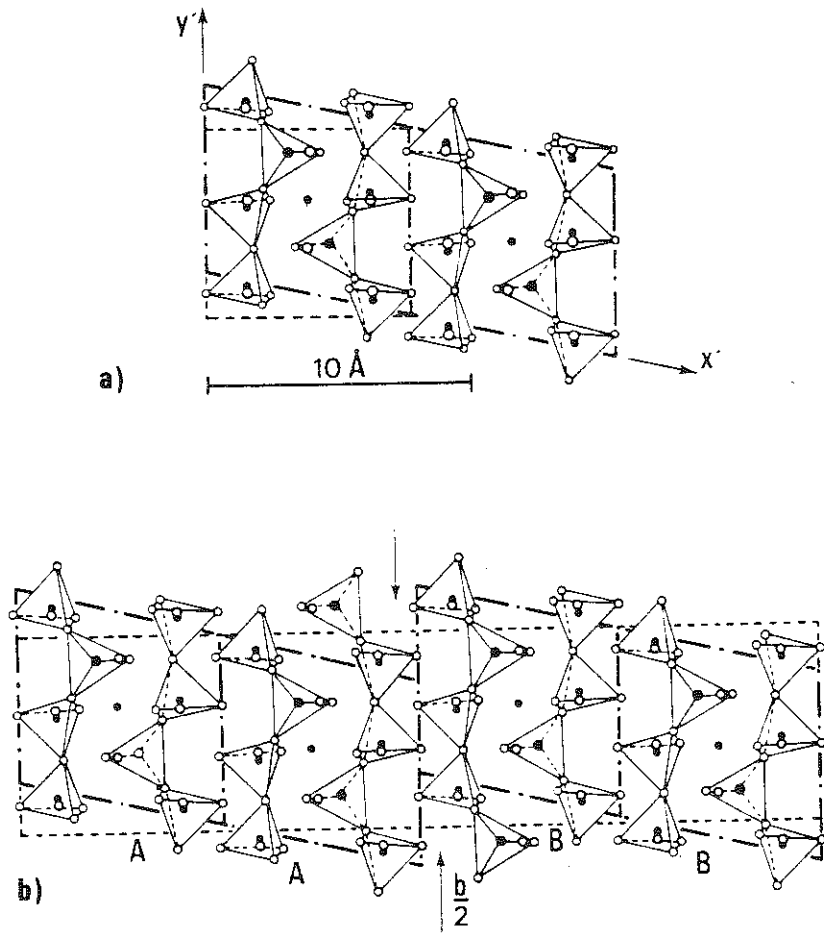
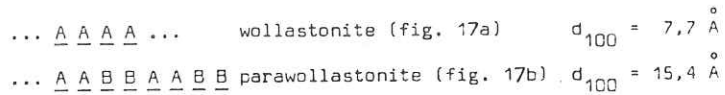


Fig.17 - Structures des chaînes silicatées et mailles de la wollastonite (a) et de la parawollastonite (b), projetées sur le plan a^*b^* .

Les figures 17a et b représentent les structures respectives de la wollastonite et de la parawollastonite, projetées sur le plan $a^* b^*$. La deuxième peut être décrite comme issue d'un glissement de vecteur $1/2 [010]$ dans le plan (100) ayant lieu toutes les deux mailles élémentaires de la première.

Si l'on nomme A les mailles élémentaires wollastonite en position standard, et B celles qui sont déplacées par translation $\pm 1/2 [010]$ par rapport aux premières, les structures d'empilement selon \vec{a} peuvent s'écrire :



D'autres séquences périodiques telles $\dots \underline{A} \underline{B} \underline{A} \underline{B} \dots$, $\dots \underline{A} \underline{A} \underline{B} \underline{A} \underline{A} \underline{B} \dots$, $\dots \underline{A} \underline{A} \underline{A} \underline{B} \underline{B} \underline{B} \dots$ sont possibles si l'on en juge par les périodes des franges de réseau (100) observées en M.E.T. à haute résolution /44/. Ces empilements peuvent être identifiés à partir des extinctions systématiques spécifiques sur les clichés de diffraction. Dans les wollastonites naturelles, un désordre d'empilement marqué, lié à l'occurrence non ordonnée de fautes d'empilement, affecte fréquemment wollastonites tricliniques et parawollastonites monocliniques. Le taux de fautes désordonnées est fortement augmenté par déformation expérimentale (cisaillement selon $[010]$) de la parawollastonite /45,46/. Phakey et Liddell /47/ ont montré des dislocations partielles $b = 1/2 [010]$ terminant des fautes d'empilement (100), ce qui suggère que l'introduction des fautes est due au mouvement des partielles qui n'implique aucune rupture de liaison Si-O.

Le recuit sans contrainte de la parawollastonite à $\approx 1100^\circ \text{C}$ /46/ provoque la recristallisation de la poudre cristalline sous forme wollastonite triclinique, maclée ou non. Cette transformation n'a pu, à ce jour, être renversée.

V.2. Dans les silicates lamellaires - Micas.

Les micas constituent une famille minérale extrêmement complexe du double point de vue cristallographique et structural. La composition chimique très variable des micas est liée à la présence de 3 sites substitutionnels de coordinences

et de tailles différentes, capables d'accueillir chacun des ions de tailles et de valences pouvant notablement différer. Les combinaisons diverses de ces occupations entraînent des distortions notables de la charpente oxygène, et donc de la monocouche, d'un mica à l'autre.

A composition fixée, les monocouches peuvent s'empiler selon différents motifs périodiques ou apériodiques. Les surstructures qui en résultent constituent les différents polytypes du mica considéré.

Il est hors de question de décrire, dans les lignes qui suivent, le comportement polytypique de tous les micas ni la genèse des polytypes en liaison avec les mécanismes de croissance de ces cristaux. Ces questions ont fait l'objet d'articles de revue détaillés /48,49/ auxquels nous renvoyons le lecteur.

Nous nous bornerons à relater les mécanismes possibles de transformations polytypiques à l'état solide dans les biotites $K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH,F)_2$, l'existence de telles transformations faisant l'objet de recherches actuelles mais n'étant pas encore prouvée. Puis nous décrirons un processus de recristallisation rendant compte des transformations polytypiques de la muscovite $KAl_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$ en milieu hydrothermal, elles, solidement étayées expérimentalement.

Auparavant, une structure moyenne "idéalisée" de la monocouche est décrite afin d'introduire le polytypisme des micas et ses notations, et de servir de base aux discussions des mécanismes possibles de transformation à l'état solide.

a) *Structure idéale de la monocouche - polytypes fréquents - notations.*

La monocouche mica idéale est essentiellement constituée (fig. 1B) de deux feuillets tétraédriques de symétrie hexagonale enserrant un feuillet octaédrique. Les feuillets tétraédriques comprennent des tétraèdres (Si, \pm Al-O) dont les bases sont coplanaires et qui sont reliés entre eux par les 3 oxygènes O_B constituant ces bases. Ces tétraèdres forment des anneaux jointifs et leur 4^e sommet O_A est localisé dans le même demi-espace déterminé par le plan O_B . Si deux de ces feuillets sont rapprochés avec les plans O_A face à face, le feuillet octaédrique

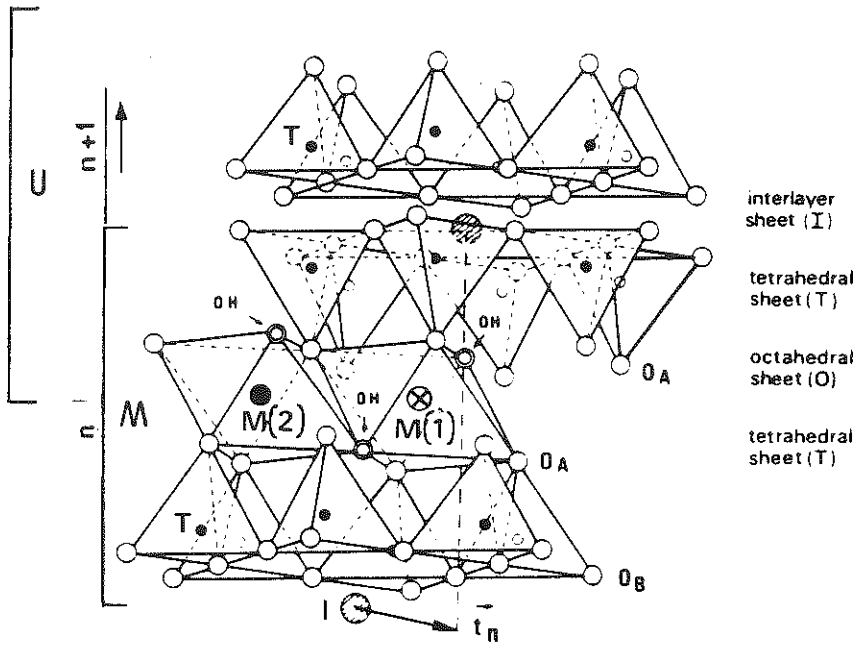


Fig.18 - Structure idéalisée du mica. Signification du vecteur d'empilement \vec{t}_n . Les deux conceptions M et U de la monocouche.

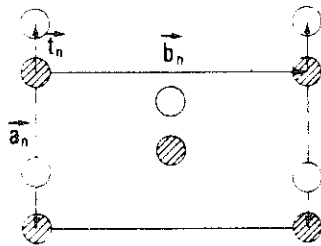


Fig.19 - Maille monoclinique face C centrée de la monocouche mica.

apparaît. Ce feuillet est issu de l'empilement compact des O_A , des ions F ou OH complétant les deux réseaux hexagonaux O_A . L'empilement compact provoque un décalage latéral entre les deux feuillets tétraédriques tête-bêche. La symétrie de l'assemblage tétraèdre-octaèdre-tétraèdre (T-O-T) chute ainsi de hexagonale à monoclinique.

Dans les micas dioctaédriques, tels la muscovite, les deux tiers des positions octaédriques sont occupés par Al (sites M2), alors que le tiers restant demeure lacunaire (site M1). Dans les micas trioctaédriques, tous ces sites sont occupés, par Mg et Fe principalement dans les biotites.

Les assemblages T-O-T successifs sont reliés entre eux par des niveaux interfoliaires plans d'ions de grande taille tels K^+ . Ces cations se logent au coeur de prismes droits hexagonaux d'oxygène, issus du face-à-face des deux anneaux O_B de deux assemblages T-O-T contigus. Le réseau plan des K^+ est donc hexagonal.

La monocouche mica est classiquement considérée comme comprise entre deux niveaux interfoliaires successifs -type M, fig. 18. Elle peut aussi être limitée par les plans successifs des cations octaédriques -type U, fig. 18. Le type M semble réaliste lorsque l'on considère les problèmes de croissance et de clivage alors que le type U peut l'être dans les mécanismes éventuels des transformations polytypiques à l'état solide /50/.

La maille de la monocouche est monoclinique et face C centrée (fig. 19). Ses paramètres de réseau sont liés par les relations suivantes :

$$b = a\sqrt{3} \quad ; \quad \beta = \arccos(-a/3c)$$

Ainsi, la maille plane C-centrée est translatée d'un "vecteur d'empilement" \vec{t}_n (fig. 18 et 19) tel que :

$$\vec{t}_n = -1/3 \vec{a}_n$$

d'une monocouche n à celle qui la surmonte n + 1. Le vecteur d'empilement \vec{t}_{n+1} est théoriquement libre d'adopter 6 orientations différentes par rapport à \vec{t}_n

telles que l'"angle d'empilement" $(\vec{t}_n, \vec{t}_{n+1})$ réponde à :

$$(\vec{t}_n, \vec{t}_{n+1}) = 0 \text{ mod } \pi/3$$

Ces angles sont permis car ils ne modifient en rien le polyèdre de coordination des cations interfoliaires. En d'autres termes, les premiers voisins de tous les atomes de la structure ne sont pas perturbés par les différents modes d'empilement des couches successives.

Le polytypisme des micas est lié aux différents modes d'empilement de N monocouches successives, ce motif étant répété périodiquement. Les polytypes les plus fréquents sont, en nomenclature de Ramsdell, 1M, 2M₁, 2M₂ et 3T (fig. 20). Dans cette figure, l'enchaînement des vecteurs d'empilement \vec{t}_n est représenté du bas vers le haut du cristal et vu selon c*, direction normale aux couches.

Le symbolisme le plus utilisé pour décrire les modes d'empilement est dû à Ross et al /51/, et s'adresse à la séquence des $(\vec{t}_n, \vec{t}_{n+1})$ consécutifs dans la période des polytypes. On a la correspondance :

$(\vec{t}_n, \vec{t}_{n+1})$	0°	+ 60°	- 60°	+ 120°	- 120°	180°
symbole R.T.W.	0	1	$\bar{1}$	2	$\bar{2}$	3

Les séquences des polytypes usuels s'écrivent donc (voir fig. 20) :

$$1M [0], 2M_1 [\bar{2}\bar{2}], 2M_2 [1\bar{1}], 3T [\bar{2}22]$$

1M [0] est le polytype le plus commun des micas trioctaédriques et en particulier des biotites, alors que 2M₁ domine parmi les espèces dioctaédriques telles la muscovite. 2M₂ est assez courant dans les micas lithinifères. 3T est une structure plus mineure des biotites et des muscovites.

A côté de ces polytypes à courtes périodes, on rencontre particulièrement dans les biotites des polytypes complexes /51/ dont les périodes peuvent largement dépasser 23 monocouches. Ils sont fréquemment basés sur les structures simples 1M, 2M₁ et 3T /52/, et ces dernières peuvent par conséquent être assimilées

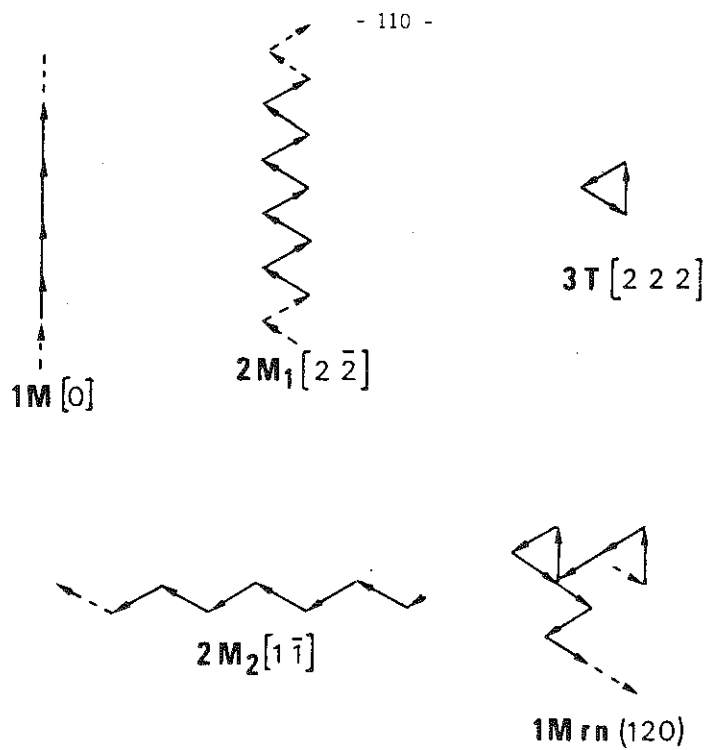


Fig.20 - Polytypes simples ou structures de base des micas représentés par leurs vecteurs d'empilement vus selon c^* .

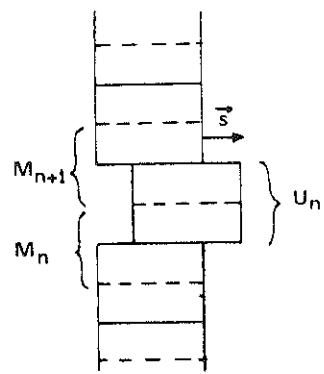


Fig.21 - Hypothèse du mécanisme de glissement de monocouche U_n isolée : vecteur de glissement \vec{s} .

à des structures de base des micas. La croissance spirale opérant sur une structure de base, exempte ou flanquée de fautes d'empilement, explique de façon satisfaisante la genèse des polytypes complexes /52,53/.

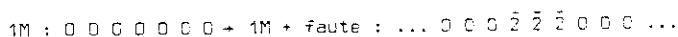
La structure 1Mn(120) désordonnée (fig. 20) est aussi assez commune dans les biotites naturelles. Dans ces dernières, la coalescence syntaxique et le maillage de divers polytypes, empilés selon \vec{c} , sont très fréquents.

b) Mécanisme théorique des transformations à l'état solide dans la biotite.

Nous nous limiterons à la description des mécanismes de glissement susceptibles d'entraîner dans la biotite des transformations polytypiques $1M \rightarrow 2M_1$ et $1M \rightarrow 3T$. L'ensemble des mécanismes ont été détaillés par Takeuchi et Haga /54/, ainsi que les transformations structurales qui en découlent.

Il est évident que tout glissement touchant le niveau interflicaire est incapable de modifier le mode d'empilement polytypique en ce sens que les directions des \vec{t}_n ne sont pas perturbées. Il en va différemment si des glissements partiels ont lieu au niveau octaédrique.

Considérons un glissement basal d'une couche de type U (fig. 18) au sein d'une matrice 1M fixe (fig. 21). Celui-ci affecte les deux niveaux octaédriques qui limitent U_n et centrent les deux monocouches conventionnelles successives M_n et M_{n+1} . Soit un vecteur glissement $\vec{s}_1 = -1/3 [010] + 1/6 [310]$ ou $[3\bar{1}0]$. Les niveaux octaédriques de M_n et M_{n+1} sont, avant glissement, représentés figures 22 a et c. Après le glissement localisé entre les deux plans atomiques O_A (F,OH), les configurations octaédriques de M_n et de M_{n+1} changent respectivement comme le montrent les figures 22 b et d. Si les cations octaédriques n'ont pas été affectés, le vecteur décalage entre les réseaux O_A (F,OH), égal au vecteur d'empilement \vec{t} , n'a pas changé en module mais en orientation. Les monocouches M_n et M_{n+1} auront "tourné" respectivement de -120° et $+120^\circ$ par rapport à leur orientation initiale. Ainsi, la séquence 1M est altérée après glissement \vec{s} de U_n selon :



en notation R.T.W. Un microdomaine 3T sur 4 couches a été introduit par ce processus.

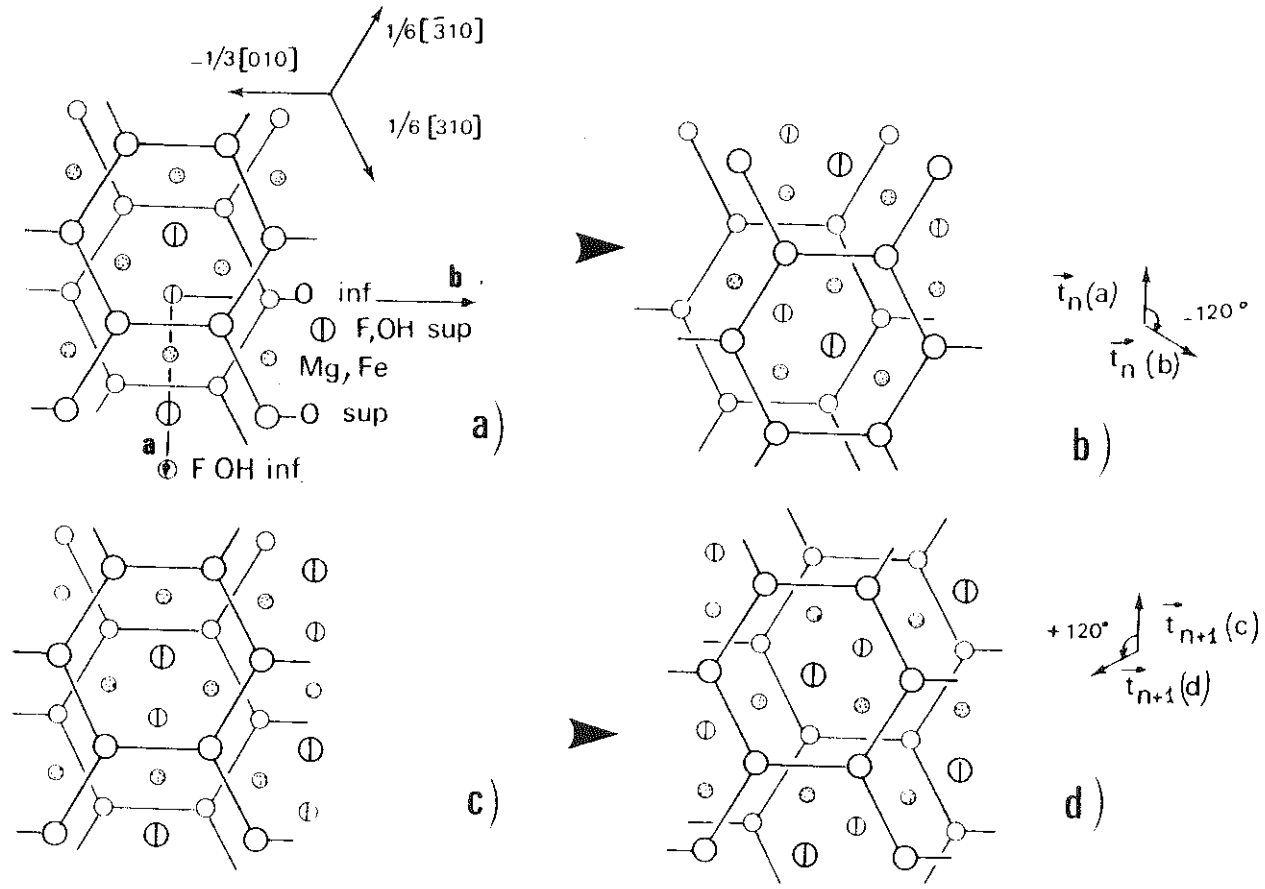
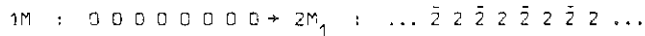
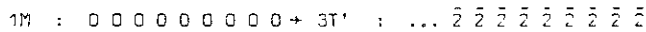


Fig.22 - Transformations structurales du niveau octaédrique inférieur (a→b) et supérieur (c→d) lors de glissements $-\frac{1}{3} [010]$, $\frac{1}{6} [310]$, $\frac{1}{6} [\bar{3}10]$ d'une monocouche U de biotite.

Supposons maintenant que ce glissement soit périodique et ait lieu toutes les deux couches U. Il est aisé de montrer que :



Si ce glissement a lieu toutes les trois couches :

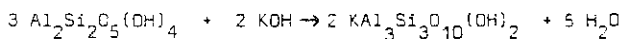


Les transformations $1M + 2M_1$ et $1M + 3T$ mettraient donc en jeu des mécanismes de glissement périodique de couches analogues à ceux qui affectent les substances compactes.

Actuellement, aucune preuve expérimentale de l'existence de telles transformations entre structures de base de la biotite n'existe. Takeuchi et Haga /54/ chauffèrent de la phlogopite 1M à 500° C, pendant une semaine, sans y observer le moindre changement structural. Dans des biotites métamorphiques, Bell et Wilson /55/ caractérisent en M.E.T. les vecteurs faute $\pm 1/3 [010]$, $\pm 1/6 [310]$ et $\pm 1/6 [\bar{3}\bar{1}0]$ associés à des défauts plans (001) désordonnés selon c. Ce type de défauts est plus fréquent dans les cristaux déformés /56/ mais les arguments structuraux les localisant plutôt au niveau octaédrique qu'au niveau interfoliaire, ne sont guère convaincants. Aucune ébauche d'ordonnement de ces fautes, initiant une transformation, n'a actuellement été perçue.

c) *Mécanisme des transformations de la muscovite en milieu hydrothermal.*

La muscovite, synthétisée en milieu hydrothermal à partir de la réaction de la kaolinite avec une solution de potasse selon :



sous une pression de fluide de 2kb et à différentes températures /57/, présente différentes variétés polytypiques fonctions à la fois de la température (T) et de la durée de l'essai (t) - figure 23. T croissant stimule la séquence de transformations :

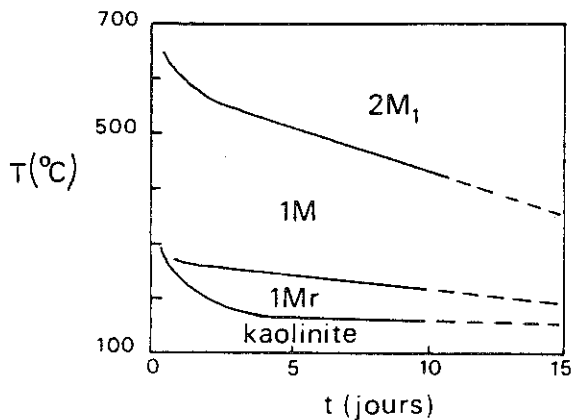


Fig.23 - Domaines thermiques d'existence des variétés polytypiques de la muscovite synthétique à $P_{H_2O} = 2\text{kb}$ en fonction de la durée expérimentale.

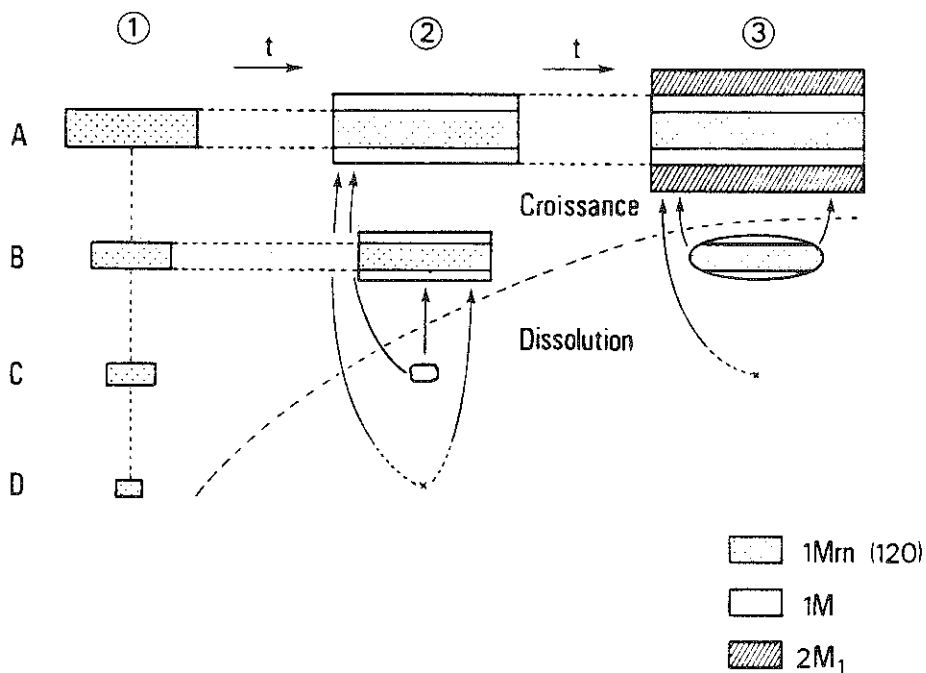
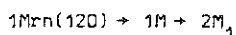


Fig.24 - Schéma du mécanisme possible de transformation polytypique $1Mn(120) \rightarrow 1M + 2M_1$ au cours du mûrissement d'Ostwald des cristaux. La courbe tiretée figure l'évolution de taille du germe critique en fonction du temps.



Mais à T fixe, les transformations $1\text{Mrn}(120) \rightarrow 1\text{M}$ et $1\text{M} \rightarrow 2\text{M}_1$ ont lieu en fonction du temps. Ces transformations sont irréversibles. Ceci suggère que 2M_1 est la seule forme stable de la muscovite, $1\text{Mrn}(120)$ et 1M étant métastables.

La question se pose de savoir si ces transformations ont lieu en phase solide ou par un processus de recristallisation. Si les transformations isothermes n'étaient que du premier type, on ne devrait constater aucun changement de la granulométrie des cristallites de muscovite au sein de la solution hydrothermale. Or, une étude attentive /58/ au microscope électronique des micas phlogopite et muscovite synthétisés sous conditions intensives fixes, mais pendant des durées expérimentales croissantes, révèle une évolution nette de leur distribution granulométrique. Dans les systèmes expérimentaux fermés, aussitôt après la germination de la phase mica, un processus de grossissement des cristallites par mûrissement d'Ostwald se déclenche en même temps que la transformation $1\text{Mrn}(120) \rightarrow 1\text{M}$. Le mûrissement consiste en la croissance des plus gros cristallites aux dépens des plus petits, qui finissent par disparaître du système. Il est causé par la baisse d'énergie libre interfaciale cristaux-solution du système. Ce processus est conservatif en masse, ce qui signifie que la masse totale de mica cristallisé demeure à peu près constante. Ainsi y a-t-il transfert continu de matière des particules les plus petites vers les plus grosses, via la solution. En raison de la germination initiale abondante et de la disparition d'un grand nombre de petites particules, la sursaturation de la solution décroît en fonction du temps. En conséquence, la vitesse de croissance des plus grosses particules va décroître.

Dans ce cadre, les transformations $1\text{Mrn}(120) \rightarrow 1\text{M} + 2\text{M}_1$ peuvent être interprétées comme suit. $1\text{Mrn}(120)$ serait la forme de germination à haute sursaturation alors que 1M et 2M_1 résulteraient, dans cet ordre, de croissance couche par couche de la muscovite lors de sursaturations décroissantes.

L'évolution granulométrique et structurale probable de la poudre micacée est schématisée figure 24.

Soit un stade initial de germination (1) fournissant un très grand nombre de plaquettes de mica $1M_{rn}(120)$ admettant une distribution de taille polydisperse. Classons ces plaquettes par tailles décroissantes A, B, C, D, ... La germination entraînant une baisse de sursaturation de la solution, la taille du germe critique d^* augmente de ce fait. Rappelons que ce dernier "voit" la solution comme exactement saturée alors que les particules subcritiques ($d < d^*$) et supercritiques ($d > d^*$) se dissolvent et croissent respectivement, en liaison avec l'effet de taille sur la solubilité.

Au stade (2), les cristaux C et D, subcritiques, se dissolvent (et même disparaissent pour D) tandis que la matière libérée nourrit les cristaux supercritiques A et B sous forme de surcroissances de type $1M$. Globalement un spectre de poudre X montrera une augmentation de $1M$ aux dépens de $1M_{rn}(120)$.

Au stade (3), où la sursaturation continue à décroître, C disparaît mais B devient subcritique et se redissout. Notons que la dissolution de B conduit à une baisse concomitante du taux de $1M_{rn}(120)$ et $1M$ dans la poudre. La matière libérée nourrira les cristaux A sous la forme structurale $2M_1$ de très basse sursaturation (de quasi-équilibre). Un nouveau cliché de poudre indiquera alors $1M_{rn}(120)$, $1M \rightarrow 2M_1$.

D'après ce schéma, la réaction de transformation ne peut atteindre son terme car le cœur des cristaux constamment en croissance conserve les structures successives de croissance depuis le stade de germination (voir cristal A - fig. 24).

VI - C O N C L U S I O N S

Malgré le faible nombre de composés évoqués dans cet article, il est possible, à partir de ces exemples, d'en extraire quelques traits généraux des transformations polytypiques.

Tout d'abord, la notion de stabilité-métastabilité des structures de base soutend les transformations. Les transformations thermiques conduisent plus ou moins complètement la structure d'empilement du polytype initial à adopter celle de la structure de base la plus stable à la température considérée. Ce comportement polymorphique de bon nombre de structures de base les écarte des polytypes vrais dont la genèse sélective ne devrait pas répondre aux conditions thermodynamiques. En effet, si l'on s'en tient à la définition structurale du polytypisme (voir § II.1), les polytypes ne diffèrent entre eux que par des modifications d'interactions faibles entre atomes assez éloignés. Sur la base du postulat de la monocouche de structure invariante, ce comportement polymorphique est donc surprenant. En réalité, il a été montré par déterminations structurales fines que la monocouche subit des distorsions d'une structure de base à l'autre, et ce, pour un composé de composition fixée. Ceci expliquerait donc cela et signifierait que qualifier le polytypisme de polymorphisme unidimensionnel n'est pas strictement fondé.

Par contre, la structure moyenne de la monocouche des polytypes complexes (à longues périodes) est très comparable à celle des structures simples sur lesquels ils sont basés. Dans ce cas, les transformations correspondantes semblent guidées par la résorption de l'énergie de faute d'empilement.

En phase solide, les mécanismes des transformations polytypiques débutent par la germination de fautes d'empilement de très basse énergie, essentiellement

intrinsèques, dans la structure de départ. Puis ces dernières s'étendent par mouvement des partielles de Shockley limitantes. Les partielles se groupent fréquemment en dipôles ou multipôles. La mise en ordre des fautes, nécessaire à l'approche de la structure finale, peut n'être qu'approximative, ou très rigoureuse si elle est guidée par dislocation vis. Dans ce dernier cas, la double influence de la thermodynamique et des effets structuraux des mécanismes de croissance est certaine.

Il est intéressant de noter qu'aspects thermodynamiques et cinétiques, qui ont inspiré des théories antinomiques du polytypisme au stade du développement des cristaux, se trouvent réunis dans certaines transformations à l'état solide, la part cinétique de croissance se réduisant à un rôle posthume des défauts linéaires de croissance dans l'ordonnement des fautes.

Ceci écarte définitivement, il semble, l'espoir d'atteindre une théorie unifiée du polytypisme dans son ensemble.

B I B L I O G R A P H I E

- /1/ A.R. Verma et P. Krishna, Polymorphism and Polytypism in Crystals, John Wiley and Sons, 1966.
- /2/ G.C. Trigunayat et G.K. Chadha (1971). Phys. Stat. Sol. (a) 4, 9.
- /3/ G.C. Trigunayat (1971). Ibid, 281.
- /4/ A. Baronnat (1978). Prog. Cryst. Growth Charact. 1, 151.
- /5/ D. Pandey et P. Krishna (1979), sous presse.
- /6/ F.C. Frank (1951). Phil. Mag. 42, 809.
- /7/ J.P. Hirth et J. Lothe, Theory of Dislocations, Mc Graw Hill, 1968.
- /8/ G.A. Bootsma, W.F. Knippenberg et G. Verspui (1971). J. Cryst. Growth 8, 341.
- /9/ J.A. Powell et H.A. Will (1972). J. Appl. Phys. 43, 1400.
- /10/ P. Krishna et R.C. Marshall (1971). J. Cryst. Growth 11, 147.
- /11/ H. Jagodzinski (1954). Neues Jahrb. Miner. Monatsh. 3, 49.
- /12/ H. Jagodzinski (1954). Acta Cryst. 7, 300.
- /13/ D. Pandey, S. Lele et P. Krishna (1977). J. Cryst. Growth 42, 644.
- /14/ D.J. Smith, N.W. Jepps et T.F. Page (1978). J. Microsc. 114, n° 1, 1.
- /15/ C. Fronel et C. Palache (1950). Amer. Miner. 35, 29.
- /16/ I.T. Steinberger, E. Alexander, Y. Brada, Z.H. Kalman, I. Kiflawi et S. Mardix (1972). J. Cryst. Growth. 13/14, 285.
- /17/ I. Kiflawi (1972). Thèse, Université Hebraique de Jérusalem.
- /18/ E. Alexander, Z.H. Kalman, S. Mardix et I.T. Steinberger (1970). Phil. Mag. 21, 1237.
- /19/ F. Secco D'Aragona, P. Delavignette et S. Amelinckx (1966). Phys. Stat. Sol. 14, K 115.

- /20/ A. Seeger (1953). Z. Metallk. 44, 247.
- /21/ B.K. Daniels (1966). Phil. Mag. 14, 487.
- /22/ S. Mardix, Z.H. Kalman et I.T. Steinberger (1966). Acta Cryst. A24, 464.
- /23/ S. Mardix, E. Alexander, O. Brafman et I.T. Steinberger (1967). Acta Cryst. 22, 808.
- /24/ J.J. Legendre (1976). Thèse, Université de Paris VI.
- /25/ G. Lal et G.C. Trigunayat (1970). Acta Cryst. A26, 430.
- /26/ G. Lal et G.C. Trigunayat (1971). J. Cryst. Growth, 11, 177.
- /27/ R.S. Tiwari et O.N. Srivastava (1972). J. Appl. Cryst. 5, 347.
- /28/ R.S. Tiwari et O.N. Srivastava (1974). J. Cryst. Growth 21, 277.
- /29/ A.K. Rai et O.N. Srivastava (1977). Acta Cryst. A33, 59.
- /30/ T. Minagawa (1978). J. Appl. Cryst. 11, 243.
- /31/ U.S. Ram (1974). Phys. Stat. Sol (a) 23, 197.
- /32/ R.S. Mitchell (1959). Z. Krist. 111, 372.
- /33/ R. Prasad et O.N. Srivastava (1974). Acta Cryst. B30, 1748.
- /34/ T. Minagawa (1975). Acta Cryst. A31, 823.
- /35/ T. Minagawa (1979). J. Appl. Cryst., 12, 57.
- /36/ J.R. Smyth (1969). Earth and Planet. Sci. Lett. 6, 406.
- /37/ C.B. Raleigh, S.H. Kirby, N.L. Carter et H.G. Ave Lallemand (1971). J. Geophys. Res. 76/17, 4011.
- /38/ S.H. Kirby et R.S. Coe (1974). Trans. Am. Geophys. Union. 55, 419.
- /39/ W.L. Brown, N. Morimoto et J.V. Smith (1961). J. Geol. 69, 609.
- /40/ S.H. Kirby (1976)., in : Electron Microscopy in Mineralogy, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, p. 465.
- /41/ W.F. Muller (1974). Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 2, 83.
- /42/ S. Iijima et P.R. Buseck (1976), in : Electron Microscopy in Mineralogy Springer Verlag-Berlin, Heidelberg, New-York, p. 319.

- /43/ R.S. Coe et S.H. Kirby (1975). *Contrib. Mineral. Petrol.* 52, 28.
- /44/ H.R. Wenk, W.F. Muller, N.A. Liddell et P.P. Phakey (1976), in :
Electron Microscopy in Mineralogy, Springer Verlag-Berlin, Heidelberg,
New York, p. 324.
- /45/ H.R. Wenk (1969). *Contrib. Mineral. Petrol.* 22, 238.
- /46/ S. Guggenheim (1978). *Amer. Mineral.* 63, 1250.
- /47/ P.P. Phakey et N.A. Liddell (1975), en préparation.
- /48/ J.V. Smith et H.S. Yoder (1956). *Mineral. Mag.* 31, 209.
- /49/ A. Baronnat (1979), in : Current Topics in Materials Science, Kaldis Ed.
Polytypism in Micas. A Survey with Emphasis on the Crystal Growth Aspect.
- /50/ H. Takeda et R. Sadanaga (1969). *Mineral. J.* 5, 434.
- /51/ M. Ross, H. Takeda et D.R. Wones (1966). *Science*, 151, 191.
- /52/ A. Baronnat (1975). *Acta Cryst.* A31, 345.
- /53/ A. Baronnat, D. Pandey et P. Krishna (1980). *Amer. Mineral.*, à paraître.
- /54/ Y. Takeuchi et N. Haga (1971). *Mineral. Soc. Japan Spec. Pap.* 1, 74.
- /55/ I.A. Bell et C.J.L. Wilson (1977). *Phys. Chem. Minerals.* 2, 153.
- /56/ I.A. Bell, A.C. McLaren et C.J.L. Wilson (1978). *Résumé C.N.R.S. Intern.*
Coll. Deformation Mechanisms in Minerals and Rocks, Perros-Guirec :
Stacking Faults in Biotite Mica.
- /57/ B. Velde (1966). *Amer. Mineral.* 50, 436.
- /58/ A. Baronnat (1974). *High Temp. High Press.* 6, 675.

CHAPITRE III

LES TRANSFORMATIONS ORDRE-DÉSORDRE

par Jean-Pierre **POUGET**

4



I - GÉNÉRALITÉS SUR LES TRANSITIONS DE PHASE

A - ORDRE DES TRANSITIONS

A l'équilibre thermodynamique, chaque phase est définie par son énergie libre $F = U - TS$ (ou plus rigoureusement, par son enthalpie libre $G = U + PV - TS$; pour les transitions entre phases condensées, l'effet du changement de volume, conduisant à de faibles et triviales corrections, peut être négligé). La phase la plus stable à une température T est celle de plus faible énergie libre. Un composé passe à T_C de la phase A, stable à haute température, à la phase B si pour $T < T_C$ l'énergie libre F_B de la phase B devient inférieure à celle F_A de la phase A. A la température de transition, T_C , on a $F_A = F_B$. Le passage de la phase A à la phase B se fait soit :

- avec un changement de pente de l'énergie libre (fig. 1a), entraînant une discontinuité d'entropie à la transition : $\Delta S = S_A - S_B$ (car $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$). La transformation de phase se fait avec une chaleur latente $L = T_C \Delta S$, elle est du 1^{er} ordre. Au point de transition, les deux phases A et B sont en équilibre et le système évolue d'une phase à l'autre en absorbant ou cédant la chaleur latente. (Un passage trop rapide à travers la température de transition entraîne des phénomènes de retard à la transition).
- sans changement de pente de l'énergie libre (fig. 1b). Il y a continuité de l'entropie à la transition de phase, mais discontinuité de ses dérivées ; par exemple, la chaleur spécifique γ est singulière. La transition est du 2^{ème} ordre. Au point de transition, on passe continûment de la phase A à la phase B : il ne peut pas y avoir, dans des conditions d'équilibre thermodynamique, coexistence des 2 phases.

B - NOTION DE PARAMÈTRE D'ORDRE

Un grand nombre de transitions de phase s'accompagne d'un changement de symétrie. Cette dernière notion est relativement intuitive en minéralogie et cristallographie : changement de groupe d'espace et (ou)

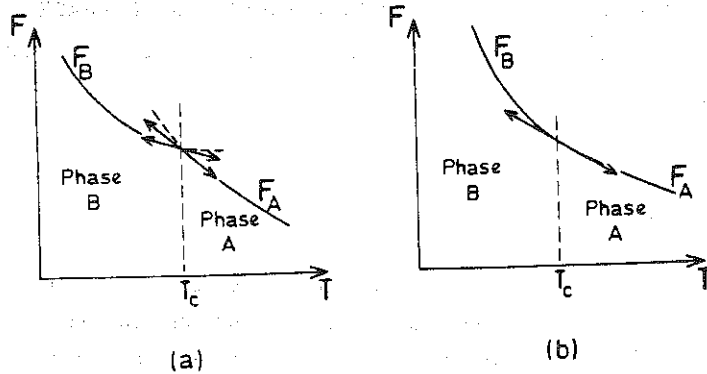


Figure 1 : Dépendance en température de l'énergie libre pour une transition de phase :
 a) du 1er ordre (les lignes en pointillé prolongent les énergies libres dans un domaine de métastabilité de la phase correspondante),
 b) du 2ème ordre.

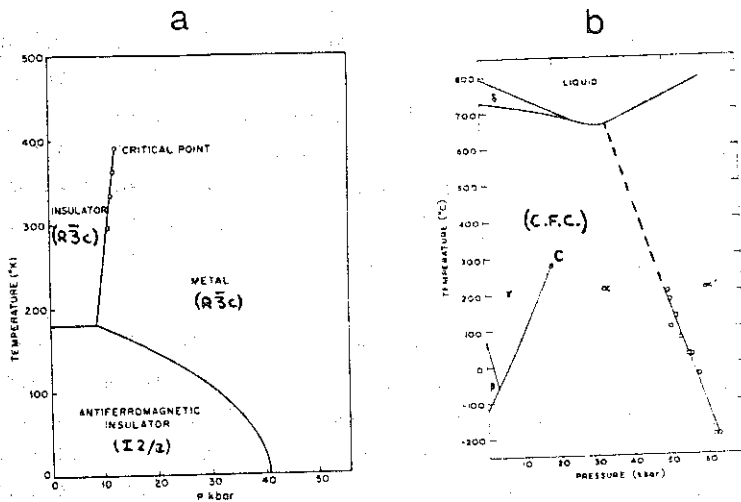


Figure 2 : Diagramme de phase pression-température

a) de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ avec $x = 0,0375$ (d'après A. JAYARAMAN et al. Phys. Rev. B2, 3751 (1970)),

b) du cérium (d'après E. KING et al. Phys. Rev. B1, 1380 (1970)).

Remarquez que la ligne de transition du 1er ordre entre phases de même symétrie se termine par un point critique C.

multiplication du volume de la maille élémentaire lors d'un changement de structure. Elle fut toutefois élargie à d'autres transitions de façon à englober d'autres changements de symétrie : cas des transitions ordre-désordre dans les alliages (symétries de permutations), des transitions magnétiques (symétries de rotation du moment magnétique), ou des transitions superfluides (symétries de jauge ou de phase de fonction d'onde). Ceci conduit à décrire mathématiquement la symétrie de chaque phase sous forme de groupe, et revient à considérer lors d'une transition de phase les relations existant entre groupes de symétrie des phases en présence. Il s'ensuit alors deux types de transition :

1 - transitions sans paramètre d'ordre (transitions du 1^{er} ordre)

Lorsque :

- i) Les groupes de symétrie des deux phases sont identiques. C'est le cas de la transition métal-isolant entre phases corindon ($R\bar{3}c$) de V_2O_3 (fig. 2a) et de la transformation $\gamma \longleftrightarrow \alpha$ entre phases C.F.C. du cérium (fig. 2b). Il y a analogie formelle entre ces lignes de transitions du 1^{er} ordre, se terminant par un point critique, et celle séparant les phases liquide et gazeuse.
- ii) Les groupes de symétrie des deux phases sont différents, mais aucun n'est sous-groupe de l'autre. C'est le cas des transitions reconstructives des alcalino-terreux (structure NaCl \rightarrow structure CsCl) et des métaux (C.F.C. \rightarrow H.C., H.C. \rightarrow C.C.) où il est aisé de voir que l'on ne peut pas passer d'une structure à l'autre par déformation infinitésimale des positions atomiques.

2 - transitions avec paramètre d'ordre

Lorsque le groupe de symétrie G de la phase la moins symétrique (ou "ordonnée") est un sous-groupe du groupe de symétrie G_0 de la phase la plus symétrique (ou "désordonnée", dénommée ainsi par analogie avec les transitions ordre-désordre des alliages). La transition revient à une perte d'éléments de symétrie. Cette perte de symétrie (on parle aussi de brisure de symétrie) peut se mesurer par une quantité $\{n\}$ appelée paramètre d'ordre. Ce paramètre d'ordre $\{n\}$, invariant par les opérations de symétrie de G_0 , est par définition nul dans la phase la plus symétrique. Il est par contre différent de zéro dans la phase la moins symétrique, et sa valeur décrit le

degré d'établissement du nouvel ordre à grande distance qui provoque l'abaissement de symétrie. Il peut varier de manière continue (transition du 2^{ème} ordre) ou discontinue (transition du 1^{er} ordre) au point de transition. Le paramètre d'ordre est par exemple l'aimantation spontanée (ou la polarisation spontanée) dans une transition ferro-magnétique (ou ferro-électrique). Nous en verrons de multiples exemples dans la suite de ce cours, qui ne concernera que les transitions avec paramètre d'ordre.

Signalons aussi qu'à une transition du 2^{ème} ordre la susceptibilité isotherme en champ nul (le champ thermodynamique, h , conjugué au paramètre d'ordre - voir plus loin) relative au paramètre d'ordre χ , diverge. Ce n'est évidemment pas le cas pour une transition du 1^{er} ordre. Une telle susceptibilité est par exemple la susceptibilité magnétique (ou diélectrique) lors de transitions de phase ferromagnétique (ou ferroélectrique) ; le champ thermodynamique associé est dans ce cas le champ magnétique (ou électrique) statique.

Nous allons maintenant illustrer plus quantitativement ces notions à l'aide de la théorie de Landau.

C - THEORIE DE LANDAU

Landau suppose que l'énergie libre est une fonction analytique du paramètre d'ordre η . On peut donc la décomposer en série de puissances du paramètre d'ordre :

$$F(T, \eta) = \sum_p F_p(T) \eta^p$$

A l'équilibre, le paramètre d'ordre réalisé est celui qui minimise l'énergie libre, soit :

$$\text{et } \left. \begin{array}{l} \frac{\partial F}{\partial \eta} = 0 \\ \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} > 0 \end{array} \right\} (1)$$

La valeur d'équilibre $\eta = 0$ dans la phase "désordonnée" impose : $F_1(T) = 0$.

Au voisinage d'une transition de phase du 2^{ème} ordre (ou faiblement du 1^{er} ordre), lorsque le paramètre d'ordre est petit, on peut ne tenir compte que des premiers termes du développement en série de F, soit :

$$F(T, \eta) = F_0(T) + \frac{A(T)}{2} \eta^2 + \frac{B(T)}{3} \eta^3 + \frac{C(T)}{4} \eta^4 + \frac{D(T)}{5} \eta^5 + \frac{E(T)}{6} \eta^6 + \dots \quad (2)$$

En supposant aussi que la phase "ordonnée" est réalisée à basse température, le système d'équations (1) doit avoir comme solution :

$$\left. \begin{array}{l} \eta = 0 \quad \text{pour} \quad T > T_c \\ \eta \neq 0 \quad \text{pour} \quad T < T_c \end{array} \right\} \quad (3)$$

L'existence d'un minimum d'énergie libre (conditions (1)) à $\eta = 0$ pour $T > T_c$ et à $\eta \neq 0$ pour $T < T_c$ (conditions (3)), impose un changement de courbure de l'énergie libre à T_c : $A(T)$ devant être positif pour $T > T_c$ et négatif pour $T < T_c$. La fonction $A(T)$ la plus simple satisfaisant à ces conditions, et choisie par Landau, est :

$$A(T) = a(T - T_c), \text{ avec la constante } a > 0$$

Nous supposons aussi, avec Landau, que les variations en température près de T_c des autres coefficients $B(T)$, $C(T)$, ... , du développement de l'énergie libre, sont négligeables.

Deux cas peuvent alors se produire selon la symétrie de la phase haute température "désordonnée". (La symétrie intervient, par la formation des divers invariants, dans le développement (2) de l'énergie libre).

1^{er} cas : Lorsque la symétrie de la phase haute température est telle que $F(\eta) = F(-\eta)$: les termes en puissance impaire de η sont tous nuls : $B(T) = 0$ en particulier.

Dans ce cas, la figure 3(a et b) présente schématiquement :

- les variations de l'énergie libre $F(T, \eta)$ en fonction du paramètre d'ordre pour différentes températures au voisinage de T_c ,
- la variation en température du paramètre d'ordre η , déterminé par $\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0$, et de la susceptibilité relative à ce dernier χ (ou plutôt $1/\chi$ dans la figure 3) :

$$\chi = \left(\frac{\partial \eta}{\partial h} \right)_T, \text{ avec le champ } h \text{ donné par } h = \left(\frac{\partial F}{\partial \eta} \right)_T,$$

$$\text{soit } \chi^{-1} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right)_T,$$

$$F = F_0(T) + \frac{a}{2}(T - T_c)\eta^2 + \frac{C}{4}\eta^4 + \frac{E}{6}\eta^6$$

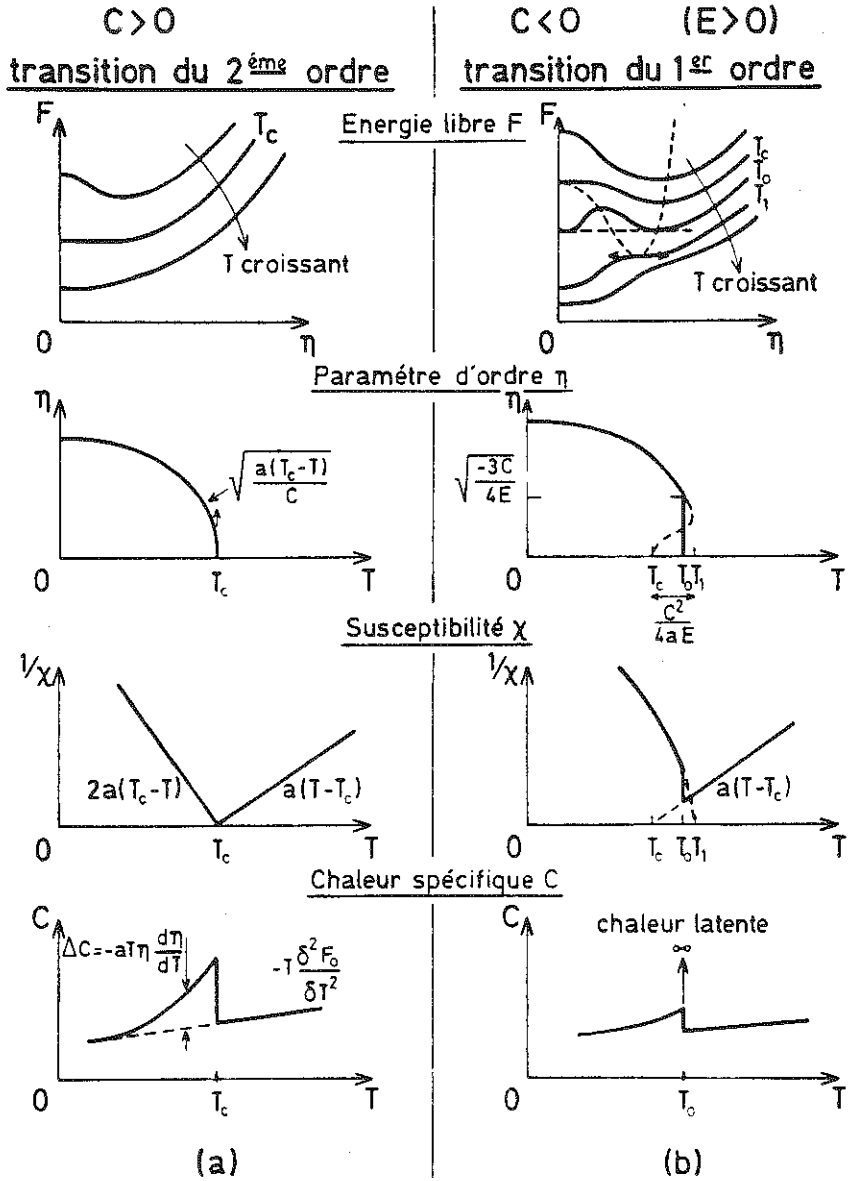
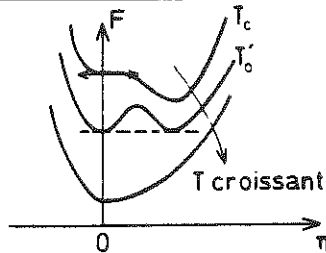


Figure 3 (a + b)

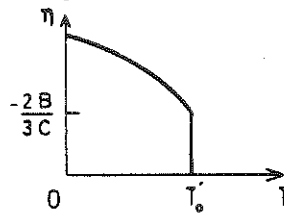
$$F = F_0(T) + \frac{a}{2}(T - T_c)\eta^2 + \frac{B}{3}\eta^3 + \frac{C}{4}\eta^4$$

transition du 1^{er} ordre

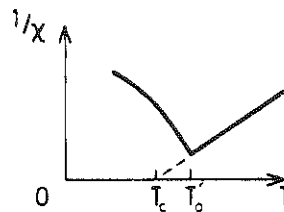
Energie libre F
(cas: $B < 0, C > 0$)



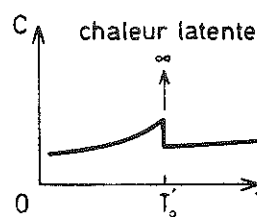
Paramètre d'ordre η



Susceptibilité χ



Chaleur spécifique C



(c)

Figure 3 (c) : Variations en température de l'énergie libre F, du paramètre d'ordre η , de la susceptibilité associée χ et de la chaleur spécifique C pour une transition du 2^{ème} ordre (a) et du 1^{er} ordre (b) dans le 1^{er} cas du développement de LANDAU et pour une transition du 1^{er} ordre (c) dans le 2^{ème} cas du développement de LANDAU

- le comportement de la chaleur spécifique à la transition :

$$C = T \frac{dS}{dT} \quad \text{avec } S = - \frac{\partial F}{\partial T}$$

Deux possibilités sont à considérer selon que le coefficient C est positif ou négatif.

a) $C > 0$: on a une transition de phase du 2^{ème} ordre.

Il y a passage continu à T_c d'une énergie libre avec minimum à $\eta = 0$ à une énergie libre avec minimum pour $\eta \neq 0$.

On observe en particulier au voisinage de T_c :

- pour $T < T_c$: la variation en $(T_c - T)^{\frac{1}{2}}$ du paramètre d'ordre et son annulation de façon continue à T_c ,

- pour $T > T_c$: la divergence de la susceptibilité en $|T - T_c|^{-1}$ (loi de Curie-Weiss),

- à T_c , une discontinuité de chaleur spécifique :

$$\Delta C \simeq -a T \eta \frac{d\eta}{dT} \quad \text{soit } \Delta C = \frac{a^2 T_c}{2C}$$

b) $C < 0$: on est obligé de considérer implicitement dans $F(2)$ le terme en η^6 pour assurer la stabilité thermodynamique pour $T < T_c$ (conditions 1) : la transition de phase est du 1^{er} ordre.

On voit qu'il se développe pour $\eta \neq 0$, un second minimum dans l'énergie libre, d'énergie inférieure à celle de l'état ($\eta = 0$), pour $T < T_0$, avec $T_0 = T_c + \frac{3}{16} \frac{C^2}{aE}$. La transition de phase a lieu en principe à $T_0 > T_c$, avant la divergence de la susceptibilité χ . Elle se traduit à T_0 par une discontinuité de paramètre d'ordre, un saut de susceptibilité et une chaleur latente de transition. En fait, le développement dans la zone de transition du second minimum de l'énergie libre à $\eta \neq 0$ peut entraîner entre T_1 et T_c des phénomènes de retard à la transition (métastabilité de phase), caractéristiques des transitions du 1^{er} ordre.

Sous l'action d'un paramètre extérieur (la pression par exemple) il est possible de passer continûment de la situation de $C > 0$ à celle de $C < 0$. Le point d'annulation $C = 0$ est appelé point tricritique (figure 4). Il possède des propriétés particulières.

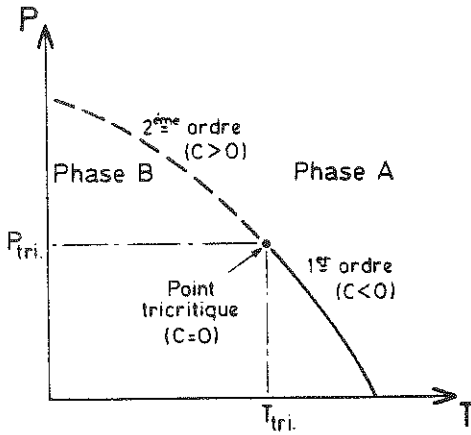
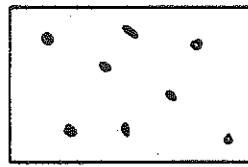


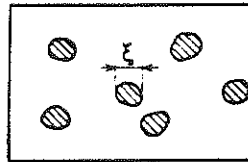
Figure 4 : Passage d'une ligne de transition du 1er ordre à une ligne de transition du 2ème ordre sous l'effet d'une pression extérieure P, par exemple, changeant le signe de C.

Figure 5 : Représentation spatiale (instantanée) de l'approche d'une transition de phase du 2ème ordre de A vers B. Les régions d'ordre local de B dans A (de taille moyenne ξ : la longueur de corrélation) sont indiquées en hachuré

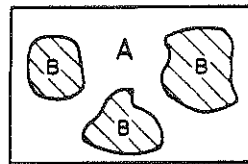
- (a) $T \gg T_c$: ξ est petit
- (b) $T > T_c$: ξ est moyen
- (c) $T \sim T_c$: ξ devient très grand en divergeant à T_c



(a)



(b)



(c)

2^{ème} cas : Lorsque les termes impairs du développement de F dans la phase haute température sont différents de zéro (en particulier présence du terme cubique : $B \neq 0$).

L'équation (2) donne le développement de l'énergie libre. En supposant $C > 0$ et quelque soit le signe de B, on obtient une transition du 1^{er} ordre à $T'_0 = T_C + \frac{2B^2}{9aC}$. Les comportements en température de η , χ^{-1} et C sont analogues à ceux présentés figure 3c. L'énergie libre ne possède (en-dehors de $\eta = 0$ pour $T > T_C$) qu'un seul minimum à $\eta \neq 0$ (dans le 1^{er} cas, la symétrie $F(\eta) = F(-\eta)$ imposait deux minima équivalents à $\pm \eta$; chacun se réalisant dans la phase "ordonnée" à l'intérieur d'un domaine).

Remarque : 1^{ères} critiques du modèle de LANDAU

Nous venons de décrire la théorie de Landau pour un paramètre d'ordre spatialement homogène. Elle donne en fait une image qualitativement fautive du voisinage d'une transition de phase du 2^{ème} ordre car les mesures expérimentales donnent des lois de variation, en puissance de $|T - T_C|$, différentes de celles calculées ci-dessus, pour des grandeurs thermodynamiques comme η , χ et ΔC .

La divergence à T_C de la susceptibilité associée au paramètre d'ordre, selon une loi de Curie-Weiss en $(T - T_C)^{-1}$, montre l'identité entre les théories de champ moyen (champ moléculaire de Weiss - voir chapitre II) et la théorie de Landau. Ces théories, appliquées à un système à N degrés de liberté, reviennent à remplacer l'interaction entre ces degrés de liberté par l'interaction d'un degré de liberté anormal et singulier avec un champ effectif provenant des (N-1) autres degrés normaux. Elles ne peuvent pas traduire véritablement le phénomène coopératif qu'est la transition de phase du 2^{ème} ordre. Plus spécifiquement, elles ne décrivent pas correctement les effets prétransitionnels, c'est-à-dire l'apparition près de T_C (température de transition de A vers B) d'un ordre local fluctuatif de B dans A, lorsque le système hésite entre les deux phases. Comme montré de façon imagée figure 5, il se forme dans A, au voisinage de T_C , des domaines, avec l'ordre local de B, de taille moyenne ξ (la longueur de corrélation), qui se font et se défont dans le temps, amenant des fluctuations géantes du paramètre d'ordre au niveau local. Lorsque la température se rapproche de T_C la divergence de la longueur de corrélation s'accroît, augmentant l'amplitude de ces fluctuations.

Nous allons dans les deux sections suivantes faire intervenir les fluctuations du paramètre d'ordre et introduire la longueur de corrélation ξ (partie D), puis donner la validité du développement de Landau (critère de Ginzburg) et définir la région critique dans laquelle l'importance des fluctuations du paramètre d'ordre rend caduc tout développement analytique de type Landau (partie E).

D - FLUCTUATIONS DU PARAMETRE D'ORDRE - LONGUEUR DE CORRELATION

La fluctuation d'une grandeur physique locale, comme le paramètre d'ordre $\eta(\vec{r})$, est son écart par rapport à la valeur moyenne $\langle \eta \rangle$ (la grandeur thermodynamique η définie dans les parties B et C) :

$$\Delta \eta(\vec{r}) = \eta(\vec{r}) - \langle \eta \rangle$$

Une quantité physique intéressante est la fonction de corrélation spatiale, entre une origine arbitraire et un point situé à une distance \vec{r} , des fluctuations du paramètre d'ordre. Elle se définit par la moyenne :

$$\langle \Delta \eta(0) \Delta \eta(\vec{r}) \rangle$$

En se plaçant à $T > T_C$ dans la phase "désordonnée", où le paramètre d'ordre est nul en moyenne $\langle \eta \rangle = 0$, l'expression précédente se met sous la forme :

$$\langle \eta(0) \eta(\vec{r}) \rangle = \langle \eta^2 \rangle g(\vec{r})$$

dans laquelle la dépendance spatiale est décrite par la fonction $g(r)$, dont le comportement asymptotique pour r grand, se représente relativement bien par une loi de type Ornstein-Zernike :

$$g(r) \sim \frac{1}{r} e^{-r/\xi} \quad (\text{à 3 dimensions}) \quad (4)$$

où ξ est la dimension des régions corrélées.

A l'approche d'une transition de phase, ces régions peuvent être directement observées à l'aide d'expériences de diffusion (de lumière, de rayons X, de neutrons). Plus précisément, ces expériences mesurent l'intensité diffusée $I(\vec{q})$ en fonction d'un vecteur d'onde \vec{q} de l'espace réciproque. Cette intensité est proportionnelle à la transformée de Fourier, $g(\vec{q})$, de la fonction $g(\vec{r})$:

$$g(\vec{q}) = \int g(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3r .$$

Dans le cas d'une loi de type Ornstein-Zernike on obtient un profil lorentzien :

$$I(\vec{q}) = \frac{\text{cte}}{q^2 + \xi^{-2}} \quad (5)$$

Cette loi est relativement bien vérifiée expérimentalement (il y a, cependant, de petites déviations, pour q petit, à la loi en q^2 dans la région critique près de T_c). La largeur de cette lorentzienne donne ξ^{-1} , l'inverse de la longueur de corrélation et décrit la façon dont près de la transition de phase, une phase "pousse" localement dans l'autre.

Il existe un théorème de la théorie de la réponse linéaire (théorème dit de fluctuation dissipation) qui relie les fluctuations d'une grandeur physique à la partie réelle de la susceptibilité associée. Dans notre cas, et dans l'approximation classique, il conduit à la relation :

$$\chi = \frac{1}{T} \int \langle n(0) n(\vec{r}) \rangle d^3r \quad (6)$$

soit $\chi \sim g(\vec{q} = 0)$

En prenant la loi d'Ornstein-Zernike $g(q = 0) \sim \xi^{-2}$ et la théorie du champ moléculaire, donnant une divergence de la susceptibilité χ en $(T - T_c)^{-1}$ près de la transition, on trouve que la longueur de corrélation doit diverger à la transition de phase comme $(T - T_c)^{-1/2}$. On retrouve l'image qualitative du voisinage de la transition de phase donnée précédemment. Toutefois l'exposant de la dépendance en $|T - T_c|$ de ξ mesuré expérimentalement dans la région critique est différent de $-1/2$, pour la même raison que celui de χ diffère de -1 .

Pour terminer, signalons que l'on peut faire un développement de l'énergie libre (ou plutôt de sa densité) en tenant compte des fluctuations spatiales du paramètre d'ordre. On obtient, avec le paramètre d'ordre local $n(\vec{r})$, "la fonctionnelle de Landau-Ginzburg" :

$$F = \int d^3r \left\{ \frac{a}{2} (T - T_c) n^2(\vec{r}) + \frac{c}{4} n^4(\vec{r}) + \frac{1}{2} K |\vec{\nabla} n(\vec{r})|^2 \right\} \quad (7)$$

En négligeant le terme en Cn^4 au voisinage du point de transition, cette fonctionnelle donne comme fonction de corrélation du paramètre d'ordre, une loi de type Ornstein-Zernike, avec la longueur de corrélation :

$$\xi = \left[\frac{K}{a(T - T_c)} \right]^{\frac{1}{2}} = \xi_0 \left[\frac{T_c}{T - T_c} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{avec} \quad \xi_0 = \left[\frac{K}{aT_c} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

On retrouve pour ξ la dépendance en température précédente : $(T-T_c)^{-1/2}$
 (on peut obtenir ξ directement par analyse dimensionnelle des coefficients entrant dans (7) : $\frac{K}{\xi^2} = a(T-T_c)$).

Ce raisonnement nous fait aussi sentir pourquoi dans la région critique, lorsque les fluctuations du paramètre d'ordre sont importantes, de sorte que l'on ne puisse plus négliger l'effet du terme $C\eta^2$, ξ ne varie plus en température comme $(T-T_c)^{-1/2}$.

E - VALIDITE DE LA THEORIE DE LANDAU - CRITERE DE GINZBURG - REGION CRITIQUE - EXPOSANTS CRITIQUES

Il y a plusieurs façons de dériver le critère de Ginzburg donnant le domaine de validité de la théorie de Landau. Le développement de Landau est valable :

- dans la phase désordonnée si les fluctuations du terme en $C\eta^2$ sont inférieures à celles du terme en $A\eta^2$, soit $C\langle\eta^2\rangle \ll A\langle\eta^2\rangle$,
- dans la phase ordonnée si les fluctuations du paramètre d'ordre sont inférieures à la valeur de ce dernier, soit $\langle\Delta\eta^2\rangle \ll \langle\eta\rangle^2$.

On obtient dans ce dernier cas, à l'aide de la fonctionnelle de Landau-Ginzburg (équation 7), et pour une dimensionnalité d'espace d arbitraire, le rapport :

$$\frac{\langle\Delta\eta^2\rangle}{\eta^2} \sim \frac{1}{\Delta C} \frac{1}{\epsilon_0^d} \left[\frac{T_c - T}{T_c} \right]^{(d-4)/4} \quad (9)$$

où $\Delta C \sim \frac{a^2 T_c}{C}$ est le saut de chaleur spécifique à la transition du 2^{ème} ordre donné par la théorie de Landau (voir partie C) et où la longueur ϵ_0 , du même ordre de grandeur que la portée des interactions responsables de la transition de phase, est donnée par l'équation (8).

L'expression (9) de Ginzburg montre directement qu'au-delà de $d = 4$ la théorie de Landau est correcte, car le rapport $\frac{\langle\Delta\eta^2\rangle}{\eta^2}$ ne diverge pas lorsque $T \rightarrow T_c$. Elle ne l'est pas dans notre espace à 3 dimensions. L'égalité $\langle\Delta\eta^2\rangle \sim \eta^2$, dans l'équation (9), donne une estimation de la largeur en température, $\Delta T = T_c - T^*$, de la région critique de la phase "ordonnée" (en faisant le raisonnement dans la phase "désordonnée" on obtiendrait un critère analogue).

Pour $T < T^*$ la théorie de Landau est formellement valable. Pour $T^* < T < T_C$ il y a de fortes fluctuations du paramètre d'ordre, et les phénomènes critiques proprement dits se manifestent, provoquant des comportements non analytiques des diverses quantités thermodynamiques. On représente alors les variations en température de leur partie singulière, au voisinage d'un point de transition du 2^{ème} ordre, sous forme de lois de puissance faisant intervenir des exposants dits critiques.

En appelant $t = \frac{T-T_C}{T_C}$ la température réduite, on définit, pour les systèmes simples isotropes, les seuls que l'on considérera ici, les lois de puissance suivantes :

- de la chaleur spécifique à champ constant :

$$C_h \sim t^{-\alpha} \quad \text{pour } t > 0 \text{ et } h = 0$$
$$C_h \sim (-t)^{-\alpha'} \quad \text{pour } t < 0 \text{ et } h = 0$$

(dans la théorie de Landau $\alpha = \alpha' = 0$).

- du paramètre d'ordre :

$$\eta \sim (-t)^\beta \quad \text{pour } t < 0, h = 0$$

(dans la théorie de Landau $\beta = 1/2$)

$$\eta \sim h^{1/\delta} \quad \text{pour } t = 0, h > 0$$

(dans la théorie de Landau $\delta = 3$)

- de la susceptibilité isotherme, associée au paramètre d'ordre :

$$\chi_T \sim t^{-\gamma} \quad \text{pour } t > 0, h = 0$$
$$\chi_T \sim (-t)^{-\gamma'} \quad \text{pour } t < 0, h = 0$$

(dans la théorie de Landau $\gamma = \gamma' = 1$)

- de la longueur de corrélation :

$$\xi \sim t^{-\nu} \quad \text{pour } t > 0, h = 0$$
$$\xi \sim (-t)^{-\nu'} \quad \text{pour } t < 0, h = 0$$

(précédemment $\nu = \nu' = 1/2$)

- de la fonction de corrélation

$$g(r) \sim r^{-(d-2+\eta)}, \quad t = 0$$

(d est la dimensionnalité spatiale)

(La théorie d'Ornstein-Zernike pour $d=3$ et $\xi \rightarrow \infty$ ($t = 0$) dans l'équation (4) conduit à $\eta = 0$).

La thermodynamique permet de trouver des relations d'inégalité entre les exposants définis ci-dessus. Ces relations se transforment en égalités en faisant des hypothèses de similarité thermodynamique sur la forme de l'énergie libre et de similarité spatiale sur la forme de la fonction de corrélation. Ces égalités sont connues sous le nom de lois d'échelle. Les 6 exposants critiques (considérant les égalités entre exposants $\alpha = \alpha', \gamma = \gamma'$, et $\nu = \nu'$) sont alors reliés par les 4 lois d'échelle indépendantes :

$$\begin{aligned}\gamma + 2\beta + \alpha &= 2 \\ \beta + \gamma &= \beta\delta \\ \nu(2-\eta) &= \gamma \\ 2 - \alpha &= d\nu\end{aligned}$$

Elles montrent que le comportement critique est déterminé seulement par 2 exposants critiques indépendants. L'idée de base de la similarité est que près du point critique, un changement de température est équivalent à un simple changement des "échelles de mesure" pour le paramètre d'ordre, la longueur de corrélation et les autres quantités physiques associées aux fluctuations géantes.

Nous verrons au cours des chapitres suivants quelques déterminations expérimentales de ces exposants. Signalons qu'ils manifestent un caractère d'universalité c'est-à-dire que, pour des systèmes où les forces d'interaction sont à courte portée, ils ne dépendent que de quelques éléments dits pertinents comme la dimensionnalité spatiale d et la symétrie du paramètre d'ordre (cette symétrie pouvant se caractériser par le nombre n de composantes du paramètre d'ordre). Cette universalité s'explique par le comportement prétransitionnel d'un système au voisinage de son point de transition du 2^{ème} ordre : la formation d'unités corrélées de taille typique, ξ , divergeant à T_c (figure 5), rend non pertinent l'effet d'autres quantités physiques intrinsèques du système comme la structure cristallographique ou le détail des forces d'interactions. Toutefois, ces dernières quantités déterminent la température de transition T_c .

Le critère de Ginzburg permet de discuter l'effet de la portée des interactions ξ_0 sur la largeur ΔT de la région critique. L'équation (9) montre que plus ξ_0 est grand, plus la largeur de la région critique est petite. Ce résultat ne fait que traduire le fait intuitif que plus la portée des interactions augmente, plus les fluctuations sont réduites. Dans des systèmes (hypothétiques) avec des interactions de portée infinie, la théorie de Landau

est exacte quel que soit d . Plus physiquement, la région critique sera quasiment inobservable dans des systèmes avec forces à longue portée : transitions structurales avec déformations élastiques (champs en r^{-2}), supraconducteurs ($\xi_0 \sim$ rayon de paires de Cooper $\sim 10^3 \text{ \AA}$). La région critique sera très étendue lorsque les interactions sont à très courte portée comme dans la transition normale-superfluide de l' He^4 ($\xi_0 \sim$ distance interatomique) ou les transitions magnétiques ($\xi_0 \sim$ portée de l'intégrale d'échange J , décroissant avec la distance). Lorsque ΔT est étroit on pourra observer, lorsque T se rapproche de T_C , le passage de la région de champ moyen à la région critique. Il est évident d'après ce qui précède que, lorsque la transition a lieu à T_0 avant la divergence à T_C des fluctuations associées au paramètre d'ordre (transition du 1^{er} ordre), il n'y a guère d'espoir d'observer de région critique.

A titre d'exemple, signalons l'influence primordiale que peuvent avoir, sur les fluctuations critiques et même l'ordre de la transition, des couplages élastiques avec le paramètre d'ordre, lors d'une transition structurale ou magnétique (couplage magnétostrictif). Lorsque au voisinage de T_C la phase B se forme localement dans A (figure 5) avec sa propre structure, elle conduit à des déformations élastiques locales et met en jeu une certaine énergie élastique qui influe sur les fluctuations du paramètre d'ordre. La longue portée des contraintes élastiques bloque alors le régime critique des fluctuations, supprimant la région critique d'une transition du 2^{ème} ordre, mais peut aussi, dans le cas de forts couplages, conduire à une transition du 1^{er} ordre.

Mentionnons, enfin, pour être complet, que l'on peut calculer les exposants critiques définis ci-dessus par des développements en série, et plus récemment, par les techniques du groupe de renormalisation. Il n'est évidemment pas question dans ce cours orienté vers une présentation relativement intuitive et expérimentale des transitions de phase, de développer cet important aspect théorique. Nous renvoyons pour cela le lecteur intéressé aux ouvrages donnés en référence.

II - TRANSITIONS MAGNÉTIQUES

A - INTRODUCTION

Une structure magnétique peut se définir de manière analogue à une structure cristallographique : la mise en ordre périodique sur un réseau des moments magnétiques remplaçant la distribution périodique des positions atomiques. Ces structures sont d'ailleurs déterminées par une technique de diffraction : la diffraction magnétique des neutrons. Cette équivalence avec les structures cristallines conduit à leur classification à l'aide de 1421 groupes d'espace magnétique.

Dans un isolant ionique, le moment magnétique (permanent) provient de l'enveloppe électronique des ions. Si un ion i a une couche électronique incomplète, la physique atomique nous enseigne qu'il possède un moment cinétique de spin \vec{S}_i et souvent un moment cinétique orbital. Leur somme vectorielle donne le moment cinétique de l'ion, quantité proportionnelle au vecteur aimantation. Nous sommes en présence d'un magnétisme localisé sur les sites ioniques par opposition à celui, itinérant, que l'on trouve dans les métaux de transition par exemple. Le moment magnétique correspond à un moment cinétique entier ou demi-entier par opposition à celui fractionnaire ou "quelconque" des métaux (cette dernière valeur est reliée à la différence de population entre les bandes d'énergie permise des électrons de spin $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$).

La mise en ordre à grande distance, (en-dessous de T_c), de ces moments magnétiques résulte de leur couplage que l'on peut décrire, le plus simplement possible dans les isolants ioniques, par l'hamiltonien de Heisenberg (on suppose aussi pour simplifier qu'il n'y a pas de contribution orbitale au magnétisme) :

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1)$$

où J_{ij} est l'intégrale d'échange (combinant le couplage coulombien entre ions avec le principe d'exclusion de Pauli) entre les ions i et j de spin \vec{S} . En ne considérant pour commencer que des interactions d'échange J entre les ions i et j premiers voisins d'une chaîne linéaire par exemple, on voit tout de suite que :

- si J est positif, l'énergie $E = \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ est minimum lorsque tous les moments magnétiques sont parallèles. La phase stabilisée est ferromagnétique.
- si J est négatif, l'énergie est minimum lorsque les moments magnétiques sont antiparallèles. La phase stabilisée est antiferromagnétique.

Dans la pratique, bien que J_{ij} décroisse avec la distance R_{ij} entre les ions i et j , il faudra aussi considérer le couplage magnétique avec les 2^{èmes}, 3^{èmes}, ... voisins. La détermination du module et du signe des intégrales d'échange J_{ij} entre les $|i-j|$ ^{èmes} voisins constitue d'ailleurs un problème assez délicat dans la pratique. Un cas intéressant est celui où le couplage entre 2^{èmes} voisins est de signe opposé à celui entre 1^{ers} voisins. Pour des intégrales d'échange de module comparable, il pourra conduire à un ordre héli magnétique, par exemple, "intermédiaire" entre les ordres ferromagnétique et antiferromagnétique, essayant de satisfaire les 2 demandes contradictoires d'alignement magnétique entre spins des ions 1^{ers} et 2^{èmes} voisins.

Ceci donne une idée, selon la valeur des $|J_{ij}|$, de toute la richesse des structures magnétiques qui peuvent être stabilisées. D'autres composés magnétiques extrêmement intéressants reposent sur des structures cristallographiques très anisotropes c'est-à-dire formées de chaînes d'atomes ou de plans atomiques très séparés, entre lesquels le couplage magnétique J_{ij} est très faible. Ce seront de bons composés pour l'observation de structures magnétiques à 1 ou 2 dimensions, l'ordre magnétique de basse dimensionalité résultant du couplage magnétique intr chaîne ou intraplan respectivement.

Nous avons vu à la fin du 1^{er} chapitre que la valeur des exposants critiques dans la région critique dépendait de 2 paramètres : n (dimension du paramètre d'ordre) et d (dimension spatiale). Des composés aux structures cristallographiques très anisotropes peuvent réaliser (dans certaines gammes de température au moins) les cas $d = 1$ et $d = 2$.

Dans de nombreux composés magnétiques le spin électronique n'est pas libre de pointer dans n'importe quelle direction par rapport aux axes cristallographiques : \vec{S} peut être bloqué dans un plan ou selon un axe. Cet effet peut se décrire phénoménologiquement en introduisant un très fort champ interne d'anisotropie H_A (d'intensité au moins comparable à celle du champ d'échange H_E - voir pour la définition de cette dernière quantité la section B). Un tel champ d'anisotropie traduit le fait que l'aimantation du cristal "voit" le réseau par l'intermédiaire du couplage spin-orbite : interaction entre le spin et le mouvement orbital. En effet, le mouvement orbital est sensible à la structure cristalline par le champ cristallin et le recouvrement entre fonctions d'onde des ions voisins. Ces blocages de la direction de l'aimantation conduisent à une description des couplages magnétiques à l'aide d'hamiltoniens phénoménologiques du type :

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H} &= - \sum_{ij} J_{ij} S_i^Z S_j^Z && \text{(Ising)} \\ \mathcal{H} &= - \sum_{ij} J_{ij} (S_i^X S_j^X + S_i^Y S_j^Y) && \text{(XY)} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Ces anisotropies réalisent des situations avec paramètre d'ordre de dimensionnalité $n = 1$ (Ising) et $n = 2$ (XY). L'hamiltonien d'Heisenberg donné par (1) et où \vec{S} est isotrope, correspond à un paramètre d'ordre à $n = 3$ composantes. Nous allons dans la suite de ce chapitre illustrer expérimentalement ces diverses situations.

B - DESCRIPTION PHENOMENOLOGIQUE DE LA TRANSITION FERROMAGNETIQUE : LE CHAMP MOLECULAIRE DE WEISS

Commençons par considérer une assemblée d'ions paramagnétiques isolés. Ils portent un moment magnétique $\vec{\mu}$, relié au moment cinétique de spin \vec{S} (par simplicité, on suppose que le moment cinétique orbital \vec{L} est nul) par la relation :

$$\vec{\mu} = - g \mu_B \vec{S}$$

où μ_B est le magnéton de Bohr et g ($= 2$ dans le cas choisi) est le facteur de Landé. Sous l'action d'un champ magnétique \vec{H} , cette assemblée de spins prend une aimantation \vec{M} dans la direction du champ, et de module donné par

l'expression de Brillouin :

$$M = Ng\mu_B S \cdot B_S \left(\frac{g\mu_B SH}{k_B T} \right) \quad (3)$$

où N est le nombre de centres paramagnétiques, k_B la constante de Boltzmann et $B_S(x)$ la fonction de Brillouin d'indice S :

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth \frac{2S+1}{2S} x - \frac{1}{2S} \coth \frac{x}{2S}$$

Dans le cas $S = \frac{1}{2}$ on vérifie facilement que :

$$B_{\frac{1}{2}}(x) = \text{th } x \quad (4)$$

Cette fonction est représentée figure 6. Dans la limite des faibles champs appliqués ($g\mu_B SH \ll k_B T$) l'aimantation est proportionnelle au champ appliqué avec comme constante de proportionnalité la susceptibilité paramagnétique :

$$\chi_0 = \mathcal{C}/T \quad (5)$$

Nous retrouvons la loi de Curie où $\mathcal{C} = NS(S+1)g^2\mu_B^2/3k_B$ est la constante de Curie.

L'hypothèse du champ moléculaire de Weiss pour des ions en interaction revient à supposer que chaque moment magnétique est soumis, en plus d'un éventuel champ appliqué H, à un champ interne d'échange $H_E = \lambda M$ proportionnel à l'aimantation des ions. Ce champ global $H + \lambda M$ remplace alors le champ H dans l'expression (3). Nous obtenons une équation implicite de l'aimantation M.

Le système paramagnétique subira une transition de phase vers un état ferromagnétique par exemple, si au-dessous d'une certaine température T_C il apparaît, en absence de champ appliqué H, une aimantation spontanée M. On aura alors, en utilisant l'expression (4) pour des spins $\frac{1}{2}$, M donné de façon self consistante par :

$$M = N\mu_B \text{th} \frac{\mu_B \lambda M}{k_B T} \quad (6)$$

soit : $m = \text{th}(m/t)$

en posant : $m = M/N\mu_B$ et $t = k_B T/N\mu_B^2 \lambda$.

Les deux membres de l'équation (6) sont représentés graphiquement en fonction de $x = m/t$ sur la figure 6. On voit qu'il y a une solution $m \neq 0$ pour $t < 1$, soit $T < T_C$ (avec $T_C = N\mu_B^2 \lambda / k_B$, température de Curie). Au voisinage inférieur de $t = 1$, un développement limité de l'expression (6) donne une aimantation variant en température comme :

$$M = M_0 \sqrt{\frac{T_C - T}{T_C}}, \text{ avec } M_0 = \sqrt{3} g\mu_B. \quad (7)$$

Le module du vecteur aimantation \vec{M} se comporte donc comme le paramètre d'ordre η de la théorie de Landau au voisinage d'une transition de phase du 2^{ème} ordre (voir figure 3a et section C du chapitre I).

Nous pouvons retrouver cette transition de phase d'une autre manière en nous plaçant dans la phase paramagnétique et en calculant l'aimantation induite, dans un système de spins en interaction, par l'application d'un faible champ extérieur H . On obtient, en tenant compte du champ interne $H_E = \lambda M$:

$$M = \chi_0 (H + \lambda M),$$

soit
$$M = \frac{\chi_0 H}{1 - \lambda \chi_0}.$$

D'où, en utilisant l'expression (5) et la définition de T_C , la susceptibilité magnétique :

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - T_C}. \quad (8)$$

Elle suit une loi de Curie-Weiss qui diverge à T_C comme $(T - T_C)^{-1}$. Nous retrouvons ici encore pour la susceptibilité associée au paramètre d'ordre, le résultat de la théorie de Landau pour une transition du 2^{ème} ordre.

La valeur du champ moléculaire H_E peut être calculée à partir de l'hamiltonien d'Heisenberg donné par l'expression (1). En supposant pour simplifier une interaction d'échange J avec les z spins premiers voisins, la constante de champ moléculaire λ vaut :

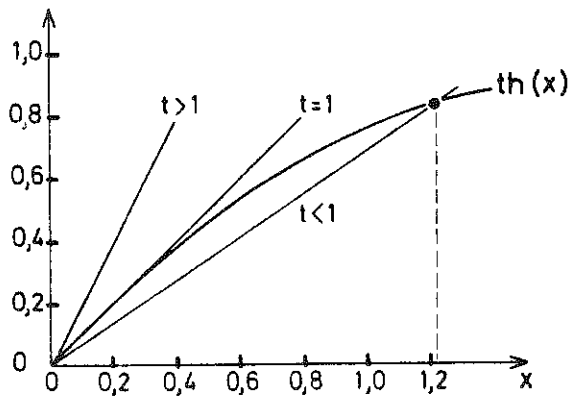


Figure 6 : Solution graphique de l'équation (6). La droite tx coupe la fonction $th(x)$ en une abscisse x différente de zéro pour $t < 1$, à laquelle correspond la solution $M \neq 0$ pour $T < T_c$.

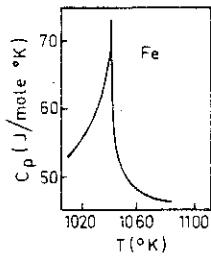
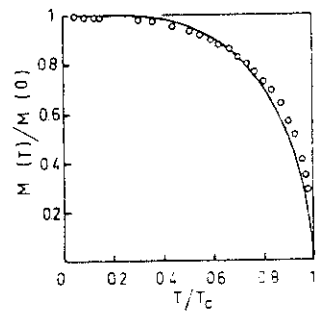


Figure 7 : Chaleur spécifique du fer, à pression constante, au voisinage de T_c (d'après F.L. LEDERMAN et al. Phys. Rev. B9, 2981 (1974)).

Figure 8 : Variations en température de l'aimantation du nickel. La courbe en trait plein est donnée par la théorie du champ moléculaire avec $S = 1/2$ - voir section B (d'après P. WEISS et R. FORRER. Ann. Phys., Paris, 5, 153 (1926)).



$$\lambda = \frac{2Jz}{Ng^2\mu_B^2}$$

Cet exemple montre clairement au voisinage de T_c l'identité de la théorie du champ moléculaire de Weiss avec la théorie de Landau dans le cas d'un couplage ferromagnétique de Heisenberg entre spins, et donne une assise plus microscopique à ce développement.

Le développement de l'énergie libre magnétique en fonction du paramètre d'ordre $\eta = |M|$ s'écrit :

$$F_M = F_0 + \frac{a}{2} (T-T_c)M^2 + \frac{C}{4} M^4$$

Il correspond au cas 1 de la section C du chapitre I, car l'énergie libre doit être invariante par changement du signe de l'aimantation (invariance par renversement du sens du temps).

L'identification entre susceptibilités (équation 8) donne : $a = 1/\chi$ et entre paramètres d'ordre (équation 7) : $C = T_c/M_0^2 e$.

La théorie développée ci-dessus donne une transition du 2^{ème} ordre. Or nous avons vu à la fin du chapitre I que le couplage entre paramètre d'ordre et d'autres degrés de liberté, comme le couplage magnétostrictif, peut changer l'ordre de la transition. Dans le cas présent, si on introduit, du fait de ce couplage, une déformation e du réseau magnétique, l'énergie libre devient :

$$F = F_M + F_E + F_C \quad (9)$$

avec : - l'énergie élastique : $F_E = \frac{1}{2} A' e^2$,

- le terme de couplage magnétoélastique : $F_C = - IM^2 e$ (ce terme est quadratique en M , à cause de l'invariance par changement du signe de M).

La déformation réalisée, e , est celle qui minimise l'énergie libre. Elle est donnée en fonction de M par la relation :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial e} &= 0 \\ \text{soit } e &= \frac{IM^2}{A'} \end{aligned} \quad (10)$$

En remplaçant e par sa valeur, on obtient une énergie libre magnétique effective :

$$\tilde{F} = \frac{a}{2} (T - T_C) M^2 + \left[\frac{C}{4} - \frac{1}{2} \frac{I^2}{A'} \right] M^4 \quad (11)$$

avec comme coefficient du terme en M^4 : $\tilde{C} = C - \frac{2I^2}{A'}$.

Si le couplage magnétostrictif I est suffisamment fort, ce coefficient peut être négatif, conduisant, comme annoncé au chapitre I, à une transition du 1^{er} ordre.

A titre d'illustrations de cet effet, signalons que l'on observe des transitions du 1^{er} ordre vers un état :

- ferromagnétique, dans MnAs,
- antiferromagnétique, dans MnO (voir section D - dans ce cas, M est l'aimantation d'un sous-réseau),
- magnétique modulé incommensurable, dans le Cr (voir section G - dans ce cas M est l'amplitude de l'aimantation sinusoidale).

C - TRANSITIONS FERROMAGNETIQUES DANS LES COMPOSES ISOTROPES ($n = 3, d = 3$)

Un corps ferromagnétique a tous ses moments magnétiques alignés parallèlement (en moyenne) au-dessous d'une température de transition, appelée température de Curie, T_C . Il en résulte une aimantation permanente même en absence de champ extérieur appliqué. Au-dessus de T_C , dans la phase paramagnétique, les moments magnétiques sont désordonnés, il n'y a donc pas d'aimantation permanente. Cette aimantation constitue le paramètre d'ordre de la transition paramagnétique-ferromagnétique. De nombreux composés métalliques, parmi lesquels les métaux de transition C.F.C. :

Fe ($T_C = 1043$ K), Co ($T_C = 1388$ K), Ni ($T_C = 627,2$ K),

présentent une telle transition. On trouve seulement, avec une température critique plus basse, quelques isolants et semi-conducteurs ferromagnétiques de structure type NaCl comme EuO ($T_C = 70$ K) et EuS ($T_C = 16,5$ K).

La figure 7 montre la singularité de la chaleur spécifique à pression constante du fer au voisinage de T_C . L'analyse en loi de puissance de la partie singulière de la chaleur spécifique au voisinage de T_C est extrêmement délicate car elle donne un exposant α voisin de 0, dont le

signe dépend du type de singularité présent à T_c : divergence ($\alpha > 0$) ou singularité finie en pointe ($\alpha < 0$), sur lequel il est difficile de trancher expérimentalement. En choisissant le second type de singularité, donné par les calculs théoriques sur le modèle de Heisenberg, on obtient $\alpha = \alpha' = - 0.12 \pm 0.01$ pour le fer.

La figure 8 montre la variation en température de l'aimantation du Ni, avec, en guise de comparaison, celle calculée à l'aide de la théorie du champ moléculaire (équation 6). Cette dernière courbe reproduit grossièrement les variations en température du paramètre d'ordre. Il y a toutefois une différence dans la courbure près de T_c . Une mesure plus fine de sa dépendance en température, effectuée par effet Mossbauer (figure 9), donne une variation en $(T-T_c)^{1/3}$. Un exposant identique $\beta \approx 1/3$ est obtenu avec EuS et le Fe.

La variation en température de l'inverse de la susceptibilité magnétique dans la phase paramagnétique du nickel est portée sur la figure 10, avec celle donnée par la loi de Curie-Weiss (équation 8). On constate près de T_c de fortes déviations à la linéarité. Une analyse plus fine de la non linéarité en puissance de $|T-T_c|$ donne pour le Ni l'exposant $\gamma = 1,29 \pm 0,03$ (fig. 11). des valeurs voisines ont été obtenues pour le Fe ($\gamma = 1,33 \pm 0,33$), EuO ($\gamma = 1,40 \pm 0,03$) et EuS ($\gamma = 1,39 \pm 0,04$)

Nous avons indiqué au cours du chapitre I, section D, que l'accroissement de susceptibilité magnétique dans la phase paramagnétique était associé à la formation de domaines de spins corrélés sur une longueur ξ (voir relation 6). De tels domaines magnétiques peuvent "s'observer" par des techniques de diffusion de neutrons. L'expression (5) du chapitre I donne, dans le cadre de "l'approximation gaussienne", la dépendance en q de l'intensité diffusée $I(q)$. On voit qu'à un vecteur d'onde q donné, la divergence de ξ , lorsque $T \rightarrow T_c$, va produire une forte augmentation de $I(q)$ que l'on appelle la diffusion critique (ici d'origine magnétique). La figure 12 présente dans le cas du nickel les variations en température de cette diffusion critique magnétique $I(q)$. On y remarque principalement la retombée de $I(q)$ de part et d'autre de T_c , lorsque ξ décroît.

[Par diffusion des neutrons, on mesure la section efficace de diffusion par unité d'angle solide Ω , et d'énergie ω :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$$

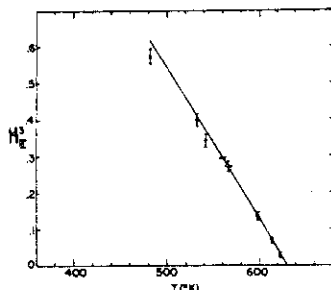


Figure 9 : Aimantation spontanée du nickel au voisinage de T_C . L'ordonnée est proportionnelle au cube de l'aimantation, montrant la linéarité de M^3 avec $T - T_C$. L'aimantation M a été obtenue par la mesure par effet Mössbauer, du champ d'échange H_E sur des impuretés de Fe^{57} dans le nickel. D'après la section B : $H_E = \lambda M$. (d'après D.G. HOWARD et al. Phys. Rev. Let. 15, 628 (1975)).

Figure 10 : Inverse de la susceptibilité par gramme de nickel au dessus de T_C . La ligne en pointillé est une extrapolation linéaire à partir des points à haute température (d'après P. WEISS et R. FORRER. Ann. Phys., Paris, 5, 153 (1926)).

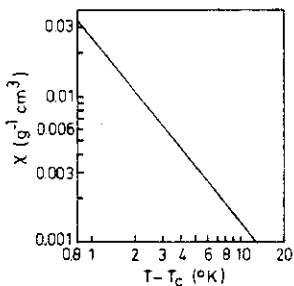
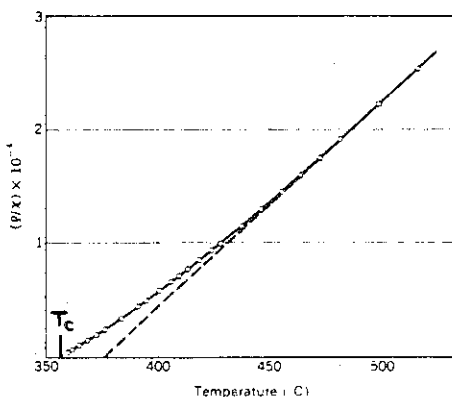


Figure 11 : Logarithme de la susceptibilité magnétique du nickel, en fonction du logarithme de $T - T_C$. La pente de la droite donne l'exposant critique de χ (d'après S. ARAJS. J. Appl. Phys. 36, 1136 (1965)).

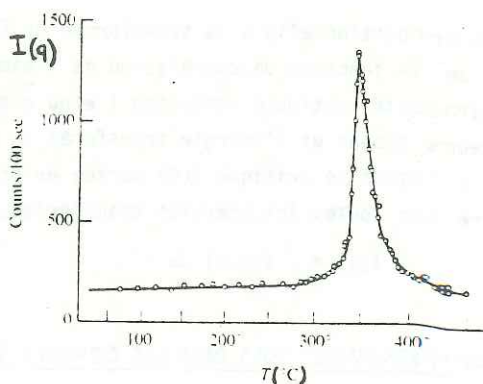


Figure 12 : Diffusion critique magnétique du nickel près de T_C . L'intensité $I(q)$ portée en ordonnée représente la totalité des neutrons de 4,75 Å diffusés à un angle de 2° (d'après D. CRIBIER et al. J. Phys. Soc. Japan 17, suppl. B III, 67 (1962)).

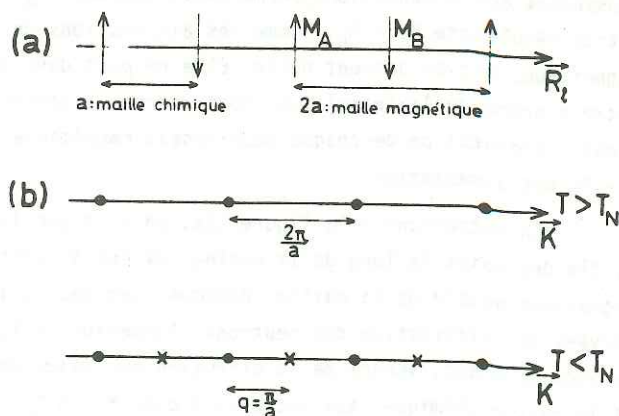


Figure 13 :

- a) chaîne linéaire antiferromagnétique,
- b) figure de diffraction de la chaîne ci-dessus pour $T > T_N$ et $T < T_N$. Les réflexions de Bragg nucléaires et magnétiques sont respectivement représentées par des points et des croix.

Cette quantité est proportionnelle à la transformée de Fourier spatio-temporelle $S(\vec{q}, \omega)$ de la fonction de corrélation de l'aimantation, généralisant celle introduite section D - chapitre I et où \vec{q} et ω sont respectivement les vecteurs d'onde et l'énergie transférés au cours du processus de diffusion. L'intensité critique $I(q)$ portée en ordonnée figure 12 représente la somme sur toutes les énergies transférées, soit :

$$I(q) = \int S(q, \omega) d\omega .]$$

D - TRANSITIONS ANTIFERROMAGNETIQUES DANS LES COMPOSES ISOTROPES
(n = 3, d = 3)

L'ordre antiferromagnétique correspond au-dessous de la température de Neel, T_N , à une mise en ordre antiparallèle (selon certaines directions au moins) des moments magnétiques, comme représenté pour une chaîne linéaire figure 13a . On peut alors définir, au-dessous de T_N , deux sous-réseaux magnétiques A et B, constitués chacun de spins parallèles, et possédant des aimantations permanentes opposées $M_A = - M_B$. L'aimantation résultante $M_A + M_B$, somme des aimantations de chaque sous-réseau magnétique, est évidemment nulle. Elle ne peut donc pas constituer le paramètre d'ordre de la transition. Nous verrons ultérieurement que celui-ci est l'aimantation de chaque sous-réseau magnétique, ou la différence $M_A - M_B$ des aimantations.

En retournant à la figure 13a, on voit que la mise en ordre antiparallèle des spins le long de la chaîne revient à constituer une maille magnétique double de la maille chimique. Ces deux mailles peuvent être observées par diffraction des neutrons. Au-dessus de T_N on observera des réflexions de Bragg, venant de la diffusion nucléaire des neutrons et décrivant la maille chimique, aux vecteurs d'onde $K = n \frac{2\pi}{a}$ (n entier) dans l'espace réciproque (figure 13b). Au-dessous de T_N , on aura en plus de celles-ci, des réflexions de Bragg magnétiques, venant de la diffusion magnétique des neutrons, et décrivant la maille magnétique, aux vecteurs d'onde $K = (2n+1) \frac{\pi}{a}$ (figure 13b). Ces réflexions magnétiques sont séparées par le vecteur d'onde $q = \frac{\pi}{a}$, des réflexions nucléaires du réseau chimique. Ce vecteur d'onde peut donc servir à décrire la distribution des moments magnétiques sur les sites de maille chimique (aux positions R_j) par la loi :

$$M_{\ell} = M_0 e^{iqR_{\ell}} \quad (12)$$

avec $R_{\ell} = \ell a$ et $q = \frac{\pi}{a}$. On retrouve bien $M_A = M_0$ pour ℓ pair et $M_B = -M_0$ pour ℓ impair. Notons qu'avec une telle notation l'aimantation uniforme d'une chaîne ferromagnétique ($M = \text{constante}$ avec ℓ) peut se décrire par le vecteur d'onde $q = 0$.

De nombreux oxydes isolants de structure NaCl sont antiferromagnétiques : MnO ($T_N = 118$ K), FeO ($T_N = 198$ K), CoO ($T_N = 291$ K), NiO ($T_N = 600$ K). La maille chimique est cubique faces centrées. Elle contient 4 atomes de métal de transition par cellule unité, chacun formant un sous-réseau chimique. L'ordre magnétique revient à une mise en ordre antiparallèle de plans ferromagnétiques (111) d'ions de transition selon la direction [111], comme montré figure 14a. Cet ordre peut donc se décrire, pour chaque sous-réseau chimique, par le vecteur d'onde $\vec{q}_C = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$. La maille magnétique résultante a, par rapport à la maille chimique, ses paramètres doublés. Dans le cas de MnO la transition magnétique est du 1^{er} ordre et la mise en ordre antiferromagnétique des plans ferromagnétiques selon la direction [111] s'accompagne d'une contraction du paramètre de réseau selon cette même direction (effet magnétostrictif voir la fin de la section B).

De nombreuses pérovskites cubiques isolantes sont aussi antiferromagnétiques : RbMnF₃ ($T_N = 83$ K), KFeF₃ ($T_N = 115$ K), KMnF₃ ($T_N = 88,3$ K), KCoF₃ ($T_N = 125$ K). Leur structure est montrée figure 14b, avec l'ordre antiferromagnétique adopté par l'ion de transition. La structure antiferromagnétique revient à un doublement du paramètre selon les 3 directions du cube. Elle peut se décrire par le vecteur d'onde $\vec{q}_C = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$. La pérovskite RbMnF₃ est magnétiquement très peu anisotrope ($H_A/H_E \sim 5.10^{-6}$). Son comportement critique magnétique peut, avec une très bonne approximation, être considéré comme reflétant celui de l'hamiltonien de Heisenberg. Nous y reviendrons en fin de section.

De bons exemples d'antiferromagnétiques se trouvent aussi parmi les isolants de structure rutile : MnF₂ ($T_N = 67,3$ K), FeF₂ ($T_N = 78,4$ K), CoF₂ ($T_N = 37,7$ K). Comme montré figure 14c, ces composés ont une structure tétragonale centrée avec deux ions de transition par maille. Ils forment deux sous-réseaux magnétiques, d'aimantation opposée au-dessous de T_N . Il en résulte l'identité des mailles antiferromagnétique

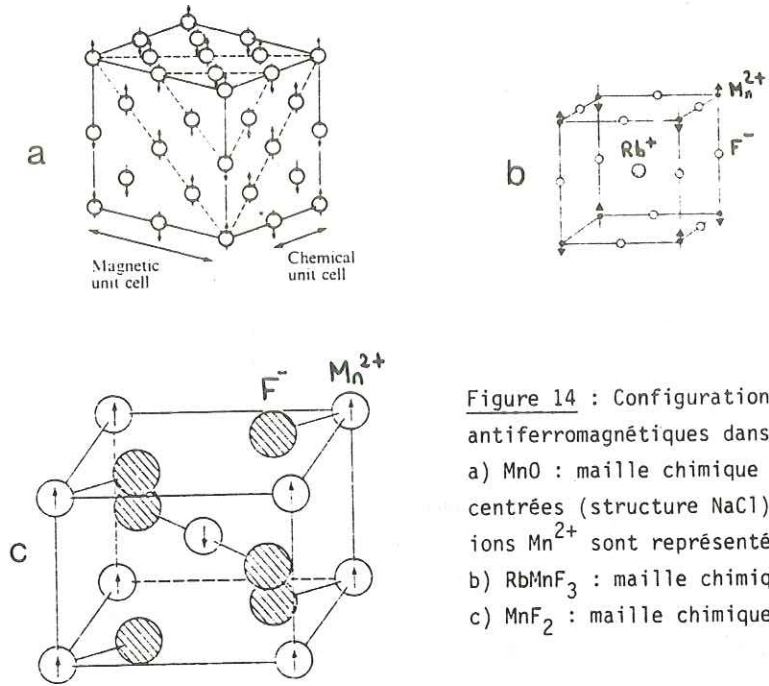


Figure 14 : Configurations de spins antiferromagnétiques dans :
 a) MnO : maille chimique cubique faces centrées (structure NaCl) - seuls les ions Mn²⁺ sont représentés.
 b) RbMnF₃ : maille chimique pérovskite
 c) MnF₂ : maille chimique rutile .

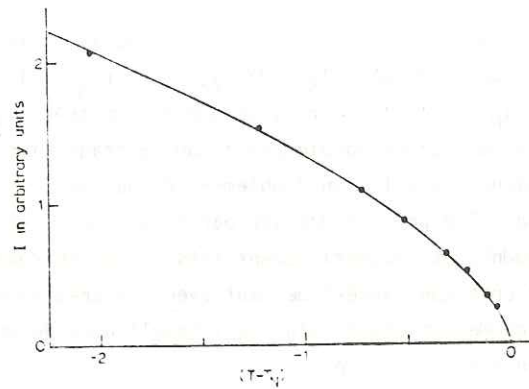


Figure 15 : Variations en température de l'intensité de la réflexion de Bragg magnétique (3/2, 3/2, 3/2) de RbMnF₃ (d'après A. TUCCIARONE et al. Phys. Rev. B4, 3206 (1971)).

et chimique. Dans MnF_2 , l'ion Mn^{2+} présente un spin électronique $S = \frac{5}{2}$. A cause de la symétrie tétragonale le composé est anisotrope. Le champ d'anisotropie H_A (ici d'origine essentiellement dipolaire) oriente les spins électroniques selon la direction tétragonale c . Toutefois, ce champ d'anisotropie ($H_A \sim 1,6 \cdot 10^{-2} H_E$) amène une anisotropie uniaxiale et un comportement critique plutôt de type Ising au voisinage de T_N .

Comme montré figure 13, les satellites caractérisant l'ordre antiferromagnétique "poussent" au vecteur d'onde \vec{q}_C en-dehors des taches de Bragg nucléaires. Il est alors d'autant plus instructif de suivre l'évolution de leur intensité en fonction de la température, que celle-ci est proportionnelle au carré de l'aimantation de chaque sous-réseau magnétique. On peut ainsi accéder au paramètre d'ordre, quantité qui ne peut pas être obtenue par une mesure macroscopique de l'aimantation. La figure 15 présente une telle mesure pour RbMnF_3 . Les méthodes de mesure locale de la valeur du champ d'échange (résonance, effet Mossbauer) permettent aussi, comme nous l'avons vu avec l'effet Mossbauer pour le Ni ferromagnétique, d'obtenir directement l'aimantation (d'un sous-réseau magnétique pour les composés antiferromagnétiques). Nous prendrons ici l'exemple de la résonance magnétique nucléaire. La figure 16 donne les variations en température de la fréquence de résonance nucléaire du F^{19} en champ nul dans MnF_2 , quantité proportionnelle, par la relation de Larmor, au champ d'échange, donc à l'aimantation d'un sous-réseau Mn^{2+} .

De façon analogue à l'aimantation, la susceptibilité relative au paramètre d'ordre ne peut pas être obtenue par une mesure macroscopique. La susceptibilité magnétique uniforme d'un antiferromagnétique, mesurée avec une balance, n'a donc aucune raison de présenter une singularité à la transition de phase (voir dans le cas de MnF_2 la figure 17a). Le paramètre d'ordre d'un antiferromagnétique étant la différence des aimantations des 2 sous-réseaux, il faut pour mesurer sa susceptibilité associée, appliquer un champ magnétique alterné (H_{stag}) se couplant parallèlement au moment magnétique de chaque sous-réseau. La réalisation physique d'un tel champ n'est évidemment pas possible, mais la diffusion magnétique des neutrons permet de mesurer cette susceptibilité χ_{stag} . Une généralisation de la relation (6) du chapitre I montre que celle-ci est proportionnelle à l'intensité diffusée $I(q)$ mesurée au vecteur d'onde \vec{q}_C décrivant l'ordre magnétique basse température. La figure 17b donne

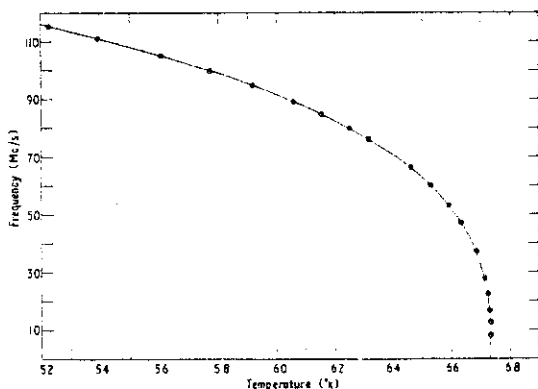
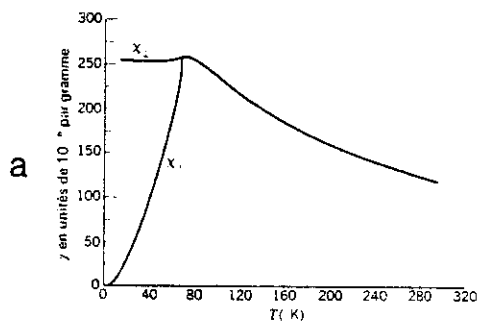


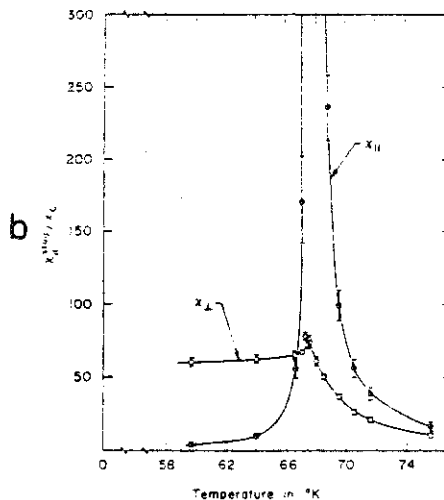
Figure 16 : Dépendance en température de la fréquence de résonance du F^{19} en champ nul dans MnF_2 . (d'après P. HELLER et G.B. BENEDECK. Phys. Rev. Lett. 8, 428 (1962)).

Figure 17 :

a) susceptibilité magnétique de MnF_2 parallèlement et perpendiculairement à l'axe tétragonal (d'après S. FONER).



b) susceptibilité alternée (χ stag.) de MnF_2 , parallèlement et perpendiculairement à l'axe tétragonal, déduite de mesures neutroniques ($\chi_C = C/T_N$ est la susceptibilité de Curie idéale d'un spin 5/2 à T_N) (d'après M.P. SCHULHOF et al. Phys. Rev. B4, 2254 (1971)).



les variations en température de la susceptibilité alternée de MnF_2 (du fait de l'anisotropie uniaxiale, seule χ_y diverge à T_N).

Comme toute transition de phase, la transition antiferromagnétique présente une singularité de chaleur spécifique qui peut être détectée par une mesure macroscopique de cette grandeur thermodynamique. Toutefois, si on est en présence de matériaux transparents, cette anomalie magnétique peut être déterminée avec une grande précision par des mesures optiques. Par exemple, la figure 18 montre la contribution magnétique à l'anomalie de chaleur spécifique, à la transition de phase de MnF_2 . La partie linéaire de la biréfringence Δn provenant de la magnétostriction est proportionnelle à l'énergie magnétique ($\Delta n \propto e \sim M^2 \sim \langle \sigma \sigma \rangle$) d'après les relations (1) et (10) de ce chapitre ; sa dérivée par rapport à la température $\frac{d\Delta n}{dT}$ donne donc la contribution magnétique à la chaleur spécifique .

Nous allons, pour terminer, donner la valeur de quelques exposants critiques qui ont été déterminés par diffusion des neutrons dans l'antiferromagnétique de Heisenberg $RbMnF_3$:

$\beta = 0,32 \pm 0,02$ (par la variation en température de l'intensité des réflexions de Bragg magnétiques apparaissant avec le vecteur d'onde \vec{q}_c - voir figure 15).

$\nu = 0,707 \pm 0,011$ (par la variation en température de l'étendue en q , autour de \vec{q}_c , de la diffusion critique magnétique $I(q)$ - voir figure 19).

$\gamma = 1,366 \pm 0,024$ (par la dépendance en température de la susceptibilité magnétique alternée, quantité proportionnelle à la diffusion critique magnétique en \vec{q}_c : $I(q_c)$).

$\eta = 0,055 \pm 0,010$ (en mesurant à T_N la déviation à la loi d'Ornstein-Zernike, c'est-à-dire la déviation au profil lorentzien de la diffusion critique magnétique $I(q)$).

E - TRANSITIONS MAGNETIQUES DANS LES COMPOSES MAGNETIQUEMENT ANISOTROPES : EXEMPLE DE L'ANTIFERROMAGNETIQUE UNIAXE ($n = 1$) $DyPO_4$

$DyPO_4$ a la structure tétragonale de la maille zircon (figure 20). Le sous-réseau des ions magnétiques Dy^{3+} est du type diamant (en négligeant la déformation tétragonale). Cette distorsion quadratique

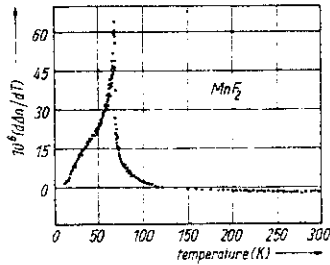


Figure 18 : Contribution magnétique à l'anomalie de chaleur spécifique à la transition de phase antiferromagnétique de MnF_2 , obtenue par dérivation de la biréfringence magnétique linéaire Δn par rapport à la température T (d'après I.R. JAHN. Phys. Stat. Sol. (b), 57, 681 (1973)).

Figure 19 : Logarithme de l'inverse de la longueur de corrélation $\kappa = \xi^{-1}$, en fonction du logarithme de la température réduite $t = (T-T_N)/T_N$ pour $RbMnF_3$. La pente de la droite donne l'exposant ν . (d'après A. TUCCIARONE et al. Phys. Rev. B4, 3206 (1971)).

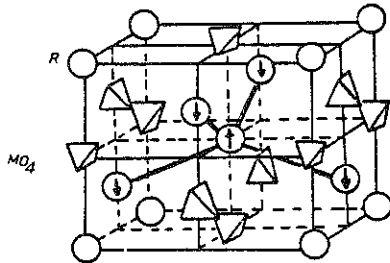
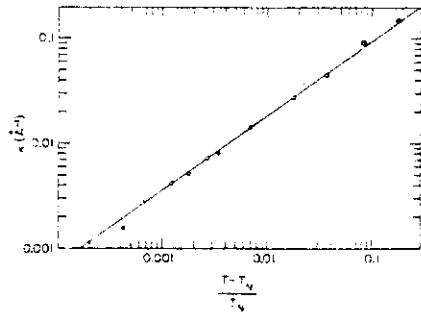


Figure 20 : Structure tétragonale de la maille zircon RMO_4 montrant la coordination pseudo-tétraédrique des ions magnétiques, ainsi que leur configuration de spin.

a, toutefois, un effet relativement important en créant un fort champ d'anisotropie bloquant l'aimantation selon l'axe tétragonal c. Du fait de cette anisotropie, l'ion ne peut présenter dans son état fondamental que deux états d'aimantation \uparrow ou \downarrow selon l'axe c (les 2 états du modèle d'Ising). Le couplage magnétique entre spins peut se décrire par l'hamiltonien d'Ising, formule (2) de la section A de ce chapitre. Le paramètre d'ordre a donc 1 composante soit $n = 1$, mais les couplages magnétiques restent tridimensionnels ($d = 3$). Ce composé présente un ordre antiferromagnétique au-dessous de $T_N = 3,4$ K. La figure 21 montre l'anomalie de chaleur spécifique et l'aimantation d'un sous-réseau (paramètre d'ordre) à la transition. Elle montre aussi l'accord remarquable qu'il y a entre l'expérience et les calculs théoriques effectués à l'aide d'un modèle d'Ising sur un réseau de type diamant. La figure 21b montre que les variations du paramètre d'ordre s'écartent assez fortement de celles données par la théorie du champ moléculaire. Près de T_N elles conduisent à l'exposant $\beta = 0,314$ (le calcul théorique pour $n = 1$, $d = 3$ donne $\beta = 0,31$). Des mesures optiques (dichroïsme magnétique circulaire), permettent d'obtenir très précisément la contribution magnétique à la chaleur spécifique. Une analyse en loi de puissance de $|T - T_N|$ de la singularité de cette dernière quantité donne les exposants :

$$\alpha = 0,10 \pm 0,04 \quad (T > T_N)$$

$$\alpha' = 0,13 \pm 0,03 \quad (T < T_N)$$

(le calcul théorique donne $\alpha = 0,125 \pm 0,015$ pour le modèle d'Ising à 3 dimensions).

F - TRANSITIONS MAGNETIQUES DANS LES SYSTEMES DE BASSES DIMENSIONALITES SPATIALES : EXEMPLE DU BIDIMENSIONNEL ($d = 2$) Rb_2CoF_4

Rb_2CoF_4 présente une structure cristallographique tétragonale fortement allongée selon la direction c. Cette structure anisotrope peut être construite très simplement à partir de celle, cubique, de la pérovskite $RbCoF_3$ en ajoutant une couche supplémentaire RbF entre 2 couches CoF_2 (voir figures 14b et 22). On transforme ainsi un composé antiferromagnétique tridimensionnel en un composé antiferromagnétique bidimensionnel. Dans ce composé le rapport entre $J_{//}$, intégrale d'échange entre couches tétragonales, et J_{\perp} , intégrale d'échange dans le plan tétragonal, est

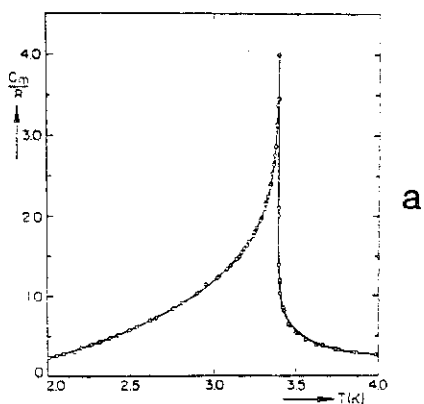


Figure 21 : Chaleur spécifique (a) et aimantation d'un sous-réseau magnétique (mesure de la susceptibilité magnétoélastique a) (b) de DyPO_4 . La courbe en trait plein correspond au calcul théorique cité dans le texte (d'après

L.J. DE JONGH et A.R. MIEDEMA. Adv. Phys. 23, 1 (1974).

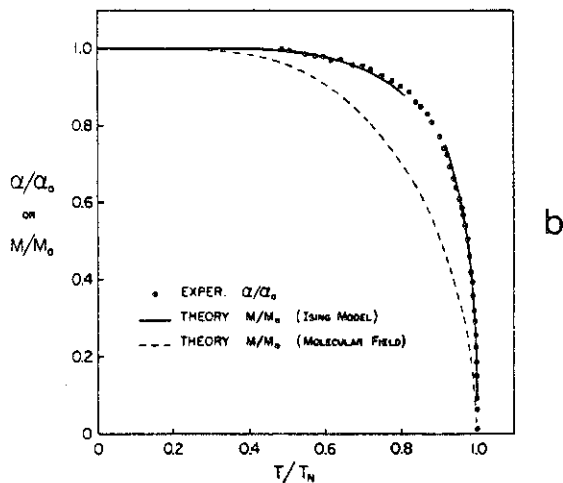
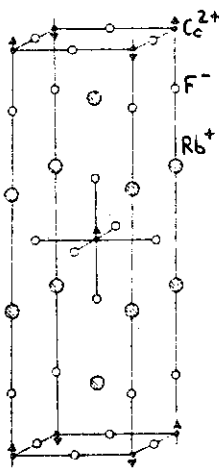


Figure 22 : Structure cristallographique de Rb_2CoF_4 montrant la configuration de spin des ions Co^{2+} .



estimé à 10^{-6} . La forte anisotropie structurale, provoquant, comme pour DyPO_4 , un alignement des spins selon l'axe tétragonal c , en fait un composé magnétique uniaxe ($n = 1$). Les couplages magnétiques peuvent donc se représenter à l'aide du modèle d'Ising à 2 dimensions. Ce composé présente un ordre antiferromagnétique au-dessous de $T_N = 101$ K. La dépendance en température de l'aimantation d'un sous-réseau est donnée figure 23. Il est remarquable de constater qu'elle suit parfaitement celle donnée par la solution exacte d'Onsager du modèle d'Ising ($S = 1/2$) sur un réseau carré (le plan de base du réseau tétragonal) :

$$\frac{M(T)}{M_0} = (1 - \text{sh}^{-4} 2J/kT)^{1/8}$$

et cela sur près de 3 décades en température ! Près de T_N une mesure fine des variations en température du paramètre d'ordre donne l'exposant : $\beta = 0,122 \pm 0,008$. La solution exacte donnée ci-dessus conduit à l'exposant $\beta = 1/8$.

G - STRUCTURES MAGNETIQUES MODULEES INCOMMENSURABLES

Certains corps purs simples (métaux de transition comme le chrome, terres rares de la 2nd série) présentent une transition de phase vers une phase ordonnée magnétique différente du ferromagnétisme ou de l'antiferromagnétisme. Ils prennent des structures hélimagnétiques dont l'origine doit être recherchée dans les propriétés du gaz des électrons de conduction (forme de la surface de Fermi dans le cas du Cr, couplage d'échange indirect entre moments électroniques f des terres rares via les électrons de conduction). Quelques exemples d'hélimagnétisme sont présentés figure 24 :

- a - structure sinusoïdale : $M_Z = M_0 \sin qR_\ell$
(longitudinale)
- b - structure hélicoïdale $\left\{ \begin{array}{l} M_X = M_0 \sin qR_\ell \\ M_Y = M_0 \cos qR_\ell \end{array} \right.$
- c - structure en cône $\left\{ \begin{array}{l} M_X = M_0 \sin qR_\ell \\ M_Y = M_0 \cos qR_\ell \\ M_Z = \text{constante} \end{array} \right.$

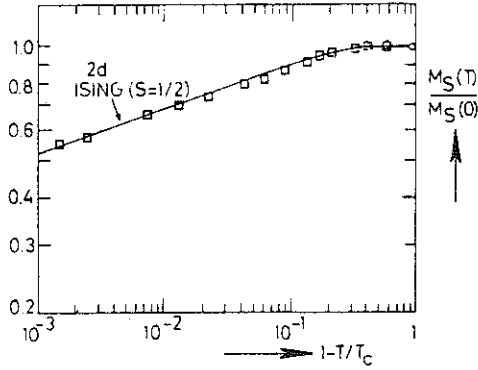


Figure 23 : Aimantation réduite d'un sous-réseau magnétique de Rb_2CoF_4 en fonction de la température réduite. La courbe en trait plein correspond à la solution exacte du modèle d'Ising ($S = 1/2$) sur un réseau carré (d'après L.J. DE JONGH et A.R. MIEDEMA. Adv. Phys. 23, 1, (1974)).

Figure 24 : Exemples de chaînes hélimagnétiques :

- a) structure sinusoïdale longitudinale
- b) structure hélicoïdale
- c) structure en cône.

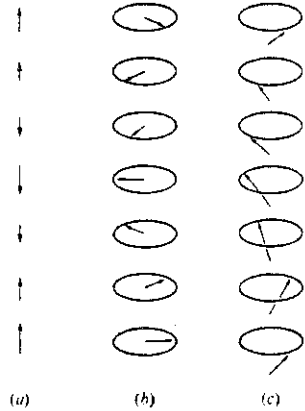


Figure 25 : Figure de diffraction d'une chaîne hélimagnétique dont l'ordre magnétique est décrit par le vecteur d'onde q (comme pour la figure 13, les réflexions de Bragg nucléaires et magnétiques sont représentées respectivement par des points et des croix).

où R_l est la coordonnée du site l portant le moment magnétique \vec{M} , et q le vecteur d'onde décrivant l'ordre magnétique. Remarquons que ces structures sont anisotropes : M est uniaxial dans le cas a, et planaire dans la cas b (la structure c revient à une superposition de la structure b et d' une structure ferromagnétique uniaxe). En généralisant la loi de distribution de l'aimantation, introduite section D (équation 12) dans le cas d'une substance antiferromagnétique, à une structure héliomagnétique de vecteur d'onde de modulation q quelconque, il est aisé de voir que la figure de diffraction de ce composé, représentant toutes les périodicités du réseau, sera formée, en plus des réflexions de Bragg nucléaires décrivant le réseau chimique, de réflexions magnétiques décrivant le réseau magnétique et situées à un vecteur d'onde q de ces premières, comme montré figure 25. D'où la connaissance directe par diffraction, de la périodicité $\lambda = \frac{2\pi}{q}$ de l'ordre magnétique (la détermination de la direction de \vec{M} demande une analyse de l'intensité des réflexions magnétiques).

La figure 26 donne les variations en température du vecteur d'onde q décrivant le pas de l'hélice de quelques terres rares. On constate sur cette figure qu'à la précision des mesures, et dans certaines gammes de température, le vecteur d'onde q varie continuellement. La structure magnétique adoptée est telle que la longueur d'onde λ de l'ordre magnétique est incommensurable et non bloquée avec la période du réseau chimique. Nous sommes en présence de structures modulées incommensurables, non identifiables à l'aide des 1421 groupes d'espace magnétiques tridimensionnels. Toutefois, vers les basses températures le vecteur d'onde se bloque à une valeur commensurable soit fractionnaire $q = 1/4$ (Er), $q = 1/6$ (Ho), soit nulle (Dy).

Des ordres magnétiques de périodicité incommensurables avec celle du réseau chimique sont aussi présentés par le métal de transition Cr, avec entre $T_N = 302$ K et $T_{SF} = 122$ K un ordre sinusoïdal transversal, $\vec{S} \perp \vec{q}$, puis au-dessous de T_{SF} un ordre sinusoïdal longitudinal, $\vec{S} // \vec{q}$ (voir figure 24a). Les deux transitions magnétiques à T_N et T_{SF} sont du 1^{er} ordre : l'ordre de la transition à T_N provient du couplage magnétostrictif avec le réseau (voir section B), et celui de la transition de phase à T_{SF} vient de ce que l'on ne peut pas passer continuellement d'une configuration où $\vec{M}_0 \perp \vec{q}$ à celle où $\vec{M}_0 // \vec{q}$. La figure 27 donne la variation en température (continue à T_{SF}) du vecteur d'onde q des modulations incommensurables. La transition de phase à T_{SF}

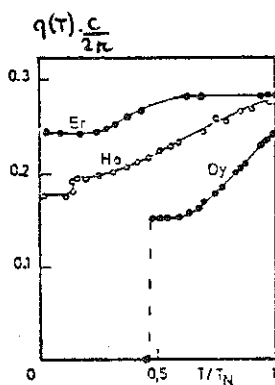


Figure 26 : Variations en température du vecteur d'onde $q(T)$ de l'hélice magnétique présentée par quelques métaux de terres rares (c est la périodicité de la maille chimique le long de l'axe hexagonal). T_N est la température de transition à la phase magnétique modulée incommensurable ($T_N = 179\text{K}(\text{Dy}), 133\text{K}(\text{Ho})$ et $80\text{K}(\text{Er})$).

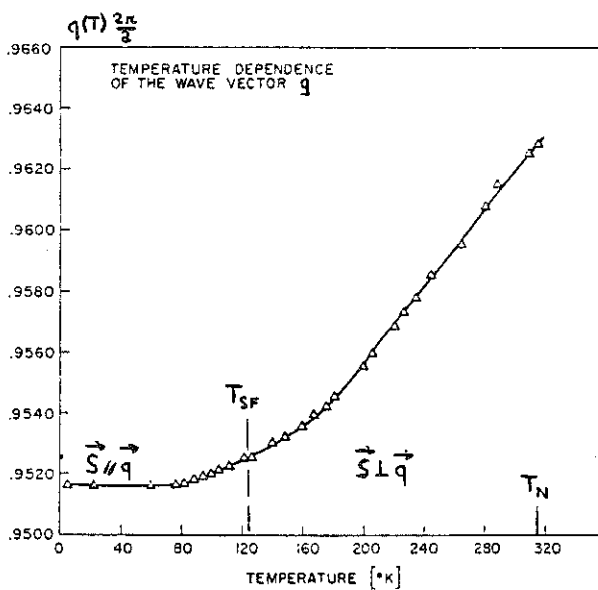


Figure 27 : Variations en température du vecteur d'onde $q(T)$ des structures sinusoïdales transverse ($T_{SF} < T < T_N$) et longitudinale ($T < T_{SF}$) du chrome (d'après S.A. WERNER et al. Phys. Rev. 155, 528 (1967)).

où le vecteur aimantation change de direction, a été détectée par l'observation d'une discontinuité d'intensité des réflexions magnétiques.

H - EXEMPLES DE STRUCTURES MAGNETIQUES COMPLEXES

D'un certain point de vue les structures modulées incommensurables de la section précédente peuvent être considérées comme des structures magnétiques complexes par référence aux ordres ferromagnétiques et antiferromagnétiques. Nous allons donner ici sans détail des exemples de structures magnétiques commensurables complexes pouvant donner naissance à une aimantation spontanée ou non. De telles structures peuvent provenir :

- d'un arrangement non colinéaire de moments magnétiques sur plusieurs réseaux :
 - . cas des composés équiatomiques de terres rares et d'aluminium : HoAl (les moments magnétiques de l'Ho contribuent à l'aimantation spontanée), TbAl (les moments magnétiques du Tb se compensent 2 à 2),
 - . cas de l'erbium dans le composé équiatomique ErNi.
- de la présence de plusieurs sous-réseaux porteurs de moments magnétiques inéquivalents mais parallèles :
 - . cas des ferrimagnétiques.

De célèbres ferrimagnétiques sont rencontrés parmi les ferrites cubiques de formule Fe_2O_3MO de structure spinelle dans lesquelles $M = Ni$ ($T_c = 858$ K), Co ($T_c = 793$ K), Cu ($T_c = 729$ K), Mn ($T_c = 573$ K) sont des métaux divalents alors que le Fe dans Fe_2O_3 est trivalent : Fe^{3+} ($S = \frac{5}{2}$). Un cas particulier, de structure spinelle inverse, est la magnétite Fe_3O_4 ($T_c = 858$ K) où $M = Fe^{2+}$ ($S = \frac{3}{2}$) dans la formule chimique ci-dessus. L'arrangement des moments magnétiques de Fe_3O_4 est présenté schématiquement figure 28. D'autres exemples de ferrimagnétiques se trouvent parmi les grenats de fer de formule $M_3Fe_5O_{12}$ où M est un ion métallique trivalent, et où le fer, dans Fe_5O_{12} , est à l'état de Fe^{3+} ($S = 5/2$). Un célèbre exemple est $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) avec $T_c = 560$ K.

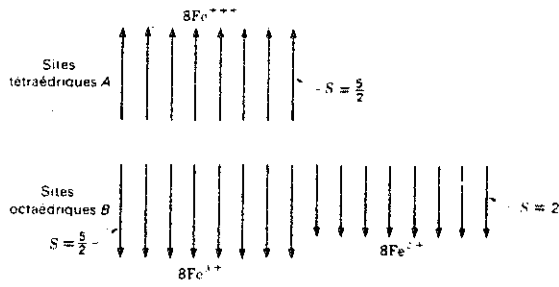


Figure 28 : Schéma de l'arrangement de spins dans la structure ferrimagnétique de la magnétite : $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$.

Figure 29 : Diagramme de phase sous champ magnétique de MnF_2 déterminé par atténuation des ultrasons. Le point commun aux 3 phases est appelé point bicritique (d'après Y. SHAPIRA et S. FONER. Phys. Rev. B1, 3083 (1970)).

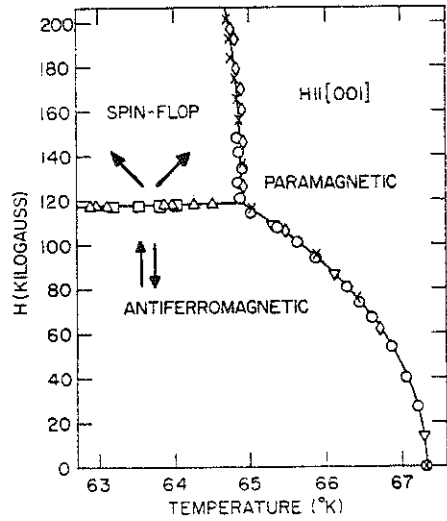


Figure 30 : Diagramme de phase sous champ magnétique de FeCl_2 , déterminé optiquement. La région hachurée correspond à un mélange de phases. La ligne de transition entre T_N et T_T (point tricritique) est une ligne de transition de phase du 2ème ordre (d'après J.A. GRIFFIN et al. Phys. Rev. B10, 1960 (1974)).

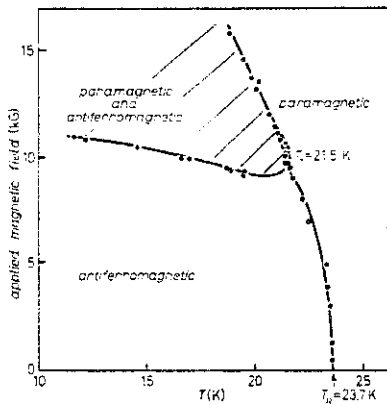


Figure 29 : Diagramme de phase sous champ magnétique de MnF_2 déterminé par atténuation des ultrasons. Le point commun aux 3 phases est appelé point bicritique (d'après Y. SHAPIRA et S. FONER. Phys. Rev. B1, 3083 (1970)).

I - ACTION D'UN CHAMP EXTERIEUR SUR LE DIAGRAMME DE PHASE
D'UN ANTIFERROMAGNETIQUE

Des paramètres autres que la température ont une influence sur le diagramme de phase d'un solide. C'est le cas de la pression et du champ magnétique pour les composés magnétiques.

La pression peut changer l'ordre de la transition magnétique, faisant passer d'une ligne de transition du 1^{er} ordre à une ligne de transition du 2^{ème} ordre, au-delà d'un point tricritique (figure 4). C'est le cas de MnO lorsque l'on applique une contrainte uniaxiale supérieure à 5 kbars dans la direction [111] de l'antiferromagnétisme.

Nous allons, dans la suite, et avec plus de détails, donner l'effet du champ magnétique sur le diagramme de phase des antiferromagnétiques anisotropes (rappelons qu'un champ magnétique statique appliqué n'est pas le champ conjugué du paramètre d'ordre de l'état antiferromagnétique).

Intuitivement le champ magnétique appliqué H dans la direction de facile aimantation d'un antiferromagnétique anisotrope va avoir tendance à retourner l'aimantation du sous-réseau magnétique couplée antiparallèlement à lui, conduisant à la destabilisation de la phase antiferromagnétique. Dans le cas d'un système avec faible anisotropie comme MnF₂ il va apparaître au-dessus d'un champ critique H_{SF} (~ 120 KG dans MnF₂) une nouvelle phase dite phase "spin flop" dans laquelle les aimantations des 2 sous-réseaux magnétiques prennent une configuration oblique, donnant au système une aimantation permanente. Le diagramme de phase dans le plan (H,T) est présenté figure 29. La ligne de transition entre phases antiferromagnétique et "spin flop" correspond à une transition du 1^{er} ordre, car on ne peut pas passer de façon continue de la configuration antiferromagnétique à celle de spins en éventail. Dans le cas de composés plus anisotropes, comme FeCl₂ (formé de plans hexagonaux ferromagnétiques et couplés antiferromagnétiquement selon la direction perpendiculaire), possédant un champ d'anisotropie H_A comparable en intensité à celui d'échange antiferromagnétique H_E, la phase "spin flop", coûtant trop d'énergie magnétique, ne va pas pouvoir être stabilisée. On observera à sa place un mélange des phases antiferromagnétique et paramagnétique, caractéristique du métamagnétisme. D'après les définitions du chapitre I section A, ce mélange de phases indique que le passage de la phase anti-

ferromagnétique à la phase paramagnétique se fait par l'intermédiaire d'une transition du 1^{er} ordre. La figure 30 montre que cette zone diphasée n'existe que dans une partie du plan (H,T). Le point de raccord entre la zone hachurée, décrivant la transition du 1^{er} ordre, et la ligne de transition du 2^{ème} ordre, s'appelle point tricritique (voir aussi sa définition figure 4, chapitre I). Dans FeCl₂ ses coordonnées sont $H_T = 9,2 \text{ KG}$, $T_T = 21,5 \text{ K}$.

III - TRANSITIONS STRUCTURALES

A - PRESENTATION DES TRANSITIONS STRUCTURALES - DEFINITIONS - CLASSIFICATION DES TRANSITIONS STRUCTURALES

Nous allons dans ce chapitre considérer des transitions de phase où les composés changent de groupe d'espace cristallographique, en perdant des éléments de symétrie. Dans la plupart des cas, le groupe d'espace de la phase basse température est un sous-groupe de celui de la phase haute température. Ceci permet de définir un paramètre d'ordre pour la transition (voir section B, Chapitre I). A priori cet abaissement de symétrie peut résulter soit d'un déplacement d'atomes, soit d'une mise en ordre d'unités atomiques ou moléculaires, soit d'une déformation élastique. Nous allons successivement illustrer ces 3 types de transition structurale.

1) Transitions displacives

Lorsque le cristal est ordonné dans la phase haute température, l'abaissement de symétrie peut résulter d'un déplacement d'atomes. La coordonnée (normale) Q décrivant l'amplitude du déplacement \bar{u} des atomes, par rapport à leur position haute température, constitue le paramètre d'ordre de la transition.

Dans la pérovskite $BaTiO_3$ (figure 31) la distorsion provient du déplacement opposé des ions Ti^{4+} et O^{2-} selon la direction $[001]$. Cette distorsion, où le titane quitte le centre de l'octaèdre d'oxygène, induit une polarisation P_0 . La distorsion étant identique de maille en maille, le composé est ferroélectrique (on peut décrire la distorsion par le vecteur d'onde $\vec{q} = 0$). Par analogie avec l'antiferromagnétisme on peut aussi envisager un ordre antiferroélectrique dans lequel la structure distordue peut se décomposer en sous-réseaux possédant des polarisations de sens opposé. Parmi les pérovskites, le composé $PbZrO_3$, dans lequel le déplacement des atomes de Pb induit des polarisations opposées selon la direction $[110]$, possède un ordre antiferroélectrique au-dessous de 500 K. Bien entendu la maille antiferroélectrique ainsi obtenue est multiple de celle pérovskite haute température. Il existe aussi des structures distor-

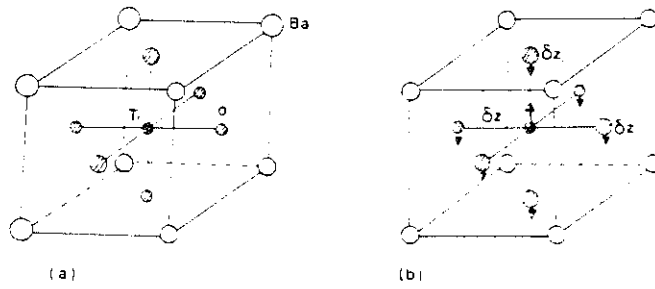


Figure 31 : Structure cristallographique de $BaTiO_3$:

a) maille cubique pérovskite haute température,

b) distorsion tétragonale avec déplacement des atomes de Ti et O selon [001].

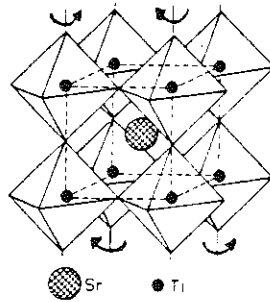
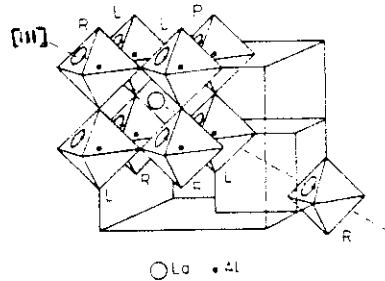


Figure 32 : Distorsion de $SrTiO_3$.

Les flèches indiquent le sens de rotation des octaèdres d'oxygène autour de l'axe [001].

Figure 33 : Distorsion de $LaAlO_3$. Les flèches indiquent le sens de rotation des octaèdres d'oxygène autour de l'axe [111]

(R = droit ; L : gauche)



dues présentant des mailles multiples, tout en ne se décomposant pas en sous-réseaux présentant des polarisations spontanées. C'est le cas des pérovskites antiferrodistortives SrTiO_3 et LaAlO_3 . La structure distordue est obtenue par rotation des octaèdres d'oxygène (figures 32 et 33). L'amplitude de l'angle de rotation, ϕ_0 , constitue le paramètre d'ordre de la transition. Par analogie avec la description déjà donnée de l'ordre antiferromagnétique, on peut, en remarquant que la structure distordue a ses paramètres doublés dans les 3 directions cubiques, décrire la rotation des octaèdres par une onde de rotation du type :

$$i = \phi_0 e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_i}, \quad (1)$$

de vecteur d'onde $\vec{q} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$, avec \vec{R}_i la position des octaèdres dans la structure pérovskite haute température. Seul l'axe de rotation des octaèdres [001] et [111] permet de distinguer les distorsions de SrTiO_3 et LaAlO_3 . Les transitions de phase structurales des pérovskites seront examinées avec plus de détails dans la section C de ce chapitre.

SbSI est un composé de structure orthorhombique formé de chaînes ionocovalentes SbSI dirigées selon l'axe c. Il devient ferroélectrique uniaxe (P//c) en-dessous de la température ambiante (291 K). La polarisation P_0 provient de la distorsion des chaînes SbSI comme montré figure 34. Le paramètre d'ordre de la transition est le vecteur polarisation P_0 ou l'amplitude des déplacements atomiques Q_0 . La maille élémentaire est conservée à la transition de phase. Il ne faut toutefois pas^{en} conclure que toute transition structurale conservant la maille élémentaire est de type ferroélectrique. Une autre possibilité est présentée par le quartz qui subit une transformation ferrodistortive à 846 K entre les phases α et β . La figure 35 donne les déplacements relatifs des atomes de Si et O dans la phase β (le paramètre d'ordre Q_0 est l'amplitude de ces déplacements), et montre que la somme des vecteurs déplacements est nulle, de sorte que la distorsion n'induit pas de polarisation spontanée.

2) Transitions ordre-désordre

Lorsque le cristal est formé d'unités atomiques ou moléculaires désordonnées dans la phase haute température, l'abaissement de symétrie résulte d'une mise en ordre de la position ou de l'orientation de ces unités.

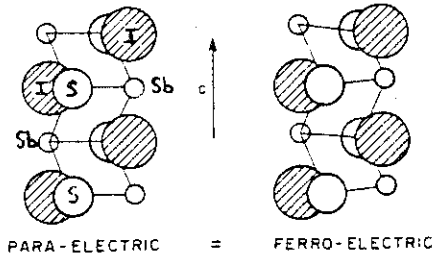


Figure 34 : Portion de chaîne ionocovalente SbSI dans les phases paraélectrique et ferroélectrique.

Figure 35 : Projection dans le plan de base de la maille unité de SiO_2 montrant le déplacement des atomes de Si et O entre les phases β et α . (d'après J.D. AXE et G. SHIRANE. Phys. Rev. B1, 342 (1970))

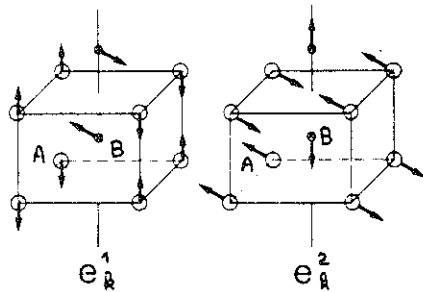
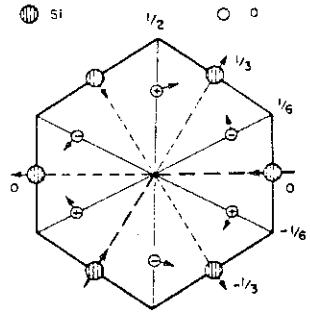
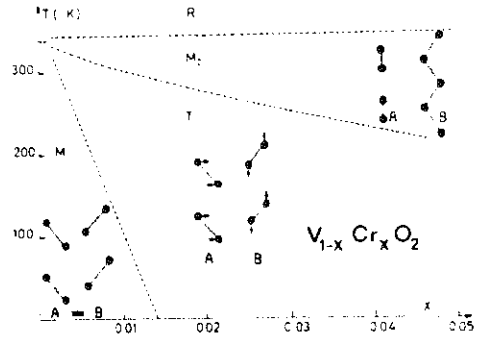


Figure 37 : Déplacement des atomes de V dans VO_2 correspondant aux polarisations e_k^1 et e_k^2 . Les sous-réseaux A et B d'atomes de V sont indiqués.

Figure 38 : Diagramme de phase, en fonction de x, de $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ d'après J.P. POUGET et H. LAUNOIS. J. de Phys., Paris, 37, C4-49 (1976)).



Dans une transition de phase de type ordre-désordre, le paramètre d'ordre est analogue à celui des solutions solides d'alliages. Dans le cas où la phase haute température présente un désordre résultant de l'équiprobabilité d'occupation de 2 configurations, le paramètre d'ordre peut être pris comme la différence de la probabilité d'occupation des positions I et II :

$P_{I-II} = (N_I - N_{II}) / (N_I + N_{II})$, où N_I et N_{II} sont respectivement le nombre d'unités dans les positions I et II.

Dans le phosphate monopotassique dihydrogéné KH_2PO_4 (KDP), l'hydrogène, liant deux groupements tétraédriques PO_4 , a deux positions d'équilibre (une près de chaque PO_4) qu'il occupe avec une probabilité égale à haute température. A la transition de phase une seule de ces positions est occupée préférentiellement (le cas de KDP sera examiné section F).

Des transitions ordre-désordre faisant intervenir l'orientation d'unités moléculaires sont rencontrées dans $NaNO_2$, NH_4Cl et NH_4Br . Dans $NaNO_2$, le groupement intervenant est la molécule polaire NO_2^- . Dans la phase désordonnée haute température, les moments dipolaires des molécules se compensent : il n'y a pas de polarisation résultante. Dans la phase basse température, la mise en ordre orientationnelle des groupements NO_2^- entraîne la ferroélectricité. Dans NH_4Cl et NH_4Br , la transition ordre-désordre joue sur l'orientation des tétraèdres NH_4^+ . A haute température, ces composés ont une structure cubique centrosymétrique (le centre d'inversion est dû au désordre des tétraèdres NH_4^+). Dans NH_4Cl , au-dessous de 242 K, à la transition ordre-désordre, les tétraèdres s'orientent (préférentiellement) parallèlement dans chaque maille élémentaire. On obtient une structure cubique non centrosymétrique sans changement de la multiplicité de la maille élémentaire. Dans NH_4Br , en-dessous de 235 K, les tétraèdres s'orientent antiparallèlement entre mailles élémentaires voisines et la maille est doublée dans 2 directions. On peut décrire la mise en ordre de NH_4Br par le vecteur d'onde $\vec{q} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0)$ et celle de NH_4Cl par le vecteur d'onde $\vec{q} = (0,0,0)$.

3) Transitions élastiques

Ce type de transition affecte la "géométrie" de la maille élémentaire, en provoquant une déformation de celle-ci. L'amplitude de la déformation spontanée e constitue le paramètre d'ordre de la transition. La déformation élastique (on dit aussi ferroélastique) spontanée de la maille élémentaire peut provenir par exemple de la contraction d'un des paramètres cubiques, conduisant à une symétrie quadratique, (cas de Nb_3Sn), ou, par

exemple, d'une déformation de cisaillement de la maille quadratique (cas de TmVO_4). Ces transitions élastiques seront présentées avec plus de détails dans la section E de ce chapitre.

La figure 36 schématise ces divers types de transitions structurales.

Ferroélectricité

Une catégorie importante de transitions structurales est celle amenant la ferroélectricité. Un monocristal est ferroélectrique s'il possède une polarisation spontanée \vec{P} qui peut être retournée par l'application d'un champ électrique \vec{E} opposé. Cette polarisation P est le paramètre d'ordre, le champ électrique E est conjugué au paramètre d'ordre et ils sont reliés par la susceptibilité diélectrique.

Dans BaTiO_3 , cette polarisation est due au déplacement relatif \vec{u} du Ti^{4+} par rapport à l'octaèdre d'oxygènes. Dans SbSI la polarisation (uniaxe) est due à une déformation de la chaîne covalente. Dans NaNO_2 (au-dessous de 163 K), elle est due à une mise en ordre orientationnelle des molécules polaires NO_2^- .

Dans les exemples ci-dessus la polarisation constitue le paramètre d'ordre primaire de la transition (on parle alors de ferroélectricité propre). On verra d'autres exemples (sections B et G) dans lesquels le phénomène de ferroélectricité est induit par une autre distorsion structurale (on parle de ferroélectricité impropre). La polarisation est alors un paramètre d'ordre secondaire de la transition de phase.

Ferroélasticité

Par analogie avec les transitions ferroélectriques, on peut définir pour des composés subissant une déformation de type élastique, la notion de ferroélasticité. Un solide cristallin est dit ferroélastique s'il possède plusieurs états stables, énergétiquement équivalents, et tels que le passage d'un état stable à un autre puisse être obtenu par application temporaire d'une contrainte mécanique extérieure. Le paramètre d'ordre est un des éléments e_{ij} du tenseur de déformation spontanée (ou une combinaison de ceux-ci). Son champ conjugué est un des éléments σ_{ij} du tenseur des contraintes. Ces deux grandeurs conjuguées sont reliées entre elles par les éléments du tenseur des constantes élastiques C_{ij} , dont l'inverse constitue la susceptibi-

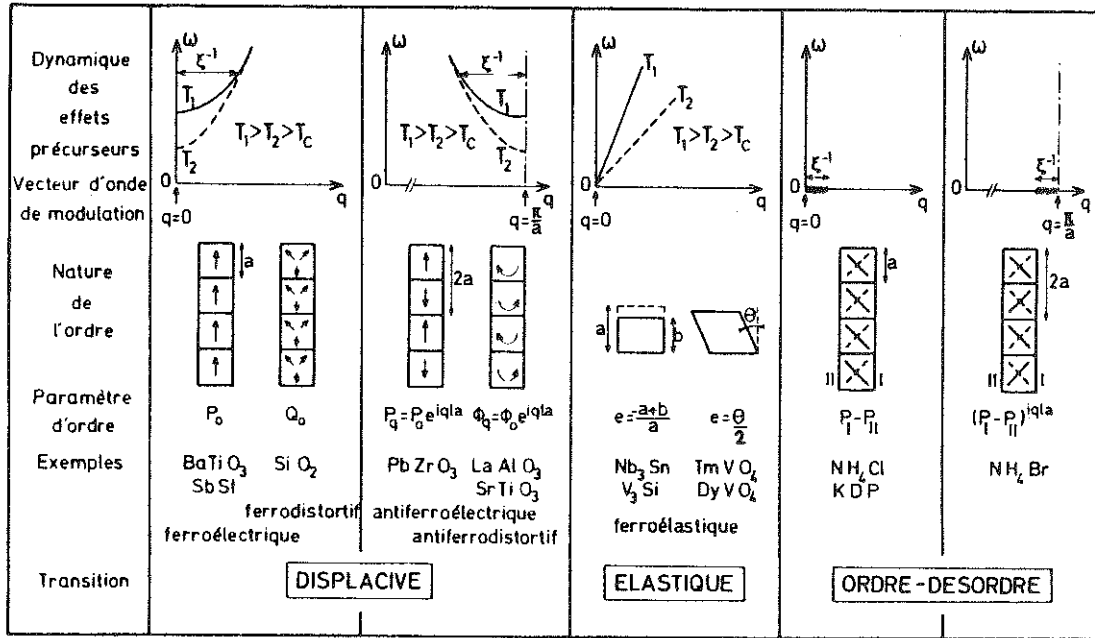


Figure 36 : Représentation très schématique des 3 grands types de transitions structurales.

lité associée au paramètre d'ordre. Nous donnerons plus de détails dans la section E sur la ferroélasticité de Nb_3Sn et TmVO_4 . Dans ces composés la déformation spontanée constitue le paramètre d'ordre primaire de la transition. Nous verrons dans la suite de ce chapitre (sections B et G) des exemples dans lesquels la ferroélasticité est induite par une autre distorsion structurale (ferroélasticité impropre) et où la déformation spontanée est un paramètre d'ordre secondaire de la transition de phase.

Dimension du paramètre d'ordre

Après avoir donné des exemples de transitions structurales à 3 dimensions ($d = 3$), on peut chercher à définir la dimension n du paramètre d'ordre (primaire) de ces transitions de phase.

Dans le cas de transitions displacives, le déplacement de l'atome k , de masse m_k , situé dans la maille élémentaire \mathcal{L} à la position $\vec{r}_{\mathcal{L}k}$, peut s'écrire (dans l'approximation harmonique), en généralisant l'expression (1), sous la forme :

$$\vec{u}_{\mathcal{L}k} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} \sum_{\{\alpha\}, \{\vec{q}\}} Q^\alpha(\vec{q}) \vec{e}_k^\alpha(\vec{q}) \exp i\vec{q} \cdot \vec{r}_{\mathcal{L}k} \quad (2)$$

où $\vec{e}_k^\alpha(\vec{q})$ est le vecteur polarisation qui décrit le déplacement relatif de l'atome k par rapport aux autres atomes de la maille élémentaire pour le mode α et le vecteur d'onde \vec{q} ($\sum_k |\vec{e}_k^\alpha(\vec{q})|^2 = 1$) et où $Q^\alpha(\vec{q})$, indépendant de k , donne l'amplitude du déplacement. Nous verrons chapitre D que ce déplacement résulte de la condensation, à T_c , d'une branche de phonon, au vecteur d'onde \vec{q} décrivant la distorsion structurale (voir aussi la figure 36). C'est ce vecteur d'onde, et ses équivalents par symétrie dans la 1^{ère} zone de Brillouin (formant l'étoile du vecteur \vec{q}), qui interviennent dans le calcul du déplacement des atomes. Dans cette même expression (2), la sommation sur α porte sur la dégénérescence du mode de déplacement (ou de la branche de phonon) au point \vec{q} (c'est aussi la dimension de la représentation irréductible, R.I., du groupe du vecteur \vec{q} , associée à la transition de phase). Le paramètre d'ordre de la transition est constitué par l'ensemble des amplitudes $\{Q^\alpha(\vec{q})\}$. Il a comme dimension le produit des dimensions des ensembles $\{\alpha\}$ et $\{\vec{q}\}$.

Dans le cas des transitions ferroélectriques propres : $\dim \{\vec{q}=0\} = 1$. La dimension du paramètre d'ordre est celle de la dégénérescence

du mode de déplacement produisant la polarisation spontanée. Pour BaTiO_3 , de symétrie cubique pérovskite à haute température, le mode est triplement dégénéré (mode de symétrie F_{1u}), d'où $n = 3$; chaque composante produit un déplacement d'atomes selon une des 3 directions cubiques x , y ou z , en créant respectivement les polarisations P_x , P_y ou P_z (la figure 31 présente les déplacements atomiques selon z dans la phase tétragonale de BaTiO_3). Dans le cas de SbSI , de symétrie orthorhombique, le déplacement des atomes à l'origine de la polarisation spontanée est non dégénéré, et de symétrie B_{1u} . Ce ferroélectrique uniaxe a un paramètre d'ordre de dimension $n = 1$. Dans le cas des transitions ferrodistortives, le raisonnement est identique. Par exemple, la transition $\beta \rightarrow \alpha$ du quartz fait intervenir un mode de symétrie B_1 non dégénéré, d'où $n = 1$ (la figure 35 montre les polarisations $\{\vec{e}_k\}$ des différents atomes k de ce mode).

Dans le cas des transitions antiferrodistortives de SrTiO_3 et LaAlO_3 , le vecteur d'onde de la distorsion est un coin, de vecteur d'onde $\vec{q} = (\frac{a^*}{2}, \frac{a^*}{2}, \frac{a^*}{2})$, de la 1^{ère} zone de Brillouin (les autres coins se déduisant du 1^{er} par addition de vecteurs du réseau réciproque ne comptent pas dans l'étoile de \vec{q}), d'où $\dim\{q\} = 1$. Avec ce vecteur d'onde, le mode décrivant la rotation des octaèdres de la structure cubique pérovskite de SrTiO_3 est triplement dégénéré et de symétrie F_{2u} , d'où $n = 3$. Chaque composante décrit la rotation de l'octaèdre des oxygènes autour d'une des 3 directions cubiques x , y ou z . C'est par le vecteur polarisation des déplacements que les distorsions de SrTiO_3 et LaAlO_3 se distinguent (voir section C).

Dans d'autres distorsions structurales comme celle de NbO_2 (de structure haute température rutile, voir figure 14c), l'étoile du vecteur d'onde \vec{q} a 4 branches $\{\pm \frac{a^*}{4}, \pm \frac{a^*}{4}, \frac{c^*}{2}\}$ et le mode décrivant la distorsion est non dégénéré. Le paramètre d'ordre décrivant la distorsion (primaire) a $n = 4$ dimensions. Il en est de même pour les distorsions structurales de VO_2 qui présente aussi une structure haute température rutile R . L'étoile du vecteur d'onde de la distorsion a 2 branches $(\frac{a^*}{2}, 0, \frac{c^*}{2})$ et $(0, \frac{a^*}{2}, \frac{c^*}{2})$ et le mode intervenant dans les distorsions est doublement dégénéré. Pour un vecteur d'onde de l'étoile, il y a deux types de déplacements atomiques possibles (indiqués figure 37 pour les atomes de V) de polarisations e_k^1 et e_k^2 et de paramètres d'ordre Q^1 et Q^2 . La figure 38 présente le diagramme de phase de l'alliage $V_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ (un diagramme de phase semblable est obtenu avec VO_2 contraint uniaxialement selon la

direction [100]). La phase monoclinique M_2 correspond aux amplitudes de déplacement : $Q^1 \neq 0, Q^2 = 0$; la phase monoclinique M_1 correspond à celles $Q^1 = Q^2 \neq 0$, et la phase triclinique à celles $Q^1 \neq 0, Q^2 \neq 0$ et $Q^1 \neq Q^2$. Il est important de réaliser qu'un composé ne présente pas toujours à basse température sa phase de plus basse symétrie : dans le cas de VO_2 , la phase triclinique se situe entre 2 phases monocliniques. On voit aussi avec cet exemple de quelle façon un paramètre extérieur permet de modifier les contributions aux amplitudes de déplacement des diverses composantes d'une R.I. dégénérée (nous y reviendrons dans le cas des pérovskites antiferrodistortives).

Comme pour les alliages, la dimension du paramètre d'ordre d'une transition ordre-désordre est celle de la dégénérescence de la représentation irréductible du groupe des permutations de la phase désordonnée selon laquelle il se transforme. Dans le cas où le désordre résulte de l'équiprobabilité d'occupation de 2 configurations :

- 2 positions d'équilibre des oxygènes entre les groupements PO_4 dans KH_2PO_4 ,
- 2 orientations des tétraèdres NH_4 dans NH_4Cl ,
- 2 orientations de la molécule polaire NO_2 dans $NaNO_2$,

le paramètre d'ordre a $n = 1$ dimension. Le problème de la transition de phase est analogue à celui du modèle d'Ising magnétique à 3 dimensions, chaque configuration pouvant se représenter par un état de spin + ou -.

Dans le cas des transitions avec déformation de la maille cristalline, le paramètre d'ordre est un ou plusieurs éléments (ou combinaisons linéaires) du tenseur des déformations. Rappelons que ces éléments sont rendus identiquement nuls par application des opérations du groupe ponctuel de symétrie de la phase non déformée. Les éléments équivalents peuvent être générés, à partir de l'un d'entre eux par ces mêmes opérations de symétrie. Leur nombre donne la dimension du paramètre d'ordre. Dans le cas de la transition cubique-quadratique de Nb_3Sn , la déformation correspond aux combinaisons linéaires, équivalentes par symétrie cubique :

$e_{xx} - e_{yy}$, $e_{yy} - e_{zz}$ ou $e_{zz} - e_{xx}$. La dimension du paramètre d'ordre est $n = 3$. Dans le cas de $TmVO_4$, de symétrie tétragonale à haute température, la déformation de cisaillement ne fait intervenir que l'élément e_{xy} du tenseur des déformations, d'où $n = 1$. On vérifie aisément que ces déformations brisent respectivement la symétrie des mailles cubiques et tétragonales.

Complexité des transitions structurales

Dans les exemples donnés ci-dessus nous n'avons retenu, pour bien illustrer les 3 types d'abaissement de symétrie, que certains caractères des transitions structurales subies par des composés réels. Il est en fait nécessaire, dans un bon nombre de cas, pour décrire entièrement la structure de plus basse symétrie du composé, de considérer que l'abaissement de symétrie résulte de plusieurs mécanismes.

Un exemple typique est présenté par NH_4Cl ou NH_4Br . La figure 39 montre de quelle façon une mise en ordre des tétraèdres NH_4^+ induit un déplacement des ions Br^- . NH_4Br présente une transition ayant à la fois un caractère ordre-désordre (sur les tétraèdres NH_4^+) et displacif (sur les ions Br^-). D'une manière analogue nous verrons dans les composés A15 (Nb_3Sn par exemple) qu'à la transition martensitique, la déformation élastique tétragonale de la maille est accompagnée d'un déplacement des atomes de Nb. Nous verrons aussi avec le phosphate de potassium dihydrogéné, KDP, un composé présentant à la fois une transition ordre-désordre des hydrogènes, de déformation de cisaillement de la maille et de déplacement des ions K^+ et atomes de P dans la direction de la polarisation ferroélectrique.

La pluralité des causes d'abaissement de symétrie à la transition de phase laisse donc la possibilité à plusieurs paramètres d'ordre. En fait ceux-ci ne sont pas indépendants et nous verrons en section B, dans le cadre de la théorie de Landau, que suivant la forme du couplage entre paramètres d'ordre (dépendant de la symétrie de la phase haute température), ceux-ci peuvent être soit équivalents, soit inéquivalents ; on doit distinguer dans le second cas entre paramètre d'ordre primaire (celui dont la susceptibilité associée diverge à T_c pour une transition du 2^{ème} ordre) et paramètre d'ordre induit ou secondaire (celui dont la susceptibilité associée ne présente pas une telle divergence).

La figure 36 donne aussi dans la phase haute température, non distordue, une schématisation des effets dynamiques précurseurs, dans le spectre des phonons, de la transition structurale pour les 3 types de mécanismes considérés. Nous y reviendrons dans la section D. Signalons toutefois, en liaison avec le contenu de ce dernier paragraphe, que l'observation fine des effets dynamiques précurseurs conduit souvent à une description du mécanisme responsable de la transition de phase plus complexe que celle esquissée dans cette figure.

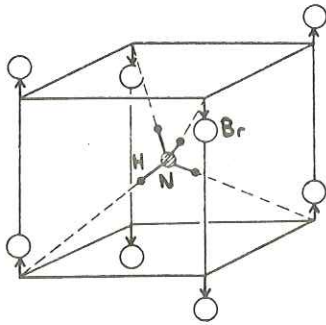


Figure 39 : Couplage entre orientation du tétraèdre NH_4 et déplacement des atomes de Br dans NH_4Br .

Figure 40 : Constante diélectrique de KH_2PO_4 selon les directions a et c (d'après G. BUSCH. Helv. Phys. Acta 11, 269 (1938)).

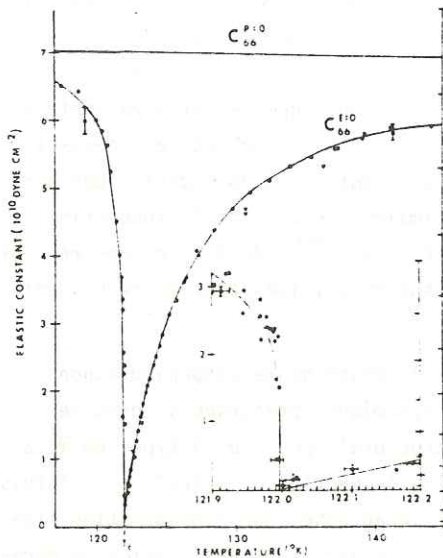
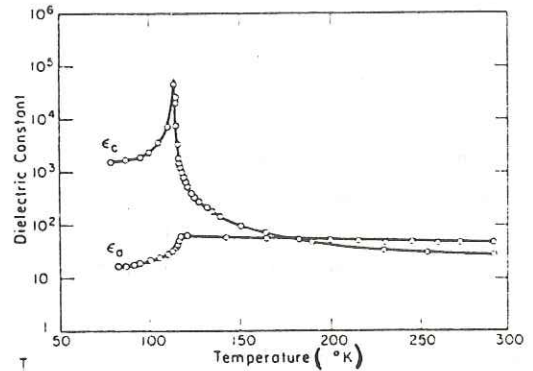


Figure 41 : Constantes élastiques de KH_2PO_4 mesurées à champ nul (par diffusion Brillouin), $C_{66}^{E=0}$, et à polarisation nulle (par résonance piézoélectrique), $C_{66}^{P=0}$. (d'après E.M. BRODDY et H.Z. CUMMINS. Phys. Rev. Lett. 21, 1263 (1968)).

B - THEORIE DE LANDAU A DEUX PARAMETRES D'ORDRE COUPLES

Nous allons décrire dans cette section le voisinage d'une transition de phase du 2^{ème} ordre ayant deux paramètres d'ordre couplés η_1 et η_2 . Nous mettrons l'énergie libre sous la forme :

$$F(\eta_1, \eta_2) = F_1(\eta_1) + F_2(\eta_2) + F_c(\eta_1, \eta_2) \quad (3)$$

Lorsque η_2 est maintenu nul, l'énergie libre se réduit à celle :

$$F_1(\eta_1) = F_1^0 + \frac{1}{2} a (T-T_c) \eta_1^2 + \frac{C}{4} \eta_1^4 \quad (4)$$

déjà introduite à la section C (1^{er} cas) du 1^{er} chapitre. Le système subit une transition de phase du 2^{ème} ordre à T_c . Pour $T > T_c$ l'inverse de la susceptibilité associée au paramètre d'ordre η_1 vaut :

$$\chi_{11}^{-1} = \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_1^2} = a(T-T_c) \quad (5)$$

Pour $T < T_c$ cette même quantité vaut :

$$\chi_{11}^{-1} = \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_1^2} = 2a(T_c-T) \quad (6)$$

et le paramètre d'ordre vaut :

$$\eta_1 = \left[\frac{a(T_c-T)}{B} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

Lorsque η_1 est maintenu nul, l'énergie libre $F_2(\eta_2)$ ne présente aucune singularité dans cette même gamme de température. En particulier, l'inverse de la susceptibilité associée au "paramètre d'ordre" η_2 peut être prise constante au voisinage de T_c :

$$\chi_{22}^{-1} = \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_2^2} = A' \quad (8)$$

donnant au plus bas ordre en η_2 l'énergie libre :

$$F_2(\eta_2) = F_2^0 + \frac{1}{2} A' \eta_2^2 \quad (9)$$

Le terme de couplage entre paramètres d'ordre fait intervenir au plus bas ordre en η_i un produit de puissance de η_1 et η_2 . Nous considérerons successivement dans la suite les couplages :

- a) linéaire en η_1 et η_2 : $F_C(\eta_1, \eta_2) = - I \eta_1 \eta_2$
 b) linéaire en η_2 , quadratique en η_1 : $F_C(\eta_1, \eta_2) = - I \eta_1^2 \eta_2$.

La forme de ce couplage dépend évidemment de la symétrie des R.I. des paramètres d'ordre dans la phase haute température.

a) Couplage linéaire en η_1 et η_2

Nous allons calculer, dans cette partie, les susceptibilités relatives aux divers paramètres d'ordre. Pour cela nous devons préciser les conditions de leur mesure.

1) Mesure à champ conjugué au paramètre d'ordre η_2 nul

$$h_2 = \frac{\partial F}{\partial \eta_2} = 0$$

soit : $I \eta_1 = A' \eta_2$. (10)

Les deux paramètres d'ordre sont proportionnels. En remplaçant dans (3) η_2 par sa valeur en fonction de η_1 , on obtient l'énergie libre effective :

$$\tilde{F}(\eta_1) = F_1^0 + F_2^0 + \frac{1}{2} a (T - T_C^*) \eta_1^2 + \frac{C}{4} \eta_1^4$$

analogue à celle de l'expression (4), avec seulement un décalage de la température de transition $T_C^* = T_C + (I^2/A'a)$. Avec ce décalage, la susceptibilité relative au paramètre d'ordre η_1 , χ_{11}^* , et le paramètre d'ordre η_1 sont donnés par les expressions (5), (6) et (7). Nous pouvons aussi calculer la susceptibilité croisée χ_{21} décrivant la manière dont le paramètre d'ordre η_2 est induit par le champ h_1 conjugué au paramètre d'ordre η_1 :

$$\eta_2 = \chi_{21} h_1$$

soit : $\chi_{21} = \frac{\partial h_1}{\partial \eta_2} = \left[\frac{\partial^2 F}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} \right]^{-1}$ (11)

En utilisant les relations (5) et (10), on obtient :

$$\chi_{21}^{-1} = \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_1^2} \frac{\partial \eta_1}{\partial \eta_2} = \chi_{11}^{*-1} \frac{A'}{I}$$

χ_{21} diverge à T_C^* comme χ_{11}^* .

2) Mesure à champ conjugué au paramètre d'ordre η_1 nul :

$$h_1 = \frac{\partial F}{\partial \eta_1} = 0$$

$$\text{soit : } a(T-T_c) \eta_1 + B\eta_1^3 - I\eta_2 = 0 .$$

La relation entre η_1 et η_2 est beaucoup plus complexe que précédemment. Nous nous placerons uniquement ici au-dessus de T_c^* ; on pourra alors négliger le terme en $B\eta_1^3$. En remplaçant η_1 par sa valeur en fonction de η_2 , on obtient l'énergie libre effective :

$$\tilde{F}(\eta_2) = F_1^0 + F_2^0 + \frac{1}{2} \left[A' - \frac{I^2}{a(T-T_c)} \right] \eta_2^2$$

La susceptibilité relative au paramètre d'ordre η_2 vaut :

$$\chi_{22}^* = \frac{1}{A'} + \frac{I^2}{A'^2 a(T-T_c^*)}$$

$$\text{soit : } \chi_{22}^* = \chi_{22} + \frac{\chi_{12}^2}{\chi_{11}^*} .$$

χ_{22}^* diverge à T_c^* comme χ_{12} ou χ_{11}^* . Du fait du couplage linéaire, les divergences de ces 3 susceptibilités sont intimement liées.

Un cas important de couplage linéaire est celui entre polarisation et déformation élastique dans des composés ferroélectriques possédant une phase paraélectrique non centrosymétrique. Ce couplage entre propriétés électrique et mécanique est relié au phénomène de piézoélectricité. Un composé présentant un tel couplage est KDP (voir section F). Les paramètres d'ordre η_1 et η_2 sont respectivement la polarisation spontanée P_z et la déformation élastique spontanée de cisaillement e_{xy} . Du fait de ce couplage, on observe à la transition ferroélectrique, T_c^* , comme conséquence de la divergence de la susceptibilité diélectrique χ_{11}^* (figure 40) :

- l'annulation de la constante élastique reliée à la déformation de cisaillement, mesurée en champ électrique nul :

$$c_{66}^{E=0} (\equiv \chi_{22}^{*-1}) \quad - \text{ voir figure 41,}$$

- la divergence de la constante de couplage piézoélectrique :

$$d_{36} (\equiv \chi_{21}^*) \quad - \text{ voir figure 42.}$$

La constante élastique mesurée à paramètre d'ordre $\eta_1 = P = \text{constant}$, C_{66}^P (voir figure 41), ne présente pas d'anomalie à T_C^* . La susceptibilité diélectrique mesurée sur un cristal bloqué (à paramètre d'ordre η_2 nul), χ_{11} , diverge à T_C , 4 K en-dessous de T_C^* dans KDP. Ce composé présente aussi des couplages linéaires avec un 3^{ème} paramètre d'ordre η_3 décrivant la transition ordre-désordre des hydrogènes.

Nous verrons aussi au cours de la section E un autre exemple de couplage linéaire entre déformation quadratique de la maille cubique (η_1) et déplacement des atomes de Nb(η_2) de Nb_3Sn . La figure 63 montre clairement, au-dessous de la température de transition martensitique de ce composé, l'identité des variations en température de ces 2 paramètres d'ordre, attendue du fait de leur proportionnalité, (voir relation (10)).

b) Couplage linéaire en η_2 , quadratique en η_1

- 1) Mesure à champ conjugué au paramètre d'ordre η_2 nul (cette partie a été partiellement traitée section B, chapitre II, avec $\eta_1 = M$ et $\eta_2 = e$)

La condition $h_2 = 0$ conduit à la relation suivante entre η_1 et η_2 :

$$I \eta_1^2 = A' \eta_2 \quad (12)$$

donnant l'énergie libre effective :

$$\tilde{F}(\eta_1) = F_1^0 + F_2^0 + \frac{1}{2} a (T - T_C) \eta_1^2 + \frac{\tilde{C}}{4} \eta_1^4$$

analogue à celle de l'expression (4) avec $\tilde{C} = C - \frac{2I^2}{A'}$. Nous avons déjà vu que le couplage entre paramètre d'ordre primaire (η_1) et paramètre d'ordre secondaire (η_2) pouvait rendre la transition du 1^{er} ordre si \tilde{C} est négatif. Nous supposons ici que la transition reste du 2^{ème} ordre. Dans ce cas, la température de transition reste inchangée, ainsi que la susceptibilité χ_{11} associée au paramètre d'ordre η_1 . Les dépendances en température des paramètres d'ordre sont :

$$\begin{aligned} - \text{ pour le paramètre d'ordre primaire} & : \eta_1 = \left[\frac{a(T_C - T)}{\tilde{C}} \right]^{\frac{1}{2}} \\ - \text{ pour le paramètre d'ordre secondaire} & : \eta_2 = \frac{I a (T_C - T)}{A' \tilde{C}} \end{aligned}$$

La susceptibilité croisée χ_{12} , donnée par la relation (11) vaut :

$$\chi_{21} = \chi_{11} \frac{2I\eta_1}{A'}$$

Elle est nulle pour $T > T_c$ ($\eta_1 = 0$), finie pour $T < T_c$, mais diverge à T_c^- .

2) Mesure à champ conjugué au paramètre d'ordre η_1 nul

La condition $h_1 = 0$ conduit à la relation :

$$\eta_1 \left[a(T-T_c) + C\eta_1^2 - 2I\eta_2 \right] = 0$$

La solution $\eta_1 = 0$ correspond à la plus haute température $T > T_c$. L'énergie libre effective est $\tilde{F}_2(\eta_2)$ et la susceptibilité relative à η_2 est $\chi_{22} = A'^{-1}$.

La solution $\eta_1^2 = \frac{2I\eta_2 + a(T_c - T)}{C}$ correspond à la phase basse température $T < T_c$. L'énergie libre effective $\tilde{F}(\eta_2)$ est assez longue à écrire. Toutefois on peut vérifier que le coefficient du terme en η_2^2 est

$$\frac{1}{2} \left(A' - \frac{2I^2}{C} \right) = \frac{1}{2} \frac{A'\tilde{C}}{C}$$

La susceptibilité relative à η_2 vaut $\chi_{22}^* = \frac{C}{\tilde{C}} \frac{1}{A'}$. Elle augmente d'une valeur constante à la transition de phase, car $\frac{C}{\tilde{C}} < C$. L'aspect non divergent de la susceptibilité χ_{22}^* à une transition de phase du 2^{ème} ordre, est caractéristique d'un paramètre secondaire.

On observe de nombreux cas de couplage quadratique entre polarisation spontanée et déformation élastique dans les composés ferroélectriques. C'est par exemple le cas de BaTiO_3 (section C). Lors de la transition de phase cubique-quadratique, la polarisation spontanée est le paramètre d'ordre primaire η_1 alors que la déformation élastique de la maille n'est qu'un paramètre d'ordre secondaire. On pourrait expliquer par un fort couplage entre ces paramètres d'ordre, rendant le coefficient \tilde{C} négatif, le fait que cette transition soit du 1^{er} ordre.

La ferroélasticité et la ferroélectricité impropres relèvent évidemment de ce type de couplage : la déformation spontanée et la polarisation spontanée sont des paramètres d'ordre secondaires η_2 , induits par couplage avec un paramètre d'ordre primaire η_1 (dans le cas de la ferroélectricité impropre, le terme de couplage ne peut exister que si la dimension de η_1 est ≥ 2). La susceptibilité associée à η_2 , χ_{22} (inverse d'une constante

élastique ou susceptibilité diélectrique) ne présente pas de divergence à la transition structurale (voir figure 69). Dans les cas de $Tb_2(MoO_4)_3$ et $Gd_2(MoO_4)_3$, considérés dans la section G, le paramètre d'ordre primaire est une déformation antiferrodistortive. Ces deux composés sont à la fois des ferroélastiques et ferroélectriques impropres.

C - EXEMPLES DE TRANSITIONS DISPLACIVES DANS LES PEROVSKITES

La structure pérovskite de formule chimique ABX_3 est présentée figure 31a. Dans le cas d'un empilement idéal avec tous les ions, de rayons ioniques r_A , r_B et r_X , en contact, on a les égalités :

$$2(r_A + r_X) = a \sqrt{2} \text{ dans le plan } (001)$$

$$2(r_B + r_X) = a \text{ selon l'axe } [001]$$

donnant le rapport :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} = 1$$

(a est le paramètre de la maille cubique).

En réalité, le rapport des rayons des ions constituants (en tenant compte de leur coordinence) est différent de 1. Selon que ce rapport est inférieur ou supérieur à 1, la structure a tendance à se déformer de façon différente :

- a) pour $t > 1$ ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $KNbO_3$) on observe la déformation de l'octaèdre des ions X (les ions X comprimés entre les ions A dans le plan (001) tendent à sortir de celui-ci et à se déplacer relativement aux ions B, créant un moment dipolaire).
- b) pour $t < 1$ ($SrTiO_3$, $LaAlO_3$, $NaNbO_3$, $KMnF_3$) on observe la rotation de l'octaèdre des ions X (les ions X comprimés entre les ions B selon la direction [001] tendent à s'écarter de cet axe amenant la rotation de l'octaèdre).

Nous allons donner dans la suite de cette section des exemples de distorsion structurale de ces deux catégories de pérovskites.

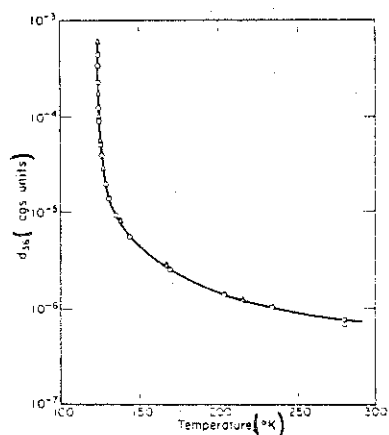


Figure 42: Variations en température du module piézoélectrique d_{36} de KH_2PO_4 au dessus de T_C (d'après F. JONA et G. SHIRANE, *Ferroelectric Crystals*, Pergamon (1962), p. 74).

Figure 43 : Variations en température de la projection selon [001] du vecteur polarisation électrique de BaTiO_3 (d'après W.J. MERZ. *Phys. Rev.* 76, 1221 (1949)).

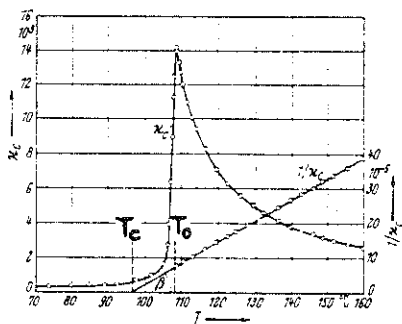
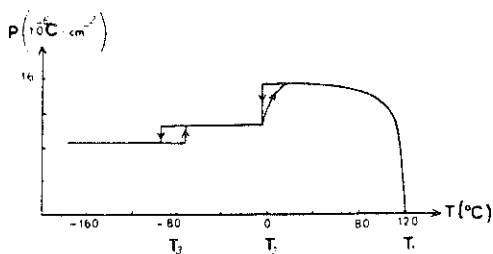


Figure 44 : Susceptibilité diélectrique χ , mesurée selon [001], et inverse de cette quantité $1/\chi$, au voisinage de la transition de phase haute température de BaTiO_3 (d'après W.J. MERZ. *Phys. Rev.* 91, 513 (1953)).

a) La pérovskite ferroélectrique BaTiO₃

BaTiO₃ présente trois transitions de phase du 1^{er} ordre vers un état ferroélectrique correspondant (en 1^{ère} approximation) à 3 déformations successives de l'octaèdre TiO₆.

La 1^{ère} transition a lieu à 120°C et la figure 31 b donne le déplacement des ions Ti⁴⁺ et O²⁻. Le barycentre des charges positives et négatives ne coïncidant plus, un moment dipolaire est créé. A cette transition de phase, la polarisation spontanée apparaît selon la direction [001]. La ferroélectricité s'accompagne d'une déformation tétragonale de la maille cristallographique.

Une seconde transition de phase apparaît à 0°C. La polarisation spontanée est dirigée selon la direction [011]. On peut considérer qu'elle est induite par la superposition de déplacements atomiques selon les directions [001] et [010]. La maille est orthorhombique.

La dernière transition de phase a lieu à - 90°C. La polarisation spontanée est dirigée selon la direction [111], et peut être considérée comme résultant de la superposition de déplacements atomiques selon les directions [001], [010] et [100]. La maille est rhomboédrique.

Chaque transition de phase ajoute successivement des déplacements atomiques selon une des 3 directions cubiques de la maille pérovskite haute température, changeant la direction du vecteur polarisation. La dépendance en température de la projection de la polarisation spontanée selon la direction [001] est donnée figure 43. On y observe en particulier les hystérésis aux transitions de phase à 0°C et -90°C montrant leur caractère 1^{er} ordre (la décroissance de la composante P_z à ces transitions vient du changement de direction du vecteur polarisation). Les variations en température de la susceptibilité diélectrique, mesurée selon la direction [001], dans les phases cubique et tétragonale sont données par la figure 44. On voit que celle-ci suit bien la loi de Curie Weiss, typique d'un comportement de champ moyen, dans la phase cubique. L'intercept de 1/χ avec l'axe des abscisses se fait à une température inférieure à la température de transition, indiquant une transition de phase du 1^{er} ordre. Le caractère 1^{er} ordre de ces transitions de phase peut s'expliquer par un fort couplage entre la polarisation (n₁ = P_z) et la déformation tétragonale (n₂ = $\frac{c-a}{a}$) rendant le coefficient effectif χ négatif (voir partie b de la section B).

On peut retrouver simplement les directions de la polarisation dans les différentes phases ferroélectriques de BaTiO_3 , par un développement de l'énergie libre. Le paramètre d'ordre est le vecteur polarisation \vec{P} à $n = 3$ composantes : P_X, P_Y, P_Z . Dans la phase haute température de symétrie cubique, ces 3 composantes jouent le même rôle. Elles interviendront donc de façon symétrique dans le développement de l'énergie libre qui aura, en se limitant à l'ordre 4, la forme suivante :

$$F = F_0 + \frac{1}{2} A (P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2) + \frac{1}{4} b (P_X^4 + P_Y^4 + P_Z^4) + \frac{1}{2} c (P_X^2 P_Y^2 + P_Y^2 P_Z^2 + P_Z^2 P_X^2) \quad (13)$$

Les composantes du paramètre d'ordre sont données par les 3 équations de minimisation de l'énergie libre :

$$\frac{\partial F}{\partial P_i} = 0 \quad (i = X, Y, Z)$$

$$\begin{aligned} \text{soit :} \quad A P_X + b P_X^3 + c P_X (P_Y^2 + P_Z^2) &= 0 \\ A P_Y + b P_Y^3 + c P_Y (P_Z^2 + P_X^2) &= 0 \\ A P_Z + b P_Z^3 + c P_Z (P_X^2 + P_Y^2) &= 0 \end{aligned}$$

possédant les solutions :

$$P_X = P_Y = P_Z = 0 : \text{correspondant à la phase cubique}$$

$$\left. \begin{aligned} P_X = P_Y = 0 \\ P_Z \neq 0 \end{aligned} \right\} \text{correspondant à la phase quadratique}$$

$$\left. \begin{aligned} P_X = 0 \\ P_Y = P_Z \neq 0 \end{aligned} \right\} \text{correspondant à la phase orthorhombique}$$

$$P_X = P_Y = P_Z \neq 0 : \text{correspondant à la phase rhomboédrique.}$$

L'étude de la stabilité de ces différentes phases, apparaissant après une transition du 1^{er} ordre, demande, comme vu au chapitre I section C, un développement de l'énergie libre jusqu'au 6^{ème} ordre en P. Il constitue la théorie de Devonshire. En toute rigueur, on peut se demander la validité du développement dans des phases où le paramètre d'ordre a une grande amplitude.

b) Pérovskites antiferrodistortives : SrTiO₃, LaAlO₃

SrTiO₃ et LaAlO₃ présentent des transitions de phase du 2^{ème} ordre à T_C = 110 K et T_C = 797 K respectivement.

La très faible anomalie de chaleur spécifique à la transition de SrTiO₃ est montrée figure 45. La distorsion structurale consiste en une rotation des octaèdres autour de la direction [001] pour SrTiO₃ (figure 32) et [111] pour LaAlO₃ (figure 33). L'angle de rotation de l'octaèdre ϕ constitue le paramètre d'ordre de la transition. Les variations en température de cette quantité ont pu être obtenues avec une grande précision par des mesures de symétrie locale. Une mesure indirecte de l'angle ϕ a été obtenue :

- par une analyse du spectre ESR. de l'ion Fe³⁺ substitué à Ti⁴⁺ dans SrTiO₃ et Fe³⁺ substitué à Al³⁺ dans LaAlO₃ (figure 46). (Le potentiel électrostatique vu par Fe³⁺ dépend de l'angle de rotation de l'octaèdre d'oxygène).
- par une analyse du spectre R.M.N. des noyaux La¹³⁹ et Al²⁷ dans LaAlO₃. (La valeur du gradient de champ électrique au niveau de ces noyaux dépend du carré de l'angle de rotation de l'octaèdre d'oxygènes, au plus bas ordre en ϕ).

Revenons à la figure 46 donnant ϕ en fonction de T. Loin de T_C on observe une dépendance en température donnée par la théorie de Landau :

$$\phi \sim \sqrt{T_C - T}$$

changeant près de T_C, dans la région critique, en une loi de puissance :

$$\phi \sim (T_C - T)^{1/3}$$

L'exposant critique correspondant $\beta = 1/3$, a déjà été obtenu lors de mesures de la dépendance en température de l'aimantation dans les systèmes magnétiques n = d = 3 (voir sections C et D, chapitre II).

Les octaèdres partageant des sommets, les rotations ne peuvent pas être indépendantes d'octaèdre à octaèdre. Par un système d'engrenage, comme montré dans le plan (001) pour SrTiO₃, (figure 47), la rotation d'un octaèdre entraîne celle, de sens opposé, des octaèdres des mailles voisines, provoquant des doublements de paramètres. Comme indiqué dans la section A, l'onde de rotation des octaèdres peut se décrire par le vecteur d'onde $\vec{q} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$. A cette rotation des octaèdres est associée aussi (paramètre d'ordre secondaire) une déformation élastique de la maille élémentaire selon

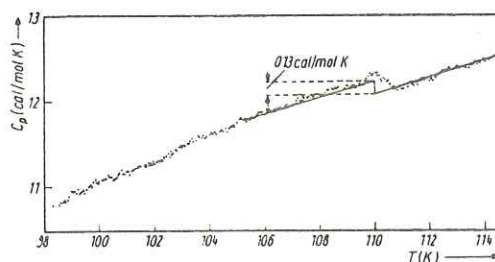


Figure 45 : Anomalie de chaleur spécifique de SrTiO_3 au voisinage de T_c (d'après V. FRANKE et E. MEGENBARTH. Phys. Stat. Sol. A25, K17 (1974)).

Figure 46 : Dépendance en température du carré du paramètre d'ordre en fonction de la température réduite T/T_c dans SrTiO_3 et LaAlO_3 , obtenue par analyse du spectre de résonance électronique de l'impureté de substitution Fe^{3+} (d'après K.A. MULLER et W. BERLINGER. Phys. Rev. Lett 26, 13 (1971)).

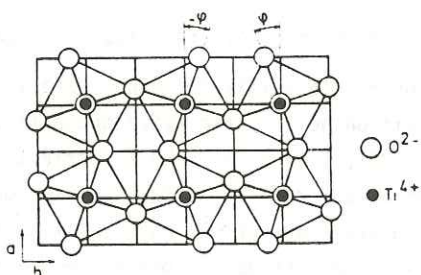
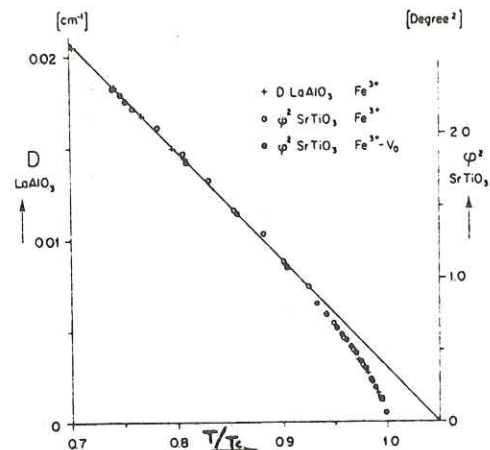


Figure 47 : Rotation des octaèdres d'oxygènes dans le plan (001) de SrTiO_3 .

l'axe de rotation : déformation tétragonale pour SrTiO_3 et trigonale pour LaAlO_3 .

On peut, comme pour BaTiO_3 , retrouver à partir de la forme de l'énergie libre les phases de SrTiO_3 et LaAlO_3 (en se contentant d'un développement jusqu'à l'ordre 4, car les transitions sont ici du 2^{ème} ordre). Partant de la même phase haute température, l'énergie libre conserve, pour le paramètre d'ordre ϕ , la forme de l'expression (13) avec, à la place des 3 composantes $\{P_i\}$ du vecteur polarisation P , celles $\{\phi_i\}$ des 3 composantes de rotation autour des axes X, Y, Z . La minimisation de cette énergie libre donne, dans le cadre de la théorie de Landau, comme domaine de stabilité des phases :

pour $T > T_c$: $\phi_X = \phi_Y = \phi_Z = 0$, soit la phase cubique haute température.

pour $T < T_c$:

a) si $0 < b < c$ (fort couplage entre les différentes composantes de l'angle de rotation) :

$$\begin{cases} \phi_X = \phi_Y = 0 \\ \phi_Z = \sqrt{\frac{a(T_c - T)}{b}} \end{cases}$$

la rotation des octaèdres autour de l'axe $[001]$ (cas de SrTiO_3).

b) si $b > c$ et $b + 2c > 0$

$$\phi_X = \phi_Y = \phi_Z = \sqrt{\frac{a(T_c - T)}{b + 2c}}$$

la rotation des octaèdres autour de l'axe $[111]$ (cas de LaAlO_3).

c) pour d'autres valeurs de b et c , l'instabilité du système.

On peut en appliquant une contrainte uniaxiale selon l'axe trigonal $[111]$ de SrTiO_3 induire une transition de la phase tétragonale (avec rotation des octaèdres autour de l'axe $[001]$) vers celle de symétrie trigonale (phase avec rotation des octaèdres autour de l'axe $[111]$). Comme on ne peut pas passer continuellement d'une rotation autour de l'axe $[001]$ à celle autour de l'axe $[111]$, la ligne de transition est du 1^{er} ordre. Le diagramme de phase correspondant est présenté figure 48. L'action de la contrainte uniaxiale revient à changer l'importance relative des coefficients b et c .

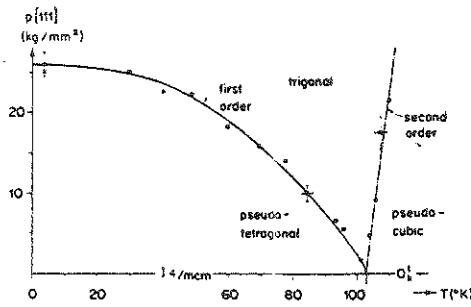


Figure 48 : Diagramme de phase de SrTiO₃ sous contrainte uniaxiale appliquée selon la direction [111]. (d'après K.A. MULLER et al. Phys. Rev. Lett. 25, 734 (1970)).

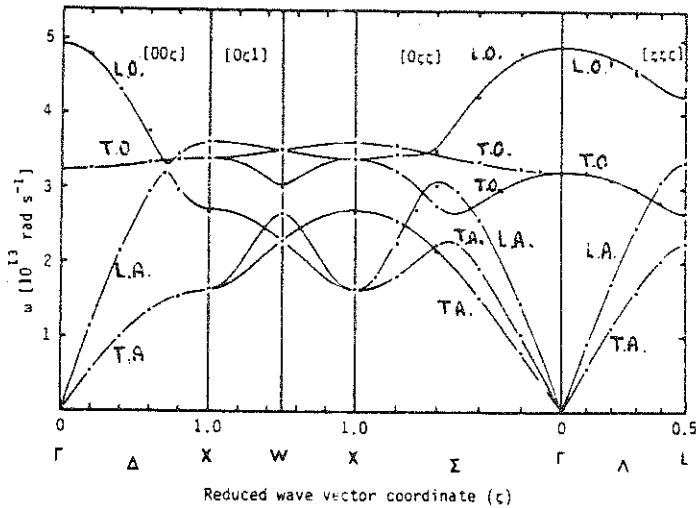


Figure 49 : Relations de dispersion des phonons selon les directions de haute symétrie de l'espace réciproque de NaCl (d'après R. RAUNIO et S. ROLANDSON. Phys. Rev. B2, 2098 (1970))(TA = transverse acoustique, TO = transverse optique, LA = longitudinal acoustique, LO = longitudinal optique).

D - ORIGINE DYNAMIQUE DES TRANSITIONS STRUCTURALES

Après ces quelques exemples de transition de phases structurales, on peut se demander quelle est l'origine physique de l'instabilité en température de ces structures. Il n'est pas question de donner ici un exposé détaillé sur cette question qui nourrit encore de nombreuses controverses. Nous nous bornerons seulement à une présentation très simplifiée des phénomènes.

Tout d'abord rappelons quelques notions de dynamique des réseaux cristallins, décrivant, à une température donnée, les petits mouvements d'oscillation des atomes autour de leur position d'équilibre. Dans l'approximation harmonique (force de rappel proportionnelle à l'élongation) le mouvement d'un atome quelconque se décrit par la superposition de $3N$ modes propres ou modes normaux de vibration ($3N$ degrés de liberté correspondant aux N atomes du cristal). Dans cette approximation ces modes sont indépendants et quantifiés sous le nom de phonons. Ils se propagent avec une fréquence ω et un vecteur d'onde \vec{q} (dans des systèmes cristallisés l'invariance par translation fait que \vec{q} est défini à l'intérieur de la 1^{ère} zone de Brillouin). Dans la limite $N \rightarrow \infty$ la fréquence ω varie continuellement avec le vecteur d'onde \vec{q} donnant une branche de phonon de relation de dispersion $\omega(q)$. Un cristal contenant r atomes par maille élémentaire possède $3r$ branches de phonons parmi lesquelles on distingue :

- 3 branches de phonons acoustiques avec la relation de dispersion $\omega(q) = s q$ pour $q \rightarrow 0$, et où s est la vitesse du son, proportionnelle à la racine carrée des constantes élastiques intervenant dans le type de mouvement élastique considéré,
- $3(r-1)$ branches de phonons optiques correspondant à un mouvement plus général des atomes.

A titre d'exemple la figure 49 donne les relations de dispersion $\omega(q)$ des phonons de NaCl pour quelques directions du vecteur d'onde \vec{q} . Avec $r = 2$ atomes par maille élémentaire, il y a 3 branches acoustiques et 3 branches optiques. Pour un vecteur d'onde \vec{q} dirigé selon une direction de haute symétrie du cristal on peut distinguer les 2 modes transverses du mode longitudinal (le mouvement des atomes s'effectue soit perpendiculairement, soit parallèlement à \vec{q}). Pour certaines directions de haute symétrie, comme $[001]$ et $[111]$ dans NaCl, les deux modes transver-

ses sont dégénérés.

Les relations de dispersion de phonons analogues à celles de la figure 49, se mesurent expérimentalement par diffusion inélastique des neutrons. Elles peuvent se calculer à partir d'une connaissance détaillée du potentiel électronique dans lequel se meuvent les atomes : potentiel créé par les atomes et charges avoisinantes. Dans le cas d'un isolant ionique, par exemple, ce potentiel est formé par la superposition d'une partie courte portée venant de la répulsion des ions premiers voisins (impénétrabilité des nuages électroniques) et d'une partie d'origine électrostatique (interaction de Coulomb entre ions). En supposant des petits déplacements atomiques, on peut approximer ce potentiel par sa partie quadratique en déplacement et le calcul des relations de dispersion $\omega(q)$ revient à celui des fréquences propres d'oscillateurs harmoniques couplés.

Dans les isolants du type BaTiO_3 la transition structurale de type ferroélectrique vient d'une compensation en température de certaines constantes de force à courte et longue portées. De manière très simplifiée, le mouvement de l'ion Ti^{4+} selon la direction [001] qui engendre la ferroélectricité au-dessous de 120°C , peut se décrire par l'équation de mouvement :

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + (k^R - k^E)z = 0 \quad (14)$$

Dans cette équation la force attractive à longue portée $+k^E z$ décrit la réaction, d'origine électrostatique, des moments dipolaires induits par le déplacement initial de l'ion Ti^{4+} . La force de rappel à courte portée répulsive $-k^R z$ s'oppose au déplacement de l'ion. La fréquence du mouvement est donnée par :

$$\omega^2 = \frac{k^R - k^E}{m} \quad (15)$$

Il y a stabilité du cristal par rapport au déplacement si $k^R > k^E$. Plus $k^R - k^E$ est grand, plus la fréquence de vibration ω est grande et plus l'amplitude z_0 du mouvement est petite. L'instabilité ferroélectrique est due à une compensation entre les 2 constantes de rappel k^R et k^E . Cette compensation se traduit par la diminution de la fréquence de vibration du mode de phonon correspondant, d'où le concept de mode mou. Plus la température s'approche de T_C , plus cette compensation est effective, donc plus la fréquence du mode mou chute. En principe à T_C , pour une

transition du 2^{ème} ordre, la fréquence du mode s'annule. Le réseau devient instable et se déforme. Le déplacement des atomes peut se représenter par un mode de phonon de fréquence nulle (formule (2), section A). On parle aussi de la condensation à T_c d'un mode de phonon. On a ainsi schématisé (à l'extrême) la dynamique des effets précurseurs d'une transition purement displacive. Il faut toutefois remarquer que cette condensation se fait au vecteur d'onde \vec{q} décrivant la déformation structurale statique de la phase basse température, comme indiqué au cours de la section A. Par exemple le mode mou se condense en $q = 0$ dans les ferroélectriques comme BaTiO_3 , SbSI , le ferrodistoritif SiO_2 , en $\vec{q} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ dans les antiferrodistortifs comme SrTiO_3 et LaAlO_3 . Dans ces derniers exemples ce vecteur d'onde est celui donnant, par rapport aux taches de Bragg principales de la phase haute température, la position des satellites de surstructure venant de la distorsion structurale. Ce comportement est schématisé figure 36.

Dans les pérovskites ferroélectriques, le mode mou amenant une phase possédant une polarisation spontanée, correspond à un mode optique polaire. Ce mode est triplement dégénéré (F_{1u}) en $q = 0$ dans la phase cubique de BaTiO_3 et on observe (par diffusion diffuse des rayons X) que les 3 transitions de phases de ce composé correspondent à une succession de condensations de ses 3 composantes. La figure 50 montre dans le cas de KTaO_3 l'amollissement en température de cette branche de phonon (KTaO_3 est un ferroélectrique potentiel : sa susceptibilité diélectrique divergerait au-dessous de 0 K). SrTiO_3 et LaAlO_3 présentent un effet analogue avec l'amollissement d'un mode de phonon triplement dégénéré F_{2u} en bord de zone de Brillouin $\vec{q} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ (figure 51). En-dessous de T_c , une fois la distorsion effectuée, le mode mou voit sa fréquence remonter avec une levée partielle de dégénérescence venant de l'abaissement de symétrie causé par la distorsion structurale. Dans ces antiferrodistortifs, la structure distordue n'ayant aucun caractère polaire, il en est de même pour le mode mou. Leur instabilité structurale peut s'expliquer aussi par une compensation entre constantes de forces à courte portée et électrostatique (dipole-dipole). Des calculs effectués sur le mode mou F_{2u} de SrTiO_3 semblent indiquer que, à la différence des ferroélectriques comme BaTiO_3 , la composante électrostatique est répulsive alors que la partie courte portée est attractive. Toutefois l'observation d'une région critique, près des transitions de phase du 2^{ème} ordre de SrTiO_3 et LaAlO_3 , montre,

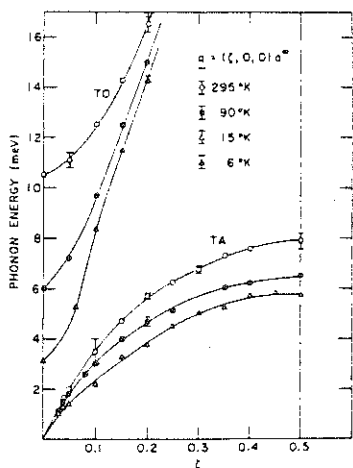


Figure 50 : Relations de dispersion, pour différentes températures, des modes T.A. et T.O. de KTaO_3 , pour le vecteur d'onde $\vec{q} // [100]$ (d'après J.D. AXE et al. Phys. Rev. B1, 1227 (1970)).

Figure 51 : Dépendance en température du carré de la fréquence du mode mou F_{2U} de SrTiO_3 (d'après R.A. COWLEY et al. Sol. Stat. Comm. 7, 181 (1969)).

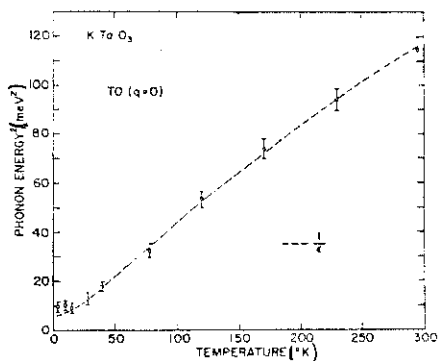
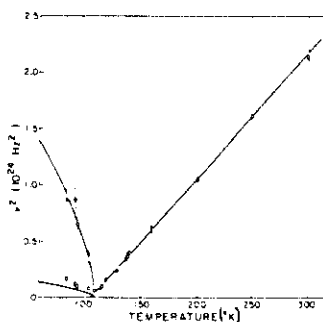


Figure 52 : Comparaison entre la dépendance en température du carré de la fréquence du mode mou T.O. de KTaO_3 et de l'inverse de sa constante diélectrique ϵ (d'après G. SHIRANE et al. Phys. Rev. 157, 396 (1967)).

en vertu du critère de Ginzburg (section E, chapitre I), la présence de forces à courte portée.

Il est possible d'être un peu plus quantitatif sur le mécanisme provoquant l'amollissement d'un mode de phonon si l'on considère que le potentiel, dont dérive la force répulsive courte portée de l'équation (14), a des composantes anharmoniques. Avec un potentiel de la forme :

$$V(z) = \frac{k^R}{2} z^2 + \frac{k^A}{4} z^4$$

L'ion Ti^{4+} sera soumis à une force répulsive variant non linéairement avec l'élongation z , soit :

$$F^R(z) = - \frac{\partial V}{\partial z} (z) = - k^R z - k^A z^3$$

Dans l'hypothèse de faible anharmonicité (c'est-à-dire de faible couplage avec d'autres modes de phonons), nous pouvons, dans un esprit de champ moyen, faire l'approximation

$$F^R(z) \simeq - k^R z - k^A \langle z^2 \rangle z$$

En vertu du principe d'équipartition $\langle z^2 \rangle \sim kT$, on obtient une force, linéaire avec l'élongation, mais dont la constante de proportionnalité dépend de la température du bain de phonon :

$$F^R(z) = - (k^R + \lambda T) z \quad (16)$$

L'équation de mouvement analogue à (14) est alors :

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + (k^R - k^E + \lambda T) z = 0$$

Il lui correspond une fréquence propre dépendant de la température comme :

$$\omega_c^2 = \frac{\lambda}{m} (T - T_c) \quad (17)$$

et s'annulant à $T_c = \frac{k^E - k^R}{\lambda}$

Si nous appliquons un champ électrique oscillant à la fréquence ω , $E e^{-i\omega t}$, l'équation de mouvement de l'ion Ti^{4+} s'écrit :

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \omega_c^2 z = e E e^{-i\omega t}$$

La fonction de réponse $\chi(\omega)$ de l'ion à ce champ est une polarisabilité qui peut se définir par :

$$\chi(\omega) = \frac{Ne z(t)}{E e^{i\omega t}}$$

(N est le nombre d'ions Ti^{4+} par unité de volume). La dépendance en fréquence est donnée par :

$$\chi(\omega) = \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{\omega_c^2 - \omega^2} \quad (18)$$

Pour un champ statique, $\omega = 0$, appliqué nous retrouvons la loi de Curie

$$\chi(\omega = 0) = \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{\omega_c^2} = \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{T - T_c} \quad (19)$$

Nous voyons dans ce modèle ultra simplifié l'étroite relation liant la variation en température du carré de la fréquence du mode mou et celle de l'inverse de la susceptibilité diélectrique. La figure 52 compare les variations en température de ces 2 quantités pour $KTaO_3$.

Cette équivalence entre susceptibilité associée au paramètre d'ordre et inverse du carré de la fréquence du mode mou, donne une image dynamique des corrélations du paramètre d'ordre à l'approche de la transition de phase. En combinant les expressions (5) et la généralisation de la formule (6) du chapitre I, section D, à un vecteur q quelconque, mesuré relativement au vecteur d'onde critique q_c de l'instabilité structurale, on peut décrire les fluctuations du paramètre d'ordre à l'aide de la susceptibilité :

$$\chi_q \sim \frac{\chi_0}{1 + (q\xi)^2}$$

Dans le cadre de cette description dynamique il y a équivalence entre χ_q^{-1} et $\omega^2(q)$, carré de la fréquence du mode mou au vecteur d'onde relatif q . La dépendance en q de ce mode peut alors s'écrire :

$$\omega^2(q) = \omega_c^2(T) + \Lambda q^2$$

avec $\omega_c^2(T)$ donné par l'expression (17). C'est typiquement l'allure de la relation de dispersion mesurée dans $KTaO_3$ au voisinage de $q = 0$ (figure 50). La courbure de l'anomalie de phonon près de q_c permet de remonter à ξ , l'extension spatiale des corrélations dynamiques du paramètre d'ordre, comme indiqué schématiquement figure 36.

Nous venons de présenter une description des transitions displacives en terme d'annulation catastrophique de la fréquence d'un mode de phonon optique (pour une distorsion ferroélectrique ou ferroélastique), à $q = 0$ (voir figure 52 dans le cas de KTaO_3) ou quelconque en limite de zone de Brillouin (voir figure 51 dans le cas de SrTiO_3). On peut alors concevoir une description du même genre pour les transitions de type élastique en invoquant, pour décrire la déformation élastique spontanée, la chute catastrophique de la pente (vitesse du son) d'une des branches acoustiques, amenant à T_C (pour une transition du 2^{ème} ordre) l'annulation d'une constante élastique. Un tel effet est représenté schématiquement en haut de la colonne du milieu de la figure 36. Dans le cas d'une déformation élastique, dire qu'une constante élastique (ou qu'une combinaison linéaire de celles-ci) s'annule à T_C , revient à dire que l'inverse de la susceptibilité associée au paramètre d'ordre (la déformation spontanée) s'annule; ces deux quantités étant identiques.

La description faite ci-dessus en terme de mode mou est en réalité hautement schématique et n'est généralement pas vérifiée au voisinage des transitions de phase. Dès le départ le concept du phonon s'amolisant en fréquence comprend une difficulté limitant sa validité. Dans un modèle purement harmonique, les fréquences des phonons sont indépendantes de la température (équation (15)). Pour que celles-ci dépendent de la température, il faut mettre de l'anharmonicité dans le problème (c'est-à-dire faire intervenir des interactions entre phonons). Comme vu précédemment, du fait de cette anharmonicité, le potentiel électronique effectif dans lequel les atomes vibrent dépend du nombre des autres phonons excités, c'est-à-dire de la température. Dans le cas du mode mou, les effets d'anharmonicité vont conduire à l'élargissement de ce potentiel effectif (c'est-à-dire à la diminution des constantes de force effectives - équation (16)) de façon à provoquer l'abaissement de la fréquence de ce mode en température (équation (17)). Mais, avec la diminution de fréquence, il se produit une augmentation de l'amplitude du déplacement, ce qui renforce l'anharmonicité. On assiste alors à une espèce d'effet d'avalanche dans lequel, au fur et à mesure que l'anharmonicité croît, on peut de moins en moins raisonner en terme de phonons indépendants. On est donc conduit, à cause des interactions entre phonons, à attribuer au mode mou un temps de vie, auquel correspond, en vertu du 2^{ème} principe d'incertitude de Heisenberg, une largeur Γ en fréquence. La fonction de réponse $\chi(\omega)$

associée est celle d'un oscillateur amorti. Avec un amortissement Γ , l'expression (18) se généralise en :

$$\chi(\omega) = \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{\omega_c^2 - \omega^2 - 2i\omega\Gamma} \quad (20)$$

Plus la température s'approche de T_c , plus Γ augmente. Il arrive alors dans un bon nombre de cas que Γ devienne supérieur à $\omega_c(T)$, la fréquence propre du mode mou. On parle alors, par analogie avec la notion d'oscillateur suramorti, de phonon suramorti, bien qu'à ce moment une description en terme de phonon comme excitation élémentaire ait perdu de son sens. Pour Γ très grand, on peut négliger ω^2 devant $2\omega\Gamma$. L'expression (20) devient :

$$\chi(\omega) = \frac{Ne^2}{m\omega_c^2} \frac{1}{1 - i\omega\tau} \quad (21)$$

où $\tau = 2\Gamma/\omega_c^2$ est un temps de diffusion.

La dynamique d'un oscillateur suramorti est de type diffusif et est analogue à celle présentée par un système ordre-désordre (voir plus loin). Elle conduit à une similitude de description du voisinage de la transition de phase. L'image que l'on peut donner de celle-ci, à partir de la phase haute température, est celle d'un ensemble de déformations locales statiques ou quasi statiques (par exemple dans le cas de $BaTiO_3$ des distorsions locales des octaèdres amenant des polarisations locales) macroscopiquement désordonnées, de façon à conserver en moyenne la symétrie de cette phase. On peut alors se représenter le milieu comme un ensemble de domaines fluctuants dans lesquels la phase basse température est amorcée : domaines de longueur moyenne ξ , la longueur de corrélation, et de temps de vie moyen τ , donnant une dynamique de type relaxational ou diffusif.

Un mode mou de type suramorti est observé par diffusion des neutrons dans la phase β du quartz sur plusieurs centaines de degrés au-dessus de la transition de phase.

Dans une expérience de diffusion de neutrons la section efficace de diffusion $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$ est, comme déjà vu, proportionnelle à la fonction de corrélation $S(\vec{q}, \omega)$, qui est, dans le cas des transitions displacives, la fonction de corrélation déplacement-déplacement. Cette quantité est en fait reliée à la fonction de réponse $\chi(q, \omega)$ déjà introduite ci-dessus. Au vecteur d'onde critique q_c , (où $q = 0$), on a, à haute température ($kT \gg \hbar\omega$),

La relation :

$$S(q=0, \omega) = \frac{kT}{\pi\omega} \text{Im } \chi(\omega) \quad (22)$$

où Im signifie la partie imaginaire de la fonction de réponse donnée par (20). Une mesure de la diffusion critique en $q = 0$ revient à intégrer la fonction de corrélation sur ω , soit :

$$I(q=0) = \int S(q=0, \omega) d\omega \quad (23)$$

A l'aide de la relation (20) on obtient la relation :

$$I(q=0) \sim \frac{kT}{(\hbar\omega_c)^2}$$

reliant $I(q=0)$ à l'inverse du carré de la fréquence du mode mou, et ceci quel que soit l'amortissement Γ . Dans le cas de phonons suramortis, la fréquence obtenue peut être considérée comme une quantité phénoménologique de peu d'intérêt physique. En fait, l'intégration faite revient, comme indiqué dans le chapitre II sur le magnétisme, à une mesure de susceptibilité. On peut montrer directement à partir des relations de réciprocity de Kramers Kronig que l'intégration de (22) fait intervenir :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{Im } \chi(\omega)}{\omega} d\omega = \frac{1}{\pi} \text{Re } \chi(\omega=0) \quad (24)$$

partie réelle de la susceptibilité (que nous appelons susceptibilité associée au paramètre d'ordre dans ce cours). C'est l'inverse de cette quantité que la figure 53 porte en fonction de la température pour SiO_2 dans sa phase β . On remarque que I/T suit une loi de type Curie Weiss témoignant d'un comportement de champ moyen (l'exposant associé $\gamma = 1$ est celui de la théorie de Landau).

Une étude fine, par diffusion inélastique des neutrons, du voisinage de certaines transitions de phase antiferrodistortives (SrTiO_3 , KMnF_3 , NaNbO_3) a montré que les effets précurseurs de ces transitions sont encore plus complexes. Elle a révélé, en effet :

- que la fréquence du mode mou, ω_c , ne s'annule pas à une transition de phase du 2^{ème} ordre,
- qu'il apparaît au voisinage de T_c , dans la fonction de réponse des neutrons $S(q_c, \omega)$, en plus de la réponse des phonons donnée par l'expression (20) une réponse supplémentaire élastique ($\omega = 0$) ou quasi élastique appelée pic central. Cette double réponse est montrée figure 54 dans le

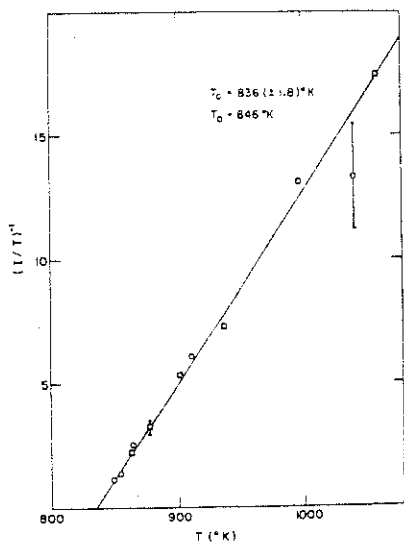


Figure 53 : Dépendance en température de l'inverse de l'intensité intégrée $I(q=0)$, corrigée par le facteur de population thermique T , dans la phase β de SiO_2 (d'après J.D. AXE et G. SHIRANE. Phys. Rev. B1, 342 (1970)).

Figure 54 : Intensité diffusée en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ dans $SrTiO_3$, à q_C et $T = T_C + 15 K$ (d'après S.M. SHAPIRO et al. Phys. Rev. B6, 4332 (1972)).

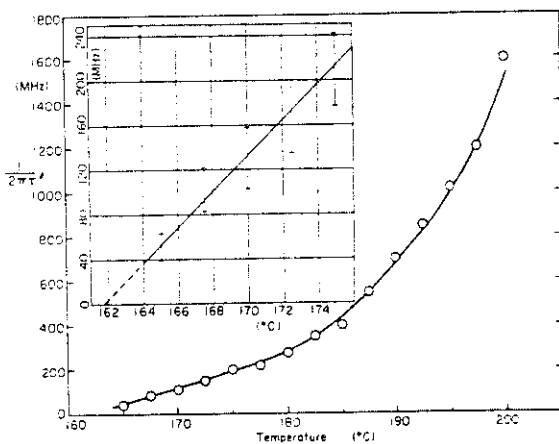
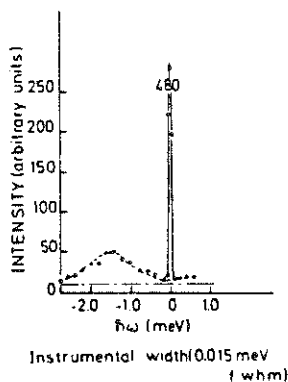


Figure 55 : Dépendance en température de l'inverse du temps de relaxation $1/2\pi\tau'$ de $NaNO_2$, déduit de mesures diélectriques (d'après I. HATTA. J. Phys. Soc. Japan 24, 1043 (1968)).

cas de SrTiO_3 . Pour ce dernier composé, le pic central apparaît sur une gamme de température de 70 K au-dessus de T_c . Sa longueur en énergie est la résolution instrumentale. Il diverge en intensité au voisinage de T_c . L'origine de ce pic central en énergie est encore très controversée.

En intégrant en énergie la fonction de réponse $S(q, \omega)$ de SrTiO_3 pour $q = q_c$, on peut, en principe, d'après (23) et (24) obtenir la susceptibilité associée au paramètre d'ordre. Des mesures en température de cette dernière quantité indiquent un comportement non classique. L'exposant critique associé, γ , est supérieur à 1 mais il n'a pas été possible d'obtenir sa valeur avec précision ($\gamma \sim 1,2$ à $1,5$).

Nous allons, pour terminer, déterminer la fonction de réponse $X(\omega)$ d'un composé présentant une transition ordre-désordre et montrer son analogie avec l'expression (21).

Pour cela, nous allons considérer dans sa phase paraélectrique, un composé formé de N molécules possédant un moment dipolaire p (cas de NaNO_2) pouvant prendre 2 orientations opposées + et -. Ce composé est soumis à un champ électrique extérieur E . A un instant donné, nous avons $n_+(n_-)$ dipôles de moment dipolaire $+p(-p)$ et d'énergie $\epsilon_+(\epsilon_-)$. La polarisation résultante est pn , avec :

$$n = n_+ - n_-$$

la différence de population entre les dipôles + et - ($N = n_+ + n_-$). L'énergie des dipôles est due à leur couplage avec le champ appliqué et leur champ interne (champ de Lorentz) proportionnel à la polarisation résultante :

$$\epsilon_{\pm} = \mp p (E + \lambda np).$$

A l'équilibre, le rapport des populations n_+ et n_- est donné par le facteur thermodynamique :

$$\left. \frac{n_+}{n_-} \right|_{\text{eq}} = \exp \left[- (\epsilon_+ - \epsilon_-) / kT \right]$$

$$\text{soit : } n_{\text{eq}} = (n_+)_{\text{eq}} - (n_-)_{\text{eq}} \simeq N (E + \lambda np) p / kT$$

(la pseudo égalité vient de ce que l'on suppose que $n_{\text{eq}} \ll N$, ce qui implique $(\epsilon_+ - \epsilon_-) \ll kT$).

En-dehors de l'équilibre la différence de population relaxe vers sa valeur d'équilibre, par une équation de diffusion classique :

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{n-n_{eq}}{\tau}$$

soit : $\tau \frac{dn}{dt} = -n \left(1 - \frac{T}{T_C}\right) + \frac{NEp}{kT}$

où l'on a posé $kT_C = N \lambda p^2$. En prenant un champ extérieur $E e^{-i\omega t}$, il est aisé de résoudre, en fonction de ω , l'équation différentielle ci-dessus. La fonction de réponse s'écrit alors :

$$\chi(\omega) = \frac{np}{E} = \frac{Np^2}{kT} \left[\frac{1}{-i\omega\tau + \frac{T-T_C}{T}} \right]$$

soit :

$$\chi(\omega) = \frac{Np^2}{k(T-T_C)} \frac{1}{1-i\omega\tau'} \quad (25)$$

avec le temps de relaxation effectif $\tau' = \tau \frac{T}{T-T_C}$.

(Remarquons que pour $\omega = 0$, on retrouve bien la loi de Curie Weiss, typique d'une théorie de champ moyen). La dynamique de la transition de phase est du type relaxationnel ou diffusif et présente l'effet de ralentissement cinématique au voisinage de T_C . Dans la phase désordonnée, l'ordre basse température apparaît localement dans des domaines ayant le temps de vie τ' . Au fur et à mesure que la température approche de T_C , cette durée de vie s'accroît. La divergence à T_C indique la stabilité thermodynamique de l'état ordonné (l'effet coopératif de mise en ordre de dipôles permanents est dû ici au couplage électrostatique entre ces dipôles que l'on a traité dans une théorie de champ moyen en faisant intervenir le champ de Lorentz).

En combinant (22) et (25), on voit que la fonction de réponse $S(q,\omega)$ des neutrons est une lorentzienne de largeur τ'^{-1} , centrée sur $\omega = 0$. Dans le cas de NaNO_2 , des mesures directes de la dépendance en fréquence de la constante diélectrique ont permis d'obtenir τ' . Sa dépendance en température, montrant l'effet de ralentissement cinématique, est donnée figure 55. Le centrage en $\omega = 0$ de la fonction de réponse est indiqué schématiquement dans la colonne de droite de la figure 36. Bien entendu, l'extension en q (autour de q_C) de la diffusion élastique ou quasi élastique, donne l'inverse de la longueur de corrélation ξ des domaines ordonnés au-dessus de T_C .

E - DEFORMATIONS ELASTIQUES CAUSEES PAR EFFET JAHN-TELLER COOPERATIF

Ce type de transition est relativement simple dans son principe. Considérons un ion sur un site de réseau cristallin. Le champ cristallin, avant la symétrie ponctuelle de ce site, s'ajoute au potentiel de l'ion pour déterminer la distribution en énergie de ses niveaux électroniques. Pour des symétries ponctuelles assez élevées il ne peut lever que partiellement la dégénérescence des orbitales électroniques. Un cas fréquemment rencontré est celui d'un doublet d'états électroniques occupé par un seul électron (figure 56). Il est alors intuitif qu'une distorsion de réseau, abaissant la symétrie locale va pouvoir lever cette dégénérescence et permettre ainsi de gagner de l'énergie sur l'état électronique occupé (figure 56). C'est l'effet Jahn-Teller : tout système dont l'état électronique est orbitalement dégénéré est instable par rapport à une distorsion levant la dégénérescence et abaissant la symétrie du système. Nous nous intéresserons dans cette section à l'effet Jahn-Teller coopératif amenant une distorsion globale élastique du réseau et à des transitions assimilées à cet effet, dans lesquelles la stabilisation d'un système électronique peut induire certaines transitions de phase structurales d'origine élastique (si le gain d'énergie électronique l'emporte sur le coût d'énergie élastique de distorsion).

Le raisonnement effectué ci-dessus est valable à 0 K où la stabilisation du système est assurée par l'état de moindre énergie interne U . En augmentant la température il va y avoir des excitations électroniques à travers la séparation 2Δ entre les niveaux non dégénérés. Ces excitations vont rendre de moins en moins effectif le gain d'énergie interne, amenant, pour des températures au-delà de $kT_c \sim 2\Delta$, la stabilisation du système dans un autre état : l'état non distordu de plus grande entropie S (correspondant à l'état de moindre énergie libre, $F = U - TS$, à haute température T).

De bons exemples de transitions Jahn-Teller, dues à une levée de dégénérescence sur les niveaux électroniques des ions de terres rares, se trouvent dans les vanadates, arsénates et phosphates de terres rares de formule RMO_4 avec $\text{R} = \text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Nb}^{3+}, \dots$ et $\text{M} = \text{V}, \text{As}, \text{P}$. Ils possèdent, à haute température, la structure tétragonale D_{4h}^{19} de la maille zircon (figure 20). DyVO_4 subit une distorsion Jahn-Teller vers une structure orthorhombique (D_{2h}^{28}) à 14 K (et une transition magnétique à 3,4 K, voir

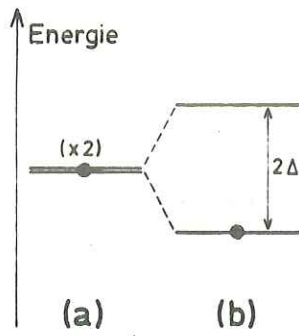


Figure 56 : Effet JAHN-TELLER sur un doublet. Position des niveaux d'énergie :
 a) du doublet (pas de distorsion)
 b) après levée de dégénérescence par une distorsion (Δ est proportionnel à l'amplitude e de la distorsion).

Figure 57 : Dépendance en température de la constante élastique C_{11} - C_{12} de $DyVO_4$ (d'après J.R. SANDERCOCK. Sol. State Comm. 11, 729 (1972)).

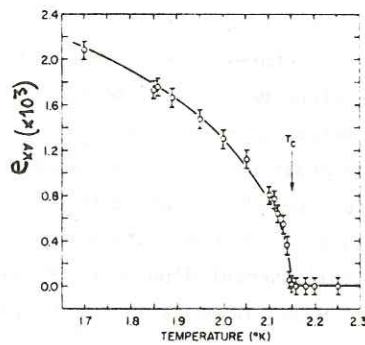
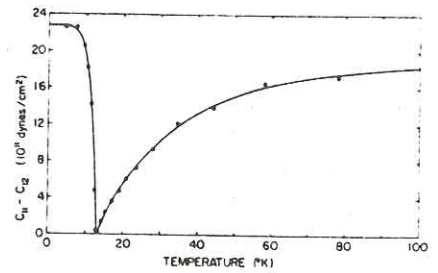


Figure 58 : Dépendance en température du cisaillement e_{xy} de $TmVO_4$. La courbe en trait plein est donnée par la théorie de champ moyen (d'après A. SEGMULLER et al. Sol. State Comm. 15, 101 (1974)).

section E, chapitre II) : la symétrie ponctuelle du site Dy^{3+} passant de D_{4h} à D_{2h} . Le paramètre d'ordre est la déformation élastique $(e_{11} - e_{12})/2$. Il lui correspond, à la transition, l'annulation de la constante élastique $(c_{11} - c_{12})/2$ (figure 57). Dans le cas de $TmVO_4$, subissant une transition Jahn-Teller à $T_C = 2,1$ K, lorsque la symétrie ponctuelle du site Tm^{3+} passe de D_{4h} à D_{2d} , le paramètre d'ordre est le cisaillement e_{xy} (figure 58) et l'inverse de la susceptibilité associée, la constante élastique C_{66} . Les variations en température de e_{xy} pour $T < T_C$, ainsi que celles de l'anomalie de chaleur spécifique à T_C (figure 59), sont correctement décrites par une théorie de champ moyen (théorie de Landau au voisinage de la transition). La raison en est que pour cette transition, faisant intervenir des déformations élastiques à grande portée, les fluctuations critiques sont relativement réduites (voir section E, chapitre I).

Des alliages comme V_3Si , Nb_3Sn ont à haute température la structure cubique du tungstène β (structure A15), formée de chaînes linéaires d'atomes du métal de transition dirigées selon les 3 axes cubiques (figure 60). Ils subissent à 20,5 K (V_3Si) et 45 K (Nb_3Sn) une transition structurale vers une phase de symétrie quadratique (figure 61). Cette transition peut se voir comme un effet Jahn-Teller dans la structure de bande à fort caractère unidimensionnel (caractère dû à la structure en chaîne des atomes métalliques de ce composé - modèle de Labbé Friedel). Le paramètre d'ordre de la transition est la déformation tétragonale $e = \frac{c-a}{a}$. A cette transition, est aussi associé un déplacement u des atomes de transition (figure 62), qui peut être aussi pris comme paramètre d'ordre, comme le montre la figure 63 (identité des variations en température de e et u : on est dans le cas du couplage linéaire entre deux paramètres d'ordre η_1 et η_2 - voir partie a - section B). A cette transition de phase on observe un adoucissement de la constante élastique $\frac{c_{11}-c_{22}}{2}$, se répercutant sur la pente du mode transverse acoustique comme montré figure 64. On n'a toutefois pas pu mettre en évidence expérimentalement l'amollissement d'un mode optique de phonon en $q = 0$, annonçant le déplacement u des atomes à la transition.

On peut décrire phénoménologiquement ce changement de symétrie dans le cadre de la théorie de Landau. Le terme du 2^{ème} ordre de l'énergie libre $F_2(T)$ décrivant la déformation élastique fait intervenir les combinaisons usuelles entre coefficients du tenseur déformation, soit dans le cas cubique :

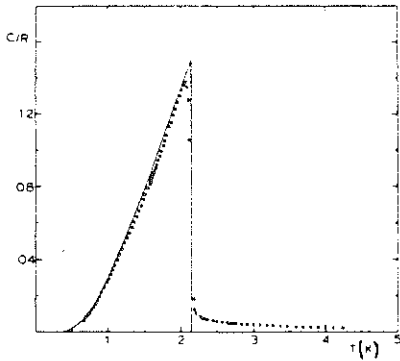


Figure 59 : Dépendance en température de la chaleur spécifique de $TmVO_4$. La courbe en trait plein est donnée par la théorie de champ moyen (d'après A.H. COOKE et al. *Soi. State Comm.* 10, 265 (1972)).

Figure 60 : Structure cubique du type tungstène β pour les composés A_3B .

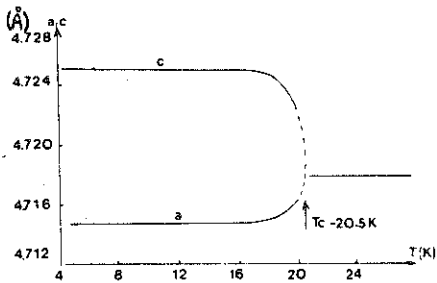
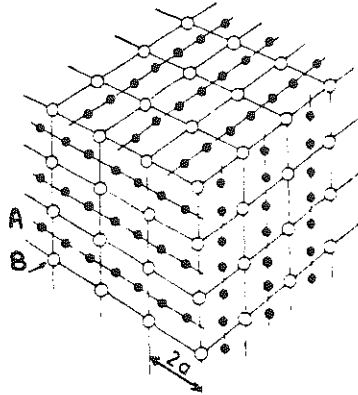
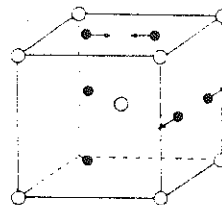


Figure 61 : Variations en température des paramètres a et c de V_3Si (d'après B.W. BATTERMAN et C.S. BARRETT. *Phys. Rev.* 145, 296 (1966)).

Figure 62 : Déplacement, u , des atomes de Nb lors de la transformation martensitique de Nb_3Sn (d'après G. SHIRANE et J.D. AXE. *Phys. Rev.* B4, 2957 (1971)).



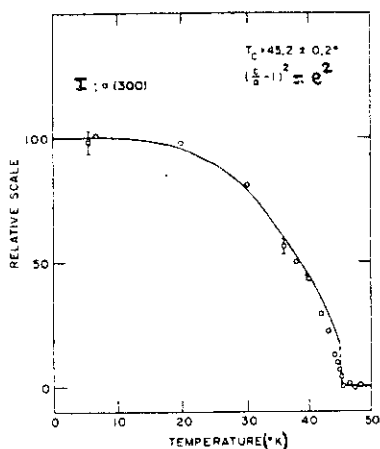


Figure 63 : Dépendance en température de l'intensité, I_{300}^2 , de la réflexion de Bragg (300) apparaissant au dessous de T_c dans Nb_3Sn . La courbe en trait plein reporte les variations relatives en température du carré de la déformation tétragonale e^2 (d'après G. SHIRANE et J.D. AXE. Phys. Rev. B4, 2957 (1971)).

Figure 64 : Relations de dispersion pour différentes températures, du mode T.A. de vecteur d'onde $\vec{q} // [110]$, et polarisé selon la direction $[1\bar{1}0]$, de Nb_3Sn (d'après J.D. AXE et G. SHIRANE. Phys. Rev. B8, 1965 (1973)).

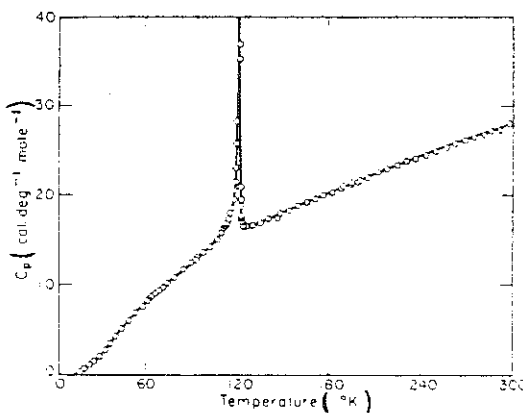
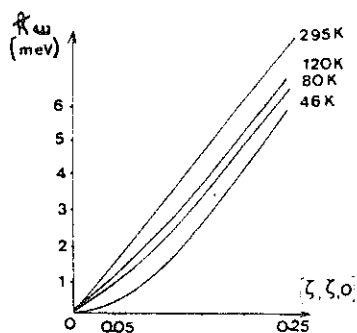


Figure 65 : Anomalie de chaleur spécifique de KH_2PO_4 à T_c (d'après C.C. STEPHENSON et J.G. HOOLEY. J. Am. Chem. Soc. 66, 1997 (1944)).

$$F_2(T) = \frac{1}{2}C_{11}(e_{XX}^2 + e_{YY}^2 + e_{ZZ}^2) + \frac{1}{2}C_{44}(e_{XY}^2 + e_{YZ}^2 + e_{ZX}^2) + C_{12}(e_{XY}e_{ZZ} + e_{ZZ}e_{XX} + e_{XX}e_{YY})$$

ou bien en utilisant les représentations irréductibles du groupe du cube :

$$F_2(T) = \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12})(e_{XX} + e_{YY} + e_{ZZ})^2 + \frac{1}{4}(C_{11} - C_{12}) \times \left[(e_{XX} - e_{YY})^2 + (e_{YY} - e_{ZZ})^2 + (e_{ZZ} - e_{XX})^2 \right] + \frac{1}{2}C_{44}(e_{XY}^2 + e_{YZ}^2 + e_{ZX}^2)$$

Le premier terme décrit un changement de volume, le dernier terme un cisaillement, tandis que le second terme la déformation cubique-tétragonale de la transition martensitique. On voit que le paramètre d'ordre est la déformation élastique $\{\eta_i\} = (e_{XX} - e_{YY})$ et ses 2 équivalents par symétrie), et que la distorsion du cristal provient d'une instabilité de la constante élastique $C_{11} - C_{22}$. L'approximation de Landau donne comme variation en température de cette constante élastique une loi de la forme :

$$C_{11} - C_{12} = a(T - T_c)$$

Cette loi est expérimentalement observée dans la phase haute température.

On peut aussi montrer qu'il est possible de former un invariant en $\{\eta_i\}^3$ avec ce paramètre d'ordre à $n = 3$ composantes, pour une symétrie cubique. C'est-à-dire que le terme en $F_3(T)$ du développement de l'énergie libre est non nul. En conséquence la théorie de Landau (voir section C, 2^{ème} cas du chapitre I) prévoit une transition du 1^{er} ordre, qui est effectivement observée.

F - EXEMPLE DE TRANSITION ORDRE-DESORDRE : KDP

Le phosphate monopotassique KDP présente à $T_c = 122$ K (pour la variété hydrogénée KH_2PO_4) une transition, très faiblement du 1^{er} ordre, vers un état ferroélectrique uniaxe ($P_S // c$). Les figures 65, 40 et 66 montrent respectivement les anomalies de chaleur spécifique, de susceptibilité diélectrique selon l'axe tétragonal c , à la transition, et l'évolution en température de la polarisation spontanée au-dessous de T_c . Cette transition est en fait relativement compliquée du point de vue microscopique en raison

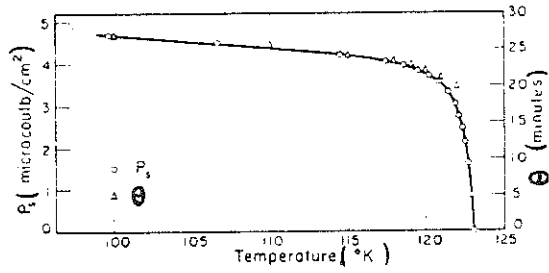


Figure 66 : Comparaison de la dépendance en température de la polarisation spontanée P_s et de l'angle de cisaillement $\theta = 2e_{xy}$ de KH_2PO_4 (d'après F. JONA et G. SHIRANE, *Ferroelectric Crystal*. Pergamon Press (1962), p. 67).

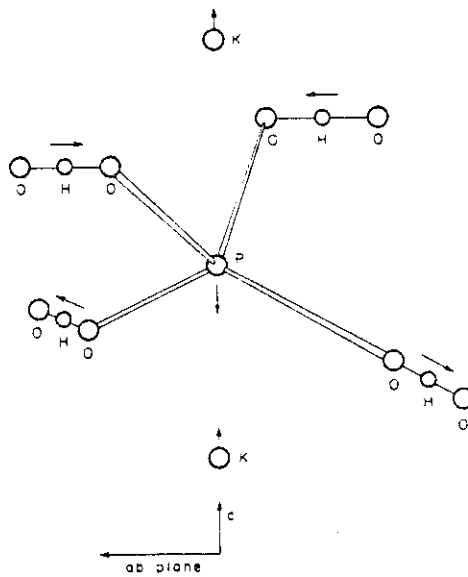


Figure 67 : Déplacement des atomes de K, P et H dans KH_2PO_4 (d'après W. COCHRAN. *Adv. in Phys.* 2, 387 (1961)).

de la structure cristallographique de ce composé formée :

- d'ions K^+ ,
- de tétraèdres, où un atome de phosphore est entouré de 4 atomes d'oxygène,
- des liaisons hydrogène entre groupements PO_4 .

Dans la phase paraélectrique quadratique les protons (H^+) sont répartis au hasard sur leurs deux positions d'équilibre possibles entre les groupements PO_4 . A la transition de phase, ils s'ordonnent de façon que chaque groupe PO_4 en ait deux dans son voisinage, formant une entité H_2PO_4 . Cet ordre des protons s'accompagne d'un déplacement en sens opposé des ions potassium et phosphore dans la direction c de la polarisation spontanée, comme montré figure 67. De la mise en ordre longue portée des protons, résulte l'effet coopératif de déplacement des atomes lourds créant la ferroélectricité (les liaisons hydrogène situées perpendiculairement à l'axe c ne peuvent pas contribuer au vecteur polarisation). Le rôle déterminant de la transition ordre-désordre des protons dans la ferroélectricité de KDP est prouvé par la remontée à 213 K de la température de transition lorsque l'on substitue l'hydrogène par le deutérium.

Une caractéristique supplémentaire de la transition ferroélectrique de KDP tient au fait que la phase haute température est non centrosymétrique, permettant un couplage linéaire entre les propriétés élastiques et électriques : c'est le phénomène de piézoélectricité, faisant que lorsqu'on applique un champ électrique selon l'axe quaternaire c de ce composé, on observe une déformation de cisaillement e_{XY} de la base carrée de la structure quadratique, et inversement lorsque l'on applique une contrainte de cisaillement σ_{XY} , il apparaît une polarisation P le long de l'axe quaternaire. Par ce phénomène de piézoélectricité, l'établissement d'une polarisation spontanée selon la direction c de la phase ferroélectrique, entraîne la déformation de cisaillement e_{XY} . Du fait du couplage linéaire entre grandeurs mécanique et électrique (voir partie a, section B), la déformation de cisaillement se produit proportionnellement à la polarisation. Elle peut aussi être choisie comme paramètre d'ordre primaire de la transition de phase de KDP (la figure 66 montre leur similitude de variation en température). Le couplage linéaire entraîne aussi, comme conséquence de la divergence à la transition de phase de la susceptibilité diélectrique ϵ_c (figure 40), et avec la même loi de variation :

- celle de la constante de proportionnalité (module de piézoélectricité d_{36}) entre déformation élastique et champ appliqué (figure 42),
- celle de l'inverse du coefficient élastique C_{66}^E mesuré à champ constant (le coefficient d'élasticité mesuré à polarisation constante C_{66}^D ne présente aucune singularité) - voir figure 41.

G - FERROELECTRICITE ET FERROELASTICITE IMPROPRES : EXEMPLE DES MOLYBDATES DE TERRES RARES

Les molybdates de terres rares comme $Tb_2(MoO_4)_3$ présentent, de façon analogue à KDP, une transition de phase du 1^{er} ordre à $T_0 = 159K$ vers un état possédant une polarisation spontanée, P_S , (figure 68b) et subissant une déformation élastique de cisaillement, e_{XY} , (figure 68a), faisant passer la symétrie de quadratique à orthorhombique. La grosse différence avec KDP vient de l'absence de divergence de la susceptibilité diélectrique ϵ_C et d'annulation de la constante élastique C_{66} (figure 69). Un examen plus attentif de la figure 69 montre de légères anomalies de ces quantités dans la phase ferroélectrique et une absence complète d'anomalie dans la phase haute température.

Une analyse structurale détaillée a pu montrer que les effets considérés ci-dessus étaient induits (paramètres d'ordre secondaires - voir partie b, section B) par une distorsion primaire antiferrodistortive de vecteur d'onde $\vec{q} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0)$ (point M) amenant un doublement de la maille élémentaire selon les 2 directions tétraogonales au-dessous de T_C . Cette affirmation repose :

- sur la mesure de la variation en température du paramètre d'ordre primaire : η_1 (l'amplitude de la distorsion Q_M) et sa comparaison avec celle de P_S et e_{XY} (η_2). La figure 68 établit la proportionnalité entre η_1^2 et η_2 (relation(12) de la section B).
- sur la mesure de la divergence de la susceptibilité associée au paramètre d'ordre Q_M (ou plutôt dans le cadre d'une description en phonon mou, relations(22-24) de la section D, de la variation du carré de la fréquence de ce mode, ω_M^2 , comme $a(T-T_C)$: figure 70).

Une comparaison entre les figures 69 et 70 montre que si $1/\omega_M^2$ présente une divergence au voisinage de T_0 , il n'en est pas de même pour

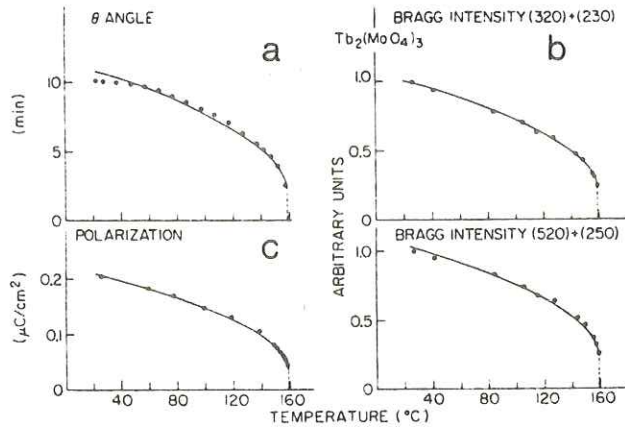


Figure 68 : Dépendance en température dans les molybdates de terres rares de :

- a) l'angle de cisaillement $\theta \approx 2e_{xy}$ de la maille tétragonale
- b) la polarisation spontanée
- c) l'intensité de 2 réflexions de surstructure, proportionnelle au carré du paramètre d'ordre primaire (d'après B. DORNER et al. Phys. Rev. **B6**, 1950 (1972)).

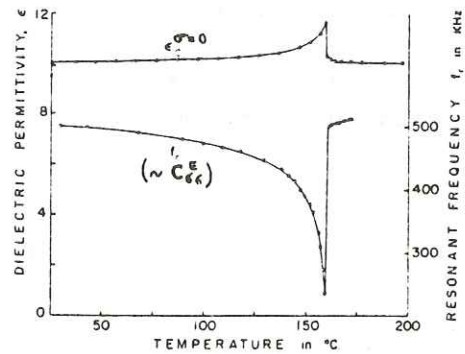


Figure 69 : Dépendance en température de la permittivité diélectrique d'un cristal libre $\epsilon_C^{\sigma=0}$ et de la constante élastique C_{66}^E (mesurée par la fréquence de résonance d'un cristal vibrant en cisaillement : $f_r \sim C_{66}^E$) dans $Gd_2(MoO_4)_3$ (d'après L.E. CROSS et al. Phys. Rev. Lett. **21**, 812 (1968)).

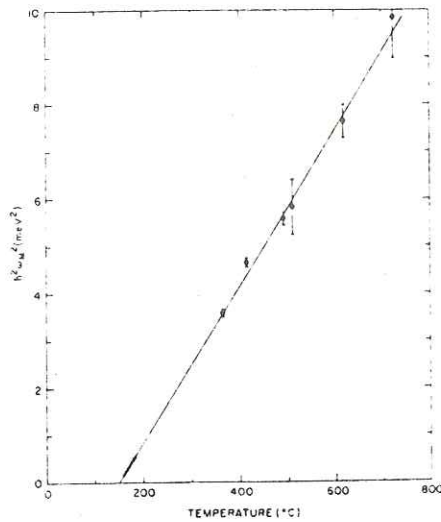
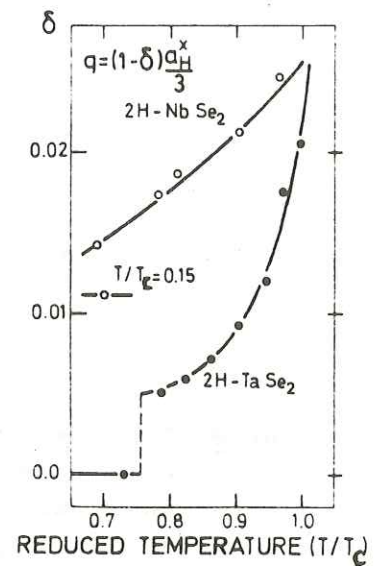


Figure 70 : Dépendance en température du carré de la fréquence du mode mou de $\text{Tb}(\text{MoO}_4)$ mesuré au point M. L'extrapolation à l'origine donne $T_C = 149^\circ\text{C} < T_0 = 159 \text{ K}$, la température de transition du 1er ordre (d'après B. DORNER et al. Phys. Rev. B6, 1950 (1972)).

Figure 71 : Variations en température du vecteur d'onde de la modulation incommensurable, le long de la direction hexagonale a_H^* , pour $2\text{H} - \text{TaSe}_2$ ($T_C = 122 \text{ K}$) et $2\text{H} - \text{NbSe}_2$ ($T_C = 33 \text{ K}$) (d'après D.E. MONCTON et al. Phys. Rev. B16, 801 (1977)).



$1/C_{66}$ et ϵ_c . Les fluctuations de P_S et e_{XY} ne divergent pas à la transition de phase : la ferroélectricité et la ferroélasticité sont des phénomènes induits dans le cas des molybdates de terres rares, par la distorsion antiferrodistortive .

H - DIAGRAMME DE PHASE SOUS PRESSION (POINT TRICRITIQUE)

La majeure partie des transitions structurales que nous avons rencontrées dans ce chapitre sont du 1^{er} ordre à la pression ambiante. Au-delà d'une pression (tri)critique ces transitions deviennent du 2^{ème} ordre et le diagramme de phase ressemble à celui présenté figure 4. Dans le cas de ferroélectriques displacifs comme SbSI, présentant une transition de phase "faiblement" du 1^{er} ordre à 291 K à 1 atm, on a $P_{tr} = 1,4$ kbar et $T_{tr} = 233$ K, alors que pour BaTiO₃, ayant une transition plus "franchement" du 1^{er} ordre à 120°C à 1 atm, on a $P_{tr} = 34$ kbar et $T_{tr} = 18^\circ\text{C}$. On observe aussi un comportement analogue dans des composés présentant des transitions ordre-désordre comme KDP ($P_{tr} = 2$ kbar, $T_{tr} = 114$ K) et NH₄Cl ($P_{tr} = 1,5$ kbar, $T_{tr} = 254$ K).

I - STRUCTURES MODULEES INCOMMENSURABLES

Nous avons décrit dans la section G du chapitre II des structures magnétiques modulées incommensurables comme l'hélimagnétisme, dans lesquelles le pas de l'hélice était incommensurable avec la distance de répétition des sites porteurs de moments magnétiques. Depuis quelques années, on s'est aperçu que certains composés présentaient des distorsions structurales avec, par exemple, une loi de l'amplitude de déplacement de l'atome u_λ , du type :

$$u_\lambda = u_0 e^{iq\lambda a}$$

où la longueur d'onde $\lambda = 2\pi/q$ est incommensurable avec le paramètre, a , du réseau (en prenant ici pour simplifier l'exemple d'une chaîne unidimensionnelle de paramètre a).

L'état modulé est alors caractérisé par l'apparition de nouvelles réflexions de Bragg (réflexions satellites traduisant la périodicité de déplacement des atomes) séparées par le vecteur d'onde \vec{q} et ses harmoniques, des réflexions de Bragg principales décrivant la structure moyenne

(structure haute température non distordue). Ces satellites étant situés à des vecteurs d'onde \vec{q} qui ne sont pas des valeurs fractionnaires des vecteurs du réseau réciproque de la structure moyenne, il n'existe donc pas un seul réseau réciproque constitué de toutes ces réflexions. Ceci revient à dire que l'invariance par translation du solide n'est plus conservée à la transition de phase, bien que le composé soit encore tridimensionnellement ordonné. De plus, dans un bon nombre de cas la position de ces satellites relativement aux taches de Bragg principales, varie avec la température, indiquant une variation du vecteur d'onde \vec{q} de la modulation. La figure 71 présente les variations en température du vecteur d'onde de modulation dans les dichalcogénures de métaux de transition : 2H-TaSe_2 et 2H-NbSe_2 , qui sont des conducteurs à 2 dimensions.

Dans le cas de structures modulées incommensurables de type displacif, les réflexions satellites au vecteur d'onde \vec{q} résultent de la condensation, à ce vecteur d'onde "quelconque", d'une anomalie dans le spectre des phonons, généralisant le concept de mode mou introduit lors des transitions ferroélectriques et antiferrodistortives. La figure 72 montre l'anomalie de phonon géante que présente le conducteur unidimensionnel $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 0,3\text{Br} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 200 K au-dessus de sa transition de phase structurale, qui est en même temps une transition métal isolant (transition de Peierls) à $T_c \sim 100$ K.

La distorsion structurale de ces conducteurs à 1 et 2 dimensions est commandée par la stabilisation du gaz électronique. Elle peut être vue comme une sorte d'effet Jahn-Teller. Le vecteur d'onde de la distorsion est défini par les paramètres (forme, remplissage) de la surface de Fermi du gaz électronique. Il n'a donc aucune raison d'être commensurable avec la période du réseau cristallographique. Avec la distorsion du réseau cristallographique, on assiste aussi à une modulation du gaz d'électrons, formant ce que l'on appelle une onde de densité de charge. L'amplitude u de la distorsion du réseau, comme d'ailleurs l'amplitude de l'onde de densité de charge peuvent être pris comme paramètre d'ordre de la transition.

Il n'y a pas que les conducteurs de basses dimensionalités qui présentent des structures modulées incommensurables par déplacement d'atomes. De telles structures se trouvent aussi parmi des isolants (par exemple ceux de la famille de K_2SeO_4) ; mais dans ce cas, l'origine physique

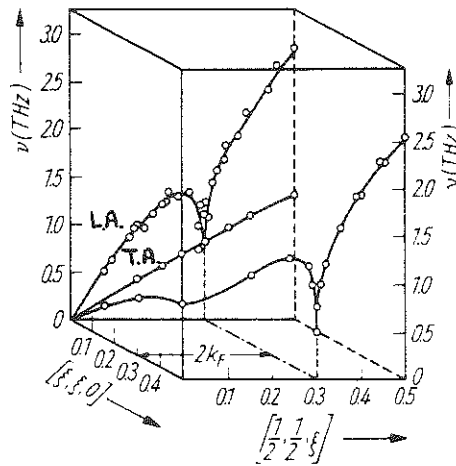


Figure 72 : Surface de dispersion du mode de phonon acoustique, polarisé selon la direction [001], montrant à température ambiante une anomalie du vecteur d'onde $2k_F^*$ (d'après R. COMES et al. Phys.Stat. Sol. 871, 171 (1975)).

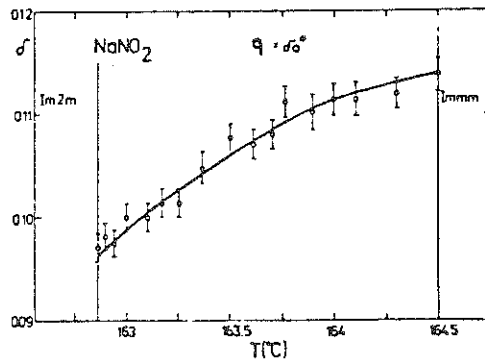


Figure 73 : Dépendance en température du vecteur d'onde de modulation de la phase incommensurable de NaNO_2 (d'après S. HERSHINO et H. MOTEGI. Jap. J. Appl. Phys. 6, 708 (1967)).

de l'incommensurabilité n'est pas très nettement établie (de façon générale pour avoir une anomalie de phonon à un vecteur d'onde \vec{q} à l'intérieur de la 1^{ère} zone de Brillouin, il faut au moins avoir une compensation dans les constantes de force "k" entre atomes 1^{er} et 2^{ème} voisins). Dans le cas de K_2SeO_4 , la structure modulée incommensurable se situe entre 130 K et 93 K, avec un vecteur d'onde de modulation variant continuellement en température. Au-dessous de 93 K, le vecteur d'onde se bloque à une valeur commensurable $\vec{q} = (\frac{1}{3} a^*, 0b^*, 0c^*)$. Avec la surstructure $3a \times b \times c$ de basse température, il apparaît une polarisation spontanée (ferroélectricité, impropre, voir section G).

Nous avons considéré ci-dessus des structures modulées incommensurables de type displacif. On peut aussi imaginer une modulation incommensurable de type ordre-désordre avec par exemple une différence de probabilité d'occupation des positions I et II sur le site λ , suivant la loi :

$$P_I - P_{II} = (P_I^0 - P_{II}^0) e^{iq\lambda a}$$

avec la longueur d'onde $\lambda = 2\pi/q$, incommensurable avec le paramètre a, décrivant la distribution périodique des sites .

Un tel cas est présenté sur quelques degrés (entre 438 K et 436 K) par $NaNO_2$ entre ses phases paraélectrique et ferroélectrique. Dans ce composé, la modulation incommensurable, variant avec la température, joue en particulier sur la probabilité d'occupation des deux orientations de la molécule polaire NO_2^- .

IV - LES TRANSITIONS SUPERFLUIDES

A - CARACTERISTIQUES DES ETATS SUPERFLUIDE ET SUPRACONDUCTEUR

Nous allons nous borner dans cette section à faire un bref parallèle entre les propriétés des états superfluide (cas de l'hélium 4) et supraconducteur, en indiquant les deux caractéristiques expérimentales principales de ces états.

a) Absence de friction

Il est bien connu qu'un métal présente une résistance à la propagation des électrons accélérés par un champ électrique. La relation entre densité de courant de charge, J_e , et différence de potentiel électrique, $V_1 - V_2$, est la loi d'Ohm : $J_e = \alpha(V_1 - V_2)$, où la constante α fait intervenir la résistivité du métal. Cette résistance se traduit par une perte d'énergie électrique sous forme thermique, par effet Joule. Dans l'état supraconducteur, les électrons sont librement accélérés par une différence de potentiel. L'équation du courant a une structure différente : $\frac{\delta J_e}{\delta t} = \psi(V_1 - V_2)$; c'est l'équation de London. Il n'y a plus de dissipation d'énergie électrique et la résistance électrique est rigoureusement nulle.

Un fluide normal présente aussi une résistance à l'écoulement. La relation entre densité de courant de masse, J_m , et différence de pression, $P_1 - P_2$, est, pour un écoulement laminaire, la loi de Poiseuille : $J_m = K(P_1 - P_2)$, où la constante K fait intervenir la viscosité η du fluide. Cette résistance se traduit par des pertes de charge en hydrodynamique. Dans l'état superfluide l'écoulement est de "type inertiel" : la masse du fluide est librement accélérée par une différence de pression. L'équation de mouvement $\frac{\delta J_m}{\delta t} = C(P_1 - P_2)$ est donnée par l'équation de Navier Stokes en absence de viscosité. A titre d'exemple, un superfluide peut s'écouler librement à travers un tube rempli de taic tassé laissant des pores de l'ordre du μm (dans de telles conditions n'importe quel fluide normal est arrêté).

b) Effet d'écran

Plongeons un métal normal dans un champ magnétique. Les lignes de force pénètrent à l'intérieur de l'échantillon. Dans l'état supraconducteur le flux magnétique est expulsé de l'échantillon. Il y a diamagnétisme (ou écran magnétique) parfait : c'est l'effet Meissner.

Plaçons un fluide normal dans un container en rotation sur lui-même. Le liquide tourne et sa surface est parabolique (effet de la force centrifuge). Dans l'état superfluide le liquide reste immobile et sa surface est plane. Il ne contribue pas au moment d'inertie de l'ensemble mécanique. L'état superfluide présente un effet d'écran à son entraînement par la rotation du récipient le contenant.

Toutefois, ces expériences doivent être effectuées avec de faibles vitesses de rotation Ω (quelques tours par minute) et, en général, avec de faibles champs magnétiques. De par leur propriétés magnétiques, on distingue deux types de supraconducteurs. Dans les supraconducteurs de type I, l'état normal est brusquement et complètement restauré par des champs magnétiques appliqués supérieurs à une valeur critique H_C (valant typiquement la centaine de Gauss à 0°K, et décroissant avec la température approximativement comme $1 - (T/T_C)^2$). Dans les supraconducteurs de type II, le champ magnétique n'est complètement exclu que pour de faibles valeurs appliquées, inférieures à H_{C1} . Entre H_{C1} et H_{C2} le champ pénètre partiellement, mais l'échantillon reste supraconducteur. Au-delà de H_{C2} le flux pénètre complètement et la supraconductibilité disparaît. Entre H_{C1} et H_{C2} il se forme un état mixte constitué de régions normales et supraconductrices. Les parties restant supraconductrices court-circuitent électriquement les régions passées à l'état normal. Le champ magnétique appliqué pénètre uniformément dans les régions normales, donnent un effet Meissner incomplet (la pénétration partielle du champ se fait par quanta en créant des courants supraconducteurs tourbillonnant dans l'échantillon, d'où le nom d'état vortex désignant aussi cette région diphasée). La plupart des métaux purs supraconducteurs sont de type I. Les supraconducteurs de type II se trouvent surtout parmi les alliages métalliques.

B - PREUVES THERMODYNAMIQUES DE LA TRANSITION - DIAGRAMMES DE PHASE

Nous avons décrit l'apparition de nouvelles propriétés physiques, au-dessous d'une certaine température T_C . Les figures 74 et 75 montrent qu'elles s'accompagnent d'une anomalie thermodynamique sur la chaleur spécifique à T_C . Celle-ci annonce figure 74, à $T_C = 2,17$ K, la transition de phase état normal - état superfluide de l'hélium 4, et figure 75, à $T_C = 1,18$ K, la transition de phase état normal - état supraconducteur de l'aluminium.

Beaucoup de métaux purs sont supraconducteurs : Al ($T_C = 1,18$ K), V ($T_C = 5,38$ K), Pb ($T_C = 7,19$ K), Mg ($T_C = 4,15$ K). Les métaux alcalins et magnétiques ne sont pas supraconducteurs. On trouve aussi des composés métalliques déjà rencontrés dans ce cours : V_3Si ($T_C = 17,1$ K), Nb_3Sn ($T_C = 18$ K) et $2H-NbSe_2$ ($T_C = 7,1$ K). Ces derniers composés présentaient des distorsions structurales à plus haute température. La température de transition supraconductrice record est actuellement de $T_C \approx 23$ K pour le composé Nb_3Ge . Jusqu'en 1980, tous les supraconducteurs connus étaient des composés minéraux. C'est cette dernière année que la supraconductivité organique a été observée pour la première fois, sous pression et à $T_C \sim 1$ K, dans des conducteurs quasi unidimensionnels de la famille $(TMTSF)_2 X$, où X est l'anion PF_6 , AsF_6 , ClO_4 ... et TMTSF l'abréviation de tétraméthylsélénofulvalène.

Les deux isotopes de l'hélium (atome léger et inerte chimiquement) : 4He (de noyau formé de 2 protons et 2 neutrons) et 3He (de noyau formé de 2 protons et 1 neutron) sont superfluides, mais avec des températures de transition très différentes : de l'ordre du degré Kelvin pour 4He , et du millidegré Kelvin pour 3He .

Il est relativement intéressant de discuter les diagrammes de phase de 3He et de 4He . Ces deux isotopes restent liquides au zéro absolu parce que l'hélium est chimiquement inerte (gaz rare) et qu'il est très léger (les mouvements quantiques de point zéro empêchent la localisation des atomes aux noeuds d'un réseau cristallin). Les figures 76 et 78 montrent que la solidification de l'hélium ne survient qu'à haute pression.

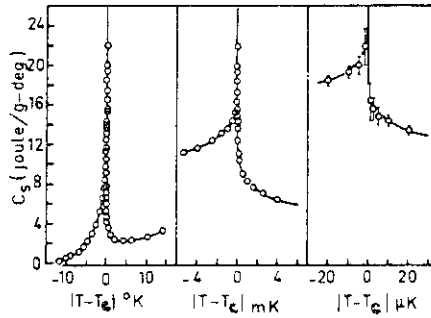


Figure 74 : Anomalie, en forme de λ , de la chaleur spécifique de l' He^4 près de T_c pour différentes échelles de température (d'après F.W. FAIRBANK, Proc. 5th Int. Conf. on Low Temp. Phys., Madison, Wisconsin (1937), p. 50).

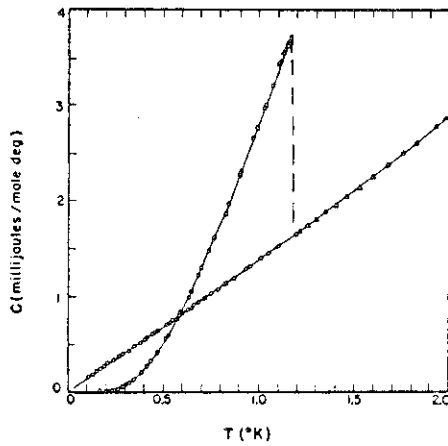


Figure 75 : Chaleur spécifique de Al à basse température dans les états normal et supraconducteur. L'état normal a été prolongé en dessous de $T_c = 1,18$ K par application d'un champ magnétique de 300 G, valeur supérieure à H_c (d'après N.E. PHILLIPS, Phys. Rev. 114, 676 (1959)).

A l'échelle du degré Kelvin, l' ^4He présente une transition de phase superfluide, alors que l' ^3He reste un liquide normal. La figure 76 montre l'extension de la phase superfluide de l' ^4He dans un diagramme pression-température. La figure 77 montre, toujours à cette échelle de température, l'évolution de la température de transition état normal - état superfluide pour le mélange ^3He - ^4He . Il apparaît sur une large gamme de concentration, à basse température, une zone d'instabilité du mélange. La courbe de démixtion se raccorde à la ligne de transition normale-superfluide du 2^{ème} ordre par un point tricritique ($T_{tr} = 0,87 \text{ K}$, $x_{tr} = 0,67$). Ce point, jonction de 3 lignes de points critiques, peut être vu comme un point triple critique, où les 3 phases coexistantes deviennent simultanément identiques. Dans le cas du mélange considéré, le point tricritique est dû à la compétition entre les fluctuations du paramètre d'ordre de l'état superfluide et les fluctuations de concentration d' ^3He - ^4He . Ce comportement est semblable à celui présenté, sous champ magnétique, figure 30, de la transition antiferromagnétique-paramagnétique de FeCl_2 .

Ce n'est que ces dernières années que la superfluidité de l' ^3He pur a été mise en évidence à extrêmement basse température. La figure 78 montre l'extension sous pression de 2 phases superfluides A et B présentées par l' ^3He . (Une troisième phase superfluide A_1 apparaît, sous champ magnétique, avant la transition vers l'état normal). Ces phases diffèrent par leurs propriétés mécaniques et magnétiques.

C - NATURE DE L'ETAT SUPERFLUIDE - PARAMETRE D'ORDRE

Les phénomènes de superfluidité sont la manifestation à l'échelle macroscopique des principes de mécanique quantique décrivant le comportement des particules au niveau microscopique. D'après la propriété d'indiscernabilité des particules identiques en mécanique quantique, on est conduit à définir deux classes de particules élémentaires (ou d'entités plus complexes construites à partir de celles-ci, comme les noyaux atomiques) d'après la valeur de leur spin :

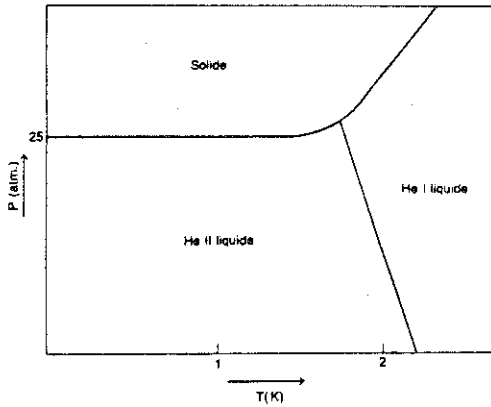


Figure 77 : Diagramme de phase température concentration des mélanges liquides He^3 - He^4 , montrant la jonction de la ligne de transition du 2ème ordre normal-superfluide, avec la courbe de démixtion au point tricritique.

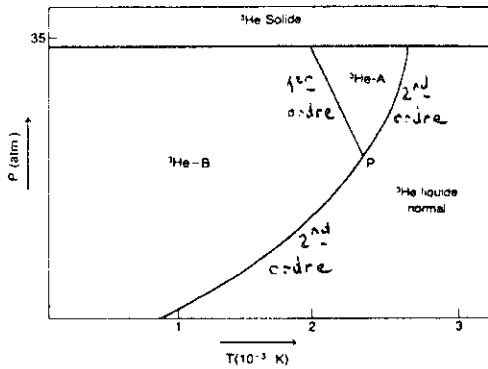


Figure 76 : Diagramme de phase pression température de l' He^4 . Les phases normale et superfluide sont respectivement notées He I et He II.

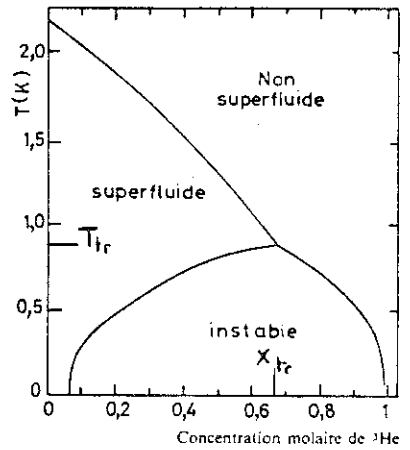


Figure 78 : Diagramme de phase pression température de l' He^3 au dessous de 3.10^{-3} K, montrant les phases superfluides A et B.

- a) Particules de spin demi-entier comme les électrons, protons, neutrons, ou entités formées d'un nombre impair de protons et neutrons (noyau d' He^3). Nommées fermions, elles obéissent à la statistique de Fermi-Dirac.
- b) Particules de spin entier, ou entités formées d'un nombre pair d'électrons (paires de Cooper - voir plus loin) ou de protons et neutrons (noyau d' He^4). Nommées bosons, elles obéissent à la statistique de Bose-Einstein.

Considérons un gaz formé de particules identiques sans interaction entre elles. Si ce gaz est composé de fermions, on ne peut pas trouver deux particules dans le même état quantique (principe d'exclusion de Pauli), c'est-à-dire sur le même niveau d'énergie. A basse température seuls les états de plus basse énergie sont occupés (avec 1 particule par état) jusqu'à l'énergie de Fermi E_F (figure 79a). Dans le domaine des basses températures ($kT < E_F$) seuls les niveaux situés sur une gamme d'énergie kT autour de E_F sont occupés partiellement. Dans le cas d'un gaz de bosons, ce principe d'exclusion sur l'occupation des niveaux d'énergie est relaxé et un même état peut être occupé de multiples fois (figure 79b). On peut même calculer, qu'au-dessous d'une certaine température, il se produira, dans le système de bosons, une occupation macroscopique (c'est-à-dire avec un nombre de particules comparable au nombre d'Avogadro pour un système physique réel) de l'état de plus basse énergie. Ce phénomène appelé condensation de Bose-Einstein est à la base des propriétés de superfluidité et de supraconductivité.

Dans l'état normal constitué de particules occupant de façon microscopique plusieurs états quantiques, les forces de friction sont dues aux collisions des atomes sur les parois d'un capillaire étroit (viscosité) ou à celles des porteurs de charge avec les impuretés ou les phonons (résistance électrique). Au cours du processus de collision, la particule change d'état quantique et sa quantité de mouvement varie dans toutes les directions. Les collisions réduisent alors, par effet de moyenne, la quantité de mouvement donnée initialement au fluide. Dans la phase condensée de Bose-Einstein, les particules, occupant macroscopiquement le même état et décrites par la même fonction d'onde, forment globalement un

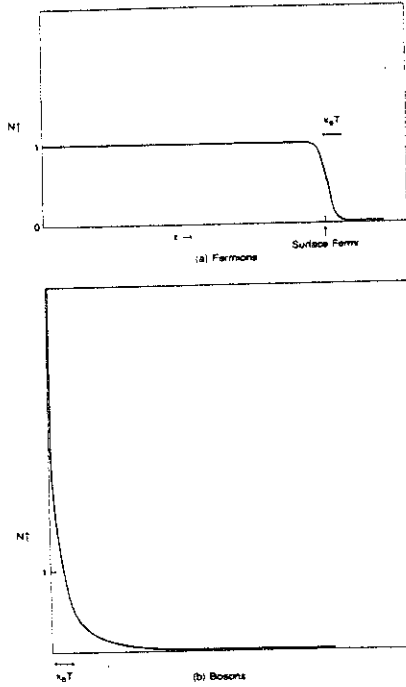
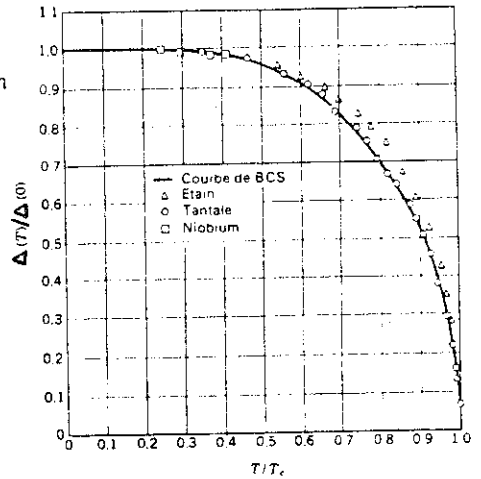


Figure 79 : Nombre de particules par état, N_t , en fonction de l'énergie de l'état, pour un gaz, à basse température, de :

- fermions sans interaction,
- bosons sans interaction.

Figure 80 : Comparaison de la variation de la valeur réduite de la bande interdite, $\Delta(T)/\Delta(0)$, en fonction de la température réduite T/T_c de divers éléments supraconducteurs, avec celle calculée par la théorie B.C.S. (d'après C. KITTEL, Introduction à la Physique de l'Etat Solide. Dunod (1972), p. 412).



état quantique cohérent. A 0 K, toutes les particules devant se trouver dans le même état, il s'ensuit qu'elles doivent être toutes diffusées de la même manière par collision ou pas du tout. La première possibilité, demandant énormément d'énergie, est irréalisable. En conséquence, sous une différence de pression (ou de potentiel) le fluide de bosons condensés pourra circuler sans que les forces de frottement puissent se manifester (en toute rigueur cette description peut se généraliser jusqu'à T_C car le superfluide formé des particules macroscopiquement condensées court-circuite le fluide normal formé des particules thermiquement excitées. Cette décomposition en fluides indépendants forme l'ossature des modèles à 2 fluides donnant une interprétation phénoménologique des propriétés de l'hélium superfluide et des supraconducteurs). Il reste maintenant à appliquer ce phénomène aux systèmes réels, en définissant les entités manifestant les effets de la condensation de Bose-Einstein.

Dans le cas de l' He^4 le caractère boson vient du noyau d'hélium lui-même, ce noyau ayant un spin nul. Il est aussi non magnétique et décrit par une fonction d'onde spatialement isotrope (état orbital S de symétrie sphérique). Ce sont à ces noyaux que l'on doit appliquer les résultats de la condensation de Bose-Einstein. Signalons toutefois une complication importante venant de ce que la condensation de Bose Einstein est obtenue pour un gaz parfait de particules sans interaction auquel l'hélium peut difficilement être assimilé. Il suffit de dire ici qualitativement que ceci n'affecte en rien l'effet d'occupation macroscopique de l'état de base (plus quantitativement quelques grandeurs seront renormalisées par les effets d'interaction).

Le caractère boson est beaucoup plus subtil dans le cas des conducteurs car les porteurs de courant sont les électrons et nous avons vu qu'avec un spin $1/2$ l'électron est un fermion. Une façon d'obtenir une entité présentant le caractère boson est d'associer deux électrons en une paire (paire de Cooper). Pour que deux électrons puissent se lier il faut qu'une force d'attraction prenne naissance entre eux. Dans le vide un tel processus est impossible car, portant une même charge, deux électrons se repoussent. Dans un milieu condensé il existe une interaction in-

directe entre électrons via les ions du réseau cristallin. Le couplage attractif vient du fait que lorsqu'un électron de charge négative passe au voisinage d'ions positifs, il tend à les entraîner dans son sillage. Les ions beaucoup plus lents que l'électron, car plus lourds que celui-ci, réagissant avec un retard à son passage, provoquent une accumulation de charges positives qui attire un second électron. Dans certaines circonstances cette attraction compense très légèrement la répulsion coulombienne entre électrons. L'énergie résultante conduit à la formation d'une molécule assez lâche, avec une grande distance de séparation ξ_0 entre les électrons liés (typiquement $\sim 1000 \text{ \AA}$). Dans une paire de Cooper les 2 électrons orientent antiparallèlement leur spin dans un état singlet non magnétique (spin résultant $S = 0$), décrit par une fonction d'onde antisymétrique, auquel on ne peut qu'associer une partie orbitale, de fonction d'onde symétrique (ici de moment angulaire orbital $L = 0$), car la fonction d'onde totale, produit des 2 précédentes, doit être antisymétrique par permutation des 2 électrons.

Toutefois, vu le rayon d'une paire de Cooper, il faut se représenter l'état condensé comme étant formé de millions de paires imbriquées les unes dans les autres, c'est-à-dire interagissantes entre elles. Néanmoins, il nous suffit de savoir que la supraconductivité résulte d'un mouvement d'ensemble cohérent de ces paires d'électrons : la charge élémentaire transportée est celle de la paire de Cooper ($2e$) et la quantité de mouvement (la même pour toutes les paires), celle du centre de masse de la paire d'électrons. Ces paires de Cooper disparaissent au-dessus de la température de transition supraconductrice.

La théorie de la supraconductivité a été effectuée par Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) dans le cas d'un couplage faible des électrons avec le réseau. Le résultat principal de cette théorie est de montrer que le couplage attractif entre électrons conduit à la formation au-dessous de T_c , d'un état fondamental, "protégé" des excitations électroniques vers l'état normal résistif, par une bande d'énergie interdite Δ . Cette bande d'énergie interdite est très étroite : $\Delta/\epsilon_F \sim 10^{-4}$. Son amplitude est toutefois proportionnelle à la fraction des "bosons" condensés (paires de Cooper). Elle décroît en température pour s'annuler à T_c . Son comportement

donné par la théorie BCS est présenté par la figure 80. Il est typique de celui du paramètre d'ordre dans une théorie de champ moyen (comparer avec la courbe calculée dans le cadre de la théorie du champ moléculaire du ferromagnétisme, figure 8). On voit figure 80 l'excellent accord entre la dépendance en température calculée par la théorie BCS et les déterminations expérimentales de "bandes" interdites en énergie Δ pour différents supraconducteurs. Cette bande interdite liée au gaz de Fermi, et valant typiquement 10^{-3} à 10^{-4} eV, s'observe par effet tunnel des électrons (cas de la figure 80), atténuation acoustique et par mesure de la dépendance en fréquence de la conductivité alternative en microonde et dans l'infrarouge lointain.

Avant de passer à l' ^3He , il est intéressant de discuter un peu plus la nature du paramètre d'ordre dans le cas de la superfluidité de l' ^4He et de la supraconductivité. Dans l'état condensé, un nombre macroscopique $N(T)$ de particules occupe le même niveau fondamental d'énergie : état quantique décrit par une certaine fonction d'onde. L'état cohérent qui en résulte produit une "visualisation" macroscopique de cette fonction d'onde. C'est cette dernière quantité, $\psi(r)$, qui constitue le véritable paramètre d'ordre de la transition. Comme toute fonction d'onde, $\psi(r)$ est un nombre complexe, ayant un module $|\psi|$ et une phase ϕ :

$$\psi(r) = |\psi| e^{i\phi}$$

Le paramètre d'ordre a donc $n = 2$ composantes. On aurait pu initialement penser qu'il suffit pour caractériser l'état superfluide de prendre comme paramètre d'ordre uniquement le nombre de particule $N(T)$ occupant macroscopiquement l'état fondamental $N(T) = |\psi|^2$ (le gap d'énergie $\Delta(T)$ d'un supraconducteur dont les variations sont portées figure 80, est proportionnel à cette dernière quantité). En fait d'autres expériences comme l'échange de particule entre 2 milieux superfluides par effet tunnel à travers une barrière de potentiel (effet Josephson) font intervenir directement la différence de phase des deux fonctions d'onde des deux superfluides montrant que la phase ϕ est aussi nécessaire pour décrire l'état superfluide. Ce paramètre

d'ordre est en fait assez spécial : le champ conjugué est non physique et il n'y a aucun moyen expérimental de déterminer sa susceptibilité associée.

Les figures 74 et 75 donnant la variation de la chaleur spécifique au voisinage de T_c (température de transition du 2^{ème} ordre), montrent qu'il y a en fait une différence essentielle de comportement entre la superfluidité de l' ^4He et la supraconductivité. Dans le cas de la transition superfluide la divergence est bien décrite par une loi logarithmique :

$$\begin{aligned} C &= - A \log |t| + B && \text{pour } t > 0, \\ C &= - A' \log |t| + B' && \text{pour } t < 0. \end{aligned}$$

On associe à ces singularités les exposants $\alpha = \alpha' = 0$ (un logarithme diverge moins vite que n'importe quelle loi de puissance), en bon accord avec les prédictions des modèles XY à 3 dimensions ($n = 2, d = 3$) donnant $\alpha = 0,07$. Le comportement des supraconducteurs : saut de chaleur spécifique (comparer la figure 75 et le bas de la figure 3a), et dépendance du paramètre d'ordre (figure 80), est parfaitement prédit par la théorie de Landau. Une telle différence s'explique parfaitement à partir du critère de Ginzburg reliant largeur de la région critique avec la portée des interactions : force interatomique dans le cas de l' ^4He , rayon de la paire de Cooper $\xi_0 \sim 1000 \text{ \AA}$ dans le cas de supraconducteurs (voir section E du chapitre I). La longue portée des forces mises en jeu dans les transitions supraconductrices rend expérimentalement inobservable tout comportement critique.

La superfluidité de l' ^3He est beaucoup plus complexe. Comme celle de l' ^4He elle est liée au noyau atomique. Toutefois, à la différence du noyau d' ^4He , celui d' ^3He est un fermion de spin 1/2. L' ^3He forme d'ailleurs à basse température un liquide de Fermi dégénéré. Comme pour la supraconductivité, les bosons se condensant à basse température sont produits par la formation de paires de fermions. Ces paires se forment dans l' ^3He par interaction attractive de type Van Der Waals. Mais à la différence des paires de Cooper, les paires de noyaux d' ^3He sont magnétiques : les spins des noyaux d' ^3He s'alignent parallèlement ($\uparrow\uparrow$) dans un état triplet de spin résultant $S = 1$. La partie spin de la fonction d'onde est symétrique, il doit alors lui correspondre une partie orbitale antisymétrique (moment or-

bital résultant $L = 1$) de façon que la fonction d'onde totale soit antisymétrique par échange de 2 fermions constituant la paire. Il est utile de noter qu'une configuration de moment orbital $L = 1$ est énergétiquement plus favorable que celle où $L = 0$. En effet un état de moment angulaire relatif $L = 0$ (état S en notation spectroscopique) autorise, de par son isotropie, le chevauchement des atomes d' ${}^3\text{He}$, c'est-à-dire de fortes répulsions entre les centres atomiques.

Cette très grande richesse de la structure interne des paires d' ${}^3\text{He}$ conduit à $3 \times 3 = 9$ états possibles pour les spins et les orbites (3 est le nombre de composantes (+1, 0, -1) d'un spin unité). Il s'ensuit que la caractérisation de l'état le plus général nécessite une fonction d'onde combinant ces neuf états ; chaque état étant, comme vu précédemment, affecté d'une phase arbitraire, le paramètre d'ordre a 18 composantes. Avec une telle fonction d'onde spatialement et magnétiquement anisotrope, la condensation de toutes les paires dans le même état amène un état superfluide qui doit manifester au niveau macroscopique ces propriétés d'anisotropie. On parle alors pour l' ${}^3\text{He}$ de superfluidité anisotrope tenant à la fois de la superfluidité usuelle de l' ${}^4\text{He}$, de la supraconductivité par la formation de paires de fermions et des cristaux liquides pour l'anisotropie. La présence de 3 phases superfluides A, A_1 et B est une manifestation de cette richesse.

Dans la phase A, la fonction d'onde est le produit des fonctions d'onde orbitale et de spin : les axes d'anisotropie spatiale et magnétique de la paire sont libres de pointer dans n'importe quelle direction. Dans la phase A, la fonction de spin est une combinaison linéaire des états magnétiques $S_z = +1$ ($\uparrow\uparrow$) et $S_z = -1$ ($\downarrow\downarrow$). La phase A_1 ressemble beaucoup à la phase A sauf que la configuration de spin est seulement $S_z = +1$ (configuration de spin parallèle au champ magnétique appliqué). La phase B est beaucoup plus complexe : on peut la voir comme une phase dans laquelle les axes d'anisotropie spatiale et magnétique diffèrent de paire en paire en conservant la même position

relative : la valeur de la rotation permettant d'amener l'axe spatial sur l'axe magnétique est la même quelle que soit la paire. Cet angle et l'axe de rotation caractérisent l'état des paires de la phase B.

V - CONCLUSIONS SUR LES PHENOMENES CRITIQUES

Nous avons donné dans ce cours un grand nombre d'exemples de transitions de phase avec paramètre d'ordre. Celles-ci se manifestent par le comportement singulier de grandeurs thermodynamiques pertinentes comme le paramètre d'ordre (primaire), sa susceptibilité associée, la chaleur spécifique ; ces deux dernières quantités divergeant pour une transition du second ordre. Leur comportement en température est non analytique dans la région critique (loi de puissance avec des exposants irrationnels : les exposants critiques), et différent de celui analytique donné par les théories de type champ moyen (théorie de Landau), négligeant les fluctuations du paramètre d'ordre. Le critère de Ginzburg, donné section E du chapitre I, permet de voir :

- que cette région critique apparaît au-dessous de la dimensionalité spatiale $d_c = 4$ pour les systèmes avec des forces usuelles. Il peut être utile de mentionner que cette dimensionalité critique tombe à $d_c = 3$ pour les ferroélectriques uniaxes à cause de la présence de forces dipolaires oscillantes avec la distance (et $d_c = 2,5$ si on tient compte du couplage piézoélectrique avec les modes acoustiques). La dimension critique $d_c = 2,5$ se retrouve aussi pour des instabilités de réseau de type acoustique. Dans notre espace tridimensionnel, les propriétés critiques des ferroélectriques uniaxes comme KDP et SbSI (sous pression lorsque la transition est du 2^{ème} ordre) devraient être décrites par le modèle de Landau.
- que la région critique est d'autant plus étendue que les forces sont à courte portée. Nous avons vu que, dans le cas de forces à longue portée (supraconducteurs, transitions structurales avec déformation élastique comme dans les composés Jahn-Teller), cette région ne peut être atteinte expérimentalement. On mesure alors les exposants de la théorie de Landau. Nous avons même vu avec les antiferrodistortifs SrTiO_3 et LaAlO_3 le passage en température de la région classique de la théorie de Landau à celui de la région critique.

Deux grandes idées, les notions d'universalité et de similarité sont à la base de la description du comportement critique.

L'hypothèse de similarité revient à dire que dans la région critique on peut décrire le comportement critique à partir de fonctions homogènes généralisées construites à partir de l'énergie libre ou de la fonction de corrélation du paramètre d'ordre ; une de ces fonctions s'exprime, par exemple dans le cas magnétique, sous la forme de l'équation d'état aux variables réduites :

$$\frac{M}{M_0^{1/\delta}} = f_{\pm} \left(\frac{T - T_C}{H^{1/\beta\delta}} \right) \quad (1)$$

où M est l'aimantation et H le champ magnétique conjugué (les signes \pm correspondant aux régions $T \gtrless T_C$). Cette équation d'état rappelle la loi des états correspondants dans les fluides. De cette hypothèse de similarité on peut tirer des relations entre les exposants critiques : les lois d'échelles données dans la section E du chapitre I.

L'hypothèse d'universalité revient à dire que les exposants critiques dépendent, pour des systèmes où les forces d'interaction sont à courte portée, de quelques éléments pertinents comme la dimensionnalité spatiale d et celle n du paramètre d'ordre ; d'autres éléments comme la valeur du spin magnétique S , la structure du réseau cristallin, le détail des forces d'interactions étant non pertinents. Ceci permet de définir suivant les valeurs de d et n , des classes d'universalité ; les éléments de chaque classe ayant les mêmes exposants critiques.

Nous avons vu au cours des divers chapitres des représentants des classes :

- $d = 3, n = 3$: - les ferromagnétiques : Fe, Ni,
 - les antiferromagnétiques : MnF_2 , $RbMnF_3$,
 - les antiferrodistortifs : $SrTiO_3$, $LaAlO_3$,
- $d = 3, n = 2$: l'hélium 4 superfluide,
- $d = 3, n = 1$: l'antiferromagnétique uniaxe : $DyPO_4$,
- $d = 2, n = 1$: l'antiferromagnétique bidimensionnel : Rb_2CoF_4 .

La figure 81 présente un test expérimental des hypothèses de similarité et d'universalité pour la classe $d = 3, n = 3$, en portant en fonction de $(T-T_c)/H^{1/\beta\delta}$ la quantité $M/H^{1/\delta}$ déterminée sur divers composés magnétiques. On constate que tous les points expérimentaux se regroupent sur la même courbe universelle correspondant à l'équation d'état (1). Cette courbe peut se calculer analytiquement, en profitant de l'universalité, à partir d'un hamiltonien modèle simple : par exemple, le modèle d'Heisenberg (équation (1) du chapitre II) pour un spin $S = 1/2$.

Un même système physique peut changer de classe d'universalité sous l'effet d'un paramètre extérieur comme la température. On observera alors en température le passage continu ou "crossover" entre les différents régimes critiques de ces classes d'universalité. Un bon exemple est donné par les ferromagnétiques quasi bidimensionnels à faible anisotropie $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ et $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ qui se comportent, comme montré par les variations en température de leur susceptibilité magnétique (figure 82) :

- loin de T_c , comme un ferromagnétique de Heisenberg bidimensionnel ($d = 2, n = 3$) de spin $1/2$; (exposant $\gamma \sim 2,7$, en bon accord avec les prédictions théoriques $\gamma = 3,0 = 0,5$),
- en se rapprochant de T_c , quand les forces d'anisotropie deviennent pertinentes, comme un ferromagnétique planaire d'Ising ($d = 2, n = 1$) ; (exposant $\gamma = 1,75$ égal à celui $7/4$ calculé exactement dans le modèle d'Ising à 2 dimensions),
- près de T_c , quand l'effet du couplage entre plans se fait sentir, comme un ferromagnétique d'Ising tridimensionnel ($d = 3, n = 1$) ; (exposant $\gamma \sim 1,2$ voisin de la valeur déterminée $\gamma = 1,25$ dans les composés d'Ising à 3 dimensions).

Nous n'avons dans ce cours considéré que la détermination expérimentale des exposants critiques. Il est important de savoir que, dans chacune des classes d'universalité, les valeurs trouvées se comparent favorablement à celles que l'on a pu calculer par des développements en série sur des hamiltoniens modèles et plus récemment par les techniques du groupe de renormalisation.

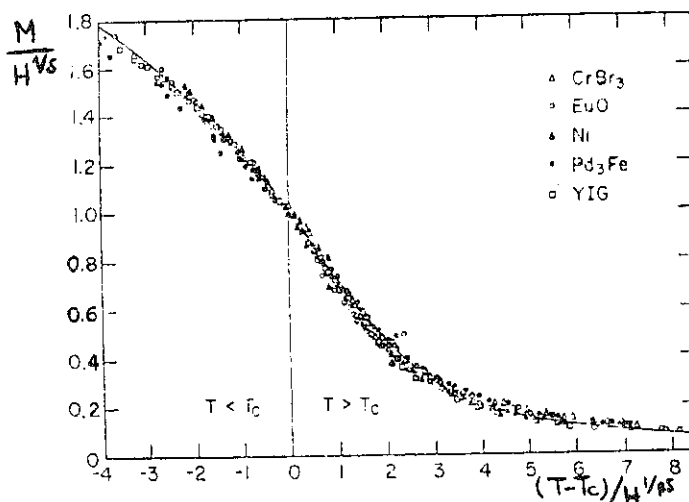


Figure 81 : Test expérimental des hypothèses de similarité et d'universalité pour la classe $n = d = 3$. Les résultats expérimentaux portés sont ceux de CrBr_3 (isolant ferromagnétique), EuO (semi-conducteur ferromagnétique), Ni (métal ferromagnétique), Pd_3Fe (alliage désordonné ferromagnétique) et YIG ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: isolant ferrimagnétique). La courbe en trait plein est donnée par le calcul de l'équation d'état à l'aide du modèle d'Heisenberg pour un spin $S = 1/2$ (d'après S. MILOSEVIC et H.E. STANLEY. Phys. Rev. B6, 1002 (1972)).

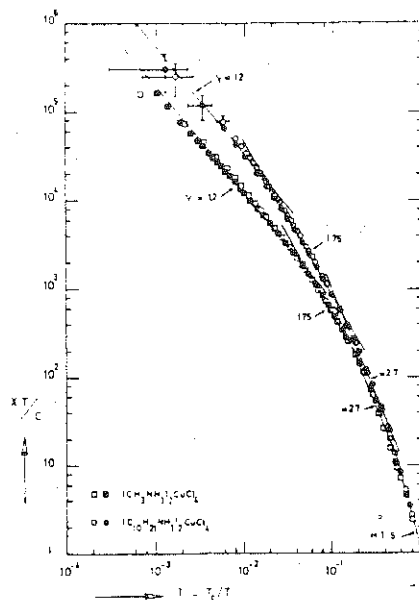


Figure 82 : Variation de la susceptibilité magnétique réduite $\chi T/C$ en fonction de la température réduite, $(T-T_c)/T$, pour les ferromagnétiques en couche $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ et $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ (d'après L.J. DE JONGH et A.R. MEDIEMA. Adv. in Phys. 23, 1 (1974)).

BIBLIOGRAPHIE

REFERENCES GENERALES

- C. KITTEL - Introduction à la Physique du Solide.
Dunod (1972).
- N.W. ASHCROFT et N.D. MERMIN - Solid State Physics.
Holt-Saunders International Editions (1976).
- Cours de l'Ecole d'Eté d'Aussois 1978 - Solid state phase transformations
in metals and alloys.
Les Editions de Physique (1980).

REFERENCES SPECIALISEES

Chapitre I

- L.P. KADANOFF et al. - Static phenomena near critical points : theory
and experiments.
Rev. of Mod. Phys. 39, 395-431 (1967).
- H.E. STANLEY - Introduction to phase transitions and critical phenomena.
Clarendon Press (1971).
- G. TOULOUSE et P. PFEUTY - Introduction au groupe de renormalisation et
à ses applications.
Presses Universitaires de Grenoble (1975).
- N. BOCCARA - Symétries brisées.
Herman (1976).
- S.K. MA - Modern Theory of critical phenomena.
Benjamin (1976).

Chapitre II

- A. HERPIN - Théorie du magnétisme.
PUF (1968).
- L.J. DE JONGH et A.R. MIEDEMA - Experiments on simple magnetic model
systems.
Adv. in Phys. 23, 1-260 (1974).

Chapitre III

- F. JONA et G. SHIRANE - Ferroelectric crystals.
Pergamon Press (1962).
- J.F. SCOTT - Soft mode spectroscopy : experimental studies of structural
phase transitions.
Rev. of Mod. Phys. 46, 83-128 (1974).
- J.F. SCOTT - Structural phase transitions :
I - Landau Theory, par R.A. COWLEY, p. 1-110.
II - Static critical behaviour, par A.D. BRUCE, p. 111-217.
III - Critical dynamics and quasi elastic scattering, par
A.D. BRUCE et R.A. COWLEY, p. 219-321.
Adv. in Phys. 29 (1980).

Chapitre IV

- E.A. LYNTON - La supraconductivité.
Monographie Dunod 52 (1964).
- P.G. DE GENNES - Superconductivity of metals and alloys.
Benjamin (1966).
- J. WILKS - An introduction to liquid helium.
Clarendon Press (1970).
- Pour les phases superfluides de l'hélium 3 on pourra lire :
- A.J. LEGGETT - Les nouvelles phases de l' ^3He .
Endeavour 35, 83-87 (1976).
- R. COMBESCOT - L'hélium 3 superfluide.
La Recherche, 95, 1064-1072 (1978).

CHAPITRE IV

**LES TRANSFORMATIONS ORDRE-DESORDRE
DANS LES SOLUTIONS SOLIDES**

par Françoise BLEY



LES TRANSFORMATIONS
ORDRE-DÉSORDRE DANS LES SOLUTIONS SOLIDES

Françoise BLEY

I - G E N E R A L I T E S

INTRODUCTION

Très schématiquement, dans une solution solide de substitution, les atomes peuvent avoir tendance à s'entourer d'atomes de même espèce, c'est la *démixion*, ou d'atomes d'espèces différentes, c'est la mise en ordre. Suivant la température, et la nature de la solution solide, cette tendance est plus ou moins forte.

Lorsque les atomes s'entourent au hasard d'atomes de différentes espèces, la solution solide de substitution est dite désordonnée; les atomes sont répartis au hasard sur les sites du réseau. Le cristal n'a plus la symétrie de translation qu'aurait un corps pur, car on ne connaît pas la nature de l'atome séparé d'un atome donné par un vecteur du réseau. Pour s'affranchir de cette difficulté, on peut dans de nombreux cas remplacer par la pensée chaque atome du réseau, de nature indéterminée, par un "atome moyen". En effet, par diffraction (de Rayons X, d'électrons ou de neutrons), les raies observées sont celles de cette

structure moyenne.

Lorsque la tendance des atomes à s'entourer de tel ou tel type d'atome n'est plus nulle, la solution solide de substitution peut être ordonnée à courte distance; il existe des corrélations à courte distance (quelques distances interatomiques) dans l'occupation des sites du cristal. On appellera toujours cet état "ordonné à courte distance", que les corrélations soient de type démixion ou ordre. Lorsqu'on élève la température de la solution solide, l'ordre à courte distance décroît, de deux manières complémentaires : la population des atomes autour d'un atome donné tend vers une population statistique (celle du désordre), et les distances de corrélation décroissent. L'état obtenu lorsqu'on se rapproche de la température de fusion est plus ou moins bien désordonné; certaines solutions conservent des corrélations fortes même dans l'état liquide.

Lorsqu'on abaisse la température de la solution solide, les corrélations croissent, et en dessous d'une certaine température critique T_C , elles deviennent des corrélations à grande distance ; dans le cas d'une tendance à l'ordre, la solution solide est "ordonnée à grande distance". On voit alors apparaître plusieurs familles de sites, qui forment des sous-réseaux. Chaque sous-réseau est occupé préférentiellement par un type d'atome. Lorsque chaque sous-réseau est entièrement occupé par un type d'atome, la solution solide est parfaitement ordonnée. La mise en ordre s'accompagne dans la majorité des cas d'abaissement de symétrie du groupe d'espace représentant le cristal.

Sur les figures 1 à 4 on peut voir quelques exemples simples de solutions solides de substitution ordonnées. Il s'agit là d'alliages binaires.

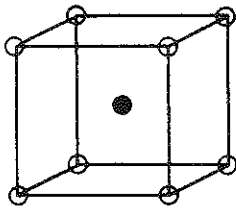


Figure 1 : structure B2 ou L20, cubique simple. La structure désordonnée correspondante est cubique centrée.

exemple type : laiton β CuZn.

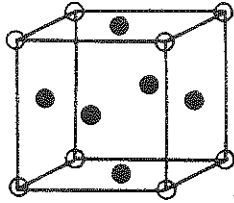


Figure 2 : structure L_{12} , cubique simple. La structure désordonnée correspondante est cubique à faces centrées. exemple type : $AuCu_3$

○ Au ● Cu

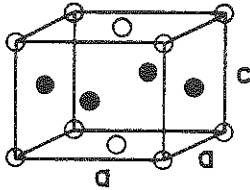


Figure 3 : structure L_{10} , quadratique. La structure désordonnée correspondante est cubique à faces centrées. exemple type : $AuCu$.

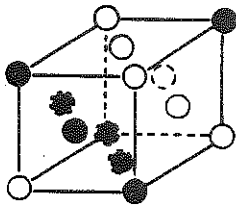


Figure 4 : structure L_{11} , rhomboédrique. La structure désordonnée correspondante est cubique à faces centrées. exemple type : $CuPt$ (11)

Dans le cas de l'alliage $CuPt$ de structure L_{11} décrit figure 4, la situation n'est pas aussi simpliste que ce qui a été dit au début. En premiers voisins d'un atome donné, il y a autant d'atomes de Cu que de Pt , comme dans la solution désordonnée ; il faut considérer les seconds voisins pour voir une différence.

Dans les exemples ci-dessus, tous les atomes sont concernés par la mise en ordre. Il peut se faire que certains types d'atomes, ou certains sites du réseau ne soient pas concernés par la mise en ordre ;

c'est-à-dire que certains atomes ne changent pas de site. C'est le cas de l'alliage Fe_3Al lorsqu'il passe de la structure B2 à haute température, à la structure DO_3 à basse température (figure 5).

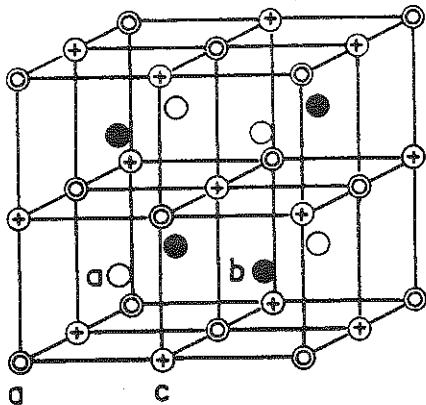


Figure 5 : (1) exemple de Fe_3Al
 Dans les deux structures B2 et DO_3 , les sites a et c sont occupés par des atomes de Fe.
 Dans la structure "désordonnée" B_2 , les sites b et d sont occupés au hasard par les atomes de Fe restant et par les atomes d'Al.
 Dans la structure ordonnée DO_3 , les sites d sont occupés par les atomes de Fe et les sites b par ceux d'Al.

De même, dans une solution solide d'insertion, la mise en ordre ne met pas en jeu la nature des atomes formant le "squelette" du cristal. Lorsqu'une telle solution solide est désordonnée, l'atome interstitiel se met au hasard sur les sites interstitiels mis à sa disposition. Lors de la mise en ordre, on peut considérer que les atomes interstitiels s'ordonnent par rapport à des "lacunes interstitielles". KHACHATURYAN (7) a montré que de cette manière, il y a isomorphisme entre la structure ordonnée interstitielle et une structure ordonnée de substitution. On en voit un exemple sur la figure 6.

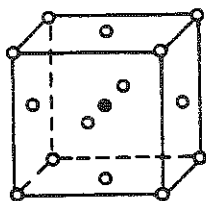


Figure 6 (7) structure ordonnée de la solution solide d'insertion Fe_4N

● N ○ Fe

Cette structure est isomorphe de la structure ordonnée de substitution AuCu_3 (L_{1_2}).

Pour mémoire, je vais citer un autre type de structure, à très grande maille (Figures 7 et 8). Il s'agit de structures où la maille de base correspond à une structure ordonnée simple ; il y a en plus, périodiquement, des fautes d'ordre bidimensionnelles ;

c'est ce qu'on appelle des structures à antiphases périodiques. La grande maille correspond à deux périodes d'antiphase. Ces structures seront étudiées en détail par D. GRATIAS et R. PORTIER.

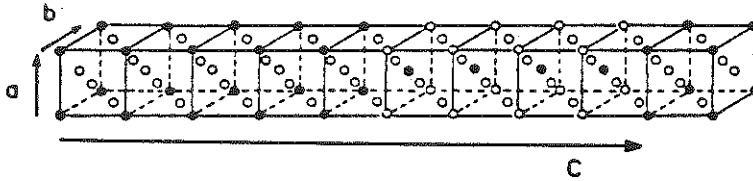


Figure 7 : (12) structure antiphase monopériodique à réseau de base ordonné $L 1_2$
type $AuCu_3$ II

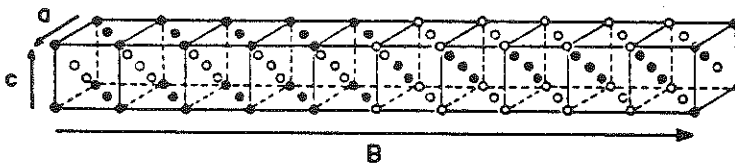


Figure 8 : (12) structure antiphase monopériodique à réseau de base ordonnée $L 1_0$
type $AuCu$ II

Toutes ces figures montrent des structures de solutions solides lorsqu'elles sont parfaitement ordonnées.

Mais, il se peut que des atomes ne soient pas sur le bon sous-réseau. On se sert d'un paramètre d'ordre à grande distance pour définir la proportion d'atomes sur les bons sous-réseau (il sera défini plus loin). Ce paramètre d'ordre vaut 1 lorsque l'ordre à grande distance est parfait, et 0 lorsque la solution solide est parfaitement désordonnée. On voit aisément que si la solution solide est de composition non stœchiométrique par rapport à la structure ordonnée, certains

atomes ne peuvent pas être sur leur sous-réseau, et il n'est pas possible d'obtenir un ordre parfait. Le paramètre d'ordre dépend également de la température. Lorsqu'il passe continument de 1 à basse température à 0 à T_C et au-dessus, la transition est du second ordre.

Dans le cas d'une transition du premier ordre il s'abaisse légèrement lorsque s'élève la température en s'approchant de la température critique, puis passe brusquement à 0 à la température critique. En réalité, pour les transitions du premier ordre, les choses ne sont pas si simples, car il peut y avoir une zone d'hystérésis, et une zone biphasée (ordre + désordre).

Lorsque l'ordre à grande distance n'est pas parfait, les atomes en mauvaise position ne vont pas forcément se répartir au hasard. Il peut apparaître des corrélations à courte distance.

Dans ce chapitre seront traités les problèmes généraux liés à l'ordre : description de l'ordre, approche théorique des états d'équilibre, description des transformations, principalement du premier ordre.

Dans d'autres chapitres, on verra :

- les structures ordonnées possibles connaissant la structure du cristal désordonné (R. PORTIER, D. GRATIAS)
- les types de défauts d'ordre bidimensionnels, comment les caractériser et les observer (R. PORTIER, D. GRATIAS)
- la caractérisation de l'ordre à courte et longue distance par diffraction et diffusion diffuse des rayons X et des neutrons (F. BLEY)
- l'observation de certains états ordonnés à courte distance par microscopie électronique (J.P. CHEVALIER).

DESCRIPTION DE L'ETAT D'ORDRE
=====

L'état d'ordre d'une solution solide serait entièrement décrit par la connaissance de l'occupation de chaque site du réseau ; pour un alliage binaire cela revient à connaître la valeur en chaque site j d'un paramètre binaire d'occupation σ_j .

On a besoin de valeurs moyennes de ces paramètres d'occupations. Les valeurs moyennes du type $\langle \sigma_i \sigma_j \dots \sigma_n \rangle$ permettent de décrire les corrélations à n sites. En particulier $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$ est relié à la probabilité d'avoir une paire AA ou AB ou BB.

Lorsque la moyenne $\langle \sigma_i \rangle$ est faite sur tous les sites, la valeur obtenue ne dépend que de la concentration dans la solution. Par contre, si elle est faite sur un sous-réseau lorsque l'alliage est ordonné à grande distance, la moyenne $\langle \sigma_i \rangle$ est reliée au paramètre d'ordre à grande distance.

Effectivement deux concepts sont principalement utilisés :

- l'un est la probabilité d'occupation des sites d'un sous-réseau par un type d'atome, et sert à décrire l'ordre à grande distance,
- l'autre est la probabilité d'avoir un atome B à une distance donnée d'un atome A, ou probabilité d'occupation de la $n^{\text{ième}}$ couche autour de cet atome, et sert à décrire l'ordre à courte distance.

Paramètre d'ordre à grande distance : cas d'un alliage binaire de substitution (KRIVOGLAZ et SMIRNOV (1))

On pourra adapter les définitions qui suivent au cas des solutions solides d'insertion, en considérant, comme on l'a vu plus haut, que les atomes interstitiels se mettent en ordre par rapport aux "lacunes interstitielles".

Soit un cristal dans lequel il y a un sous-réseau α occupé principalement par les atomes A, et un sous-réseau β occupé principalement par les atomes B. Il y a N sites dans le cristal, N^α sont du type α et N^β sont du type β ; N_A atomes sont des atomes A et N_B atomes sont des atomes B.

$v = \frac{N^\alpha}{N}$ est la proportion de sites α

$X_A = \frac{N_A}{N}$ est la fraction atomique d'atomes A

$N_A^\alpha, N_A^\beta, N_B^\alpha, N_B^\beta$ sont les nombres d'atomes A et B sur les sites α et β .

Les probabilités d'occupation des sites α et β sont du type :

$$p_A^\alpha = \frac{N_A^\alpha}{N^\alpha}.$$

Ces quantités sont reliées entre elles :

$$p_A^\alpha + p_B^\alpha = 1 \qquad p_A^\beta + p_B^\beta = 1$$

$$v p_A^\alpha + (1-v) p_A^\beta = X_A \quad \dots$$

Le paramètre d'ordre à grande distance \mathcal{J} de Bragg et Williams (13) est défini par :

$$\mathcal{J} = \frac{p_A^\alpha - X_A}{1-v} = \frac{p_B^\beta - X_B}{1-(1-v)}$$

Les probabilités d'occupation des sous-réseaux s'expriment simplement en fonction de \mathcal{J} :

$$p_A^\alpha = X_A + (1-v)\mathcal{J} \qquad p_B^\alpha = 1 - X_A - (1-v)\mathcal{J}$$

$$p_A^\beta = X_A - v\mathcal{J} \qquad p_B^\beta = 1 - X_A + v\mathcal{J}$$

On en déduit immédiatement une expression équivalente du paramètre d'ordre :

$$\mathcal{J} = p_A^\alpha - p_A^\beta$$

Lorsque l'alliage est complètement désordonné, la probabilité d'avoir un atome A sur un site α est égale à sa fraction atomique X_A , et le paramètre d'ordre à grande distance \mathcal{J} est nul.

Lorsque l'alliage est ordonné le mieux possible :

- s'il a la composition stoechiométrique $X_A = v$ le paramètre d'ordre atteint sa valeur maximum $\mathcal{J} = 1$.

- s'il n'a pas la composition stoechiométrique, certains atomes ne peuvent pas être sur leur sous-réseau, et effectivement f est plus petit que 1 :

si $X_A > \nu$, tous les sites α sont occupés par des atomes A, et les atomes en excès se mettent sur les sites β

$$P_A^\alpha = 1 \quad \text{et} \quad P_A^\beta \neq 0 \quad f_{\max} = \frac{1 - X_A}{1 - \nu} < 1$$

si $X_A < \nu$, tous les atomes A sont sur des sites α et aucun sur les sites β

$$\text{donc } P_A^\alpha = \frac{X_A}{\nu} \quad \text{et} \quad f_{\max} = \frac{X_A}{\nu} < 1$$

S'il y a plus de deux types d'atomes, ou plus de deux sous-réseaux, il faudra définir plusieurs paramètres d'ordre du même type.

La définition du paramètre d'ordre à longue distance f implique la notion de sous-réseaux. On s'intéresse à la population de chaque sous-réseau, et lorsque $f \neq 1$, on ne s'intéresse pas aux relations qui peuvent exister entre les sous-réseaux et en particulier on ne regarde pas du tout comment se disposent les atomes en mauvaise position. Par ailleurs, pour définir les sous-réseaux, il doit exister des corrélations à grande distance (disons des distances de corrélations supérieures à 10 mailles), qui n'existent plus au-dessus de la température critique.

Paramètre d'ordre à courte distance dans un alliage binaire (14)

Pour définir les paramètres d'ordre à courte distance, on utilise la probabilité conditionnelle P_i^{AB} qui est la probabilité de trouver un atome A sur le site i , après avoir trouvé un atome B à l'origine (on impose que B soit à l'origine).

La probabilité de trouver un atome B à l'origine, puis un atome A en i , c'est-à-dire la probabilité pour qu'une paire d'atomes séparés par le vecteur ρ_i soit une paire B-A est :

$$X_B P_i^{AB}$$

Ces probabilités conditionnelles ont des relations entre elles :
comme le nombre de paires BA doit être égal au nombre de paires AB :

$$X_B P_i^{AB} = X_A P_i^{BA}$$

par ailleurs :

$$P_i^{AB} + P_i^{BB} = 1$$

$$P_i^{AA} + P_i^{AB} = 1$$

Toutes ces probabilités peuvent s'exprimer en fonction d'une seule, par exemple P_i^{BA} :

$$P_i^{AB} = P_i^{BA} \frac{X_A}{X_B}$$

$$P_i^{AA} = 1 - P_i^{BA}$$

$$P_i^{BB} = 1 - P_i^{BA} \frac{X_A}{X_B}$$

Les paramètres d'ordre à courte distance de Cowley (15) sont définis par :

$$\alpha_i = 1 - \frac{P_i^{BA}}{X_B}$$

Etant données les relations entre les probabilités, cette définition est symétrique par rapport à A et B.

Si i représente l'atome à l'origine, la probabilité de trouver un atome B là où il y a déjà un atome A est nulle, donc $\alpha_0 = 1$.

Pour tous les autres termes, si l'alliage est complètement désordonné

$$P_i^{BA} = X_B \quad \text{et} \quad \alpha_i = 0.$$

Si $P_i^{BA} > X_B$, c'est-à-dire si la probabilité de trouver un atome B sur un site en position i par rapport à un atome A à l'origine, est plus grande que la valeur correspondant au désordre, alors $\alpha_i < 0$.

Au contraire si $P_i^{BA} < X_B$: $\alpha_i > 0$.

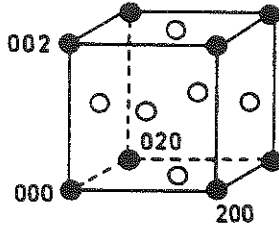
Regardons un site i premier voisin d'un atome A à l'origine :

- si $\alpha_1 < 0$ l'atome A a tendance à s'entourer d'atomes B en premiers voisins
 l'alliage à tendance à s'ordonner.
- si $\alpha_1 > 0$ l'atome A a tendance à s'entourer d'atomes A en premiers voisins
 l'alliage a une tendance à la ségrégation.

Dans un cristal, les sites équivalents autour d'un atome donné auront la même probabilité d'occupation. On voit donc apparaître la notion de couches sphériques autour d'un atome, les moyennes étant faites sur tous les atomes de la même couche autour d'un atome, puis en prenant successivement tous les atomes comme origine.

Dans le cas d'un alliage parfaitement ordonné, les α_1 ont des valeurs non nulles jusqu'à l'infini.

Prenons l'exemple de la structure AuCu_3 (L_2)



En multipliant les indices par 2 pour avoir des nombres entiers :

les premiers voisins d'un site 000	sont les sites 110
deuxièmes voisins	200
troisièmes voisins	211
⋮	
⋮	

Si un atome d'or est à l'origine, tous les sites premiers voisins sont des atomes de cuivre : $p_{110}^{\text{CuAu}} = 1$

$$\text{et } \alpha_{110} = 1 - \frac{1}{x_{\text{Cu}}} = 1 - \frac{1}{3/4} = -\frac{1}{3}$$

Un atome de cuivre à l'origine est entouré de 8 atomes de cuivre et de

$$4 \text{ atomes d'or : } p_{110}^{\text{AuCu}} = \frac{1}{3}$$

$$\alpha_{110} = 1 - \frac{1/3}{x_{\text{Au}}} = 1 - \frac{1/3}{1/4} = -\frac{1}{3}$$

La définition des α_i est donc effectivement bien symétrique par rapport à A et B.

Tous les atomes deuxièmes voisins d'un atome d'or sont des atomes d'or :

$$p_{\text{CuAu}} = 0 \\ 200$$

$$\text{et } \alpha_{200} = 1.$$

On peut continuer ainsi pour toutes les couches, et on verra que pour un tel alliage parfaitement ordonné, les α_i valent soit $-\frac{1}{3}$ soit 1.

Pour avoir une idée de ce que représente l'ordre à courte distance, prenons l'exemple de l'alliage Ni_3Fe , qui s'ordonne dans la même structure que AuCu_3 . Au-dessus de la température critique, il s'ordonne à courte distance. Cet exemple sera détaillé plus loin, mais on peut déjà regarder les valeurs des paramètres d'ordre qui ont été mesurées (16) :

$$\alpha_{110} = -0,110 \quad \text{après un recuit à } 535^\circ\text{C}.$$

En prenant un atome de Fe à l'origine, on peut calculer la probabilité d'avoir un atome de Ni en premier voisin et donc le nombre moyen d'atomes de Ni situés sur la première couche autour d'un atome de Fe. On

trouve	$\bar{N}_{\text{Ni}} = 10$	O.C.D.
alors que	$\bar{N}_{\text{Ni}} = 12$	si l'alliage est ordonné à grande distance
et	$\bar{N}_{\text{Ni}} = 9$	s'il est complètement désordonné.

Si on considère la deuxième couche, l'écart avec le désordre est encore plus faible :

$\alpha_{200} = 0,138$	donne un nombre moyen d'atomes de Ni sur la deuxième
couche	$\bar{N}_{\text{Ni}} = 3,88$
alors que	$\bar{N}_{\text{Ni}} = 0$ pour l'alliage ordonné
	$\bar{N}_{\text{Ni}} = 4,5$ pour l'alliage désordonné.

Ensuite, les valeurs des α décroissent et tendent vers zéro, ce qui reflète bien le fait que les corrélations sont à courte distance.

Ces paramètres f pour l'ordre à grande distance et α_i pour l'ordre à courte distance sont intéressants, car ce sont eux qui sont

mesurables par diffraction ou diffusion diffuse des Rayons X, des neutrons ou des électrons. Mais les mesures qu'on peut faire sont des mesures globales et donnent des valeurs moyennes. A moins d'être certain que l'ordre est homogène, il faudra faire très attention à l'interprétation des résultats.

Autres paramètres d'ordre (1)

Il existe d'autres définitions de paramètres d'ordre permettant de définir les corrélations. Ces paramètres d'ordre sont des grandeurs tout aussi moyennes que les précédentes.

Le paramètre σ d'ordre à courte distance est défini par Bethe (17) dans le cas d'un alliage AB ($X_A = X_B$) de structure B 2, comme la différence des probabilités de trouver en premier voisin d'un atome, d'une part un atome de l'autre type, d'autre part un atome du même type.

Si N_{AB} est le nombre de paires de premiers voisins A - B et N^* le nombre total de paires de premiers voisins, alors

$$\sigma = \frac{N_{AB}}{N^*} - \frac{N^* - N_{AB}}{N^*}$$

$$= \frac{2 N_{AB} - N^*}{N^*}$$

Lorsqu'un tel alliage est complètement ordonné, chaque atome a comme premiers voisins des atomes de l'autre espèce et $N_{AB} = N^*$, alors $\sigma = 1$.

S'il est complètement désordonné : $N_{AB} = \frac{N^*}{2}$ alors $\sigma = 0$.

Dans le cas d'un alliage binaire de composition quelconque, l'ordre à courte distance peut être défini par des paramètres de corrélation :

$$\epsilon_{AB}^{LL'}(\rho_\ell) = P_{AB}^{LL'}(\rho_\ell) - P_A^L P_B^{L'}$$

$P_{AB}^{LL'}$ est cette fois la probabilité (non conditionnelle) de trouver un atome A en L et un atome B en L' situé à une distance ρ_ℓ de L,

$P_A^L, P_B^{L'}$ sont les probabilités de trouver un atome A en L, un atome B en L'.

S'il n'y a pas de corrélation entre l'occupation des sites L et des sites L', alors

$$\mathcal{P}_{AB}^{LL'} = P_A^L P_B^{L'} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{AB}^{LL'} = 0.$$

Dans le cas d'un alliage ordonné AB équiatomique cité juste au-dessus, on peut relier les paramètres \mathcal{f} , σ et $\varepsilon_{AB}^{LL'}(\rho_1)$ entre premiers voisins.

La probabilité d'avoir une paire AB est :

$$\begin{aligned} \frac{N_{AB}}{N^*} &= \mathcal{P}_{AB}^{12} + \mathcal{P}_{AB}^{21} \\ &= \varepsilon_{AB}^{12}(\rho_1) + P_A^1 P_B^2 + \varepsilon_{BA}^{12}(\rho_1) + P_B^1 P_A^2 \end{aligned}$$

Les indices 1 et 2 représentent des sites premiers voisins et dans ce cas l'un appartient au sous-réseau α et l'autre au sous-réseau β .

Il existe des relations entre les paramètres de corrélation correspondant à une même distance, et en particulier $\varepsilon_{AB}^{12}(\rho_1) = \varepsilon_{BA}^{12}(\rho_1)$

$$\frac{N_{AB}}{N^*} = 2 \varepsilon_{AB}^{12}(\rho_1) + P_A^1 P_B^2 + P_B^1 P_A^2$$

et

$$\sigma = 4 \varepsilon_{AB}^{12}(\rho_1) + P_A^1 P_B^2 + P_B^1 P_A^2 - 1$$

Les probabilités $P_A^1 \dots$ dépendent du paramètre d'ordre à grande distance \mathcal{f} et

$$\sigma = 4 \varepsilon_{AB}^{12}(\rho_1) + \mathcal{f}^2$$

On voit, aussi bien sur cette formule que sur celle donnant la définition de ε que si l'ordre est parfait ($\mathcal{f} = 1$, $\sigma = 1$) alors $\varepsilon_{AB}^{12}(\rho_1) = 0$, il n'y a pas de corrélation à courte distance.

Si l'alliage n'est plus ordonné à grande distance, il n'y a plus de sous-réseaux et $P_A^L = X_A$, $P_B^{L'} = X_B$ alors $\varepsilon_{AB}(\rho_\ell) = \mathcal{P}_{AB}(\rho_\ell) - X_A X_B$.

Les probabilités $\mathcal{P}_{AB}(\rho_\ell)$ sont reliées aux probabilités conditionnelles définies auparavant P_ℓ^{BA}

$$\mathcal{P}_{AB}(\rho_\ell) = X_A P_\ell^{BA} = X_B P_\ell^{AB}$$

comme $\alpha_\ell = 1 - \frac{P_\ell^{BA}}{X_B}$

$$\varepsilon_{AB}(\rho_\ell) = - X_A X_B \alpha_\ell$$

Cette relation n'est valable que dans l'état désordonné, parce qu'on a perdu la notion de sous-réseau. En effet dans l'état parfaitement ordonné, on a vu que les paramètres de corrélation à courte distance ε sont nuls alors que les α tendent vers des valeurs non nulles.

APPROCHES THEORIQUES DE LA TRANSFORMATION ORDRE - DESORDRE :

ETATS D'EQUILIBRE

Différents types d'approximations ont été utilisés pour calculer théoriquement les grandeurs thermodynamiques caractérisant les états d'équilibre, ordonnés à grande distance, à courte distance ou désordonnés, ainsi que la transition d'un état à un autre.

Les problèmes que l'on veut résoudre sont les suivants :

- la structure des phases à l'équilibre,
- le diagramme de phases lui-même, c'est-à-dire les températures de transition pour chaque composition,
- quelles sont les valeurs des paramètres d'ordre à l'équilibre,
- comment se passe la transition.

Certains auteurs se sont attachés à prévoir quelles sont les structures stables, d'autres le diagramme de phases. Par exemple, KIKUCHI (18) a mis au point une méthode appelée "Cluster variation method" qui lui a permis de reproduire l'asymétrie dans le diagramme Au-Cu. Pour cela, il est nécessaire de faire intervenir des interactions à plusieurs corps.

Des travaux très élaborés ont été effectués pour décrire et prévoir les transitions du second ordre et en particulier comment varient les grandeurs thermodynamiques au point critique. Je n'en parlerai pas du tout car ce sujet sera traité par M. BOCCARA.

Mais, dans de nombreux cas, on suppose connues les structures des phases stables, et on ne cherche pas à reproduire complètement

le diagramme de phase. On cherche simplement à prédire la nature de la transformation, la température critique, et éventuellement sa variation au voisinage d'une concentration donnée, ainsi que les valeurs des paramètres d'ordre, en fonction de la température.

Sous des formes plus ou moins évidentes, l'approximation qui est faite est qu'on peut décrire les interactions par des interactions de paire (central pair-wise interactions). Deux hypothèses restrictives qui sont faites très souvent sont :

- 1°) que ces interactions de paires ne dépendent pas de la composition, ni du paramètre d'ordre (donc pas de l'environnement local).
- 2°) que les distances interatomiques ne changent pas au cours de la transition ; or cette variation affecte les valeurs des énergies d'interaction (11).

Une des manières de procéder est d'utiliser la thermodynamique statistique.

On calcule l'énergie libre de HELMOLTZ : $F = E - TS$ (puisque l'on ne tient pas compte des variations de volume), pour toutes les configurations possibles, et on cherche à minimiser F pour trouver la configuration la plus probable.

E est l'énergie interne, et S est l'entropie.

Pour exprimer F , et donc E et S , on considère que seul le terme de configuration varie avec l'ordre.

Toutes les hypothèses précédentes étant faites, on écrit l'énergie interne sous forme d'interaction de paires. Dans la plupart des cas, on se limite aux interactions entre paires de premiers voisins.

$$E = N_{AA} \psi_{AA} + N_{BB} \psi_{BB} + N_{AB} \psi_{AB}$$

Il reste à dénombrer les paires de chaque sorte.

Sans hypothèse supplémentaire, on peut exprimer N_{AA} et N_{BB} en fonction de N_{AB} : le nombre d'atomes premiers voisins d'un atome A est $z N_A$ (z = nombre de coordination de la 1ère couche) ; parmi eux, N_{AB} sont des atomes B ; il reste $z N_A - N_{AB}$ atomes A, qui sont alors comptés deux fois.

$$N_{AA} = \frac{1}{2} (z N_A - N_{AB})$$

$$N_{BB} = \frac{1}{2} (z N_B - N_{AB})$$

$$\text{et } E = \frac{1}{2} \left[z N_A v_{AA} + z N_B v_{BB} + (2 v_{AB} - v_{AA} - v_{BB}) N_{AB} \right]$$

On voit donc apparaître dans l'énergie interne le terme d'énergie de mise en ordre :

$$\omega = 2 v_{AB} - v_{AA} - v_{BB}$$

Pour pouvoir calculer l'énergie interne pour une configuration donnée, il reste à donner une valeur à N_{AB} en fonction des paramètres d'ordre qu'on cherche à déterminer. Quelle que soit la configuration, pourvu que N_{AB} soit le même, l'énergie interne sera la même. Ensuite il faut calculer l'entropie du système. Pour cela on cherche le nombre W de configurations qui ont une certaine valeur des paramètres d'ordre et donc de l'énergie interne : $S = k \text{ Log } W$.

Donc pour une valeur donnée des paramètres d'ordre, on aura une expression donnant E , et une autre donnant S . On trouvera la valeur à l'équilibre des paramètres d'ordre, à une température donnée en minimisant $F = E - TS$ par rapport aux paramètres d'ordre. Bien sûr les calculs sont faits plus rigoureusement, mais ce qui précède permet de suivre le canevas du raisonnement.

Ensuite, on trouve divers niveaux d'approximations dans le calcul de N_{AB} .

L'approximation la plus sévère et la plus courante est celle de GORSKY BRAGG et WILLIAMS (19) (13). Le seul paramètre d'ordre servant à décrire le système est \mathcal{J} défini auparavant.

$$\mathcal{J} = p_A^\alpha - p_A^\beta$$

donne des informations uniquement sur les populations des sous-réseaux, et non pas sur le nombre de paires de chaque type. On néglige les corrélations c'est-à-dire qu'on suppose que les atomes en mauvaise position se répartissent au hasard. Le nombre de paires AB est calculé dans cette hypothèse.

Quand on calcule l'énergie interne : on choisit un atome, et on dit que

son environnement est uniquement déterminé par le sous-réseau sur lequel il se trouve. Connaissant sa nature, on peut alors calculer son interaction avec le voisinage. Cette approximation est donc strictement une approximation de champ moyen. Cela n'est même plus une approximation d'interactions de paires.

Les expressions de l'énergie interne et de l'entropie de configuration vont bien sûr dépendre de la structure de la phase ordonnée. Les calculs ont été faits pour la structure B₂ (c.c. à l'état désordonné) et la structure L₁₂ (c.f.c. à l'état désordonné).

La solution de $\frac{\delta F}{\delta \mathcal{J}} = 0$ permet d'obtenir des expressions donnant le paramètre d'ordre en fonction de la température. Les résultats sont schématisés dans les figures 9 et 10.

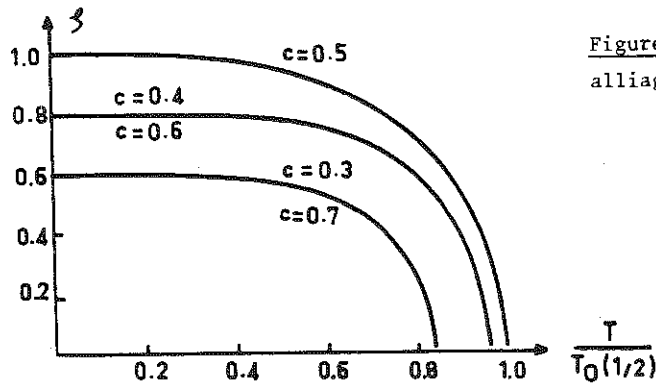


Figure 9 : (1) Cas d'un alliage de structure B₂.

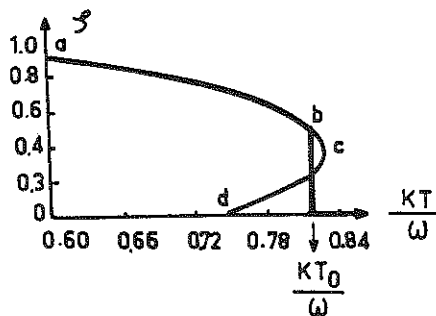


Figure 10 : (1) Cas d'un alliage A₃B de structure L₁₂.

De plus, il faut voir si on a bien un minimum de F. Pour cela, on peut regarder l'allure des courbes $F(\mathcal{J}) - F(0)$ en fonction de \mathcal{J} (figures 11 et 12) à diverses températures.

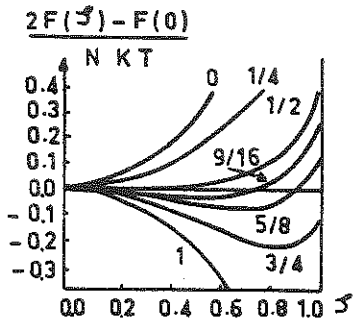


Figure 11 : (1) Cas d'un alliage AB de structure B_2 .

Les nombres sur les courbes donnent les valeurs du rapport $\frac{\omega}{kT}$

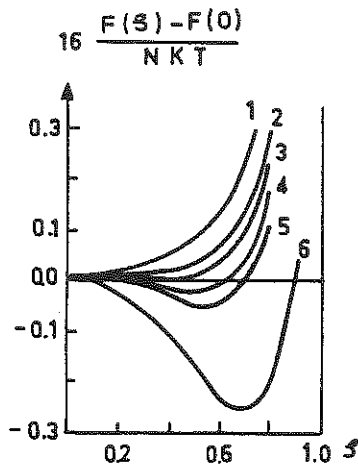


Figure 12 : (1) Cas d'un alliage A_3B de structure L_{12} .

Valeurs de ω/kT :

- 1 : 1.167 ; 2 : 1.2 ;
- 3 : 1.217 ; 4 : 1.233 ;
- 5 : 1.25 ; 6 : 1.333 .

Dans les deux cas, à haute température, $F(f)$ a un seul minimum pour $f = 0$, qui correspond à l'état désordonné.

Pour un alliage AB de structure B_2 , lorsqu'on abaisse la température, le minimum de la courbe se déplace continûment vers des valeurs plus grandes de f après être passé par la température critique où $\frac{\delta^2 F}{\delta f^2} = 0$ pour $f = 0$.

On obtient l'allure de courbe montrée par la figure 9 : le paramètre d'ordre est nul au-dessus de la température critique, et à partir de T_C (en dessous) il croît continûment jusqu'à sa valeur maximum.

Par contre, dans le cas d'un alliage A_3B de structure L_{12} , lorsqu'on abaisse la température, on voit apparaître un deuxième minimum de $F(f)$,

pour une valeur f_0 de f non nulle, $f = 0$ donnant toujours un minimum. La position de ce deuxième minimum s'abaisse lorsque la température décroît. Donc $f = 0$ et $f = f_0$ correspondent l'un à un état stable et l'autre à un état métastable selon la température. La température critique est la température où les deux minimums sont au même niveau : $F(0) = F(f_0)$.

Entre les deux minimums, se trouve un maximum (état instable) qui correspond à la portion cd sur la figure 10.

Donc à haute température, le paramètre d'ordre est nul ; lorsqu'on abaisse la température, on voit apparaître un état ordonné métastable (portion cb sur la figure 10) à côté de l'état désordonné stable. A la température critique, l'état ordonné de paramètre d'ordre f_0 , et l'état désordonné sont en équilibre. Puis, l'état stable est l'état ordonné dont le paramètre d'ordre croît jusqu'à atteindre sa valeur maximum.

Les températures critiques peuvent s'exprimer en fonction de $\frac{\omega}{k}$.

Pour un alliage de type B_2 , de concentration quelconque

$$\begin{aligned} T_C(X_A) &= z X_A (1 - X_A) \frac{\omega}{k} \\ &= 2 \frac{\omega}{k} \quad \text{pour un alliage AB} \end{aligned}$$

Pour un alliage A_3B de type $L 1_2$, la résolution numérique des équations donne

$$T_C = 0,82 \frac{\omega}{k}$$

et le paramètre d'ordre de la phase ordonnée à l'équilibre pour T_C :

$$f_0 = 0,46.$$

Donc qualitativement la théorie de GORSKY, BRAGG et WILLIAMS permet de prévoir que la transition est du deuxième ordre pour un alliage de structure B_2 , et du premier ordre pour un alliage de structure $L 1_2$, en accord avec l'expérience.

Mais lorsqu'on compare ces résultats à des calculs plus précis, on voit que les grandeurs thermodynamiques calculées ne sont pas vraiment

correctes, en particulier la température critique.

Bien sûr cette théorie ne permet pas de tenir compte de l'ordre à courte distance, et pour prévoir l'équilibre on compare l'état ordonné à un état complètement désordonné.

Par contre, pour d'autres systèmes comme AuCu (structure $L1_0$) cette théorie prévoit une transition du second ordre alors qu'elle est du premier ordre.

Dans la méthode quasi-chimique, qui est équivalente à la méthode BETHE, on utilise les paramètres f et N_{AB} pour décrire l'ordre du système. Cela est équivalent à utiliser les paramètres f , et ϵ_{AB} de corrélation entre premiers voisins définis précédemment.

Dans cette approximation, on dénombre correctement le nombre de paires de chaque type, mais on considère chaque paire comme une entité et, en particulier, on considère que l'énergie d'interaction V_{ij} entre deux atomes dépend uniquement de ces atomes, et non de l'environnement.

Dans cette approximation, les prévisions sont qualitativement correctes dans le cas d'un alliage de type B2 :

La transition est toujours du deuxième ordre, la température critique est, pour un alliage AB,

$$T_C \simeq 1,72 \frac{\omega}{k}$$

On peut évaluer les corrélations ϵ_{AB} au-dessous et au-dessus de la température critique. Les valeurs du paramètre d'ordre à l'équilibre sont comparables à celles obtenues par la méthode de GORSKY, BRAGG et WILLIAMS, et à des valeurs expérimentales sur la figure 13.

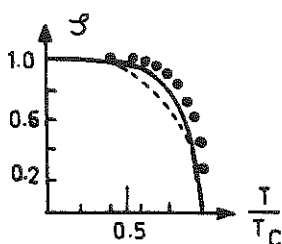


Figure 13 : (1) Variation du paramètre d'ordre à grande distance du laiton β , en fonction de $\frac{T}{T_C}$ ($T_C = 742$ K)
 ... points expérimentaux (20)
 courbes théoriques calculées dans l'approximation GORSKY, BRAGG et WILLIAMS ---, et dans l'approximation quasi-chimique —,

Cette méthode appliquée à un alliage c.f.c. dans l'état désordonné, prévoit que l'alliage doit rester désordonné à toute température. Il semble que le modèle de paires ne soit pas correct pour décrire la maille, et on a besoin de mettre en jeu des tétraèdres.

Alors on trouve des prévisions correctes : la transition est du premier ordre aussi bien pour la structure L_{12} que pour la structure L_{10} (AuCu). La température critique est

$$T_C \simeq 0,41 \frac{\omega}{k}$$

pour la structure L_{12} à la composition A_3B et le paramètre d'ordre de la phase ordonnée en équilibre à T_C est

$$f_0 = 0,956 .$$

Les valeurs de f à l'équilibre sont comparées sur la figure 14 à des valeurs expérimentales et à celles obtenues par la méthode de GORSKY, BRAGG et WILLIAMS.

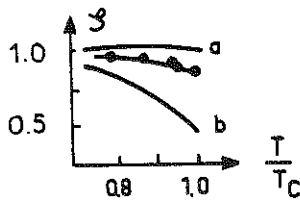


Figure 14 : (1) Variation du paramètre d'ordre à grande distance dans l'alliage $AuCu_3$, en fonction de $\frac{T}{T_C}$ ($T_C = 665$ K) ... points expérimentaux (21) courbes théoriques calculées dans l'approximation GORSKY, BRAGG et WILLIAMS (b) et dans l'approximation quasi-chimique (a).

Pour la composition AB (structure L_{10})

$$T_C \simeq 0,37 \frac{\omega}{k} \quad \text{et} \quad f_0 = 0,983$$

DESCRIPTION DE LA TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE : ETATS DE TRANSITION
 =====
 ET ETATS D' "EQUILIBRE"
 =====

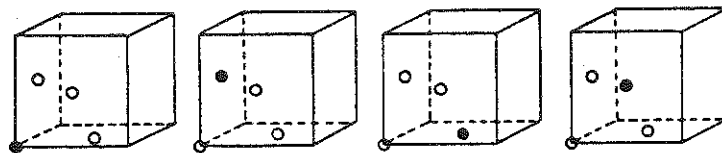
Il est très difficile de dire comment a lieu le tout début de la mise en ordre, car tout se passe à une échelle très petite, et les mesures qu'on fait en général sont des moyennes. Par ailleurs, il se

peut que, dans certains cas, différents modèles proposés qui ont l'air contradictoires, correspondent en réalité à des états pas très différents : il est difficile de faire des moyennes statistiques sur seulement quelques atomes. Un des modèles utilisés classiquement pour décrire les transitions du premier ordre est le modèle de germination et croissance :

En-dessous de la température critique, des germes ordonnés à grande distance ($f > 0$) se forment par fluctuations thermiques dans une matrice désordonnée.

Ces germes apparaissent et disparaissent, et seuls ceux qui ont une taille supérieure à une taille critique peuvent grandir. Lorsqu'ils ont atteint une taille suffisante, ils arrivent à se toucher les uns les autres.

Dans le cas de l'alliage $AuCu_3$, on avait dessiné la maille en plaçant un atome d'or au sommet et trois atomes de cuivre au centre des faces. Mais en réalité, une fois l'origine du réseau fixée, il y a 3 autres manières de placer les atomes :



Lorsque les germes se forment, ils peuvent adopter avec une égale probabilité, l'une des quatre configurations possibles (appelées aussi variantes). Lorsque deux germes ont grossi et se rencontrent, s'ils sont de la même variante, ils fusionnent, sinon il y a formation d'une faute bidimensionnelle appelée paroi d'antiphase.

Donc, une fois que la germination, puis la croissance des germes ont eu lieu, ceux-ci arrivent en contact et forment des parois d'antiphase qui délimitent des domaines ordonnés. De telles parois d'antiphase ne sont pas stables, car ce sont des fautes d'ordre bidimensionnelles, qui mettent en jeu un nombre de "mauvaises liaisons" très important. L'énergie de ces parois sert de force motrice à la coalescence des domaines ordonnés.

Dans le cas d'une transition du second ordre, l'apparition

de l'ordre se fait de manière continue (LIFSHITZ (22)). Les fluctuations de paramètre d'ordre au voisinage du point critique entraînent l'apparition de zones à paramètre d'ordre faible appartenant à une variante ou à une autre; le passage d'une variante à l'autre se fait de façon continue, sans qu'il y ait à proprement parler de phase désordonnée entre. Au fur et à mesure que l'amplitude des fluctuations croît, il y a augmentation du paramètre d'ordre et formation de parois d'antiphase. Quand le paramètre d'ordre a atteint sa valeur à l'équilibre, on arrive au stade de la coalescence, qui est le même dans tous les cas.

Dans le cas des transitions du premier ordre, ces deux modèles (germination et croissance ou mise en ordre continue) sont en compétition. Pour certaines solutions solides, il a été établi sans ambiguïté que la mise en ordre se produisait par germination et croissance, par exemple dans Ni_4Mo (23) (24) et dans $AuCu_3$ (25), par microscopie électronique. Il ne semble pas qu'il y ait d'expérience probante montrant qu'il existe des solutions solides où la mise en ordre se passe de manière continue. Dans la plupart des cas, il est difficile de trancher.

Le paramètre d'ordre qu'on mesure par diffraction est une valeur moyenne sur tout le cristal. Lorsque \mathcal{J} est faible, on ne peut pas savoir si le cristal est constitué de zones bien ordonnées dans une matrice désordonnée, ou bien si, partout, le paramètre d'ordre est faible. Dans le modèle classique de germination et croissance, on considère que le paramètre d'ordre dans les germes a sa valeur à l'équilibre à la température donnée, et que les germes sont séparés de la matrice désordonnée par une paroi bien définie. Mais on peut très bien considérer que le paramètre d'ordre dans les germes est plus faible et que la paroi n'est pas si bien définie que cela. Il n'existe plus alors de limite franche entre les deux modèles. Par ailleurs, les tailles des germes ou des fluctuations sont en général très faibles; la définition d'un paramètre d'ordre devient assez scabreuse.

Reprenons la définition du paramètre d'ordre à longue distance: elle est basée sur l'existence de sous-réseaux dans tout le cristal. Il suffit qu'une paroi d'antiphase sépare un cristal de structure B 2, parfaitement ordonné par ailleurs, en deux parties égales pour que le paramètre d'ordre soit nul si on le calcule sur le cristal entier. Par contre, si on le calcule sur chaque domaine:

$$f = p_A^\alpha - p_B^\beta$$

vaudra + 1 ou - 1.

WARREN (8) a montré que dans un cristal ordonné séparé en deux parties égales par une paroi d'antiphase, le paramètre d'ordre mesuré par l'intensité de la raie X de surstructure est bien $|f| = 1$, et non pas 0, c'est-à-dire que les sous-réseaux doivent bien être définis sur chaque domaine. (Les problèmes de diffraction seront traités plus en détail dans un chapitre suivant). Lorsque la densité de parois d'antiphase augmente, la taille des domaines diminue ; cela ne va pas affecter l'intensité intégrée de la raie, qui mesure le paramètre d'ordre, mais la largeur de la raie, en dessous d'une taille de domaines de l'ordre de 1000 Å.

Quand les domaines sont tout petits, disons quand il y a moins de 500 ou 1000 atomes dans chaque domaine, les calculs statistiques de probabilités d'occupation de sites commencent à perdre leur sens, et le perdent complètement en dessous de 100 atomes, surtout si l'ordre dans ce domaine est plus faible. Les raies X de surstructures s'élargissent, et tendent à prendre la forme des halos de diffusion liés à l'ordre à courte distance. La description en termes d'ordre à grande distance devient difficile.

Dans le cas de Ni_4Mo , la transformation par germination et croissance a pu être mise en évidence parce que la germination est peu dense, et au cours de leur croissance, les germes peuvent atteindre des tailles de 20 Å à 200 Å sans être encore au contact.

Pour pouvoir étudier ces états de transition, on peut opérer à la température où se passe la transformation. C'est en principe de cette manière qu'on obtient des informations correctes. Suivant les mesures qu'on effectue, cela peut être délicat, et souvent, quand c'est possible, on trempe l'échantillon d'une température où il est désordonné, puis on effectue des revenus à la température souhaitée suivis d'une trempe. Bien sûr, pour pouvoir effectuer de tels essais, il est nécessaire que l'état à haute température soit retenu par la trempe ; cela n'est pas toujours le cas, cela dépend de la cinétique de transformation.

De nombreux travaux portent sur le début de mise en ordre de

solutions solides, ainsi que sur la cinétique de mise en ordre et de grossissement des domaines ordonnés. Alors, l'état de départ est l'état désordonné et on abaisse la température de recuit. On peut ainsi également déterminer la température critique T_{C1} de mise en ordre, et les valeurs à l' "équilibre" du paramètre d'ordre.

Par contre, il y a relativement moins de travaux portant sur ce qui se passe lorsqu'on part d'un état ordonné, et qu'on élève la température. Pour certaines transitions du premier ordre, on constate d'abord que si on porte un échantillon bien ordonné à une température un peu supérieure à T_{C1} , il reste ordonné, et ne se désordonne qu'à une température T_{C2} . Une telle zone d'hystérésis, d'une dizaine de degrés, a été mise en évidence dans AuCu, par JEHANNO (26), dans Ni_3Fe par CALVAYRAC (27) et dans certains alliages ternaires à base de Ni_3Fe (+ Cr, + Mo) par FERJANI (28). Par contre, elle n'existe pas dans le ternaire $Ni_3Fe + Al$ (BLEY) (29).

Au voisinage de la température critique, il peut exister une zone biphasée (ordre + désordre), comme pour une transformation de phase ordinaire. Cette zone existe dans AuCu (26), que l'on parte de l'état ordonné ou de l'état désordonné, ainsi que dans $Ni_3Fe + Al$. Par contre, dans le cas de Ni_3Fe , la zone biphasée n'existe que lorsqu'on part de l'état ordonné ; elle se trouve dans la partie supérieure de la zone d'hystérésis et a une extension d'environ 5° (27).

La zone d'hystérésis de Ni_3Fe semble s'expliquer par le fait qu'au-dessus de T_{C1} , la taille critique de germe deviendrait très grande (de l'ordre de 100 Å), et donc inaccessible par de simples fluctuations thermiques du paramètre d'ordre. En effet, si l'on porte un échantillon dont les domaines sont plus petits que 100 Å au-dessus de T_{C1} , il se désordonne. Il est nécessaire d'avoir des domaines de grande taille pour explorer cette zone. Dans la région biphasée, on ne voit plus de paroi d'antiphase. Le désordre a pris naissance à leur niveau. Les proportions de phases ordonnée et désordonnée tendent vers une limite à chaque température, et le paramètre d'ordre peut devenir assez faible quand on se rapproche de T_{C2} . Comme cette zone biphasée existe pour plusieurs concentrations autour de Ni_3Fe , avec environ la même extension, on ne peut pas parler de phases à l'équilibre.

II - DIFFRACTION ET DIFFUSION DIFFUSE

INTRODUCTION

=====
Lorsqu'on s'intéresse uniquement à la description de l'ordre d'une solution solide, la diffraction et la diffusion s'expriment formellement de la même façon, que le rayonnement soit des R.X., des neutrons ou des électrons.

Dans une solution solide parfaitement ordonnée, la nature des atomes sur chaque site du réseau est parfaitement déterminée. La mesure de l'intensité diffractée permet de résoudre le problème de la structure de cette solution solide ordonnée, problème qu'on retrouve pour n'importe quel composé. Ce qui nous intéresse ici, c'est de voir comment évolue cette intensité diffractée lorsque l'ordre à grande distance n'est plus parfait, puis lorsqu'il est nul, et que l'ordre à courte distance est plus ou moins fort.

Dans le cas de la solution solide parfaitement ordonnée, la structure du cristal est vraiment périodique, et les atomes sont strictement à leur place (aux vibrations près). Dès qu'il y a du désordre, la structure n'est plus vraiment périodique, d'un point de vue chimique, puisque la répartition de chaque sorte d'atome n'est pas périodique. D'autre part les atomes peuvent ne pas être strictement (toujours aux vibrations près) sur un site du réseau moyen, par exemple pour raison de taille. C'est ce qu'on appelle les déplacements statiques.

FORMULATION GENERALE ET APPROCHEE DE L'INTENSITE DIFFUSEE PAR UN

===== CRISTAL PLUS OU MOINS BIEN ORDONNE (1) =====

Pour mieux se rendre compte des différents termes qui entrent en jeu dans l'intensité, nous allons tout d'abord considérer que les atomes sont strictement sur les sites du réseau moyen, c'est-à-dire que

nous négligeons les déplacements statiques et dynamiques.

Donc n'est pris en compte pour l'instant que le problème de la substitution, c'est-à-dire de l'occupation d'un site par un atome d'espèce chimique donnée.

Les différentes mailles du réseau sont caractérisées par l'indice s (il y a N mailles dans le cristal), et les différents sites dans la maille, par l'indice γ (il y a μ sites par mailles). Un site du cristal est repéré par s et γ , la distance de cet atome à l'origine est $\vec{R}_{s\gamma} = \vec{R}_s + \vec{R}_\gamma$; $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ est le vecteur de diffusion, \vec{k} et \vec{k}' sont les vecteurs d'onde des ondes incidente et diffusée.

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Si $f_{s\gamma}$ est le facteur de diffusion atomique de l'atome situé sur le site $s\gamma$, l'intensité diffusée par le cristal est proportionnelle à :

$$I = \left| \sum_{s=1}^N \sum_{\gamma=1}^{\mu} f_{s\gamma} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_{s\gamma}) \right|^2$$

$$= \sum_{s,s'=1}^N \sum_{\gamma,\gamma'=1}^N f_{s\gamma} f_{s'\gamma'}^* \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{s\gamma} - \vec{R}_{s'\gamma'}))$$

On va chercher à séparer cette intensité en deux termes l'un correspondant à la structure moyenne et donnant les pics de diffraction, l'autre correspondant aux écarts locaux à cette structure moyenne et donnant la diffusion diffuse.

Pour celà, on cherche la valeur moyenne du facteur de diffusion atomique sur chaque sous-réseau L . λ_L sites appartiennent au sous-réseau L , et sont donc équivalents.

$$\bar{f}_\gamma = \bar{f}_\gamma^{(L)} = \sum_{\alpha=1}^n p_\alpha^{(L)} f_\alpha$$

f_α est le facteur de diffusion atomique de l'atome α et $p_\alpha^{(L)}$ est la probabilité d'avoir un atome α sur un site L . Alors $f_{s\gamma}$ peut s'exprimer comme la somme de la valeur moyenne \bar{f}_γ et de l'écart à cette valeur moyenne.

$$f_{s\gamma} = \bar{f}_\gamma + (f_{s\gamma} - \bar{f}_\gamma)$$

L'expression de I devient :

$$I = \sum_{s,s'=1}^N \sum_{\gamma,\gamma'=1}^{\mu} \left[\bar{f}_{\gamma} + (f_{s\gamma} - \bar{f}_{\gamma}) \right] \left[\bar{f}_{\gamma'} + (f_{s'\gamma'} - \bar{f}_{\gamma'}) \right] \exp \left[i\vec{q} \cdot (\vec{R}_s - \vec{R}_{s'}) \right] \exp \left[i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{\gamma} - \vec{R}_{\gamma'}) \right]$$

Elle peut se décomposer en une somme de 3 termes :

$$I = I_1 + I_2 + I_3$$

$$I_1 = \sum_{s,s'=1}^N \left[\exp i\vec{q} \cdot (\vec{R}_s - \vec{R}_{s'}) \right] \sum_{\gamma,\gamma'=1}^{\mu} \bar{f}_{\gamma} \bar{f}_{\gamma'} \exp \left[i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{\gamma} - \vec{R}_{\gamma'}) \right]$$

$$= \left| \sum_{s=1}^N \exp (i\vec{q} \cdot \vec{R}_s) \right|^2 \left| \sum_{\gamma=1}^{\mu} \bar{f}_{\gamma} \exp (i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\gamma}) \right|^2$$

$$I_2 = \sum_{s,s'=1}^N \sum_{\gamma,\gamma'=1}^{\mu} \left[f_{s\gamma} - \bar{f}_{\gamma} \right] \left[f_{s'\gamma'} - \bar{f}_{\gamma'} \right] \exp \left[i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{s\gamma} - \vec{R}_{s'\gamma'}) \right]$$

$$I_3 = \sum_{s,s'=1}^N \sum_{\gamma,\gamma'=1}^{\mu} \left[\bar{f}_{\gamma} (f_{s'\gamma'} - \bar{f}_{\gamma'}) + (f_{s\gamma} - \bar{f}_{\gamma}) \bar{f}_{\gamma'} \right] \exp \left[i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{s\gamma} - \vec{R}_{s'\gamma'}) \right]$$

Le terme I_3 est nul, et je ne montrerai pas ici.

L'intensité I se décompose donc en ces deux termes I_1 et I_2 .

Dans I_1 , $\sum_{\gamma=1}^{\mu} \bar{f}_{\gamma} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\gamma})$ est le facteur de structure $F(q)$ de la maille moyenne, et $I_1 = \left| F(q) \sum_s \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_s) \right|^2$ représente les raies

de diffractions, aussi bien les raies fondamentales que les raies de surstructure. Tant qu'on ne connaît pas le détail de la structure, on peut seulement les reconnaître parce que les raies de surstructure disparaissent lorsque le cristal est désordonné (le facteur de structure devient nul). En réalité, on a vu que la mise en ordre s'accompagne d'un abaissement de symétrie du groupe d'espace et peut donc se manifester par l'apparition de raies supplémentaires appelées raies de surstructure.

Le terme I_2 peut lui aussi être décomposé en deux termes I'_2 et I''_2 .

I'_2 est un terme d'autocorrélation (on ne considère que les termes

correspondant à $s = s'$ et $\gamma = \gamma'$). Alors $\vec{R}_{s\gamma} - \vec{R}_{s'\gamma'} = 0$ et

$$I'_2 = \sum_{s=1}^N \sum_{\gamma=1}^{\mu} \left| f_{s\gamma} - \bar{f}_{\gamma} \right|^2$$

Pour clarifier les expressions, on se place dans le cas d'une solution binaire avec 2 sous-réseaux. λ_L est le nombre de sites de la maille situés sur le sous-réseau L :

$$I'_2 = \sum_{\gamma=1}^{\mu} \left| f_{s\gamma} - \bar{f}_{\gamma} \right|^2$$

$$\left| f_{s\gamma} - \bar{f}_{\gamma} \right|^2 = \overline{f_{s\gamma} f_{s\gamma}^* + \bar{f}_{\gamma} \bar{f}_{\gamma}^* - f_{s\gamma} \bar{f}_{\gamma}^* - \bar{f}_{\gamma} f_{s\gamma}^*}$$

$$= \overline{f_{s\gamma} f_{s\gamma}^*} - \overline{f_{\gamma} f_{\gamma}^*}$$

Ces valeurs moyennes sont prises sur chaque sous-réseau, donc :

$$I'_2 = N \sum_{L=1}^2 \lambda_L \left(\overline{\left| f_{s\gamma L} \right|^2} - \overline{\left| \bar{f}_{\gamma L} \right|^2} \right)$$

et

$$\overline{\left| f_{s\gamma L} \right|^2} = P_A^L \left| f_A \right|^2 + P_B^L \left| f_B \right|^2$$

$$\bar{f}_{\gamma L} = P_A^L f_A + P_B^L f_B$$

en tenant compte de ce que $P_A^L + P_B^L = 1$

on trouve que $\overline{\left| f_{s\gamma L} \right|^2} - \overline{\left| \bar{f}_{\gamma} \right|^2} = P_A^L P_B^L \left| f_A - f_B \right|^2$

en remplaçant P_A^L et P_B^L par leurs valeurs en fonction du paramètre à grande distance ρ et en tenant compte de ce que ν , la fraction de sites de type 1 vaut $\nu = \frac{\lambda_1}{\mu}$

$$I''_2 = N \mu (X_A X_B - \nu (1 - \nu) f^2) \left| f_A - f_B \right|^2$$

Ce terme I''_1 représente un fond continu "constant" (aux variations de f_A et f_B près). Pour écrire le deuxième terme I''_2 , correspondant à des sites $s\gamma$ et $s'\gamma'$ distincts, on considère que ces deux sites sont séparés d'un vecteur $\vec{\rho} = \vec{R}_{s\gamma} - \vec{R}_{s'\gamma'}$.

Lorsqu'on effectue la sommation sur s, γ étant fixé, on trouve N termes correspondant à la même valeur de ρ .

$$I''_2 = N \sum_{\rho} \sum_{\gamma} \overline{(f_{s\gamma} - \bar{f}_{\gamma}) (f_{s'\gamma'}^* - \bar{f}_{\gamma'}^*)} \exp(i \vec{q} \cdot \vec{\rho})$$

Pour effectuer la moyenne, ρ et γ sont fixés, donc on sait sur quels sous réseaux L et L' sont situés les sites γ et γ' .

Comme précédemment $\overline{(f_{s\gamma} - \bar{f}_{\gamma}) (f_{s'\gamma'}^* - \bar{f}_{\gamma'}^*)} = \overline{f_{s\gamma} f_{s'\gamma'}^*} - \bar{f}_{\gamma} \bar{f}_{\gamma'}^*$

$$\overline{f_{s\gamma} f_{s'\gamma'}^*} = \sum_{\alpha\alpha'} P_{\alpha\alpha'}^{LL'}(\rho) f_{\alpha} f_{\alpha'}^*$$

α et α' représentent des espèces chimiques.

$P_{\alpha\alpha'}^{LL'}(\rho)$ est la probabilité non conditionnelle de trouver un atome α sur un site du sous réseau L et un atome α' sur le site du sous-réseau L' séparé de ρ du premier site. Cette probabilité a été définie dans le chapitre précédent.

$$\begin{aligned} \overline{(f_{s\gamma} - \bar{f}_{\gamma}) (f_{s'\gamma'}^* - \bar{f}_{\gamma'}^*)} &= \sum_{\alpha\alpha'} P_{\alpha\alpha'}^{LL'}(\rho) f_{\alpha} f_{\alpha'}^* - \sum_{\alpha} P_{\alpha}^L f_{\alpha} \sum_{\alpha'} P_{\alpha'}^{L'} f_{\alpha'}^* \\ &= \sum_{\alpha\alpha'} \epsilon_{\alpha\alpha'}^{LL'}(\rho) f_{\alpha} f_{\alpha'}^* \end{aligned}$$

$\epsilon_{\alpha\alpha'}^{LL'}$ est le paramètre de corrélation défini au chapitre précédent. Les différents paramètres de corrélation correspondant à une même distance ρ ont des relations entre eux qui dérivent toutes de celles-ci :

$$\sum_{\alpha} \rho_{\alpha\alpha'}^{LL'} = \rho_{\alpha'}^{L'} \quad \text{et} \quad \sum_{\alpha'} \rho_{\alpha\alpha'}^{LL'} = \rho_{\alpha}^L$$

En particulier pour un alliage binaire :

$$\epsilon_{AB}^{LL'} = \epsilon_{BA}^{LL'} = -\epsilon_{AA}^{LL'} = -\epsilon_{BB}^{LL'}$$

Dans le cas d'un alliage binaire à deux sous-réseaux :

$$I_2'' = -N \sum_{\rho \neq 0} \sum_{L=1}^2 \sum_{Y_L=1}^{\lambda_L} \epsilon_{AB}^{LL'}(\rho) \left| f_A - f_B \right|^2 \exp(i \vec{q} \cdot \vec{\rho})$$

L'expression générale de I_2 , dans le cas d'un binaire à deux sous-réseaux est la suivante :

$$I_2 = N \mu (X_A X_B - \nu(1-\nu) \mathcal{J}^2) \left| f_A - f_B \right|^2 - N \sum_{\rho \neq 0} \sum_{L=1}^2 \sum_{Y_L=1}^{\lambda_L} \epsilon_{AB}^{LL'}(\rho) \left| f_A - f_B \right|^2 \exp(i \vec{q} \cdot \vec{\rho})$$

Cette intensité ne comporte pas de pic de diffraction et représente le fond continu diffusé par la solution solide. Lorsque celle-ci est stoechiométrique ($X_A = \nu$) et parfaitement ordonnée ($\mathcal{J} = 1$) nous avons vu que les paramètres de corrélation sont nuls, et I_2 s'annule :

Il n'y a pas de diffusion diffuse (due à la substitution) pour une solution solide parfaitement ordonnée ; toute l'intensité se trouve dans I_1 , c'est-à-dire dans les pics de diffraction fondamentaux et de surstructure.

Si la solution solide est parfaitement désordonnée, c'est-à-dire si $\mathcal{J} = 0$ et $\epsilon_{AB} = 0$:

$$I_2 = N \mu X_A X_B \left| f_A - f_B \right|^2$$

Cette intensité diffuse est monotone et varie seulement avec f_A et f_B . C'est l'intensité diffuse de Laue caractéristique des solutions solides désordonnées.

Si la solution solide est imparfaitement ordonnée, mais qu'il n'y a pas de corrélations, l'intensité diffusée est également

monotone. Plus le paramètre d'ordre est faible et plus le fond continu de diffusion est élevé. On peut également considérer cette intensité diffuse comme un fond continu de Laue, puisqu'elle dépend du désordre dans la solution solide.

Lorsque les corrélations ne sont pas nulles, on observe des modulations de l'intensité diffusée ; cela sera étudié plus en détail dans un prochain paragraphe ; mais déjà lorsque la solution solide est désordonnée à grande distance, on peut écrire I_2 sous une forme plus habituelle, en fonction des paramètres d'ordre à courte distance de Cowley α_i :

Pour cela on utilise la relation entre α_i et $\epsilon_{AB}(\rho_i)$

$$\epsilon_{AB}(\rho_i) = - X_A X_B \alpha_i$$

alors

$$I_2 = N \mu X_A X_B \left| f_A - f_B \right|^2 + N \mu \sum_{\rho_i \neq 0} X_A X_B \left| f_A - f_B \right|^2 \alpha_i \exp(i \vec{q} \cdot \vec{\rho}_i)$$

et en faisant entrer le terme $\rho_i = 0$ dans la somme :

$$I_2 = N \mu X_A X_B \left| f_A - f_B \right|^2 \sum_{\rho_i} \alpha_i \exp(i \vec{q} \cdot \vec{\rho}_i)$$

Cette intensité diffusée est une modulation du Laue.

INTENSITE DIFFRACTEE PAR UN CRISTAL ORDONNE A GRANDE DISTANCE

Nous allons nous intéresser ici au terme $I_1 = \left| F(\vec{q}) \sum \exp(i \vec{q} \cdot \vec{R}_s) \right|^2$ c'est-à-dire que nous allons regarder la structure moyenne de l'ordre à grande distance, sans tenir compte d'éventuelles corrélations. Nous avons déjà dit que pour connaître l'influence du paramètre d'ordre sur les raies, il fallait regarder le détail de la structure.

Structure B2 (laiton β)

Les positions des sites dans la maille sont :

000 (sites α) et $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (sites β)

Le facteur de structure s'écrit $F(\vec{q}) = \sum_{Y=1}^2 \bar{f}_Y \exp(i \vec{q} \cdot \vec{R}_Y)$

En reprenant la notation habituelle :

$$\vec{q} = 2\pi (h_1 \vec{A} + h_2 \vec{B} + h_3 \vec{C})$$

\vec{A} , \vec{B} , et \vec{C} étant les vecteurs définissant la maille réciproque.

Le facteur de structure s'écrit alors :

$$F(h_1 h_2 h_3) = (P_A^\alpha f_A + P_B^\alpha f_B) + (P_A^\beta f_A + P_B^\beta f_B) \exp \pi i (h_1 + h_2 + h_3)$$

Pour une raie de diffraction, les h_i ont des valeurs entières

si $\underline{h_1 + h_2 + h_3}$ est pair $\exp \pi i (h_1 + h_2 + h_3) = 1$

$$F(h_1 h_2 h_3) = (P_A^\alpha + P_A^\beta) f_A + (P_B^\alpha + P_B^\beta) f_B$$

En se servant des valeurs de $P_A^\alpha \dots$ en fonction de f , tenant compte du fait que $v = 1/2$.

$$F(h_1 h_2 h_3) = 2(X_A f_A + X_B f_B)$$

Le facteur de structure d'une telle raie ne dépend pas du paramètre d'ordre. On l'appelle raie fondamentale.

si $\underline{h_1 + h_2 + h_3}$ est impair.

$$\begin{aligned} F(h_1 h_2 h_3) &= (P_A^\alpha - P_B^\beta) f_A + (P_B^\alpha - P_A^\beta) f_B \\ &= f (f_A - f_B) \end{aligned}$$

Le facteur de structure des raies de surstructure est proportionnel au paramètre d'ordre à grande distance f . Comme l'intensité d'une raie $(h_1 h_2 h_3)$ est proportionnelle à $F(h_1 h_2 h_3)^2$

$$I \text{ structure} \propto f^2 |f_A - f_B|^2$$

Structure Ll_2 -(AuCu₃)

Les sites α sont en position 000 et les sites β en

$$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 ; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} ; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \text{ et } v = \frac{1}{4}$$

$$F = (P_A^\alpha f_A + P_B^\alpha f_B) + (P_A^\beta f_A + P_B^\beta f_B) \left[\exp i \pi (h_1 + h_2) + \exp i \pi (h_2 + h_3) + \exp i \pi (h_3 + h_1) \right]$$

Si h_1 , h_2 et h_3 sont de même parité, toutes les exponentielles valent + 1 et

$$\begin{aligned} F(h_1, h_2, h_3) &= P_A^\alpha f_A + P_B^\alpha f_B + 3(P_A^\beta f_A + P_B^\beta f_B) \\ &= 4(X_A f_A + X_B f_B) \end{aligned}$$

C'est une raie fondamentale.

Lorsque la solution solide a la stoechiométrie :

$$F = f_A + 3 f_B$$

Si h_1 , h_2 et h_3 ne sont pas tous de même parité, deux d'entre eux au moins le sont et

$$F = (P_A^\alpha - P_A^\beta) f_A + (P_B^\alpha - P_B^\beta) f_B$$

Soit

$$F = f (f_A - f_B)$$

C'est une raie de surstructure. On trouve encore que son intensité est proportionnelle à $f^2 |f_A - f_B|^2$.

Dans ces deux cas, et dans d'autres cas "simples" on voit que les raies fondamentales ne sont pas affectées par la mise en ordre. Cela n'est vrai que s'il n'y a pas de changement de métrique. S'il y en a un, les raies se déplacent. Les raies de surstructure, elles, sont reliées de façon simple au paramètre d'ordre, et si les atomes A et B ont même facteur de diffusion atomique, (ou voisins) on ne pourra pas observer ces raies de surstructure.

Cas d'une structure plus complexe

Mais la situation n'est pas toujours aussi simple. Lorsque la solution solide comprend plusieurs éléments et que seulement deux d'entre eux s'ordonnent, nous avons considéré que les autres atomes ("squelette") n'étaient pas du tout affectés par la mise en ordre. Mais en réalité, ils vont voir leur environnement se modifier, et il arrive qu'ils

changent légèrement de position. Les déplacements vont dépendre du paramètre d'ordre. Ils vont intervenir dans la valeur du facteur de structure qui ne dépendra plus de façon simple du paramètre d'ordre (aussi bien pour les raies fondamentales que les raies de surstructure).

Il faut donc complètement redéterminer la structure de la solution solide en faisant intervenir le paramètre d'ordre à grande distance comme un paramètre à affiner.

Influence de parois d'antiphase sur l'intensité diffractée

On peut montrer dans des cas particuliers (8) que la présence de parois d'antiphase ne modifie pas l'intensité intégrée des raies de surstructure (elle affecte le profil de cette raie). Mais je pense qu'il faut le vérifier pour chaque structure, en tenant compte des particularités de la solution solide. Les calculs sont un peu longs et je ne les ferai pas ici.

Mesure du paramètre d'ordre dans les cas simples

Des mesures du paramètre d'ordre à grande distance n'ont été effectuées que dans le cas où le facteur de structure dépend simplement du paramètre d'ordre $F \propto f(f_A - f_B)$.

C'est l'intensité intégrée de la raie qu'il faut mesurer.

Plusieurs procédures peuvent être utilisées, selon ce qu'on cherche vraiment.

Si l'on est seulement intéressé par l'évolution du paramètre d'ordre, on peut se contenter de mesurer une raie de surstructure et la raie fondamentale correspondante.

Mais si l'on veut une valeur absolue et correcte, on doit tenir compte du facteur de Debye-Waller qui atténue différemment les raies fondamentales et les raies de surstructure. Ce facteur est dû aux vibrations thermiques des atomes. Le facteur de diffusion atomique f doit être remplacé par $f \exp(-M)$ avec $M = B \frac{(\sin \theta)^2}{\lambda}$ et $B = \frac{8\pi^2}{3} \langle \Delta X^2 \rangle$.
 $\langle \Delta X^2 \rangle$ représente le déplacement quadratique moyen pour chaque atome, en fonction du temps.

Ces vibrations vont dépendre de l'atome et de son environnement, donc de son site. Il est nécessaire de faire des approximations et on peut dire que $\langle \Delta X^2 \rangle$ est le même pour tous les sites de même nature (SCHWARTZ et COHEN (30)), ou bien que $\langle \Delta X^2 \rangle$ ne dépend que de la nature de l'atome (CHIPMAN (31)).

L'intensité intégrée d'une raie est

$$I = K m (LP) FF^*$$

m est le facteur de multiplicité de la raie (pour une poudre)

L est une facteur qui dépend de la géométrie du montage ; il s'appelle facteur de Lorentz pour les diagrammes de poudre.

P est le facteur de polarisation, qui dépend aussi du montage (présence ou non d'un monochromateur).

L et P dépendent de l'angle de diffraction.

K regroupe tous les termes qui ne dépendent pas de la raie considérée.

Par exemple pour un alliage de type Ll_2 , dans l'approximation de SCHWARTZ et COHEN

$$I_{\text{surstr.}} = K m_s (LP)_s f^2 \left| f_A - f_B \right|^2 \exp(-2 M_s)$$

$$I_{\text{fond.}} = K m_f (LP)_f \cdot 16 \left| X_A f_A + X_B f_B \right|^2 \exp(-2 M_f)$$

$$\text{et } \text{Log} \left[\frac{I_{\text{surstr.}}}{m_s (LP)_s \left| f_A - f_B \right|^2} \right] = \text{Log} K + 2 \text{Log} f - 2 B_s \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2$$

$$\text{Log} \left[\frac{I_{\text{fond.}}}{m_f (LP)_f \cdot 16 \left| X_A f_A + X_B f_B \right|^2} \right] = \text{Log} K - 2 B_f \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2$$

Alors, après avoir mesuré de nombreuses raies fondamentales et de sur-structure, on peut porter $\text{Log} []$ en fonction de $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2$. On doit obtenir des droites, et alors déterminer B_s , B_f et f .

C'est le seul moyen d'obtenir une valeur de f correcte, mais pour cela il faut travailler soit sur monocristal, soit sur une poudre sans orientation préférentielle.

De telles mesures ont été effectuées par SCHWARTZ et COHEN sur

monocristal de AuCu_3 (30), par CHIPMAN (31), également sur monocristal de AuCu_3 , par KEATING et WARREN (32) sur des poudres de AuCu_3 , par CALVAYRAC (33) sur des poudres de Ni_3Fe .

Lorsque l'ordre n'est pas parfait il faut également tenir compte des déplacements statiques, la correction se fait en même temps que celle relative au terme de Debye-Waller (30). Lorsqu'on travaille sur poudre et que l'échantillon présente des orientations préférentielles, l'intensité des raies dépend de la proportion de cristallites ayant telle ou telle orientation. On ne peut comparer que des raies multiples (par exemple 100, 200, 300, ...). Il faut alors connaître le facteur de Debye-Waller. Sinon, on n'obtiendra que des valeurs relatives, ce qui n'est pas forcément un résultat négligeable.

Pour ces mesures de paramètres d'ordre, on retrouve tous les problèmes liés à la mesure des intensités, souvent exacerbés par le fait que les raies de surstructure sont faibles.

Influence des parois d'antiphase sur le profil des raies de surstructure

Si les parois d'antiphase n'ont pas d'influence sur l'intensité intégrée des raies de surstructure, elles peuvent avoir une influence sur le profil de ces raies.

On sait bien que lorsque l'objet diffractant est petit, les raies diffractées sont élargies (BERTAUD (34), WARREN (35)).

Dans le cas de parois d'antiphase, le phénomène n'est pas vraiment le même. En effet, le cristal, ou le grain de la poudre sont suffisamment grands ; chaque paroi d'antiphase introduit un déphasage dans la périodicité du cristal. Deux mailles séparées par une paroi d'antiphase ont des facteurs de structure respectivement $F(\vec{q})$ et $F(\vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{\tau})$, $\vec{\tau}$ étant le vecteur de faute de la paroi. Le déphasage introduit dépend donc du type de la paroi et du vecteur de diffusion.

Pour calculer l'intensité diffractée, il faut calculer les valeurs moyennes de $F_n F_m^*$, n et m étant des mailles du cristal séparées par un vecteur $\vec{R}_n - \vec{R}_m$. Ces valeurs moyennes dépendent du nombre et du type de parois qui séparent les deux mailles. Elles dépendent donc de la taille des domaines et de la géométrie des parois.

Lorsqu'on effectue le calcul, on distingue deux cas, selon qu'il y a ou non une périodicité dans les parois d'antiphase. Si les antiphases sont périodiques, il y a apparition de raies satellites, mais la raie elle-même n'est pas élargie. Les calculs relatifs à l'élargissement des raies sont faits en supposant que les distances entre parois d'antiphase sont statistiques autour d'une valeur moyenne.

Pour pouvoir aller plus loin, il faut rentrer dans le détail de la structure. Prenons donc l'exemple de la structure bien connue $L1_2$: les facteurs de structure des 4 variantes A B C D sont : $F_A = F$, $F_B = F \exp(i\pi(h_1+h_2))$, $F_C = F \exp(i\pi(h_2+h_3))$, $F_D = F \exp(i\pi(h_3+h_1))$

Pour une raie fondamentale, ils sont tous égaux : une raie fondamentale n'est pas élargie par la présence de parois d'antiphase.

Pour une raie de surstructure, deux variantes ont un facteur de structure $+F$, et les deux autres $-F$.

En général, on ne tient compte que de la valeur au noeud du facteur de structure et du terme de déphasage.

Pour différents alliages, de même structure, on peut avoir des morphologies différentes de parois d'antiphase. Dans Ni_3Fe les parois sont sinueuses, et il n'y a aucune sorte de corrélation (c'est-à-dire qu'un domaine A sera entouré avec une égale probabilité de domaines B, C ou D) ; les valeurs moyennes de $F_n F_m^*$ ne dépendront pas de la direction dans laquelle elles sont faites, mais seulement de la distance entre les mailles n et m.

Par contre, dans $AuCu_3$ les parois d'antiphase sont en majorité des parois de type I, c'est-à-dire qu'elles sont planes, situées dans les plans 100, et que le vecteur de faute $\vec{\tau}$ est situé dans le plan de la paroi.

Un domaine A aura donc comme domaines premiers voisins :
un domaine C dans la direction 100
un domaine B dans la direction 001
un domaine D dans la direction 010
Et par exemple dans la direction 100, on aura toujours l'alternance A - C - A - C .

Dans ce cas, bien que les distances entre parois restent aléatoires, la nature des domaines ne l'est pas, et cela va affecter la diffraction.

Sur un monocristal, si on explore la direction $(h00)$ autour du noeud (100) , à partir d'un domaine A on ne rencontrera que des domaines C et A, qui ont alors le même facteur de structure : les parois sont invisibles et dans cette direction la tache n'est pas élargie. Dans les autres directions (h_2h_3) (autour du noeud 100), on pourra rencontrer d'autres types de domaines et la tache pourra être élargie, si les domaines sont assez petits. Les taches de surstructure ont alors des formes de disques. C'est bien ce qu'ont trouvé WILSON (9), EDMUNDS et HINDE (36), WARREN (14) et qui est représenté sur la figure 1.

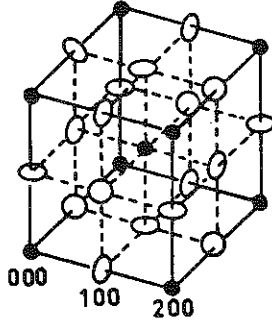


Figure 1 : (8) Représentation dans l'espace réciproque des formes des raies de diffraction, pour un échantillon de Cu_3Au dans lequel il y a des parois d'antiphase de type I. Les raies fondamentales sont des sphères étroites et les raies de surstructure ont une forme de disque.

Si les mesures sont faites sur des poudres, l'intensité mesurée d'une raie 100 est proportionnelle à

$$I(s) \propto I(h_1) = \iint I(h_1h_2h_3) dh_2 dh_3$$

(c'est une approximation).

Pour un alliage ne comportant que des parois de type I, la raie 100 n'est pas élargie, et les autres raies de surstructure sont élargies différemment. Un élargissement de la raie 100 prouve qu'il y a d'autres types de parois.

Pour avoir une idée des tailles moyennes des domaines et des proportions de parois de chaque type, il est nécessaire de mesurer un grand nombre de raies de surstructures. Les premières mesures de ce genre ont été faites par JONES et SYKES (37). On peut trouver le détail des calculs dans (9) (WILSON) et (38) (POQUETTE et MIKKOLA).

Dans un alliage du type Ni_3Fe , on n'a pas ce genre de problèmes puisque les parois sont toutes quelconques ; les différentes raies de surstructure sont toutes élargies de la même façon.

L'élargissement de la raie de surstructure est relié de

de façon relativement simple à la taille moyenne des domaines ordonnés. La procédure de calcul de la taille moyenne à partir du profil est très semblable à celle utilisée dans le cas des petits cristallites. On doit déterminer la transformée de Fourier du profil vrai de la raie de sur-structure (c'est-à-dire après s'être débarrassé des effets instrumentaux).

Soit $J(t)$ cette transformée de Fourier de l'intensité $I(s)$.

Dans le cas de poudre de petits cristallites, la taille moyenne des cristallites est donnée par (34) (35)

$$\langle D_{cr.} \rangle = - \frac{J(0)}{J'(0)}$$

et dépend de la pente à l'origine de la transformée de Fourier.

Dans le cas d'une structure $L1_2$, lorsque les parois sont quelconques comme dans Ni_3Fe , la taille moyenne est (CHEARY et GRIMES (39)) :

$$\langle D \rangle = - \frac{4}{3} \frac{J(0)}{J'(0)}$$

Les mesures sont faites sur poudres, et la taille moyenne $\langle D \rangle$ est en réalité l'épaisseur moyenne des domaines perpendiculairement aux plans diffractants.

La fonction de répartition de ces épaisseurs se déduit de la dérivée seconde de la transformée de Fourier. De telles analyses de profils de raies ont été effectuées (40) (28) sur des alliages à base de Ni_3Fe . On peut déterminer la taille moyenne soit à partir de la transformée de Fourier, soit à partir de la fonction de répartition, et il faut vérifier que les résultats sont bien cohérents. En effet, à moins de prendre de nombreuses précautions, la transformation de Fourier entraîne des oscillations parasites qui peuvent énormément perturber les résultats.

Pour donner un ordre de grandeur : dans ces alliages on mesure la raie 100, qui, avec le rayonnement du cobalt a un angle de Bragg θ de $14,5^\circ$. Des domaines de 100 \AA de taille moyenne donnent une raie de largeur à mi-hauteur de l'ordre de $0,5^\circ$ en θ . On peut analyser

les raies correspondant à des tailles moyennes allant jusqu'à 500 Å, mais dès 300 Å, cela devient très délicat.

===== INTENSITE DIFFUSEE PAR UNE SOLUTION SOLIDE ORDONNEE A COURTE D'STANCE =====

Je ne rentrerai pas ici dans le détail des calculs et des mesures de l'intensité diffusée, car cela a été fait dans le cours de Melle S. Lefebvre, à l'Ecole d'Eté sur les transformations de phase à l'état solide (Aussois 1978) (41). On y trouvera également de nombreuses références renvoyant aux articles originaux.

Dans un paragraphe précédent, on a vu l'expression de l'intensité I_{SR0} diffusée par une solution solide ordonnée à courte distance, lorsqu'on ne tient pas compte des déplacements : c'est la transformée de Fourier des paramètre d'ordre à courte distance α_i .

En réalité, les atomes ne sont pas strictement sur les sites du réseau moyen. Pour chaque atome, il faut tenir compte d'un déplacement statique \vec{v} , d'un déplacement dynamique \vec{u} .

L'intensité totale diffractée par le cristal s'écrit :

$$I = \sum_{i,j} f_i f_j^* \exp i \vec{q} \cdot [(\vec{R}_i - \vec{R}_j) + (\vec{v}_i - \vec{v}_j) + (\vec{u}_i - \vec{u}_j)]$$

On a déjà vu comment faire la moyenne sur $f_i f_j^*$ en mettant en évidence les paramètres d'ordre à courte distance α . Maintenant, il faut en plus faire des moyennes sur les termes de déplacement.

Pour les déplacements statiques, la moyenne est faite en fixant la nature des atomes situés en i et j ainsi que la distance entre les sites i et j ; on obtiendra donc des termes

$$\overline{\Delta_{ij}^{\alpha\alpha'}} = \langle \vec{v}_i^{\alpha} - \vec{v}_j^{\alpha'} \rangle$$

Cette moyenne est du même type que celle faite pour obtenir les α_i : on ne tient compte que de l'environnement moyen de chaque type d'atome.

Les déplacements dynamiques apparaissent dans ce genre d'étude comme des termes correctifs. La moyenne sur le temps de $\exp i\vec{q}(\vec{u}_i - \vec{u}_j)$ permet d'en séparer les différentes contributions (voir (42))

$$\langle \exp i\vec{q}(\vec{u}_i - \vec{u}_j) \rangle_{\text{temps}} = \exp-M_i \exp-M_j \exp \langle \vec{q}\vec{u}_i \cdot \vec{q}\vec{u}_j \rangle$$

$\exp-M_i$ est le facteur de Debye-Waller correspondant à l'atome i
 $\exp \langle \vec{q}\vec{u}_i \cdot \vec{q}\vec{u}_j \rangle_{\text{temps}}$ est un terme de diffusion inélastique appelé TDS
 (thermal diffuse scattering)

Cette diffusion inélastique peut être supprimée expérimentalement dans le cas de diffusion par les neutrons, car la variation de longueur d'onde associée au transfert d'énergie est suffisante. Pour les rayons X, cette séparation est strictement impossible et on doit calculer la contribution du TDS à partir des constantes élastiques du cristal pour pouvoir la supprimer.

Comme on ne tient compte que de l'environnement moyen de chaque atome, la moyenne spatiale du TDS est effectuée de la même manière que pour les déplacements statiques.

L'intensité totale diffusée par le cristal peut donc se mettre sous la forme

$$I = \sum_{ij} f_i \exp-M_i f_j \exp-M_j \langle \exp i\vec{q}\Delta_{ij} \rangle \langle \text{TDS} \rangle \exp i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)$$

Maintenant, on ne va plus s'occuper du TDS, en considérant qu'on a pu le corriger.

Pour pouvoir tenir compte des termes de déplacement statique dans l'intensité diffuse, lorsqu'ils sont petits, on développe $\langle \exp i\vec{q}\Delta_{ij} \rangle$ en série entière et on se limite aux premiers termes du développement :

$$\langle \exp i\vec{q}\Delta_{ij} \rangle = 1 + i \langle \vec{q}\Delta_{ij} \rangle - \frac{1}{2} \langle (\vec{q}\Delta_{ij})^2 \rangle$$

Il faut réécrire complètement l'intensité totale diffusée par le cristal, en fonction des probabilités de paires $P_{ij}^{\alpha\alpha'}$.

Après s'être séparé de l'intensité I_1 des pics de Bragg, on peut mettre l'intensité diffuse I_2 sous une forme :

$$I_2 = I_{\text{SRO}} + I_{D_1} \text{ (déplacements du 1er ordre)} + I_{D_2} \text{ (déplacement du 2ème ordre)}$$

Rappelons que :

$$I_{\text{SRO}}(h_1, h_2, h_3) = N X_A X_B (f'_A - f'_B)^2 \sum_{l,m,n} \alpha_{lmn} \exp 2 \pi i (h_1 l + h_2 m + h_3 n)$$

où h_1, h_2, h_3 sont les coordonnées du point de mesure de l'espace réciproque, lmn les coordonnées du site j par rapport au site i , et $f'_i = f_i \exp -M_i$.

En projetant les déplacements sur les axes du réseau direct, l'intensité de déplacement peut se mettre sous la forme :

$$I_{D_1}(h_1, h_2, h_3) = N X_A X_B (f'_A - f'_B)^2 \sum_{l,m,n} i \left[h_1 \gamma_{lmn}^x + h_2 \gamma_{lmn}^y + h_3 \gamma_{lmn}^z \right] \\ \cdot \exp 2 \pi i (h_1 l + h_2 m + h_3 n) = N X_A X_B (f'_A - f'_B)^2 \left[h_1 Q_x + h_2 Q_y + h_3 Q_z \right]$$

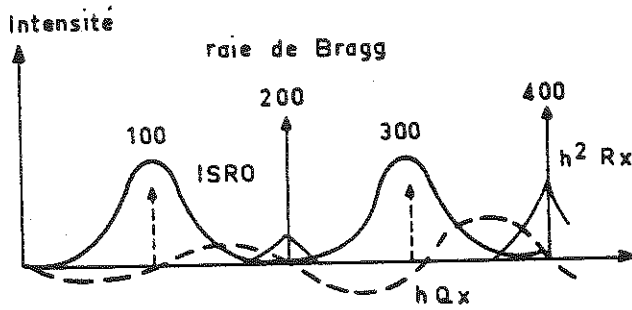
les γ_{lmn}^x sont des fonctions des facteurs de diffusion atomique, des paramètres d'ordre à courte distance, et des projections des déplacements moyens.

De la même manière :

$$I_{D_2}(h_1, h_2, h_3) = N X_A X_B (f'_A - f'_B)^2 \left[h_1^2 R_x + h_2^2 R_y + h_3^2 R_z + h_1 h_2 S_{xy} + h_2 h_3 S_{yz} + h_3 h_1 S_{zx} \right]$$

On voit sur ces expressions que l'intensité diffuse due aux déplacements statiques croît lorsqu'on s'éloigne de l'origine du réseau réciproque.

La contribution des différents termes est mise en évidence sur le schéma suivant (42).



$h Q_x$ effet de taille

$h^2 R_x$ terme du 2ème ordre (Huang
(TDS lorsqu'il n'y a pas de dis-
(crimination d'énergie

Figure 2 : (42)

Lorsqu'on cherche à déterminer les α , on a intérêt à faire les mesures plutôt près du centre du réseau réciproque (pas trop près tout de même à cause du faisceau central) pour minimiser les effets dus aux déplacements alors que si on veut déterminer assez précisément les termes de déplacement, on doit se placer le plus loin possible.

Les mesures d'intensité diffuse sont très longues et on va chercher à réduire le volume à mesurer par des considérations de symétrie. Nous ne donnerons d'exemple que pour une symétrie moyenne du cristal c.f.c.

I_{SRO} , Q_x , R_x , S_{xy} ... présentent la symétrie de translation du réseau réciproque, mais pas I_{D_1} et I_{D_2} .

Le volume minimum qui permet de reconstruire I_{SRO} par symétries est 1/96ème de la maille réciproque ; il est représenté sur la figure 3.

Pour les termes Q_x , R_x , S_{xy} , ce volume minimum est de 1/32ème de la maille réciproque ; il est représenté sur la figure 4. Pour l'obtenir, on doit tenir compte des symétries des déplacements moyens.

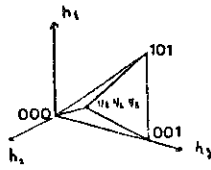


Figure 3

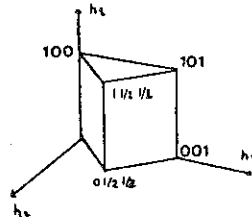


Figure 4

Volume minimum pour la détermination de :

Figure 3 : I_{SRO}

Figure 4 : un terme S_{xy} ou Q_x ou R_x (42)

L'intensité diffuse est une certaine combinaison linéaire de ces termes I_{SRO} , Q_x , R_x , S_{xy}

On pourra les séparer en faisant des combinaisons linéaires des intensités mesurées en différents points (ayant des relations entre eux) de l'espace réciproque. Pour cela , le volume de mesure doit être cinq fois le volume minimum pour Q_x ... , l'emplacement de ces cinq volumes étant bien choisi.

Lorsqu'on cherche à mesurer les paramètres d'ordre à courte distance, le volume de mesure pour le c.f.c. est représenté sur la figure 5.

Si les mesures sont faites par pas de 0.1 en unités h , cela représente de l'ordre de 1500 points de mesure.

On peut alors séparer les différents termes, et par transformation de Fourier obtenir , α_{lmn} , γ_{lmn}^x ... et les termes équivalents pour les déplacements du second ordre.

Cette étude a ensuite été reprise (16), toujours sur monocristal, par diffusion de neutrons, en utilisant l'isotope naturel ^{62}Ni .

Le "facteur de diffusion" de ^{62}Ni pour les neutrons est négatif alors que celui du fer est positif. Le terme de Laue devient vraiment important et les mesures sont très précises.

Les α ont des valeurs significatives jusque vers la 20ème couche et sont beaucoup plus précis que dans le cas précédent ; la mesure a duré une semaine.

- De toute façon les intensités sont toujours faibles et on doit disposer d'une intensité incidente assez grande tout en conservant une divergence du faisceau assez faible (inférieure au pas de mesure).

En diffusion des R.X., on doit utiliser un monochromateur doublement courbé qui focalise le faisceau sur l'échantillon dans une direction et sur les fentes réceptrices dans l'autre direction (14).

= Pour pouvoir déterminer les α , on a besoin de valeurs absolues de l'intensité. Il est donc absolument nécessaire de connaître l'intensité du faisceau incident.

Cette normalisation peut se faire en mesurant, soit l'intensité diffuse, soit l'intensité de raies de Bragg d'échantillons très bien connus (pour pouvoir calculer complètement ces intensités).

De plus, il faut corriger ou supprimer toutes les intensités qui ne sont pas dues à l'ordre à courte distance et en particulier :

- la diffusion par l'air
- les réflexions dues aux longueurs d'onde harmoniques de celle du rayonnement utilisé ($\lambda/2$).

- Lorsqu'on étudie l'ordre à courte distance sur une poudre, le diagramme de diffusion comporte des oscillations. L'intensité dépend de combinaisons linéaires des α car toutes les informations sont projetées sur une direction.

La détermination des α peut se faire par ajustement par les moindres carrés.

Allure de l'intensité diffusée

Dans le cas de solutions solides comme Ni_3Fe , l'ordre à courte distance est du même type que l'ordre à grande distance : le halo d'ordre à courte distance est situé au niveau des raies de surstructure de l'alliage ordonné. Cela explique que les α oscillent comme pour l'alliage ordonné à grande distance, avec un facteur d'atténuation.

On peut voir une coupe de l'espace réciproque montrant les courbes de niveau de l'intensité diffusée, sur la figure 6 (16).

Les valeurs des α en fonction de la distance sont reportées sur la figure 7 (16).

Mais dans certaines solutions solides, l'ordre à courte distance peut être qualitativement différent de l'ordre à grande distance, comme dans Ni_4Mo où les halos d'ordre à courte distance sont à des emplacements différents de ceux des pics de surstructure de l'alliage ordonné (43) (24).

Les intensités diffuses décrites ci-dessus occupent un volume assez important de l'espace réciproque et correspondent à des halos centrés sur des points de l'espace réciproque.

Dans certains composés, la diffusion est concentrée sur des surfaces ou des lignes et de grandes régions de l'espace réciproque présentent une intensité diffuse quasi nulle. Les mesures de diffusion X ou de neutrons doivent être menées différemment : les points de mesures doivent être beaucoup plus serrés près des surfaces de diffusion (et supprimés en dehors car sinon le nombre de points de mesures deviendrait prohibitif).

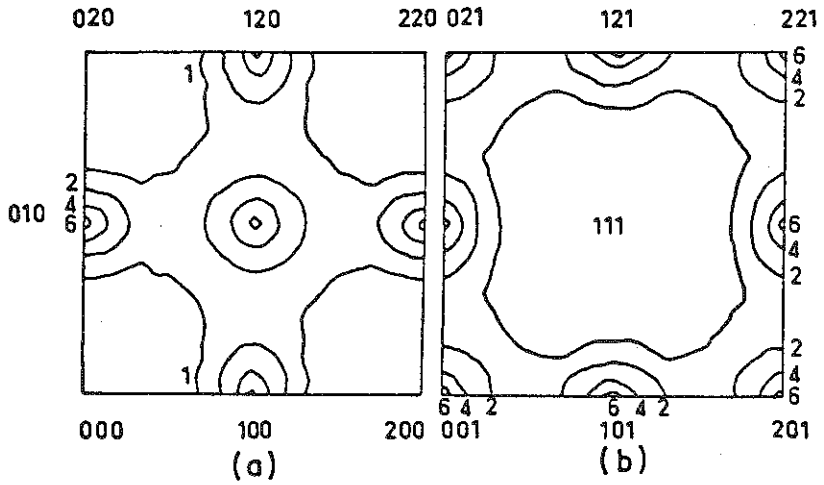


Figure 6 : (16) Intensité diffuse expérimentale dans un monocristal $^{62}\text{Ni}_3\text{Fe}$, trempé de 535°C a) $h_3 = 0$ b) $h_3 = 1$

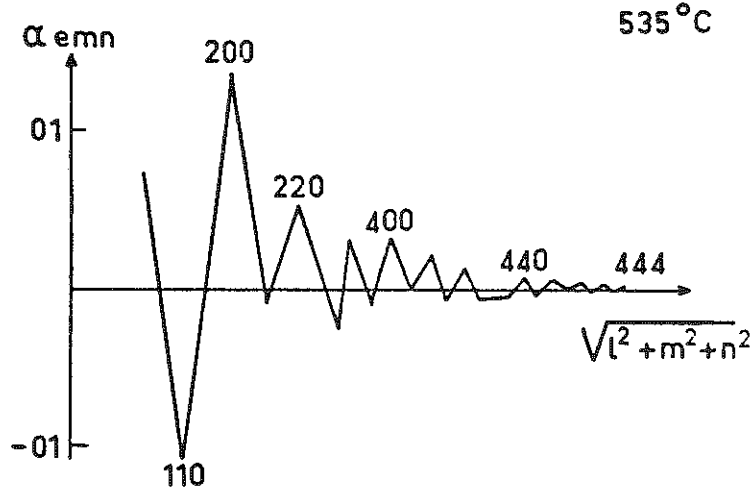


Figure 7 : (16) Variation des paramètres α en fonction de la distance interatomique dans le même échantillon que figure 6.

Il est beaucoup plus simple d'observer ces surfaces de diffusion par diffraction électronique ; mais bien sûr les renseignements obtenus ne sont pas les mêmes.

De telles surfaces ou lignes de diffusion sont observées dans de nombreux composés, par exemple dans LiFe_5O_8 (42) ou dans des alliages CuBe. Sur la figure 8 on peut voir un schéma de telles lignes.

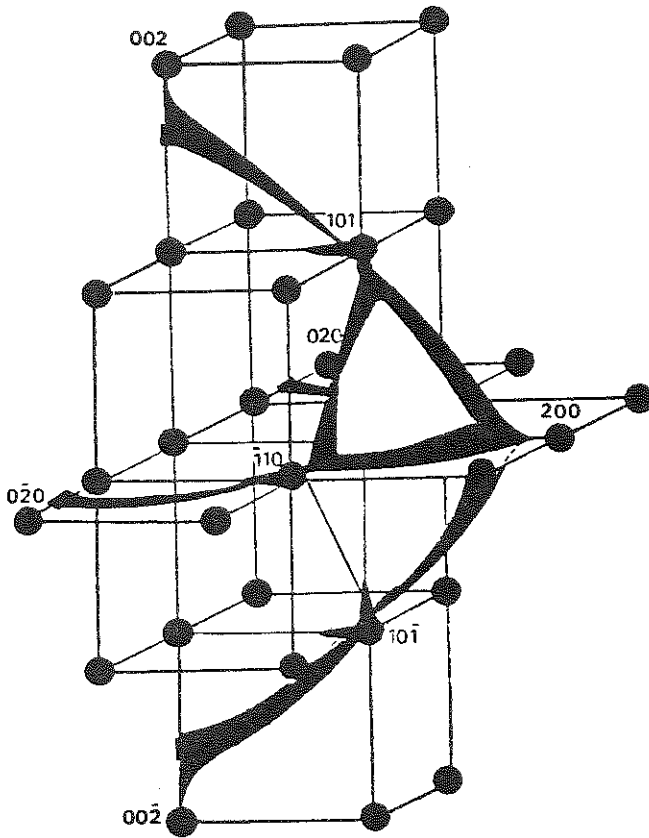


Figure 8 : Lignes de diffusion , dans un alliage Cu-Be, dues à du clustering et à des déplacements - X. AUVRAY (47)

Lorsque la solution solide présente un ordre à courte distance de type "clustering" ($\alpha_1 > 0$), le halo de diffusion se trouve près des

raies de Bragg et du faisceau central. Les méthodes de diffusion centrale sont alors mieux adaptées.

Structure locale des solutions solides ordonnées à courte distance

La détermination des α ne fournit de renseignements que sur l'environnement moyen des atomes. Ensuite se pose le problème de la modélisation.

Tout d'abord, à l'échelle disons de quelques mailles, plusieurs concepts sont possibles (44) :

- l'ordre est statistiquement homogène.
- dans l'état ordonné à courte distance, le cristal est formé de microdomaines mieux ordonnés dans une matrice désordonnée.
- le cristal est formé de microdomaines au contact, avec un "paramètre d'ordre à grande distance" faible et des parois d'antiphase.

Les dimensions de ces microdomaines seraient de l'ordre de 10-20 Å.

Pour savoir quel modèle s'applique à la solution solide qu'on étudie, il est nécessaire de disposer de mesures physiques complémentaires.

Par ailleurs, pour obtenir des modèles à l'échelle atomique, un certain nombre de programmes de simulation ont été mis au point. Williams (45) construit un cristal désordonné, puis par échange des atomes, cherche à obtenir une configuration donnant les mêmes α que les α mesurés.

Le modèle de De Ridder et al. (46) s'applique aux solutions solides présentant des surfaces de diffusion. Il cherche les configurations de "clusters" permettant de reconstruire la forme de la surface de diffusion.

Dans ces deux modèles, on cherche les configurations de groupes de quelques atomes, pour essayer de passer des interactions de paires obtenues par mesure de l'intensité diffusée à des interactions à plusieurs corps.

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages

- 1 - The theory of order-disorder in alloys.
M.A. KRIVOGLAZ and A.A. SMIRNOV
Macdonald and Co. (Publishers) Ltd. 1964, London.
- 2 - Ordered alloys : structural application and physical metallurgy.
Proceedings of the 3rd Bolton Landing Conference, Sept. 1969.
Edited by : B.H. KEAR, C.T. SIMS, N.S. STOLOFF, J.H. WESTBROOK.
CLAITOR'S PUBLISHING DIVISION, 1970, Baton Rouge.
- 3 - Order-Disorder transformations in alloys.
Proceedings of the International Symposium on order-disorder transformations in alloys, Tübingen, 1973.
Edited by : H. WARLIMONT - SPRINGER-VERLAG 1974.
- 4 - L'ordre et le désordre dans les solides.
Colloque International du C.N.R.S., Paris, 1977.
Supplément au Journal de Physique - Colloque C-7, supplément au N° 12, 1977.
- 5 - Local atomic arrangements studied by X-Ray diffraction.
Proceedings of a symposium held in Chicago, Illinois, 1965.
Edited by J.B. COHEN and J.E. HILLIARD - Metallurgy Society Conferences - Volume 36 - GORDON and BREACH SCIENCE PUBLISHERS, 1966.
- 6 - International Discussion Meeting on studies of lattice distortions and local atomic arrangements by X-Ray, Neutron and Electron Diffraction, Jülich, 1974.
Journal of Applied Crystallography, Vol. 8, Part 2., p. 79-344, April 1975.
- 7 - Ordering in Substitutional and Interstitial Solid Solutions.
A.G. KHACHATURYAN
Progress in Materials Science, Volume 22, Number 1/2 1978,
Pergamon Press.
- 8 - X-Ray diffraction
B.E. WARREN - Addison-Wesley Publishing Company, 1969
- 9 - X-Ray optics : The diffraction of X-Rays by finite and imperfect crystals.
A.J.C. WILSON - Methuen's monographs on physical subjects.
1ère édition 1949 - 2ème édition 1962.
- 10 - Théorie de la diffusion des Rayons X et des neutrons thermiques par les cristaux réels.
K.A. KRIVOGLAZ
Traduction française : MASSON et Cie - Editeurs (1969).

Publications

- 11 - A critical examination of the validity of the pair-wise interaction model for ordered alloys.
P.C. CLAPP dans (2) p. 25-35.
- 12 - Essai d'introduction d'une systématique raisonnée dans l'étude des phases intermédiaires ordonnées d'alliages binaires et ternaires à base de métaux I_A ou VIII_A dont la densité électronique conventionnelle est comprise entre $0,75$ et $1,5$ électron libre par atome.
M. DURAND, Thèse, Nancy, 1976.
- 13 - The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys :
W.L. BRAGG, E.J. WILLIAMS, Proc. Roy. Soc., A.145, 699, (1934).
W.L. BRAGG, E.J. WILLIAMS, Proc. Roy. Soc., A.151, 540, (1935)
E.J. WILLIAMS, Proc. Roy. Soc. A. 152, 231, (1935).
- 14 - Methods of analysis for diffuse X-Ray scattering modulated by local order and atomic displacements.
C.J. SPARKS and B. BORIE, dans (5) p. 5-50.
- 15 - X-Ray measurement of order in single crystals of Cu₃Au.
J.M. COWLEY - J. Appl. Phys., 21, 24 (1950).
- 16 - Short-range order in Ni₃Fe.
S. LEFEBVRE, F. BLEY, M. BESSIERE, M. FAYARD, M. ROTH et J.B. COHEN
Acta Cryst., A 36, 1-7 (1980).
- 17 - Statistical theory of superlattices.
H.A. BETHE, Proc. Roy. Soc. A. 150, 552 (1935).
- 18 - The cluster variation method.
R. KIKUCHI dans (4), p. 307-313.
- 19 - V.S. GORSKIY, Z. Phys. 50, 64 (1928).
- 20 - D. CHIPMAN, B.E. WARREN, J. Appl. Phys. 21, 415 (1941).
- 21 - A.P. KOMAR, N.N. BUYNOV, Zh. Eksperim i Teor. Fiz. 17, 555 (1947).
- 22 - Kinetics of ordering during second order phase transitions.
I.M. LIFSHITZ, J. Expl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.) 42, 1354-1359 (1962).
- 23 - T. SABURI, K. KOMATSU, S. NENNO
Phil. Mag. 20, 1091 (1969).
T. SABURI, E. KANAI, S. NENNO
J. Less-Common Met. 37, 59 (1974)
- 24 - Short-range order, and the disorder-order transformation in stoichiometric Ni₄Mo.
J.P. CHEVALIER, W.M. STOBBS - Acta Met. 27, 1197-1217 (1979).
- 25 - Analysis of ordering in Cu₃Au utilizing lattice imaging techniques.
R. SINCLAIR, K. SCHNEIDER, G. THOMAS - Acta Met. 23, 873-883 (1975).
- 26 - Structures à longues périodes dans les alliages or-cuivre.
G. JEHANNO, Thèse, Paris-Orsay (1965).
- 27 - Comportement des alliages nickel-fer de compositions proches de 75-25 au voisinage de la température de transformation ordre-désordre.
Y. CALVAYRAC, M. FAYARD - Mat. Res. Bull. 7, 891-902 (1972).
- 28 - Mise en ordre de permalloys ternaires.
H. FERJANI, Thèse de 3ème Cycle, Paris VI, (1978).

- 29 - Microstructure ordonnée et traitement thermique d'alliages $Ni_{75}Fe_{25-x}Al_x$
F. BLEY, M. FAYARD
18ème colloque de Métallurgie, Saclay p. 406-423 (1975).
- 30 - Nature of long range order in Cu_3Au and $Cu_{72}Au_{28}$
L.H. SCHWARTZ et J.B. COHEN - J. of Appl. Phys. 36, 598-616 (1965).
- 31 - D.R. CHIPMAN - J. of Appl. Phys. 27, 739 (1956).
- 32 - D.T. KEATING et B.E. WARREN - J. of Appl. Phys. 22, 286 (1951).
- 33 - Détermination de l'ordre à grande distance dans un alliage Ni_3Fe .
Y. CALVAYRAC et M. FAYARD -
C.R.Acad. Sc. Paris 275, série C, 1-3, (1972).
- 34 - E.F. BERTAUT - C.R. Acad. Sc. Paris 228, 492-494 (1949).
E.F. BERTAUT - Acta Cryst. 3, 14-18 (1950).
- 35 - B.E. WARREN et B.L. AVERBACH - J. of Appl. Phys. 21, 595-599 (1950).
B.E. WARREN - Prog. Metal Phys. 8, 147-202 (1959).
- 36 - The formation of order in the alloy $AuCu_3$.
I.G. EDMUNDS et R.M. HINDE - Proc. Phys. Soc. B 65, 716 (1952).
- 37 - The atomic rearrangement process in the copper gold alloy Cu_3Au
I = C. SYKES, F.W. JONES - Proc. Roy. Soc., A 157, 213-233, (1936).
II = F.W. JONES, C. SYKES - Proc. Roy. Soc. A 166, 376-390, (1938).
- 38 - Antiphase domain growth in Cu_3Au
G.E. POQUETTE et D.E. MIKKOLA - Trans.AIME, 245, 743-751 (1969).
- 39 - X-Ray diffraction from materials containing antiphase domains.
R.W. CHEARY et N.W. GRIMES - Acta Cryst. A 28, 454-458 (1972).
- 40 - Cinétique de grossissement des domaines ordonnés dans des alliages $Ni_3Fe_{1-x}Al_x$.
F. BLEY et M. FAYARD - Acta Met. 24, 575-580 (1976).
- 41 - Experimental study of short range order.
S. LEFEBVRE
Ecole d'Eté sur les transformations de phase à l'état solide.
(Aussois 1978 à paraître).
- 42 - Etude de l'ordre à courte et grande distance dans quelques oxydes et alliages c.f.c.
S. LEFEBVRE - Thèse de Doctorat - Paris (1975)
- 43 - B. CHAKRAVARTI, E.A. STARKE, C.J. SPARKS et R.O. WILLIAMS
J. Phys. Chem. Solids 35, 1317 (1974).
- 44 - Kinetic study of short range order in α Cu-Al alloys.
L. TRIEB et G. VEITH - Acta Met. 26, 185-196 (1978).
- 45 - Modeling of face centered cubic solid solutions.
R.O. WILLIAMS - Acta Cyst. A 34, 65 (1978).
- 46 - A cluster model for the transition from the short range order to the long range order state in F.C.C. based binary systems and its study by means of electron diffraction.
R. DE RIDDER, G. VANTENDELOO et S. AMELINCKX
Acta Cryst. A 32, 216-224 (1976).
- 47 - Contribution à l'étude des alliages cuivre-béryllium au voisinage de la composition eutectoïde.
X. AUVRAY - Thèse de Doctorat ROUEN (1977).

I.S.B.N. 2.903589.01.1