



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THESE

présentée en régime de co-tutelle
à l'Université Fédérale de Minas Gerais et
à l'Université de Metz pour obtenir le titre de Docteur d'Université

Specialité: Physique

par

Ariete RIGHI

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19980265
Cote	S/M3 98/12
Loc	Magasin

Etude des Transitions de Phases Structurales de Cristaux Mixtes $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$

soutenue le 24 août 1998 devant le jury constitué de:

MM. Alaor Silvério CHAVES – Professeur à l'Université Nationale de Brasília (Brésil) –

Président du jury et Rapporteur

Nivaldo Lúcio SPEZIALI – Docteur à l'Université Fédérale du Minas Gerais (UFMG) – Brésil – *Rapporteur*

José Francisco SAMPAIO – Docteur à l'Université Fédérale du Minas Gerais (UFMG) – Brésil

Patrice BOURSON – Maître de conférence à l'Université de Metz – *Codirecteur français de la thèse*

Roberto Luiz MOREIRA – Docteur à l'Université Fédérale du Minas Gerais (UFMG) – Brésil – *Codirecteur brésilien de la thèse*

Marc FONTANA – Professeur à l'Université de Metz – *Codirecteur français de la thèse*

*A ma mère Lúcia et
à mon beau-père Moizes*

Remerciements

D'abord, je voudrais remercier le Prof. Roberto Luiz MOREIRA (le Bob), par l'excellent travail de direction de cette thèse, en me transmettant ses connaissances et son expérience professionnelle, et aussi, par sa disponibilité et aide, en se montrant à la fois, un enseignant et un chercheur exemplaire. Je ne peux pas oublier la grande et éternelle amitié cultivée dans cette période et sa patience lors de difficultés.

Je remercie toute ma famille, ma mère Lúcia, mon beau-père Moizes, mes sœurs Ariene et Ariadna, mes beaux-frères João Batista et Júlio et ma chère filleule Carolina, pour la tendresse, compréhension et force transmis pendant ces années d'étude.

J'aimerais exprimer ma gratitude au Prof. Marc FONTANA, pour sa direction et surtout pour sa sympathie, disponibilité et amitié.

Je remercie mon cher frère, par choix, Patrice BOURSON (Patch), pour sa tendresse, son intérêt et dévouement envers moi pendant tout mon séjour en France.

J'aimerais aussi remercier Jean-Paul SALVESTRINI, qui m'a initié aux techniques de mesures de propriétés électro-optiques, mais surtout par sa spéciale affection dans cette période.

Je remercie énormément mon collègue Alejandro P. AYALA, pour son aide lors des traitements des résultats de diffraction de neutrons et des discussions lors de la conclusion du travail, et pour la fraternité croissante cultivée dans les deux dernières années.

A tous mes amis brésiliens, je remercie fortement pour les années agréables.

Je remercie mes GRANDS amis Laurent GUILBERT (Enzo), Houssein HASSAN (Youss) et Jean-Paul SALVESTRINI (Petite tête), Karima CHAH et Assia, par la très bonne convivialité, la sincère amitié qui ont permis que mon séjour à Metz soit super agréable.

Je remercie Luiz Orlando LADEIRA (UFMG) et Jean-Yves GESLAND (Le Mans -França) pour les grandes informations sur la croissance des cristaux.

Je remercie tous les professeurs du Département de Physique de l'UFMG pour la formation professionnelle, et pour les agréables moments pendant toutes ces années, en particulier, Marquinhos, Ulisses, Elmo, Nivaldo e Bismark.

A tous les membres du Laboratoire MOPS, je remercie par l'accueil chaleureux.

Je ne peux pas oublier ma mère adoptive Marie BOURSON, par l'accueil tendre. Je lui serai éternellement reconnaissante.

Je remercie le personnel des secrétariats et de la bibliothèque du Département de Physique, et spécialement, Idalina et Cristina, pour l'aide dans les problèmes bureaucratiques.

Je remercie le personnel des ateliers mécanique, électronique et de la cryogénie du Dépt. de Physique, par le soutien dans les problèmes d'infrastructure, et spécialement, Clóvis, Alexandre, Walter et João.

Je remercie notre tante Maria, par la stimulation et amitié.

Enfin, je remercie les agences brésiliennes CNPq, FAPEMIG et FINEP par le soutien financier.

Resumé

Les transitions de phase structurales des composés mixtes $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$, dans la région riche en potassium ($x \leq 0,50$), ont été étudiées par des différentes techniques expérimentales. Ces études ont eu pour but d'aider à comprendre les mécanismes des diverses transitions de phase présentes dans les cristaux purs de LiKSO_4 et dans les composés mixtes. Les principaux effets de la substitution aléatoire de ions rubidium dans les sites de potassium sont observés aux variations des intervalles d'existence des phases cristallines et à l'augmentation du caractère diffus des transitions de phase du premier ordre, surtout celles de caractère reconstructif. Les propriétés électro-optiques de ces composés sont affectées par le désordre de composition introduit dans la structure. Nous observons que les coefficients électro-optiques, obtenus par une méthode basée sur le montage de Sénarmont, décroissent fortement par rapport aux valeurs obtenues pour le LiKSO_4 pur. D'autre part, la conductivité ionique de ce système ne présente pas des fortes variations, de part et d'autre de la transition hexagonale – orthorhombique, dans la région de haute température. Par des mesures thermiques sur nos composés, nous avons pu déterminer les variations d'entropie de ces transitions, en démontrant que le caractère diffus de la transition est du à distribution hétérogène des ions rubidium dans les échantillons.

La diffraction neutronique a été utilisée en fonction de la température afin de confirmer les symétries des phases structurales présentées par ces cristaux. A partir de nos résultats, nous proposons le diagramme de phases de ce système mixte, dans l'intervalle de température entre 50 et 800K, pour la région de concentration de rubidium de 0 à 50%. Nous mettons en évidence la stabilisation de la phase trigonale dans un intervalle plus large de température et la réduction progressive de la région de symétrie hexagonale, avec l'augmentation de la concentration de rubidium. Nous avons aussi réalisé une étude détaillée du cristal de concentration 50% par les techniques de spectroscopie Raman et par diffraction de neutrons, car ce cristal présente des variations plus importantes dues à la plus grande concentration de rubidium. Nous présentons une analyse globale des modifications structurales du système, basée sur les variations des paramètres de réseau et aux contraintes stériques induites par l'introduction aléatoire des ions rubidium, en modifiant le diagramme de phases par rapport au système pur. L'évolution en température du rapport des paramètres de maille c/a montre un comportement caractéristique par chaque phase, pratiquement indépendance de la concentration de rubidium.

Abstract

The phase transition sequence of the $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ mixed crystals ($x \leq 0.50$) has been investigated by various experimental techniques. The purpose of these studies is to contribute to the understanding of the mechanisms of the different structural phase transitions presented by the pure and mixed LiKSO_4 crystals. The main effects of the random substitution of rubidium ions in the potassium sites are seen by the changes in the intervals of existence of the crystalline phases and by the increasing of the diffuse character of the first order transitions, mainly those of reconstructive type. The electro-optic properties of these compounds are affected by the compositional disorder created in their structures. We observed that the electro-optic coefficients, obtained by a modulation method based upon the Sénarmont set-up, shows an important decrease when compared with those obtained for the pure LiKSO_4 crystal. By the other hand, the ionic conductivity of the system did not show important changes, before and after the hexagonal – orthorhombic transition, in the high temperature region. The thermal analysis of our compounds allowed us to determine the entropy changes at this transition, and revealed that its diffuse character is related to the non-uniform distribution of the rubidium ions into the samples.

Neutron thermodiffractometry has been used in order to confirm the symmetries of the structural phases presented by these crystals. The results allowed us to propose the phase diagram of our mixed system, in the temperature interval from 50 to 800K, for the rubidium concentration $x = 0$ to 0.50. We observed the trigonal phase stabilization in a larger temperature interval and the progressive reduction of the region of hexagonal symmetry, with increasing rubidium concentration. We performed a more detailed study of the crystal $x = 0.50$, by means of Raman spectroscopy and neutron diffraction techniques, since this crystal presents the more important changes due to the highest rubidium concentration. We present a global analysis of the structural modifications of the system, based upon the variations of the lattice parameters and steric repulsion caused by the random introduction of rubidium ions, changing the phase diagram in comparison with the pure compound. The temperature evolution of the c/a ratio shows characteristic behavior for each phase, being almost independent of the rubidium concentration.

Chapitre 1

Introduction

Dans les vingt dernières années un grand nombre de travaux sont dédié à l'étude des cristaux de la famille $\text{Li}A\text{SO}_4$, (où A représente généralement un cation alcalin), ceci sont motivés surtout par la richesse de leurs différentes séquences de transitions de phase structurales. Ces composés présentent d'intéressantes propriétés physiques, liées à la ferroélectricité, la ferroélasticité, la haute mobilité ionique et incommensurabilité dans certains intervalles de température. Les différentes phases observées, malgré la ressemblance chimique des matériaux, sont fortement corrélées aux possibles orientations et à la dynamique rotationnelle des tétraèdres de sulfate. Parmi ces composés, certains tels le LiAgSO_4 et le LiNaSO_4 présentent une conductivité ionique élevée dans la région de haute température, due à la grande mobilité des cations, associée à des mécanismes de rotation des sulfates. Les phases de la région des basses températures sont, en général, associées aux inclinaisons et librations des tétraèdres de sulfate. Le sulfate de lithium et de potassium est le cristal le plus intéressant de cette famille, car il présente une séquence riche et complexe de neuf transitions de phase entre 10K et la fusion (1000K). Ceci nous a attiré notre intérêt pour ce système.

Dans le présent travail, nous avons réalisé une étude systématique des composés mixtes $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$, dans la région riche en potassium ($x \leq 0,50$), à travers de différentes techniques expérimentales. Notre but principal était de contribuer à la compréhension des mécanismes de transition des matériaux purs et aux effets dus au désordre de position introduit par les cations alcalins. Nous croyons que la substitution aléatoire des ions rubidium à la place des ions potassium permettrait d'analyser la variation des arrangements structuraux présent dans les cristaux purs, LiKSO_4 et LiRbSO_4 , en particulier.

Nous présentons d'abord, au chapitre 2, une brève revue bibliographique des principaux travaux réalisés sur les cristaux de cette famille. Les structures et propriétés physiques du LiKSO_4 et du LiRbSO_4 sont montrées avec plus de détail, dans les deux premières sections de ce chapitre.

Des renseignements à propos d'autres membres importants de la famille sont aussi présentés, à côté d'un résumé sur des travaux préalables des composés mixtes $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{SO}_4$.

Au chapitre 3 nous décrivons les techniques expérimentales utilisées dans notre travail. D'abord nous présentons la méthode d'obtention de nos échantillons. Ensuite, un bref aperçu sur les techniques d'investigation est présenté, afin de donner au lecteur des détails sur les appareils et méthodes utilisés lors des mesures, aussi que pour le guider dans le chapitre suivant.

Dans le chapitre 4, nos résultats expérimentaux sont présentés sous la forme d'articles scientifiques, en cinq sections. D'abord, nous avons étudié les propriétés électro-optiques des cristaux mixtes, lesquelles ont été déterminées par une méthode de modulation basée sur le montage de Sénarmont. Cette partie du travail eut pour but d'analyser l'effet de la présence du rubidium sur les caractéristiques optiques du système.

Dans la deuxième section de ce chapitre, nous présentons les résultats de la variation de la conductivité électrique avec la température, suivi par l'analyse thermique de nos matériaux. Dans ces études, le but était de déterminer l'influence du rubidium sur le mécanisme de conduction ionique et sur la transition structurale à haute température du cristal pur LiKSO_4 .

Nous avons réalisé de mesures de diffraction de neutrons sur nos cristaux, dans l'intervalle de température 50 à 800K, dont les résultats sont présentés dans les sections suivantes du chapitre 4. Outre la présence des transitions de phase, ces études nous ont permis de déterminer les symétries des phases présentes. Dans la section 4.3 nous présentons le diagramme de phases du système entre 50 et 800K, pour la région de concentration de rubidium allant de 0 à 0,50.

Les transitions de phase structurales du cristal mixte $x = 0,50$ ont été étudiées plus profondément, à l'aide des techniques Raman et diffraction de neutrons, dans la région des hautes températures. Ce cristal a eu une attention particulière, car il subit une influence plus prononcée de la présence des ions rubidium, dont la concentration est maximale. Les résultats sont présentés dans la quatrième section du chapitre 4.

Dans la section 4.5, nous présentons les variations en température des paramètres du réseau de nos composés, pour les concentrations de rubidium suivantes: 0,10; 0,20 et 0,50. Nous discutons l'effet du rubidium substitutionnel sur le comportement thermique du système et sur les propriétés physiques de ces cristaux mixtes.

Finalement, nos conclusions et perspectives futures sont présentées au chapitre 5.

Chapitre 2

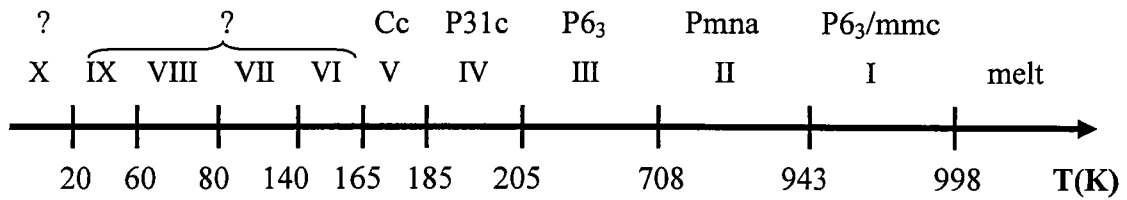
Les Composés de Forme $\text{Li}A\text{SO}_4$

Les différentes structures et les riches séquences de transitions de phase présentées par les composés de la famille $\text{Li}A\text{SO}_4$, où A représente un cation alcalin (Li, K, Na, Rb, Cs, NH_4), suscitent l'intérêt des chercheurs, aussi bien expérimentateurs que théoriciens. La richesse de transitions structurales est fortement liée à la dynamique de rotation et de réorientation des groupements sulfates, suivi par des déplacements des cations. Ces composés peuvent être décrits comme un réseau formé par des couches de six tétraèdres en alternance: trois LiO_4 et trois SO_4 . Ces tétraèdres peuvent s'ordonner selon la forme type *tridymite*, avec une symétrie hexagonale, ou type *Icmm*, avec une symétrie orthorhombique. Dans le premier cas, les tétraèdres adjacents LiO_4 et SO_4 pointent alternativement vers le haut et vers le bas, selon la direction de l'axe c . Dans le second, trois tétraèdres adjacents pointent vers le haut, tandis que les trois suivants pointent vers le bas, toujours selon la direction c [1].

2.1 – Le Sulfate de Lithium et de Potassium

Le Sulfate de Lithium et de Potassium (LKS) est un des cristaux les plus étudiés de cette famille, ses études ayant débutées vers 1925. Malgré la simplicité de sa formule chimique, il présente une séquence assez compliquée de phases structurales, parmi lesquelles des phases pyroélectriques, ferroélastiques, et peut-être, incommensurables. Dès son point de fusion jusqu'à 10K, LKS présenterait neuf transitions structurales selon le schéma montré ci-dessous. Les températures de transitions dans le schéma correspondant à une moyenne des valeurs portées dans la littérature dans le cycle de refroidissement. En fait, les symétries et l'existence même de certaines phases sont à confirmer. Des divergences fréquentes dans la littérature sont attribuées aux différents

comportements observés entre les cristaux obtenus selon différentes conditions de croissance, à l'influence du vécu thermique, et aussi que la présence de défauts et macles dans les échantillons.



À la température ambiante, la structure du LKS présente une symétrie hexagonale du type *tridymite*, appartenant au groupe d'espace $P6_3$ (C_6^6). La maille élémentaire possède deux formules chimiques, avec les paramètres de réseau suivants $a = 5,147$ (2) Å et $c = 8,633$ (6) Å [2, 3]. Les atomes de potassium sont localisés selon l'axe hexagonal c à chaque demi-paramètre de réseau. Les atomes de soufre se trouvent liés à quatre oxygènes dans la forme d'un tétraèdre, où chaque oxygène appartient à un "tétraèdre" LiO_4 différent, et vice versa. Trois des oxygènes, dénotés par O(2), forment un plan perpendiculaire à l'axe hexagonal, et effectuent des vibrations fortement anharmoniques parallèle à cet axe. Le quatrième oxygène O(1), localisé au sommet du tétraèdre SO_4 , vibre perpendiculairement à l'axe c avec une symétrie ternaire marquée. L'agitation thermique des oxygènes perturbe le comportement des atomes de lithium qui montrent, eux aussi, une agitation thermique avec une symétrie ternaire [4 - 6]. Les tétraèdres LiO_4 et SO_4 sont arrangés de manière que leurs sommets pointent en sens opposés. Les tétraèdres SO_4 sont reliés par l'axe 6_3 selon la direction c . Dans la figure 1, nous montrons la projection de la structure du LKS sur les plans ab et ac .

Due à la caractéristique polaire de sa symétrie à la température ambiante, LKS présente deux propriétés physiques intéressantes: la pyroélectricité et l'activité optique. L'arrangement linéaire des ions S-O(1)-Li induit une polarisation spontanée parallèle à l'axe c , qui ne peut pas être inversé par l'application d'un champ électrique, c'est-à-dire, que cette phase n'est pas ferroélectrique [7]. Renverser la polarisation spontanée signifie inverser simultanément le sens de tous les tétraèdres SO_4 et LiO_4 , ce que mènerait à une rupture de la structure. L'activité optique selon l'axe c présente des valeurs entre $3-6^\circ/\text{mm}$ à 4416Å , avec une forte dépendance des imperfections des échantillons [8]. Comme chacune de ces propriétés peut se présenter sous deux formes (activité optique lévogyre ou dextrogyre, polarisation vers le haut ou vers le bas), quatre types de macles peuvent être rencontrées dans les cristaux. Ces macles sont liées entre elles par trois opérations de symétrie: $m //$

(001), $m \perp (001)$ et $2 // (001)$, qui n'appartiennent pas au groupe d'espace $P6_3$ [9]. La proportion des macles dans les échantillons a une corrélation étroite avec les conditions de croissance cristalline.

En plus des propriétés citées ci-dessus, la phase de température ambiante présente un coefficient electro-optique significatif, avec une valeur trois fois plus élevée que celle du quartz ($r_c = 1,60 \pm 0.16 \text{ pm/V}$) [10]. Fujimoto *et al.* [11] ont étudié la dépendance thermique de ce coefficient dans la région de basse température. Leurs résultats ont révélé la présence de certaines anomalies, en confirmant certaines transitions.

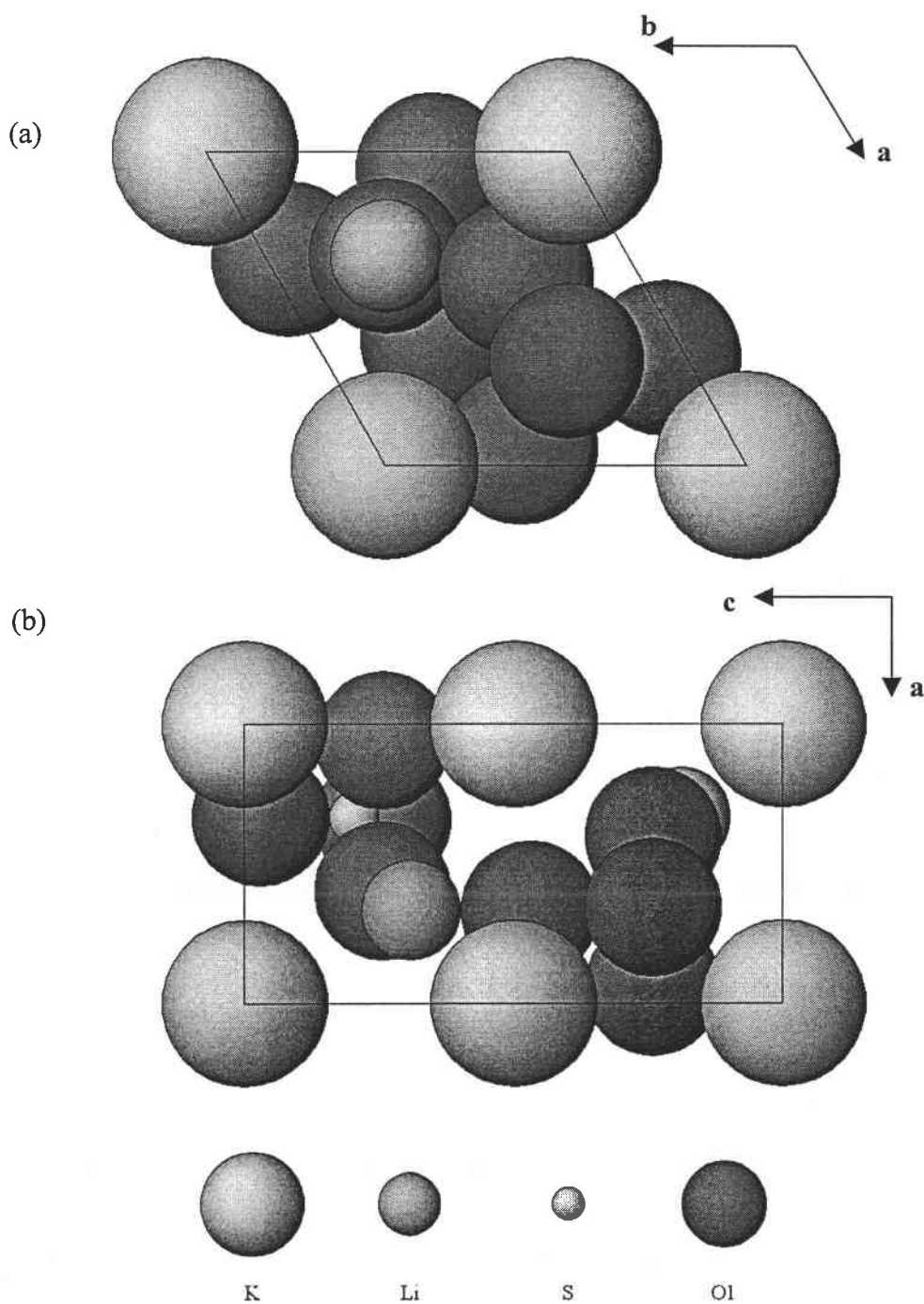


Figure 1: Projection de la structure du LKS à la température ambiante sur les plans (a) ab et (b) ac .

Transitions de phase à haute température

LKS présente deux transitions structurales dans la région des hautes températures, aux alentours de 708K et 943K, pendant le chauffage. La phase de température plus élevée possède une symétrie hexagonale avec le groupe d'espace $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4); $Z = 2$ [12]. Cette phase est isomorphe à la structure du $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$. Les paramètres de réseau obtenus à 950K sont $a = b = 5,295\text{\AA}$ et $c = 8,706\text{\AA}$. Cette phase présente une haute conductivité ionique ($10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), principalement dans la direction c , du à un désordre orientationnel total des tétraèdres SO_4 et aux deux sites équivalents de chaque lithium. Cette phase est considérée comme une phase conductrice superionique.

La phase intermédiaire (708 à 943K) est aussi caractérisée par des valeurs élevées de la conductivité ionique. En fait, pendant la transition de la phase de température ambiante vers la phase intermédiaire, il existe un saut brutal d'un facteur 20 de la conductivité électrique du cristal, à la température de transition (708K). Ce saut est dû à la grande variation de la mobilité des ions lithium, qui passent d'un site à l'autre, couplé aux rotations des tétraèdres SO_4 , par un mécanisme type moulin. Pimenta [13] a proposé que le LKS devient conducteur par étapes, c'est-à-dire, les tétraèdres présentent un désordre partiel dans la phase intermédiaire, et devient complètement désordonnées dans la phase la plus haute température. Dans la figure 2, nous montrons la dépendance en température de la conductivité électrique perpendiculaire à l'axe c , dans la région des deux transitions, d'après Pimenta [13]. Comme on peut observer, la conductivité électrique présente aux transitions des sauts aux températures, à coté d'un comportement de type Arrhenius dans les régions éloignées des transitions. Une forte anisotropie de la conductivité est observée de la température ambiante jusqu'à la première transition (708K), la conductivité selon l'axe c étant deux ordres de magnitude supérieure à celle perpendiculaire à cet axe. Les énergies d'activation obtenues dans chaque phase, selon les directions perpendiculaire et parallèle à l'axe c sont présentées dans le tableau I.

La structure de la phase intermédiaire entre 708 et 943K n'a pas encore été déterminée. Certains auteurs proposent une symétrie orthorhombique appartenant au groupe d'espace $Pnma$ (D_{2h}^{16}); $Z = 4$, avec les paramètres de réseau $a_0 = 8,665 (14)\text{\AA}$, $b_0 = 5,229 (8)\text{\AA}$ et $c_0 = 9,081 (14)\text{\AA}$ à 713K [6, 14]. D'autres auteurs défendent l'existence d'une structure incommensurable entre 743 et 943K, avec une modulation 3-q dans le plan de base ($\frac{q}{c^*} = 0,496 \pm 0.002$). Au-dessous de 743K, la

structure serait commensurable, avec doublement du paramètre de réseau c de la phase hexagonale de haute température [15]. Les difficultés et divergences dans la détermination de la symétrie de cette phase sont certainement associées à la présence de trois domaines ferroélastiques, orientés à 120° les uns par rapport aux autres. [16, 17] Une tentative de concilier les résultats a été proposée par Pimenta *et al.*, qui défendent l'existence d'une structure incommensurable avec une symétrie moyenne orthorhombique dans chaque domaine ferroélastique, appartenant au groupe d'espace Pnma [18].

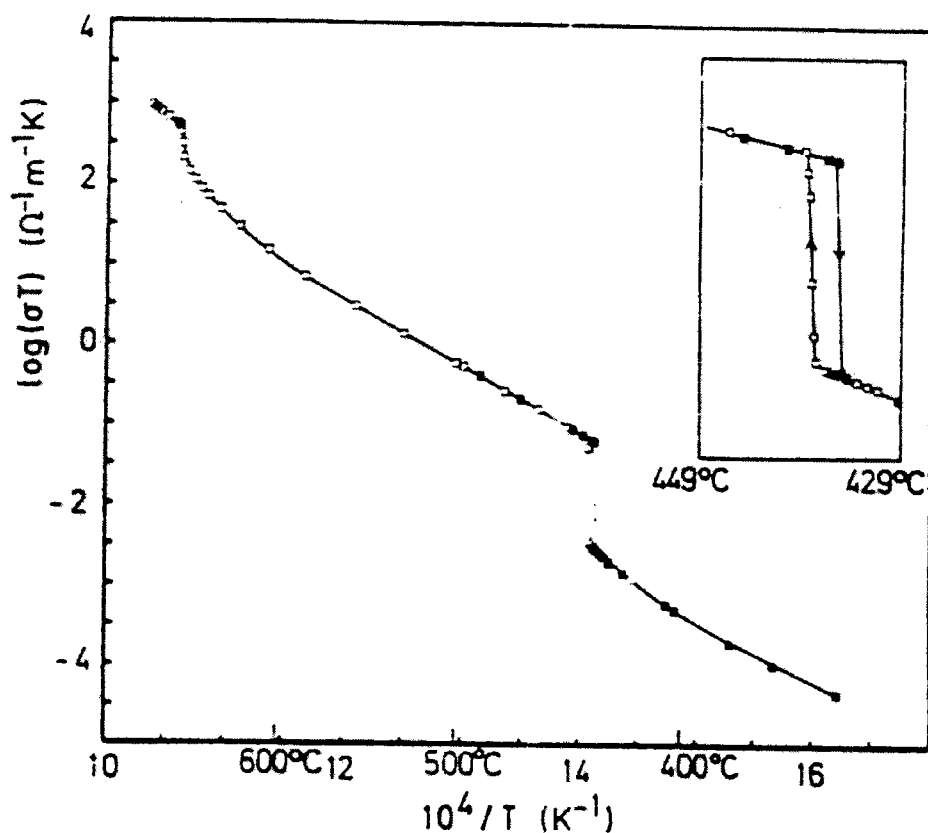


Figure 2 : Dépendance en température de la conductivité électrique du LKS mesurée perpendiculairement à l'axe c , en chauffant (carrés pleins) et en refroidissant (carrés ouverts). L'insert représente l'hystérésis à la transition (d'après Pimenta [13]).

Tableau I: Energies d'activation des processus de conduction ionique à haute température, d'après Pimenta [13].

direction	E_a (eV)		
	$T < 708\text{K}$	$708\text{K} < T < 943$	$T > 943\text{K}$
$\perp c$	1,35	1,65	1,82
$// c$	1,80	1,65	—

L'évolution en température des paramètres de réseau a et c dans la région de haute température est montrée dans la figure 3 [12]. Les deux transitions structurales dans cette région sont du premier ordre, avec des hystérésis thermiques d'environ 10K pour la première, et 30K pour la deuxième transition à 943K. Les mesures thermiques, présentées dans la figure 4, permettent d'obtenir les variations d'enthalpie spécifique pour ces transitions: $\Delta h = 53 \text{ J/g}$ ($\Delta S/R = 1,28$) et $\Delta h = 5,2 \text{ J/g}$ ($\Delta S/R = 0,094$), respectivement [19].

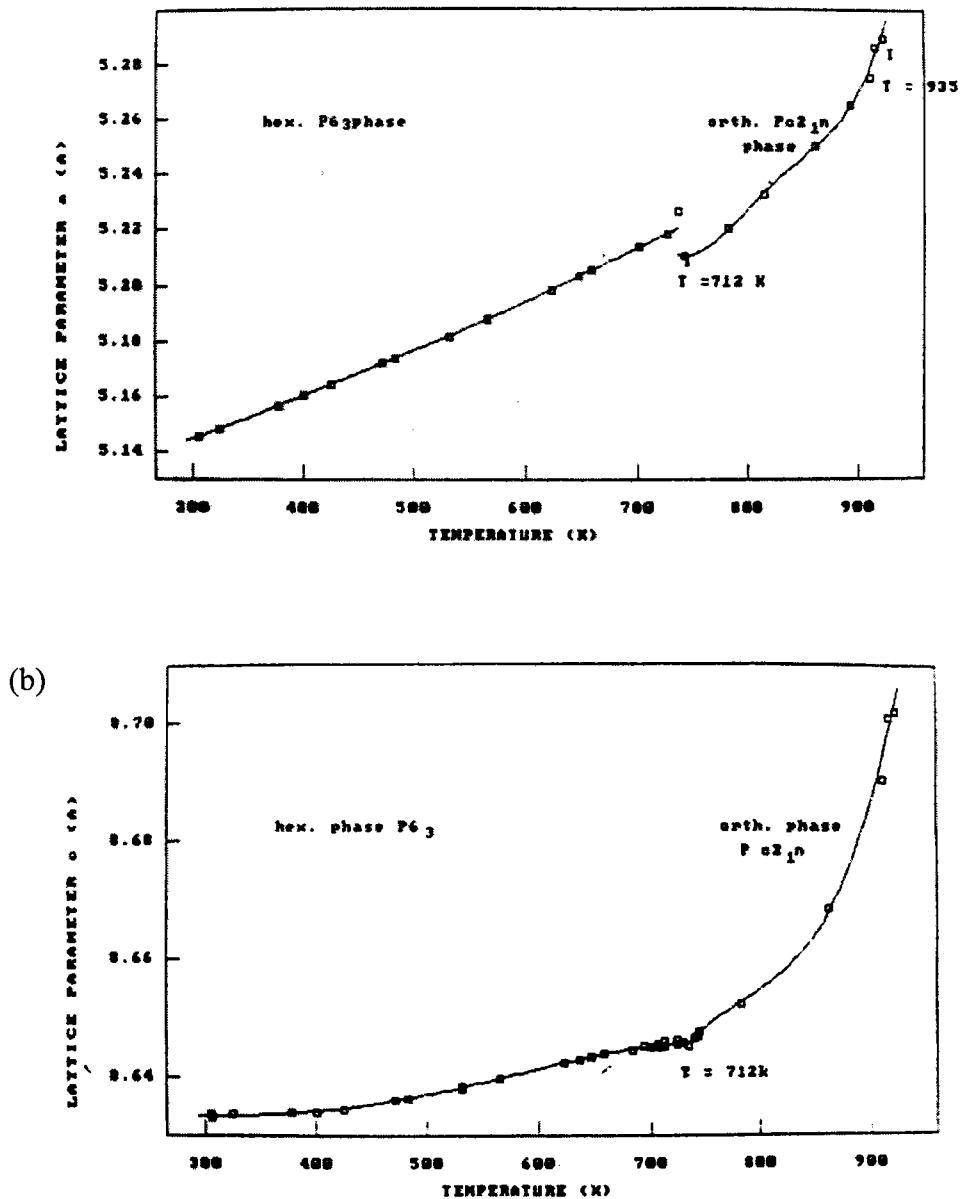


Figure 3 : Evolution des paramètres de réseau a (a) et c (b) du LKS en fonction de la température (d'après Pietraszko [12]).

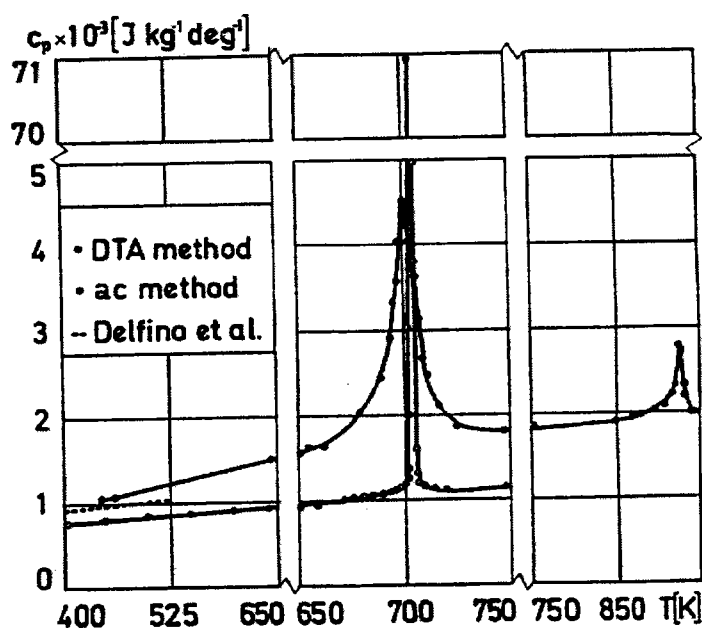


Figure 4 : Dépendance thermique de la chaleur spécifique du LKS dans la région de haute température (d'après Breczewski *et al.* [19]).

Transitions de phase à basse température

Malgré le fait que la plus grande partie des travaux dédiés au LKS se rapportent aux transitions de phase de basse température, de nombreuses divergences subsistent quant à l'existence et la symétrie de certaines phases. Les trois transitions principales ont lieu aux alentours de 205, 185 et 20K, en refroidissant (245, 190 et 30K, en chauffant). La première transition est due à la réorientation d'un des tétraèdres de la maille élémentaire d'un angle de 60° autour de l'axe c , conduisant à la disparition de l'activité optique selon cet axe [8]. La structure de cette phase présente une symétrie trigonale appartenant au groupe d'espace $P31c$ (C_{3v}^4), avec les paramètres de réseau $a = 5,129\text{\AA}$ et $c = 8,639\text{\AA}$ (210K) [20]. Les tétraèdres reliés par un axe 6_3 dans la phase hexagonale, sont à présent reliés par des plans de glissement verticaux, comme le montre la figure 5. Des études théoriques de dynamique de réseau montrent que les phases hexagonale et trigonale présentent pratiquement la même énergie libre; dans ce cas, la différence entre les deux phases se limite aux différentes orientations relatives des tétraèdres de sulfates [21].

LKS présente une transition du premier ordre à plus basse température, vers une symétrie monoclinique (pseudo-orthorhombique) avec le groupe d'espace Cc (C_s^4). La maille élémentaire possède les paramètres de réseau par rapport la base hexagonale $a = b = 5,154\text{\AA}$, $c = 8,628\text{\AA}$ et $\gamma =$

119,3° à 179K [22]. La transition est due à la distorsion de l'oxygène O(1) sur une des trois positions équivalentes; certainement une inclination d'environ 10° par rapport à l'axe c des tétraèdres SO_4 . La phase monoclinique est polaire et ferroélastique. L'inclination des tétraèdres produit trois domaines ferroélastiques rapportés entre eux par un axe de symétrie ternaire. La figure 6 présente un schéma avec les orientations relatives des domaines. Perpétuo *et al.* [23] proposent un modèle pour la structure de cette phase, montré aussi dans la figure 6 où les flèches indiquent les déplacements des oxygènes O(1), due à l'inclination des tétraèdres, et les triangles solides et en tirés représentent les tétraèdres SO_4 écartés de $c/2$.

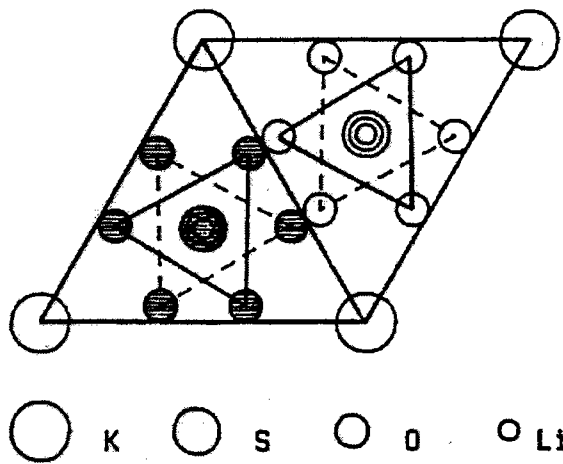


Figure 5 : Projection sur le plan ab de la structure trigonale $P31c$ du LKS. Les triangles pleins et ouverts représentent les orientations des tétraèdres SO_4 , écartés par $c/2$ (d'après Zhang *et al.* [20]).

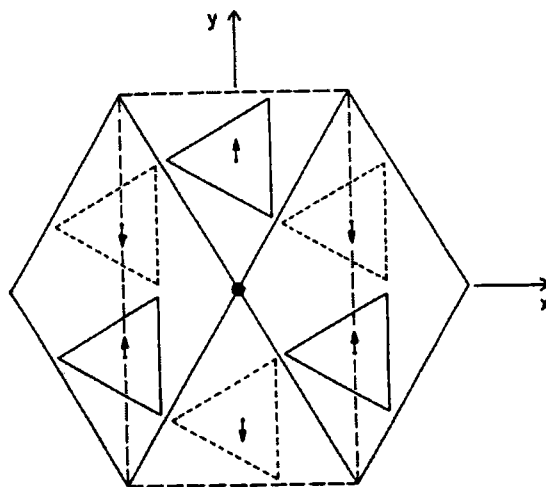


Figure 6: Projection de la structure ferroélastique de basse température du LKS sur le plan de base ab , proposée par Perpétuo *et al.* [23]. Les triangles solides et en tirés représentent les tétraèdres SO_4 écartés de $c/2$. Les flèches indiquent les déplacements des oxygènes O(1), engendrés par l'inclination des SO_4 .

La transition de plus basse température à 20K a été observée par des mesures diélectriques et de spectroscopie Raman, mais la structure de cette phase n'est pas encore connue. L'évolution en température de la constante diélectrique selon l'axe c , autour des trois transitions principale à basses températures, est présentée dans la figure 7 [24]. D'autre part, l'évolution des paramètres de réseau a et c en fonction de la température entre 100K et 300K est montrée dans la figure 8 [25]. Certains auteurs proposent l'existence d'autres transitions de phase dans la région de basse température aux environs de 165, 140, 80 et 60K, pendant le refroidissement [26 - 28]. Ces transitions ont été observées par certaines techniques expérimentales, telles que des mesures de constante diélectrique et d'EPR, mais il n'existe pas un consensus dans la littérature quant à leurs existences. Des propositions structurales de ces phases n'ont pas été réalisées.

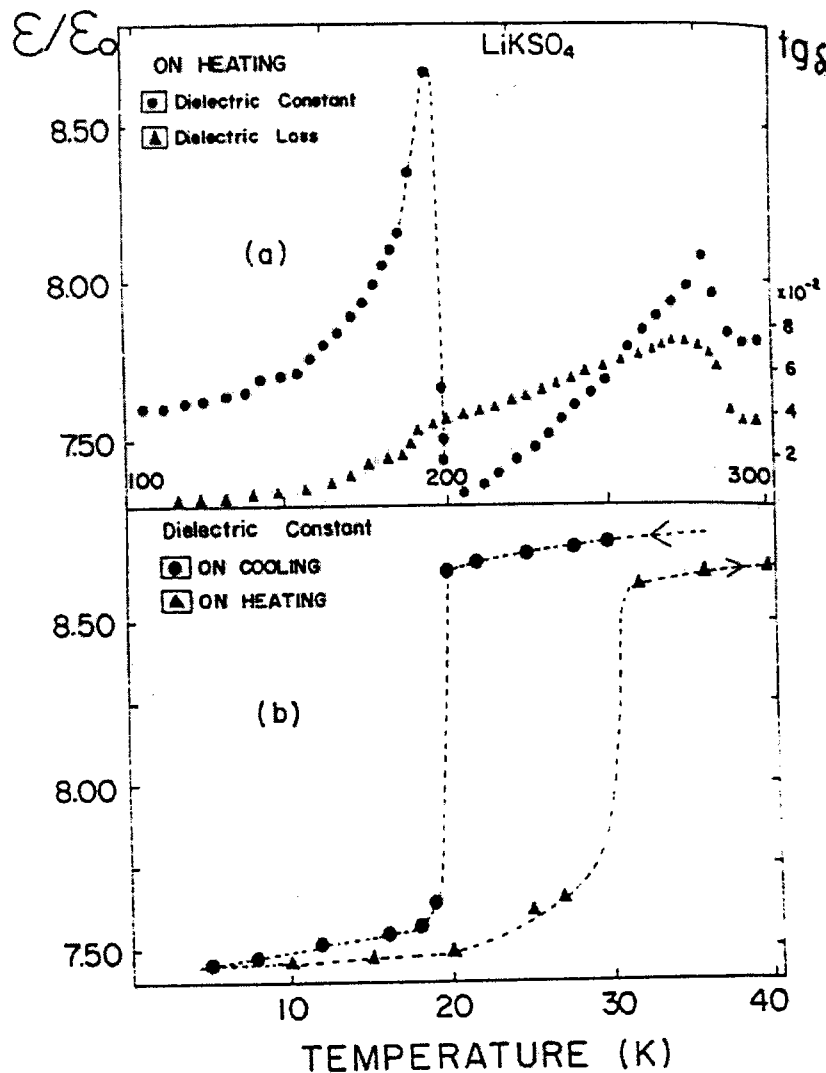


Figure 7 : Evolution en température de la constante diélectrique du LKS au-dessous de l'ambiante selon l'axe c (d'après Mendes Filho *et al.* [24]).

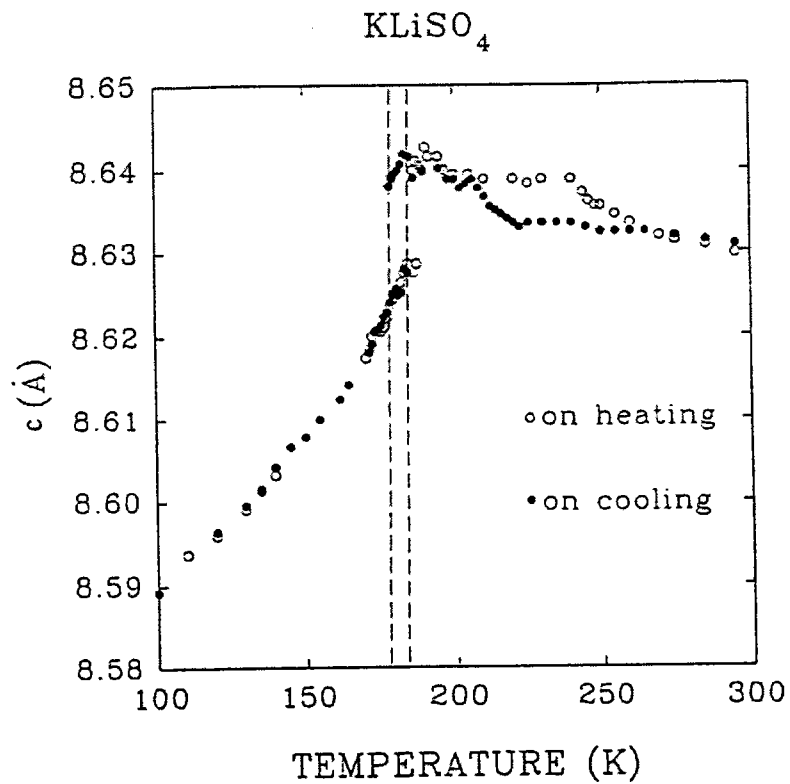
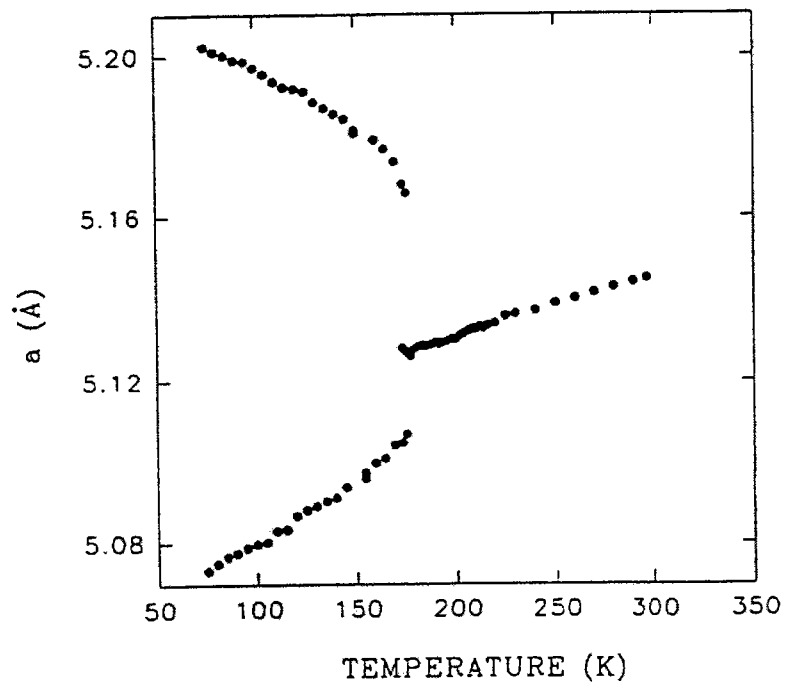


Figure 8 : Evolution en température des paramètres de réseau du LKS dans la région de basse température (d'après Désert *et al.* [25]).

Spectroscopie Raman

Des nombreux travaux ont été réalisés par spectroscopies Raman et Infrarouge, dans le but de déterminer les modes de vibration du réseau et aider à comprendre les mécanismes des transitions de phase du LKS. Comme il a été dit auparavant, la phase hexagonale à température ambiante de ce cristal appartient au groupe d'espace 6, avec deux formules par maille élémentaire ($Z = 2$). Selon la théorie de groupes, les 42 degrés de liberté peuvent être partagés dans les représentations irréductibles suivantes:

$$\Gamma_{\text{hex}} = 7A + 7B + 7E_1 + 7E_2 \quad , \quad (1)$$

où la partie associée aux translations de la maille élémentaire, qui correspond aux modes acoustiques, est donnée par ($A + E_1$). Les modes restants sont tous des modes optiques.

Les modes des représentations A et E_1 sont actifs en infrarouge, car ils se transforment comme des vecteurs. Autrement dit, ces modes sont polaires - les modes A polarisés selon l'axe z et les modes doublement dégénérés E_1 dans le plan xy . Les modes appartenant aux représentations A , E_1 et E_2 sont actifs en Raman et les modes B inactifs. En plus de la phase hexagonale, nous nous sommes intéressés, dans ce travail, au comportement des spectres Raman du LKS dans les phases trigonale (basse température) et orthorhombique (haute température). À partir de la théorie des groupes, en considérant $Z = 2$ et 4 respectivement, nous avons:

$$\Gamma_{\text{tri}} = 7A_1 + 7A_2 + 14E \quad \text{et} \quad (2)$$

$$\Gamma_{\text{ort}} = 13A_g + 8B_{1g} + 8B_{2g} + 13B_{3g} + 8A_u + 13B_{1u} + 8B_{2u} + 13B_{3u} \quad . \quad (3)$$

Les modes A_2 (trigonale) et tous les modes u (orthorhombique) sont inactifs en Raman. Dans la phase trigonale, les modes acoustiques sont $A_1 + E$, il reste alors les modes optiques $6A_1 + 13E$, tous actifs en Raman (et polaires). Dans la phase orthorhombique, les modes acoustiques sont de type u , de sorte que tous les modes g sont actifs en Raman et apolaires.

Sur le tableau II, nous montrons la classification des modes actifs en Raman comme translationnels, librationnels et internes de LKS pour les phases hexagonale (6), trigonale (3m) et orthorhombique (mmm). Le numéro total de modes et les éléments non-nuls du tenseur Raman sont aussi présentés. Les modes internes ν_3 , ν_1 , ν_4 et ν_2 indiquent, respectivement, les modes d'étirement asymétriques, le mode respiratoire symétrique, les modes de déformation asymétriques et les modes de déformation symétriques des tétraèdres SO_4 .

Tableau II : Modes actifs en Raman pour les phases trigonale, hexagonale et orthorhombique.

Attribution	→	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	Ext	Lib	Numéro de modes Raman	Eléments non - nuls du tenseur Raman
Trigonale 3m (C_{3v})	A_1	1	0	1	1	2	1	6	xx, yy, zz
	E	0	2	2	2	5	2	13	xx, yy, xy, xz, yz
Hexagonale 6 (C_6)	A	1	0	1	1	2	1	6	xx, yy, zz
	E_1	0	1	1	1	2	1	6	xz, yz
	E_2	0	1	1	1	3	1	7	xx, yy, xy
Orthorhombique mmm (D_{2h})	A_g	1	1	2	2	6	1	13	xx, yy, zz
	B_{1g}	0	1	1	1	3	2	8	xy
	B_{2g}	0	1	1	1	3	2	8	xz
	B_{3g}	1	1	2	2	6	1	13	yz

L'attribution des modes de vibration du LKS à la température ambiante a été réalisée par Hiraishi *et al.* [29]. Les résultats sont résumés dans le tableau III. Teeters et French [30] ont obtenu des spectres Raman des cristaux $^6\text{LiKSO}_4$ et $^7\text{LiKSO}_4$, qui leur ont permis d'observer une différence dans les fréquences des modes externes, surtout dans la région de 400cm^{-1} . La substitution isotopique leur a permis d'identifier les modes associés aux vibrations du lithium, dénotés par (a) dans le tableau III, en plus de montrer un fort couplage avec les modes ν_2 des sulfates. Les modes associés aux librations des sulfates autour de l'axe **c** sont signalés par (b) dans le tableau III.

Tableau III : Fréquences (cm^{-1}) des modes de vibration du LKS à la température ambiante (d'après les références 29 et 30).

	A		E_1		E_2
	LO	TO	LO	TO	
ν_3	1204	1120	1200	1119	1119
ν_1	1012	1012	—	—	—
ν_4	630	623	647	635	636
ν_2	—	—	—	467	464
ν_{tr}	—	$370^{(a)}$	$447^{(a)}$	$411^{(a)}$	$405^{(a)}$
ν_r	$204^{(b)}$	$202^{(b)}$	—	—	131
ν_{tr}	—	128	—	—	103
ν_{ex}					52

(a) modes de translation des atomes de lithium

(b) modes de libration des sulfates SO_4

La transition hexagonale-trigonale de basse température est signalée par la redistribution des intensités des modes Raman dégénérés entre les différentes configurations, sans apparition de nouvelles raies, comme il a été démontré par Bansal *et al.* [31] Les modes vibrationnels de la phase monoclinique, au-dessous de 185K, sont actifs en Raman et sont tous polaires. La difficulté dans l'attribution de ces modes est due à l'existence dans cette phase de trois domaines ferroélastiques (à 120°).

Quelques travaux ont été réalisés sur les transitions à hautes températures. [13, 30, 32] Ces études ont montré un élargissement et une diminution des intensités relative des certaines bandes avec l'augmentation de la température, surtout ceux qui ont rapport au mouvement des atomes de lithium. La transition vers la phase orthorhombique (708K) est accompagnée par des forts changements d'intensités et des fréquences des modes externes et internes.

2.2 – Le Sulfate de Lithium et Rubidium

L'autre cristal très intéressant de cette famille est LiRbSO_4 (LRS) qui présente une séquence de quatre transitions de phase aux environs de 439, 458, 475 et 477K, en chauffant [33, 34]. Les phases structurales correspondantes sont dénotées par V, IV, III, II et I, dans le sens croissant des températures. La phase de température la plus élevée I est paraélectrique avec une symétrie orthorhombique appartenant au groupe d'espace Pmcn (D_{2h}^{16}); $Z = 4$ [35]. La phase II est incommensurable avec un vecteur d'onde de la modulation $\frac{q}{c^*} = \frac{2}{5} - \delta$, où c^* se rapporte à la phase I. Les phases III et IV présentent une structure modulée avec symétrie monoclinique, appartenant aux groupes d'espace $\text{P2}_1/\text{c11}$ (C_{2h}^5); $Z = 8$ et P11n (C_s^2); $Z = 20$, respectivement. Le vecteur de modulation de ces phases suppose des valeurs commensurables $\frac{q}{c^*} = \frac{1}{2}$ e $\frac{2}{5}$, respectivement [35]. Les trois phases (II, III et IV) sont ferroélectriques avec une polarisation spontanée selon l'axe **a**, qui peut être inversée par l'application d'un champ électrique. Sur le tableau IV, nous montrons les paramètres de réseau des phases du LRS à champ électrique nul.

A la température ambiante, LRS présente une symétrie monoclinique du groupe d'espace $\text{P112}_1/\text{n}$ (C_{2h}^5); $Z = 4$, où les tétraèdres sont ordonnés selon la forme type *Icmm* [36 - 38]. Les atomes de lithium et soufre sont liés aux oxygènes dans la forme d'un tétraèdre, comme dans le cas du LKS. La structure sur le plan **ab** peut être décrite par des couches de trois tétraèdres adjacents

pointant vers le haut selon l'axe c , et les trois d'autres pointant vers le bas. Les atomes de rubidium se trouvent dans les centres des vacances entre les chaînes. Les atomes d'oxygène O(1), localisés au sommet des tétraèdres, effectuent des forts mouvements thermiques perpendiculairement à la direction de la liaison S-O(1)-Li. Les atomes de rubidium présentent aussi une grande amplitude agitation thermique, probablement due à la présence des grands espaces entre les chaînes.

Tableau IV: Paramètres de réseau des phases du LRS à champ électrique nul [33 - 35].

V	IV	III	II	I
$a = 5.320$	$a = 5.323$	$a = 5.328$	$c \sim 5c_0$	$a = 5.335$
$b = 9.183$	$b = 9.204$	$b = 9.217$		$b = 9.223$
$c = 8.751$	$c = 8.740 \times 5$	$c = 8.741 \times 2$		$c = 8.742$
$\gamma = 89.91$ (433K)	$\gamma = 89.99$ (448K)	$\gamma = 90.00$ (468K)		(483K)

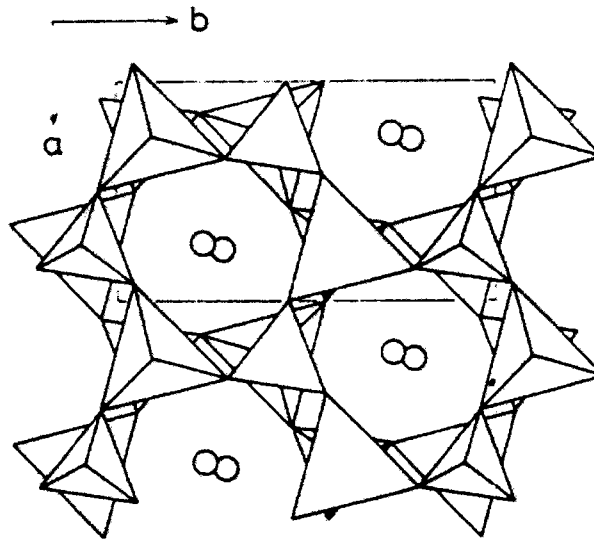


Figure 9: Structure du LRS à la température ambiante (d'après Tanisaki et al [38]).

Sous l'application d'un champ électrique, LRS présente deux nouvelles transitions de phases ferroélectriques. La première phase se manifeste dans l'intervalle de température entre 445 et 458K, avec un paramètre de réseau c trois fois plus élevé que celui de la phase I. Cette phase présente une symétrie monoclinique du groupe d'espace $P2_1cn$ (C_{2v}^9) [39]. L'autre phase ferroélectrique est caractérisée par un vecteur d'onde de modulation $\frac{q}{c^*} = \frac{3}{7}$ [40]. Le diagramme de phases en considérant le champ électrique et la température, déterminé par Mashiyama et Unruh, est présenté dans la figure 10.

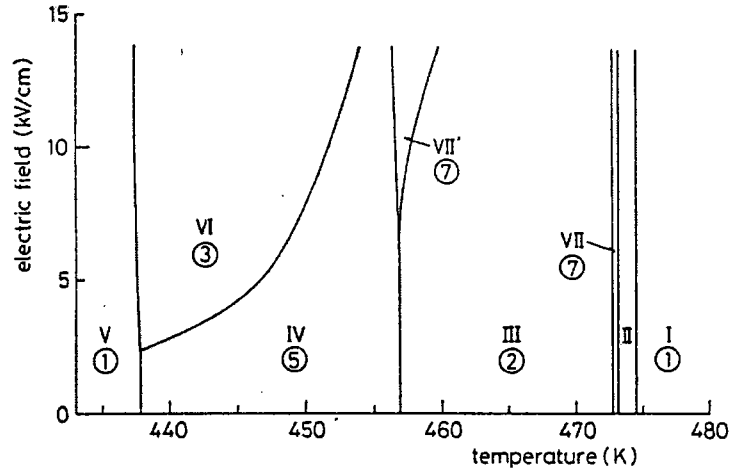


Figure 10: Diagramme de phase du LRS : champ électrique vs. température (d'après Mashiyama et Unruh [40]).

Les mesures calorimétriques [41] ont révélé que les variations d'enthalpie dans les transitions (à champ électrique nul) sont d'environ de 20, 3, 13 et 80 cal/mol, respectivement, dans le sens croissant de la température. Par des mesures de constante diélectrique, Shiroishi et Sawada [42] ont observé que les hystérésis thermiques dans les transitions sont de 1,5; 3,3; 0,4 et 0,05 K, respectivement. Ils ont considéré que les trois premières transitions ($T_c = 439, 458, 475\text{K}$) sont du premier ordre, et la dernière (477K) du second ordre, malgré d'existence d'une chaleur latente. Dans les figures 11 et 12, nous montrons la mesure de Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) et la dépendance en température de la constante diélectrique selon les axes **a**, **b** et **c** du LRS, respectivement.

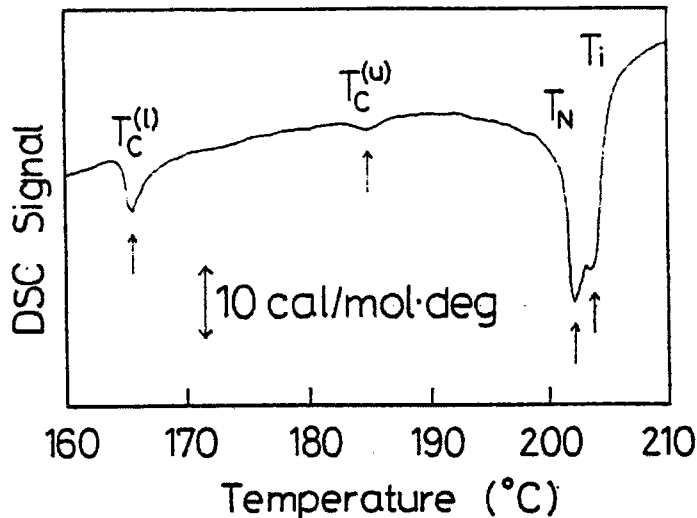


Figure 11: Mesure de Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) du LRS (d'après Kurihama *et al.* [41]).

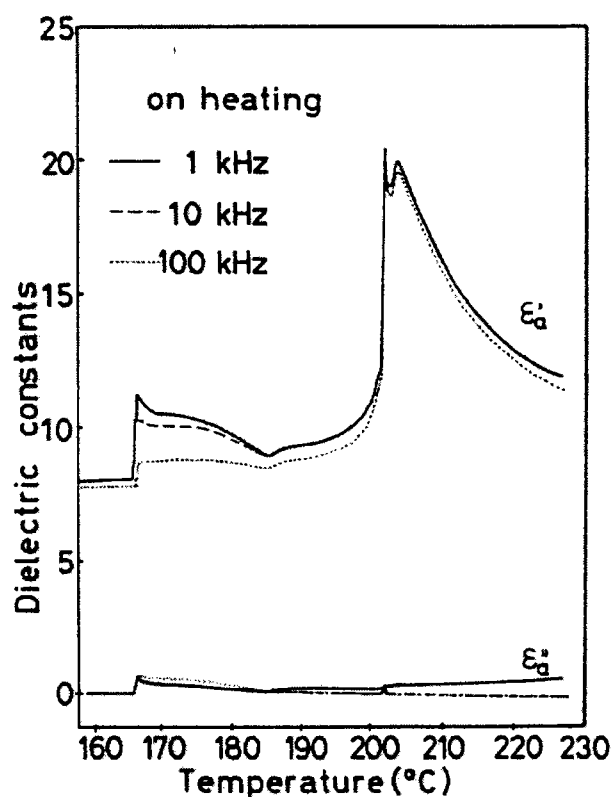


Figure 12: Dépendance en température de la constante diélectrique selon les axes a, b et c (DSC) du LRS
(d'après Shiroishi et Sawada [42]).

2.3 – D'autres membres de la famille

D'autres composés de cette famille ont été aussi étudiés, et montrent, en outre, des phases ferroélastiques et ferroélectriques. Après les cristaux cités ci-dessus, le Sulfate de Lithium et de Ammonium (LiNH_4SO_4) est le cristal qui présente le plus grand nombre de transitions de phase, localisées aux environs de 460, 284 et 28K, dans le sens décroissant de température. A la température ambiante, il possède une structure orthorhombique type $Icmm$, appartenant au groupe d'espace $\text{Pna}2_1$ (C_{2v}^9); $Z = 4$ [43]. Cette phase est ferroélectrique impropre avec une polarisation spontanée, selon la direction **a** [44]. Au-dessous de la température ambiante, LiNH_4SO_4 transite d'abord vers une phase monoclinique $\text{P}2_1/b$ (C_{2h}^5); $Z = 8$, où la polarisation spontanée disparaît brusquement et, après, transite vers une autre phase monoclinique du groupe d'espace Cc (C_s^4); $Z = 16$ [45]. La phase paraélectrique de température plus élevée présente une symétrie orthorhombique,

appartenant au groupe d'espace Pmna (D_{2h}^{16}); $Z = 4$, dans l'intervalle de température entre 460K et le point de fusion (573K) [44].

Les cristaux Li_2SO_4 et LiNaSO_4 présentent seulement une transition de phase du premier ordre à haute température, vers une phase superionique [46]. Cette transition est caractérisée par un saut brutal de la conductivité électrique d'un facteur 1000, accompagné d'un changement structural pour les deux composés vers la symétrie cubique centrée. La phase superionique possède un désordre orientationnel total des anions sulfates associés au mouvement des cations, typique des cristaux plastiques [47, 48]. La variation d'entropie de cette transition est supérieure aux variations observées à la fusion des matériaux. À la température ambiante, Li_2SO_4 présente une symétrie monoclinique du groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{a}$ [49], tandis que le LiNaSO_4 possède une symétrie trigonale avec le groupe d'espace P31c [50].

Le Sulfate de Lithium et de Césium (LiCsSO_4) est aussi un cristal bien connu dans la littérature. À la température ambiante, il présente une symétrie orthorhombique appartenant au groupe d'espace Pcmn (C_{2h}^5) [51]. La maille élémentaire possède quatre formules, où les atomes de césium occupent des positions spéciales. LiCsSO_4 présente une transition de phase du second ordre vers une phase ferroélastique à 202K, avec une symétrie monoclinique du groupe d'espace $\text{P112}_1/\text{n}$ (D_{2h}^{16}); $Z = 4$ [52, 53]. Cette phase ferroélastique est due à une rotation des tétraèdres d'environ 14° par rapport à l'axe c , ce qui produit une distorsion dans le plan ab . Tous les atomes dans cette phase occupent les positions générales.

2.4- Les cristaux mixtes $\text{LiA}'_{1-x}\text{A}''_x\text{SO}_4$

Dans les dernières années, certains travaux ont été réalisés sur des composés mixtes $\text{Li(A}'\text{A}'')\text{SO}_4$, où A' et A'' sont des cations alcalins. Ces études ont été suscitées par la grande différence de séquence de phase parmi les composés de la famille LiASO_4 . La substitution aléatoire des cations possèdent des rayons ioniques différents dans la structure pourrait aider à comprendre certaines propriétés physiques de ces systèmes, comme la mobilité ionique, la polarizabilité, l'incommensurabilité, etc.

Une grande partie de ces travaux ont été dédiés aux études des cristaux $\text{LiRb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{SO}_4$ [54 - 57]. Mel'nikova *et al.* [57] ont obtenu le diagramme de phases de ce système par des mesures de biréfringence et analyse thermique. Ils ont observé la destruction de l'uniformité optique dans les échantillons et le caractère diffus des transitions de phase, les deux effets occasionnés par le

désordre de composition introduit par la substitution des atomes de Rb à la place des Cs. D'autres cristaux, comme $\text{LiK}_{1-x}\text{Na}_x\text{SO}_4$, $\text{LiK}_{1-x}\text{Cs}_x\text{SO}_4$ et $\text{LiRb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$ ont été aussi étudiés. Dans le dernier cas, le diagramme de phase a été déterminé à l'aide de plusieurs techniques expérimentales [58 - 60].

Récemment, nous avons débuté l'étude des cristaux mixtes $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$, dans la région des basses températures, par spectroscopie Raman et des mesures de biréfringence. [61, 62] Nous avons restreint cette étude aux cristaux de la région riche en potassium, c'est-à-dire, avec une concentration maximale de 50% de rubidium. Ces recherches ont montré que la présence aléatoire des atomes de rubidium introduit un désordre local dans la structure, sans perte d'ordre de longue portée dans l'arrangement cristallin. Les composés mixtes de basse concentration de rubidium ($x \leq 0,20$) présentent une séquence de transitions de phase similaire à celle du composé pur LKS, c'est-à-dire, la transition de la phase hexagonale vers la trigonale, et à la température plus basse, vers la phase ferroélastique.

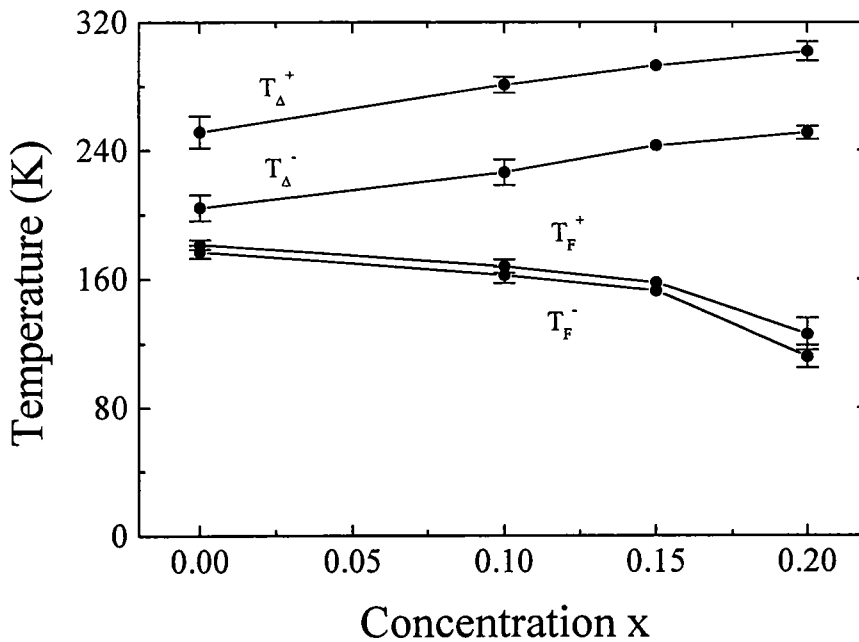


Figure 13 : Diagramme des phases dans la région de basse température des cristaux mixtes $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$. Les températures critiques des transitions hexagonale - trigonale et ferroélastiques sont représentés par T_{Δ} et T_F , respectivement, ou les processus de refroidissement (-) et chauffage (+) (d'après Moreira *et al.* [61]).

Nous avons observé que la transition hexagonale- trigonale est déplacée vers des températures plus élevées, tandis que la transition ferroélastique est déplacée vers des températures plus basses,

avec l'augmentation de la concentration de rubidium. Pour le cristal $x = 0,50$, nous n'avons pas observé l'existence de transition dans l'intervalle entre la température ambiante et 80K. Nous avons proposé un diagramme de phases pour le système $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$, où x varie entre 0 à 0,20, dans la région des basses températures, lequel est montré dans la figure 13. Les températures critiques ont varié avec la concentration de rubidium, avec une pente initiale de 2,65K/%Rb pour la transition hexagonale-trigonale et (-1,55K/%Rb) pour la transition ferroélastique, dans la région de concentration $x \leq 0,15$.

Références

- 1 - S. Vilminot, L. Cot and M. Maurin, *Revue de Chimie Minérale* **13**, 157 (1976)
- 2 - A. J. Bradley, *Phil. Mag.* **49**, 1225-37 (1988)
- 3 - M. Karppinen, J. O. Lundgren and R. Liminga, *Acta Cryst. C* **39**, 34 (1983)
- 4 - P. A. Sandomirskii, S. S. Meshalkin and I. V. Rozhdestvenskaya, *Sov. Phys. Crystallogr.* **28**, 33-25 (1983)
- 5 - S. Bhakay-Tamhane, A. Sequeira and R. Chidambaram, *Acta Cryst. C* **40**, 1648-51 (1984)
- 6 - H. Schulz, U. Zucker and R. Frech, *Acta Cryst. B* **41**, 21-26 (1985)
- 7 - R. Ando, *J. Phys. Soc. Japan* **17**, 937-40 (1962)
- 8 - M. L. Bansal and A. P. Roy, *Phys. Rev. B* **30**, 7307 (1984)
- 9 - H. Klapper, Th. Hahn and S. J. Chung, *Acta Cryst. B* **43**, 147 (1987)
- 10 - T. R. Sliker, *J. Opt. Soc. Am.* **54**, 1348 (1964)
- 11 - S. Fujimoto, N. Yasuda and H. Hibino, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **18**, L135 (1985)
- 12 - A. Pietraszko, *Ferroelectrics* **79**, 121 (1988)
- 13 - M. A. Pimenta, "Transitions de phase à haute température et conduction ionique dans LiKSO_4 et composés apparentés", Université de d'Orléans (1988)
- 14 - H. Sankaran, S. M. Sharma and S. K. Sikka, *Solid State Commun.* **66**, 7 (1988)
- 15 - Y. Y. Li., *Solid State Commun.* **51**, 355 (1984)
- 16 - G. Sorge and H. Hempel, *Phys. Status Sol. (a)* **97**, 97 (1986)
- 17 - T. Krajewski, P. Piskunowicz and C. Jaronia-Weiland, *Acta Phys. Pol. A* **66**, 555 (1984)
- 18 - D. R. Ventura, N. L. Speziali and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **54**, 11869 (1996)
- 19 - T. Breczewski, T. Krajewski and B. Mróz, *Ferroelectrics* **33**, 9 (1981)
- 20 - P. L. Zhang, Q. L. Yan and J. X. Boucherle, *Acta Cryst. C* **44**, 592 (1988)
- 21 - N. Choudhury, S. L. Chaplot and K. R. Rao, *Phys. Rev. B* **33**, 8607 (1986)
- 22 - S. Bhakay-Tamhane, A. Sequeira and R. Chidambaram, *Phase Transitions* **35**, 75 (1991)
- 23 - G. J. Perpétuo, M. S. S. Dantas, R. Gazzinelli and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **45**, 5163 (1992)
- 24 - J. Mendes Filho, J. E. Moreira, F. E. A. Melo, F. A. Germano and A. S. B. Sombra, *Solid State Commun.* **60**, 189 (1986)
- 25 - A. Désert, A. Gibaud, A. Righi, U. A. Leitão and R. L. Moreira, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 8448 (1995)
- 26 - R. Cach, P. Tomaszewski and J. Bornarel, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 915 (1985)
- 27 - H. Bill, Y. Ravi Sekhar and D. Lovy, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 2795 (1988)

- 28 - L. Abello, K. Chhor and C. Pommier, *J. Chem. Thermodyn.* **17**, 1023 (1985)
- 29 - J. Hiraishi, N. Taniguchi and H. Takahashi, *J. Chem. Phys.* **65**, 3821 (1976)
- 30 - D. Teeters and R. French, *Phys. Rev. B* **26**, 5897 (1982)
- 31 - M. L. Bansal, S. K. Deb, A. P. Roy and V. C. Sahni, *Solid State Commun.* **36**, 1047 (1980)
- 32 - M. L. Bansal, S. K. Deb, A. P. Roy and V. C. Sahni, *Pramana* **20**, 183 (1983)
- 33 - Y. Shiroishi, A. Nakata and S. Sawada, *J. Phys. Soc. Japan* **40**, 911 (1976)
- 34 - F. Frey, H. Jagodzinski, A. Pietraszko and C. Zeyen, *Solid State Commun.* **46**, 557 (1983)
- 35 - H. Mashiyama, K. Hasebe, S. Tanisaki, Y. Shiroishi and S. Sawada, *J. Phys. Soc. Japan* **47**, 1198 (1979)
- 36 - Th. Hahn, G. Lohreand and S. J. Chung, *Naturwissenschaften* **56**, 459 (1969)
- 37 - A. I. Kruglik, S. V. Misyul and M. A. Simonov, *Sov. Phys. Cryst.* **24**, 333 (1979)
- 38 - S. Tanisaki, H. Mashiyama, K. Hasebe, Y. Shiroishi and S. Sawada, *Acta Cryst. B* **36**, 3084 (1980)
- 39 - H. Mashiyama, K. Hasebe, S. Tanasaki, Y. Shiroishi and S. Sawada, *J. Phys. Soc. Japan* **46**, 1959 (1979)
- 40 - H. Mashiyama and H.-G. Unruh, *J. Phys. Soc. Japan* **54**, 822 (1985)
- 41 - T. Kurihama, T. Izumi and S. Sawada, *J. Phys. Soc. Japan* **55**, 2469 (1986)
- 42 - Y. Shiroishi and S. Sawada, *J. Phys. Soc. Japan* **46**, 148 (1979)
- 43 - W. A. Dollase, *Acta Cryst. B* **25**, 2298 (1985)
- 44 - T. Mitsui, T. Oka, Y. Shiroishi, M. Takashige, K. Lio and S. Sawada, *J. Phys. Soc. Japan* **39**, 845 (1975)
- 45 - A. I. Kruglik, M. A. Simonov and K. S. Aleksandrov, *Sov. Phys. Cryst.* **23**, 274 (1978)
- 46 - B. Heed, A. Lunden and K. Schroeder, *Electrochim. Acta* **22**, 705 (1977)
- 47 - L. Nilsson, J. O. Thomas and B. C. Tofield, *J. Phys. C* **13**, 6441 (1980)
- 48 - T. Förland, *Acta Cryst.* **11**, 224 (1958)
- 49 - A. G. Nord, *Acta Cryst. B* **32**, 982 (1976)
- 50 - B. Morosin and D. L. Smith, *Acta Cryst.* **22**, 906 (1967)
- 51 - A. Kruglik, M. A. Simonov, E. P. Zhelezin and N. V. Belov, *Dokl. AN SSSR* **247**, 1384 (1979)
- 52 - A. Pietraskro, P. E. Tomaszewski and K. Lukaszewski, *Phase Transitions* **2**, 141 (1981)
- 53 - K. S. Aleksandrov, L. I. Zherebstova, I. M. Isknev, A. I. Kruglik, O. V. Rozanov and I. N. Flerov, *Sov. Phys. Solid State* **22**, 2150 (1980).
- 54 - K. Hasebe and T. Asahi, *Ferroelectrics* **96**, 63 (1989)

- 55 - A. Pietraszko, *Acta Cryst. (Suppl.) A* **37**, 109 (1981)
- 56 - S. V. Mel'nikova, V. A. Grankina and V. N. Voronov, *Phys. Solid State* **36**, 612 (1994)
- 57 - S. V. Mel'nikova, A. D. Vasil'ev, V. N. Voronov and A. F. Bovina, *Phys. Solid State* **37**, 1387 (1995)
- 58 - M. A. Pimenta, S. L. A. Vieira, F. O. V. Letelier, N. L. Speziali and M. S. Dantas, *Solid State Commun.* **82**, 755 (1992)
- 59 - K. Kawamura, A. Kuramashi, H. Kasano, H. Mashiyama, S. Nakahishi and H. Itoh, *Ferroelectrics* **105**, 279 (1990)
- 60 - A. E. Hamed, Y.M. Abd. El-Aziz, N. K. Madi, and M. E. Kassem, *Physica B* **216**, 116 (1995)
- 61 - R. L. Moreira, P. Bourson, U. A. Leitão, A. Righi, L. C. M. Belo and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **52**, 12591 (1995)
- 62 - R. L. Moreira, A. Righi, P. Bourson, U. A. Leitão and M. A. Pimenta, *Ferroelectrics* **184**, 289 (1996)

Chapitre 3

Les Techniques Expérimentales

3.1 – La Croissance Cristalline

Des cristaux de $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ ont été obtenus par la méthode de cristallisation par évaporation lente d'une solution aqueuse à température constante [1]. Nous avons utilisé cette méthode par la relative facilité d'obtention des cristaux et par le faible dépendance thermique de la solubilité des produits de base. Lors de la préparation, la solution est sous-saturée au départ; au fur et à mesure de l'évaporation contrôlée du solvant, la concentration de saturation est atteinte et des cristaux commencent à se former. Selon le diagramme de phases de la figure 1 (référence 2), cette famille de cristaux présente une solution solide dans tout la gamme de concentration de rubidium.

Lors de la préparation des solutions de $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$, les produits Li_2SO_4 , H_2O , K_2SO_4 et Rb_2SO_4 sont mélangés à des taux molaires divers de Rb_2SO_4 : $x = 0 ; 0,05 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,20 ; 0,35$ et $0,50$. La poudre résultante est dissoute dans d'eau de-ionisée sous agitation constante, jusqu'à atteindre une transparence totale. La solution est ensuite filtrée avec du papier de qualité, et après mise à cristalliser. Une étuve KAMP a été adaptée, en utilisant un contrôleur de température COEL-LM100 et un régulateur de puissance PIAL-1129. La croissance a lieu à 40°C , avec une stabilité en température meilleure que $0,1^\circ\text{C}$. Le contrôle du taux d'évaporation se fait par le nombre de trous du le couvercle en plastique mis sur les bechers qui contiennent les solutions.

Un important détail dans toute cette manipulation est la propreté de la verrerie et des outils utilisés. Ainsi, tous ces outils, surtout les bechers, ont été soigneusement lavés pour éviter toute contamination des solutions. Cette procédure débute par un nettoyage des matières grasses à l'eau et détergent, suivi par un rinçage à l'eau. Après séchage, la verrerie et d'autres outils qui seront en contact avec la solution mère sont mis dans une solution formée par des acides sulfurique (2/3) et

nitrique (1/3), et mis dans un bain aux ultrasons pendant une demi-heure. Après cela, le matériel est lavé à l'eau de-ionisée courante et finalement mis à sécher dans une étuve.

Après quatrième semaine de croissance, nous obtenus des cristaux de bonnes qualités optiques, avec dimensions typiques $15 \times 15 \times 10 \text{ mm}^3$ pour les cristaux de concentrations de rubidium inférieur à grand que 0,20 et plus petits pour les autres. La majorité des cristaux se présente sous la forme de plaquettes hexagonales, tandis que certains ont la forme de prismes hexagonaux allongés selon la direction (001). Une analyse par fluorescence de rayons-X a confirmé que les concentrations des cristaux étaient égales à celles des solutions, ce qui indique l'absence de ségrégation importante.

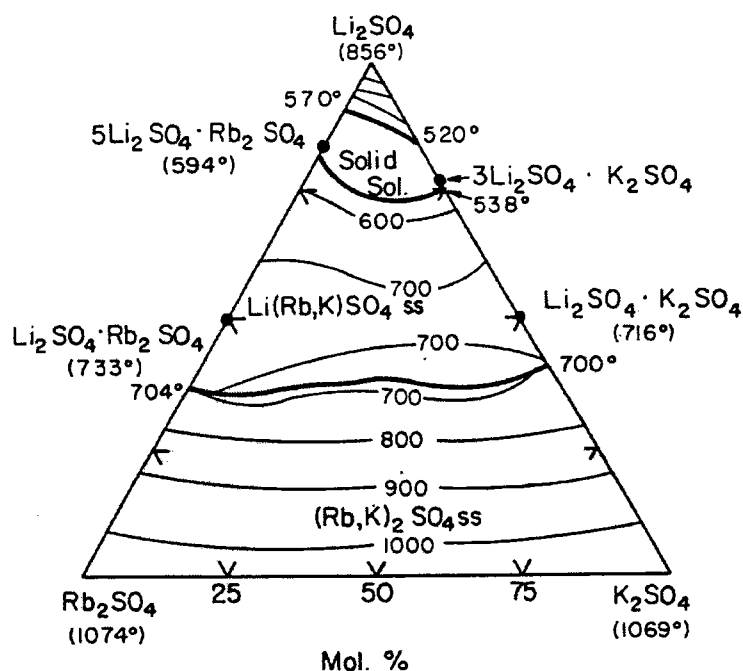


Figure 1: Diagramme de phase ternaire du système $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4$. [2]

La morphologie hexagonale des échantillons permet l'identification directe des axes cristallins, l'axe **c** étant défini comme perpendiculaire à la base hexagonale et confirmé par l'extinction totale de la lumière vue entre polariseurs croisés. L'axe **a₁** est défini comme parallèle à une des faces naturelles des cristaux et perpendiculaire à l'axe **c**. L'axe **a₂** est dénoté comme perpendiculaire à l'axe **c** et orienté à 120° de l'axe **a₁**. Dans ce travail nous avons adopté un système de référence orthogonal (**x**, **y**, **z**) par rapport aux faces naturelles des cristaux. Les axes **x** et **z** sont respectivement, parallèles aux axes **a₁** et **c** définis ci-dessus, alors que l'axe **y** est défini comme perpendiculaire à une des faces naturelles dans le plan hexagonal des cristaux. Sur la figure 2 nous montrons le système de référence adopté par rapport aux faces naturelles des cristaux.

La qualité optique des cristaux a été vérifiée à l'aide d'un microscope polarisant, la lumière étant envoyée selon l'axe hexagonal z . Nous avons vérifié la présence de macles dans tous nos échantillons, semblables à celles présentées dans le cristal pur de LiKSO_4 (voir référence 3). Les échantillons utilisés dans nos expériences ont été préalablement coupés à l'aide d'une scie au diamant (ISOMET, Buehler). Pour les mesures optiques, les échantillons ont été polis en utilisant une polisseuse Panambra (modèle DP9U) et un cylindre conçu pour assurer le parallélisme et planéité des faces. Le polissage s'initie à l'aide de papier-émeri (3M), dans l'ordre 400, 600, 1200 et 4000. En suite, il se poursuit avec du feutre et pâte diamantée (Struers) avec des granulométries 6 μm , 1 μm et $\frac{1}{4} \mu\text{m}$, en utilisant de l'huile minérale (Nujol) comme lubrifiant. Plusieurs types de matériaux ont été testés pour coller les échantillons sur le cylindre. Un thermoplastique utilisé par les dentistes (Godive) s'est montré bien adapté, car il fond aux environs de 55°C , en évitant un préchauffage important des échantillons. Pendant la préparation, toute précaution a été prise pour éviter la création de tensions dans les cristaux, lesquels ont toujours été stockés dans des dessiccateurs contenant du silicagel, pour éviter l'endommagement de ses surfaces, due à leurs caractères hygroscopiques.

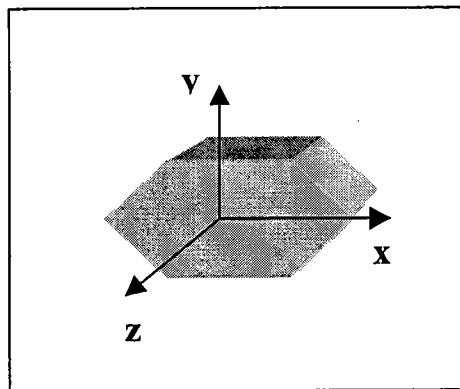


Figure 2: Système de référence (x, y, z) adopté, par rapport aux faces naturelles des cristaux.

3.2 – Les Propriétés Electro-optiques basées sur le Montage de Sénarmont

Les différentes méthodes expérimentales qui permettent la détermination des coefficients électro-optiques sont définies par une grandeur de mesure (phase ou amplitude du faisceau lumineux, angle de rotation d'un des éléments optiques) et le type de montage expérimental. Nous avons utilisé la méthode de modulation *ac* de l'intensité de la lumière basée sur le montage de Sénarmont, est montré dans la figure 3. [4] Dans ce système optique, le faisceau lumineux traverse

un polariseur linéaire orienté à 45° des axes de référence de l'échantillon, qui introduit une différence de phase Γ entre les composantes de la polarisation d'un faisceau lumineux. Ensuite, il traverse une lame quart d'onde dont les axes principaux sont à 45° de l'échantillon. Finalement, le faisceau lumineux traverse un analyseur linéaire orienté d'un angle arbitraire β par rapport aux axes de référence. En utilisant la méthode de matrices de Jones [5, 6], on trouve que la fonction de transfert de ce système est donnée par:

$$T = (1/2)[1 - \sin(\Gamma - 2\beta)] \quad , \quad (1)$$

L'équation (1) montre que la simple rotation de l'angle de l'analyseur peut compenser directement la différence de phase introduite par l'échantillon.

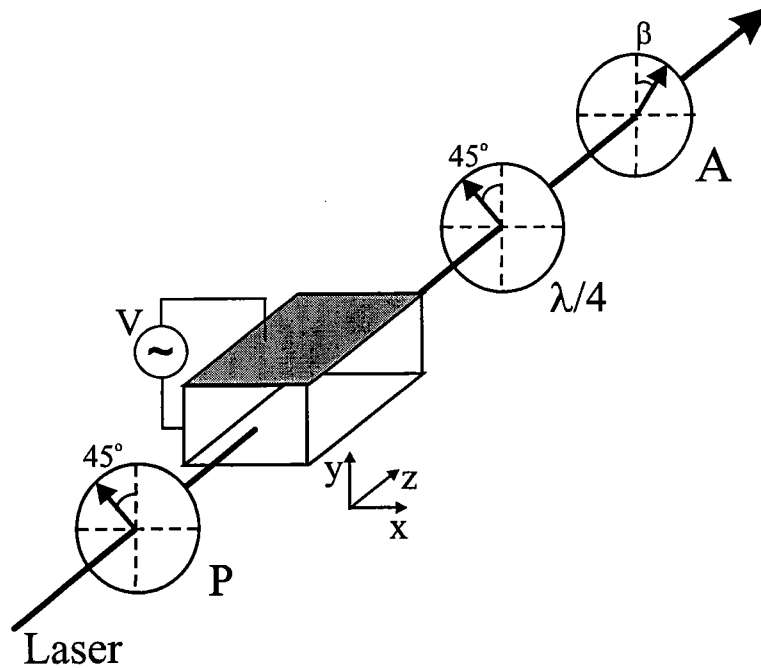


Figure 3: Montage de Sénarmont.

Lorsqu'un voltage sinusoïdal $V = V_m \sin \omega_m t$ est appliqué sur l'échantillon, la différence de phase totale se modifie vers la nouvelle valeur

$$\Gamma = \Gamma(0) + \Gamma_m \sin \omega_m t \quad , \quad (2)$$

où $\Gamma(0)$ est la différence de phase naturelle de l'échantillon et Γ_m la différence de phase induit par le champ électrique appliqué.

Afin d'obtenir les coefficients électro-optiques, l'angle azimutal de l'analyseur est choisi sur un point particulier $\beta = \Gamma(0)/2 + k\pi/2$ ($k = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$), de manière que la différence de phase induite par la biréfringence naturelle de l'échantillon soit compensée. Ce point de fonctionnement correspond au point M'_0 de la fonction de transfert montrée sur la figure 4. Ensuite, l'angle de l'analyseur est tourné de 45° vers la position de mesure M_0 , sur lequel on trouve la modulation maximale de la fonction de transfert à la fréquence ω_m . Dans ces conditions, et considérant que le déphasage induit par l'effet électro-optique est faible, l'équation (1) peut être développée en série de Bessel, limitée aux termes de 1^{er} ordre:

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} + \frac{\Gamma_m}{2} \sin \omega_m t \quad \text{pour } k=0, \pm 2, \pm 4 \dots \\ T &= \frac{1}{2} - \frac{\Gamma_m}{2} \sin \omega_m t \quad \text{pour } k=0, \pm 1, \pm 3 \dots \end{aligned} \quad (3)$$

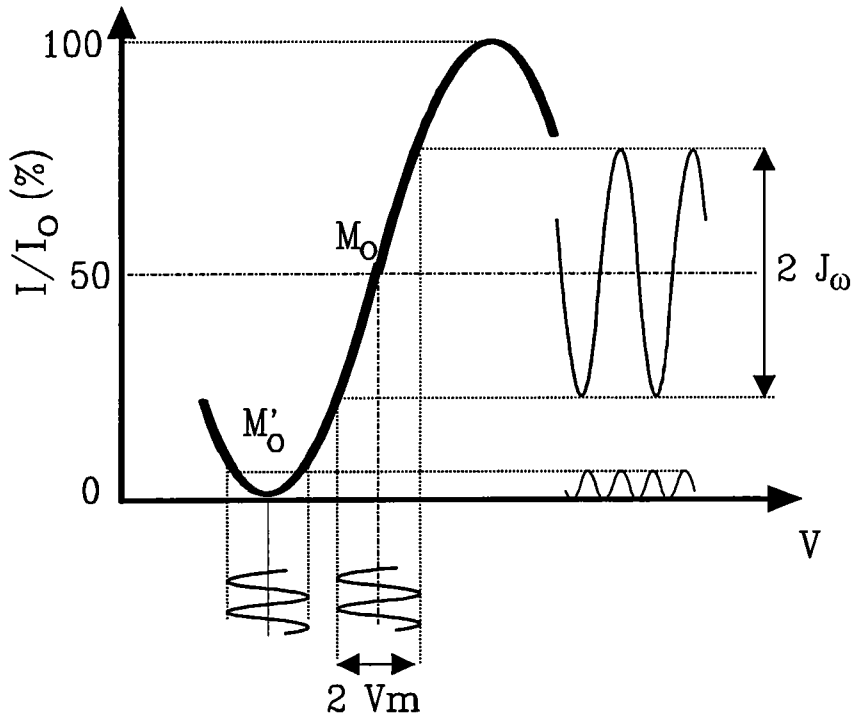


Figure 4: Courbe représentative de la fonction de transfert.

La partie sinusoïdale de l'équation (3) correspond au signal modulé du faisceau transmis avec un facteur de modulation Γ_m donné par :

$$\Gamma_m = \frac{2J_\omega}{I_0} \quad (4)$$

où J_ω correspond à l'amplitude du signal modulé de sortie et I_0 l'intensité du faisceau lumineux incident.

Le coefficient électro-optique est relié à la biréfringence δn_{ij} , au champ électrique appliqué E_k et à l'indice de réfraction du milieu par l'équation:

$$\delta n_{ij} = -\frac{n_i^3}{2} r_{ijk} E_k \quad (5)$$

La biréfringence est liée à la différence de phase entre les composantes de la polarisation de le faisceau lumineux par l'équation:

$$\Gamma_m = \frac{2\pi L}{\lambda} \delta n_{ij} \quad , \quad (6)$$

où λ représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide et L la dimension de l'échantillon dans la direction de propagation de la lumière.

Finalement, en utilisant les équations (4), (5) e (6), le coefficient électro-optique est donné par

$$r_{ijk} = \frac{\lambda d \Gamma_m}{\pi L n_i^3 V_m} \quad , \quad (7)$$

où d est la dimension de l'échantillon selon la direction du champ électrique appliqué. La valeur d'un coefficient électro-optique particulier est déterminée par la configuration expérimentale utilisée, comme la direction de propagation du faisceau lumineux, l'orientation des axes du cristal et la direction du champ électrique appliqué. Nous avons déterminé les valeurs du coefficient électro-optique $r_c = r_{33} - (n_o^3 / n_e^3) r_{13}$ pour les cristaux mixtes $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ à la température ambiante à la fréquence de modulation d'1 kHz. En plus, pour le cristal pur LiKSO_4 ($x = 0$), les valeurs des coefficients r_{41} e r_{51} à la même fréquence ont été obtenues. Les configurations de l'échantillon utilisées dans les mesures ainsi comme les résultats obtenus sont présentés dans la section 4.1 du Chapitre 4.

3.3 – La Conductivité Electrique AC

Les mesures de la conductivité électrique *ac* ont été réalisées à l'aide d'un analyseur d'impédance (HP 4192A) contrôlé par micro-ordinateur, à travers d'un programme d'acquisition de données développé par le Prof. Elmo S. Alves. L'analyseur donne directement les propriétés diélectriques des matériaux, à une constante de normalisation très liée aux dimensions (et géométrie) des échantillons et à la permittivité du vide. Ce système est capable de réaliser des mesures diélectriques rapides et précises. En plus, il permet la réalisation simultanée de mesures à plusieurs fréquences, dans la gamme allant de 5Hz à 13MHz. Sur la figure 5, nous présentons un schéma du système de mesures utilisées.

Le système de lecture de la température est composé d'un multimètre digital (DMM 196 - KEITHLEY) et un thermocouple Chromel-Alumel, placé à côté de l'échantillon, avec comme référence de la glace fondante. L'échantillon est mis dans un four contrôlé par un régulateur programmable EUROTHERM (QPS 808), capable de générer des pentes et plateaux contrôlés de température.

Les mesures diélectriques ont été réalisées avec un signal sinusoïdal d' $1V_{rms}$ appliqué selon la direction *z*, avec une fréquence de 10kHz, en mode parallèle (capacitance, conductance). Nous avons utilisé un taux de chauffage de 1,5K/min entre la température ambiante et 500K, et de 1K/min au-dessus. Les échantillons ont été préalablement coupés en forme de plaques minces, avec des surfaces typiques d'environ 25mm^2 et 1,5mm d'épaisseur. Les contacts électriques ont été réalisés avec de la laque d'argent, étalés sur les surfaces des échantillons.

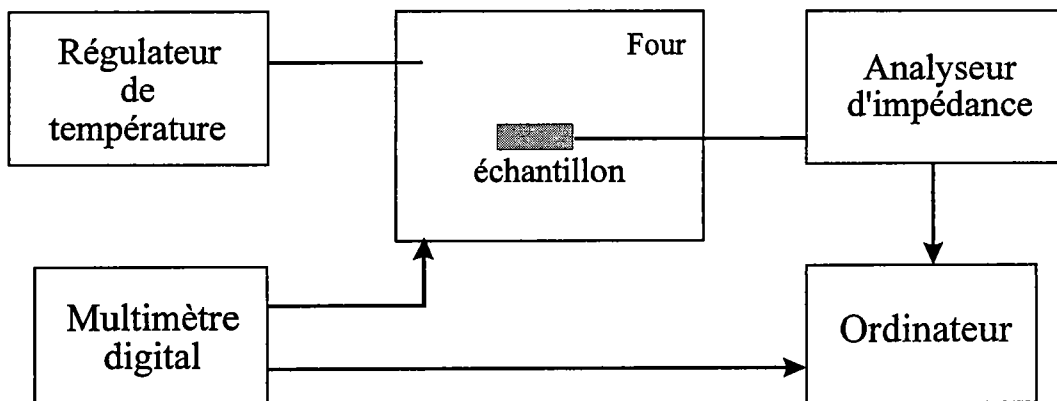


Figure 5: Schéma du système de mesures diélectriques.

3.4 – L'analyse Thermique par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Les techniques d'analyses thermiques permettent de déterminer, entre autres, la chaleur latente lors d'un changement d'état des matériaux, telles que la fusion, les transitions structurales ou des réactions chimiques. La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC), permet d'obtenir l'enthalpie des processus mis en jeu, en mesurant le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon et une référence (de chaleur spécifique constante) à la même température. La DSC conventionnelle est composée par deux fours contrôlés par des systèmes de puissances séparés, l'échantillon et la référence étant placé chacun dans un four. Les fours sont donc chauffés (ou refroidis) au même taux choisi préalablement. Pour que la température des deux systèmes soient toujours les mêmes, un flux de chaleur additionnel est ajouté ou soustrait de la puissance donnée au four où l'échantillon est placé. Cette méthode est connue comme le principe de compensation de puissance. Sur la figure 6a, nous montrons un schéma du principe de fonctionnement de la DSC.

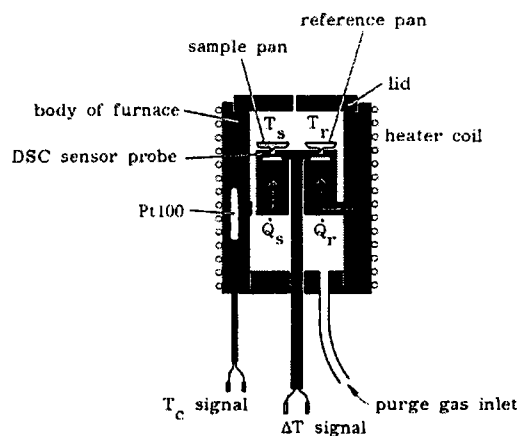
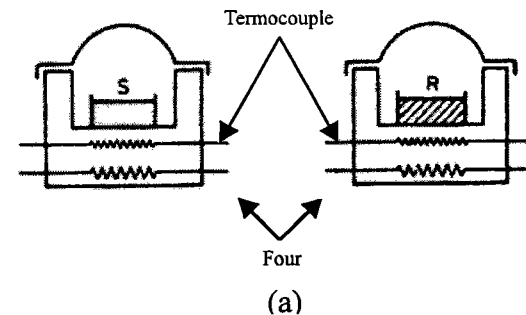


Figure 6: Diagramme schématique du (a) principe de fonctionnement de la DSC conventionnelle et (b) de la cellule de DSC utilisé [7].

Nos mesures thermiques ont été réalisées avec une cellule DSC30 du système Mettler TA3000 [7]. Ce système, présenté schématiquement à la figure 6b, diffère un peu du schéma conventionnel décrit auparavant, car il possède un seul four, où sont mis, côte-à-côte, référence et échantillon. Dans ce cas, le flux de chaleur additionnel donné à l'échantillon ($\dot{H}$) correspond à la différence entre la puissance totale fournie à l'échantillon ($\dot{Q}_s$) et celle fournie à la référence ($\dot{Q}_r$). En utilisant une équation analogue à la loi d'Ohm, ce flux peut être calculé par la différence de température entre l'échantillon et la référence ($T_s - T_r$):

$$\dot{H} = \dot{Q}_s - \dot{Q}_r = -\frac{T_s - T_r}{R}, \quad (8)$$

où R est la résistance thermique du four (connue préalablement). La chaleur totale concernée est obtenue par l'intégration du pic de DSC, après soustraction d'une ligne de base, dans l'intervalle de température autour du procès.

Les échantillons (en forme de poudre) ont été placés dans des coupelles d'aluminium (la référence étant une coupelle semblable vide). Les masses typiques des échantillons sont d'environ 30mg. Afin d'éliminer des processus irréversibles observés dans nos échantillons, nous avons toujours réalisé deux cycles thermiques de chauffage, jusqu'à 800K. Les cycles de montée/descente ont été faits par chauffage résistif et de refroidissement par flux d'azote liquide, avec des taux contrôlés de 10K/min, sous atmosphère contrôlée de N_2 .

3.5 – La Diffractométrie par Neutrons

Des diffractogrammes par neutrons du cristal $LiKSO_4$ ont été obtenus avec le diffractomètre deux cercles D1B de l'Institut Laue Langevin (ILL), à Grenoble, montré sur la figure 7. Cet appareil est équipé par un détecteur $^3He/Xe$, formé par un système multi-électrodes de 400 cellules. Un ordinateur μ -FAX II contrôle D1B avec acquisition directe des données. Nous avons utilisé trois monochromateurs de carbone pirolytique, focalisés sur l'échantillon, avec un flux de $6,5 \times 10^6$ n/s cm^2 et une longueur d'onde $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$. Les échantillons (en forme de poudre) ont été placés dans un cylindre de vanadium de 10cm de longueur. Un four conventionnel a été utilisé pour chauffer le cristal jusqu'à 950K, à un taux d'environ 1,5K/min. Les diffractogrammes ont été enregistrés à intervalles de température de 5K, entre 300 et 950K, dans le range $2\theta = 5^\circ$ à 85° .

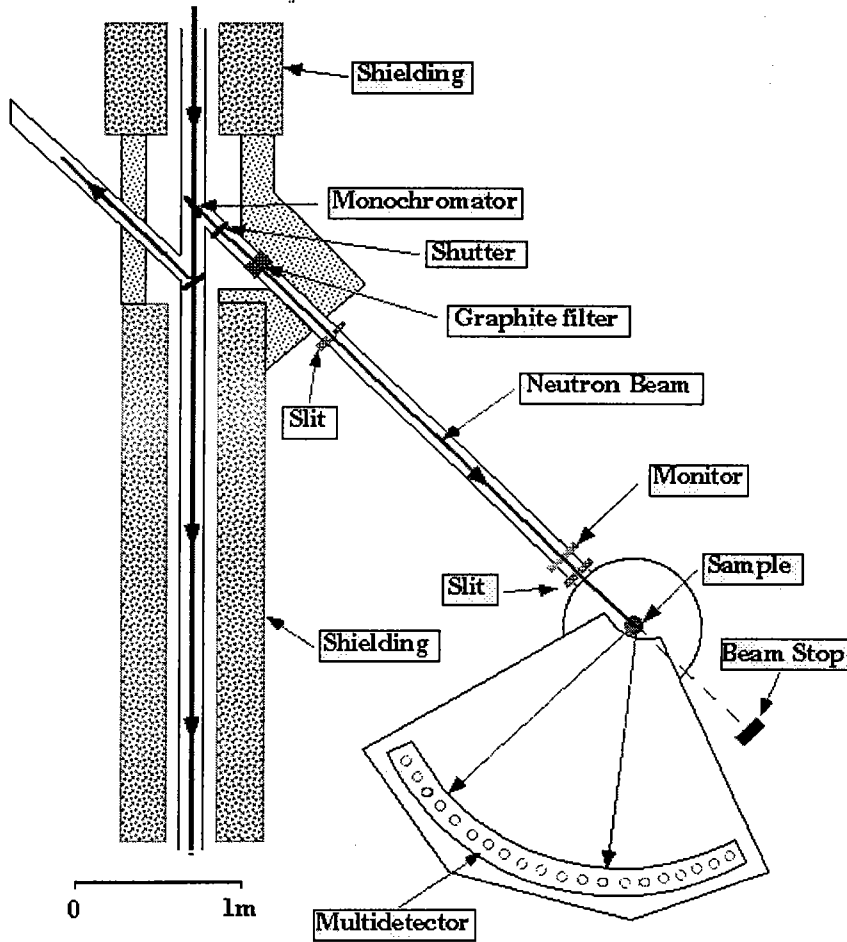


Figure 7: Schéma du diffractomètre D1B de l'ILL, à Grenoble.

D'autre part, les diffractogrammes des cristaux mixtes $x = 0,10$; $0,20$ e $0,50$ ont été obtenus avec le diffractomètre DN5 du réacteur Siloé, au Centre d'Etudes Nucléaires (CEN) aussi à Grenoble. Les données ont été prises à la longueur d'onde $\lambda = 1,339 \text{ \AA}$, dans l'intervalle angulaire de 10° à 80° . Les échantillons en poudre ont été refroidis dans un cryostat à 50 K , avec une vitesse d'environ 2 K/min , pour les études à basses températures. Ensuite, ils ont été placés dans un four, et chauffés entre 330 K et 800 K , avec une vitesse de 4 K/min . Dans tous les cas, des mesures ont été enregistrées par des pas de 5 K . Tous nos résultats ont été analysés grâce au programme SIMPRO, en utilisant des formes de lignes type pseudo-Voigt, ajustées avec une ligne de base (*background*) exponentielle [8].

3.6 – L'Analyse Vibrationnelle par spectroscopie Raman

Des spectres de diffusion Raman ont été obtenus par un spectromètre DILOR XY, équipé d'un détecteur multicanal. La source excitatrice était un laser Argon modèle INNOVA (Coherent Radiation), émettant une ligne verte de longueur d'onde $\lambda = 514,5\text{nm}$. Ce spectromètre est contrôlé par micro-ordinateur, qui fait l'acquisition automatique des données expérimentales. Le faisceau lumineux traverse d'abord un filtre d'interférence pour éliminer les fréquences de plasma, et un ensemble optique formé par une plaque de demi-onde et un polariseur, avant d'être focalisée sur l'échantillon. La lumière diffusée dans une polarisation particulière est captée par le spectromètre, traverse le triple monochromateur (trois réseaux de diffraction) et atteint le système de détection multicanal, qui transfère les données au micro-ordinateur.

Nous avons obtenu des spectres Raman du cristal mixte $x = 0,50$, en utilisant une géométrie de diffusion à 90° , avec une puissance moyenne de 200mW. A l'aide d'un four couplé à un régulateur de température (EUROTHERM – QPS 808), l'échantillon a été chauffé jusqu'à 800K. Des spectres ont été pris à des intervalles réguliers de température, dans la gamme spectral allant de 80 à 1200cm^{-1} . La mesure de température a été faite par un thermocouple Chromel-Alumel, et par un multimètre digital (DMM 196 – KEITHLEY).

Références

-
- 1 - T. G. Petrov, E. B. Treirus and A. P. Kasatkin, *Growing Crystals from Solution* (Consultants Bureau – New York, 1969)
 - 2 - Ernest M. Levin, Carl R. Robbins and Howard F. McMurdie, *Phase Diagram for Ceramists Supplement*, editado por The Americal Ceramics Society, (1969)
 - 3 - H. Klapper, Th. Hahn and S. J. Chung, *Acta Cryst. B* **43**, 147 (1987)
 - 4 - M. Aillerie, Thèse de Doctorat, Université de Metz, 1991
 - 5 - R. C. Jones, *J. Opt. Soc. Am.* **31**, 448 (1941)
 - 6 - R. C. Jones, *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 448 (1948)
 - 7 - Notice du Système TA3000 de Mettler
 - 8 - Le Programme SIMPRO a été développé par H. Ritter, Institut für Kristallographie der Universität Tübingen, Germany, 1996.

Chapitre 4

Cristaux Mixtes $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$

Dans ce chapitre nous présentons les résultats expérimentaux sous la forme des articles scientifiques, en cinq sections, réalisées sur les cristaux mixtes $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$. Dans la première section, nous avons étudié les propriétés électro-optiques de ce système à la température ambiante, obtenu par une méthode basée sur le montage Sénarmont. Ensuite, nous présentons les résultats de la variation de la conductivité électrique avec la température, suivi par l'analyse thermique de nos matériaux. Dans ces études, nous avons déterminé l'influence du rubidium sur le mécanisme de conduction ionique et sur la transition structurale du cristal pur LiKSO_4 .

Les mesures de diffraction neutronique en fonction de la température sont présentées dans les trois sections, que nous ont permis de déterminer les symétries des différentes phases observées par ce système. La section 4.3 montre le diagramme de phases de ce système dans l'intervalle de température entre 50 et 800K, pour la région de concentration de rubidium de 0 à 0,50. Une étude plus approfondie du cristal de concentration $x = 0,50$ par les techniques de spectroscopie Raman et par diffraction de neutrons est réalisée et montrée dans la section suivante. Finalement, le dernier article présente les variations en température des paramètres du réseau par les concentrations de rubidium 0,10, 0,20 et 0,50, dans les régions des hautes températures. Une analyse globale des modifications structurales du système est basée sur les variations de paramètres de réseau et aux contraintes stériques induites par l'introduction aléatoire des ions rubidium.

4.1 - Electro-optic Properties of LiKSO_4 and $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ Crystals (*)

A. Righi, J. P. Salvestrini, P. Bourson, R. L. Moreira[#] and M. D. Fontana

Laboratoire Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques, C.L.O.E.S.,
Université de Metz et SUPELEC, 2 rue E. Belin, 57078 Metz Cedex 3, France

[#] Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais,
CP-702, 30123-970 Belo Horizonte MG, Brazil

Abstract

The electro-optic properties of $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ for x varying between 0 and 0.50 were investigated by an *ac* modulation method based upon the Sénarmont arrangement. The electro-optic coefficient r_c , and for the first time the coefficients r_{41} and r_{51} were determined with good accuracy in pure LiKSO_4 around room temperature at a wavelength of 633nm. The frequency dependence of the electro-optic coefficient r_c was measured in the frequency range from 1kHz up to 1MHz. The values of the factor of merit $n_e^3 r_c$ of the mixed crystals $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ were obtained for the first time, for the concentrations $x = 0.05, 0.10, 0.20$ and 0.50 . The electro-optic properties are affected by the random presence of the rubidium ions in this disordered system.

PACS numbers: 78.20.Jq, 78.20.Nv, 61.43.-j

(*) article acceptée à *Applied Physics B* (1998)

I - INTRODUCTION

In the last years, an increasing interest has been devoted to the research of new optical materials for opto-electronic devices, particularly for external modulation of laser beam. Lithium potassium sulfate (LiKSO_4) has been pointed out as a promising material for these applications, since it presents good optical quality, suitable electro-optic (EO) effect and fairly low dielectric permittivity.

[1] A great number of experimental works has been devoted to the study of the physical properties

of this crystal. It has been shown that it presents a very rich sequence of structural phase transitions, leading to different phases with pyroelectric and ferroelastic properties, EO effects and, possibly, incommensurate structures. [2-7] The EO properties of LiKSO_4 were firstly studied by Sliker in 1964, who observed an effect three times higher than that of quartz. [1] Later, the temperature dependence of the EO coefficient r_c in the low temperature range has been reported in the literature. [6]

The room temperature structure of LiKSO_4 has a hexagonal symmetry belonging to the space group $P6_3$ (C_6^6) with two formula units per unit cell. [8, 9] The lithium ions are surrounded by tetrahedrally coordinated oxygens, each one belonging to a different sulfate group; conversely each sulfate group is associated with four lithium ions. The potassium ions are localized along the c hexagonal axis. Owing to the polar character of its room temperature symmetry, this crystal is pyroelectric and presents optical activity along the c axis in this phase. [10]

Recently we started a systematic study of the physical properties of mixed crystals of $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ ($x \leq 0.50$) by means of different experimental techniques: Raman scattering, birefringence and electrical conductivity measurements, differential scanning calorimetry and neutron powder diffraction. [11-13] These studies showed that this system presents a sequence of phase transitions similar to that of the pure crystal ($x = 0$). The presence of rubidium ions in the potassium sites introduces a large change of the transition temperatures and leads to the smearing of the first order transitions. At room temperature, the crystals with $x \leq 0.25$ present an average hexagonal symmetry with the point group 6 (C_6), analogous to the LiKSO_4 crystal. [11] On the other hand, the crystals with $x \geq 0.25$ are isomorphous with the trigonal low-temperature phase of the LiKSO_4 , which belongs to the point group $3m$ (C_{3v}). [13]

In this work, we present accurate measurements of the EO coefficients r_c , r_{41} and r_{51} of LiKSO_4 by using an accurate ac modulation method. We show the frequency dependence of the EO coefficient r_c in the frequency range 1kHz to 1MHz. We also investigate the EO properties of the mixed crystals $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ in order to study their optical characteristics in comparison with the pure system ($x = 0$). The figure of merit $n_e^3 r_c$ (the refractive indices of the mixed crystals are unknown) of these crystals was obtained, at room temperature, for the concentrations $x = 0.05, 0.10, 0.20$ and 0.50 and for an electric field modulation frequency of 1 kHz.

II - ELECTRO-OPTIC EFFECT

The linear EO properties of the crystals with the hexagonal symmetry 6 (C_6) are described by four coefficients r_{13} , r_{33} , r_{41} and r_{51} . [14] For this symmetry, the corresponding indicatrix in the presence of an electrical field $\vec{E} = (E_1, E_2, E_3)$ can be written as:

$$(1/n_o^2 + r_{13}E_3)(x^2 + y^2) + (1/n_e^2 + r_{33}E_3)z^2 + 2(r_{41}E_1 + r_{51}E_2)yz + 2(r_{51}E_1 - r_{41}E_2)xz = 1, \quad (1)$$

where n_o and n_e are the ordinary and extraordinary principal refractive indices, respectively.

If the light beam is propagating along the x axis and the electrical field is applied along the z axis, the field induced birefringence in the (y, z) plane is given by:

$$\Delta n_{yz}(E) = \frac{n_e^3 r_c E_3}{2}, \quad (2)$$

where the effective coefficient r_c is defined by:

$$r_c = r_{33} - (n_o^3 / n_e^3) r_{13} \quad (3)$$

The EO coefficient r_{41} can be determined when the electric field is applied along the x axis and the light beam is propagating along the y' axis. This new coordinate system (y', z') is obtained by a 45° rotation of the principal axes around x . Thus, the coefficient r_{41} is related to the field-induced birefringence by [15]:

$$\Delta n'_{xz'}(E) = \frac{n_{oe}^3 r_{41} E_1}{2}, \quad \text{with} \quad n_{oe} = \left(\frac{2n_o^2 n_e^2}{(n_o^2 + n_e^2)} \right)^{1/2} \quad (4)$$

In the same way, the EO coefficient r_{51} (which is, owing to the symmetry, equal to r_{42}) can be obtained when the electric field is applied along the y axis, and the light is propagating along the y'' axis, which corresponds to the y axis rotated at 45° around x the axis:

$$\Delta n''_{xz''}(E) = \frac{n_{oe}^3 r_{51} E_2}{2} \quad (5)$$

where n_{oe} is determined by the equation (4) above. The sample configurations used for the measurement of the coefficients r_c , r_{41} and r_{51} are shown in Figure 1a.

Finally, the field-induced phase shift for each component of the light polarization can be expressed by

$$\Gamma_i(E) = \frac{2\pi L_i}{\lambda} \Delta n_i(E) \quad , \quad (6)$$

where L_i is the crystal length along the light propagation direction, λ the wavelength of the light beam and $\Delta n_i(E)$ the field induced birefringence in the light path.

III - EXPERIMENTAL PROCEDURES

The ac modulation method used for the determination of the EO coefficient is based on the Sénarmont arrangement, as depicted in Figure 1a. [16] The sample is placed between a linear polarizer and a quarter wave plate, the latter being followed by a linear analyzer. Each optical component (including the sample) is oriented at 45° relative to its predecessor, except the analyzer, located at an azimuthal angle β with respect to the principal axes of the sample. Under these conditions, the optical transmission factor of the lossless system is:

$$T = I/I_0 = (1/2)[1 - \sin(\Gamma - 2\beta)] \quad , \quad (7)$$

where I_0 and I are respectively the input and output light intensities and Γ is the total phase shift introduced by the sample. If only an *ac* electric field is applied on the sample, the total phase shift Γ can be expressed as¹⁵:

$$\Gamma = \Gamma(0) + \Gamma_m \sin \omega_m t \quad , \quad (8)$$

where $\Gamma(0)$ represents the spontaneous phase shift of the crystal and Γ_m the amplitude of the induced phase shift due to the *ac* field at the $\omega_m = 2\pi f$ angular frequency.

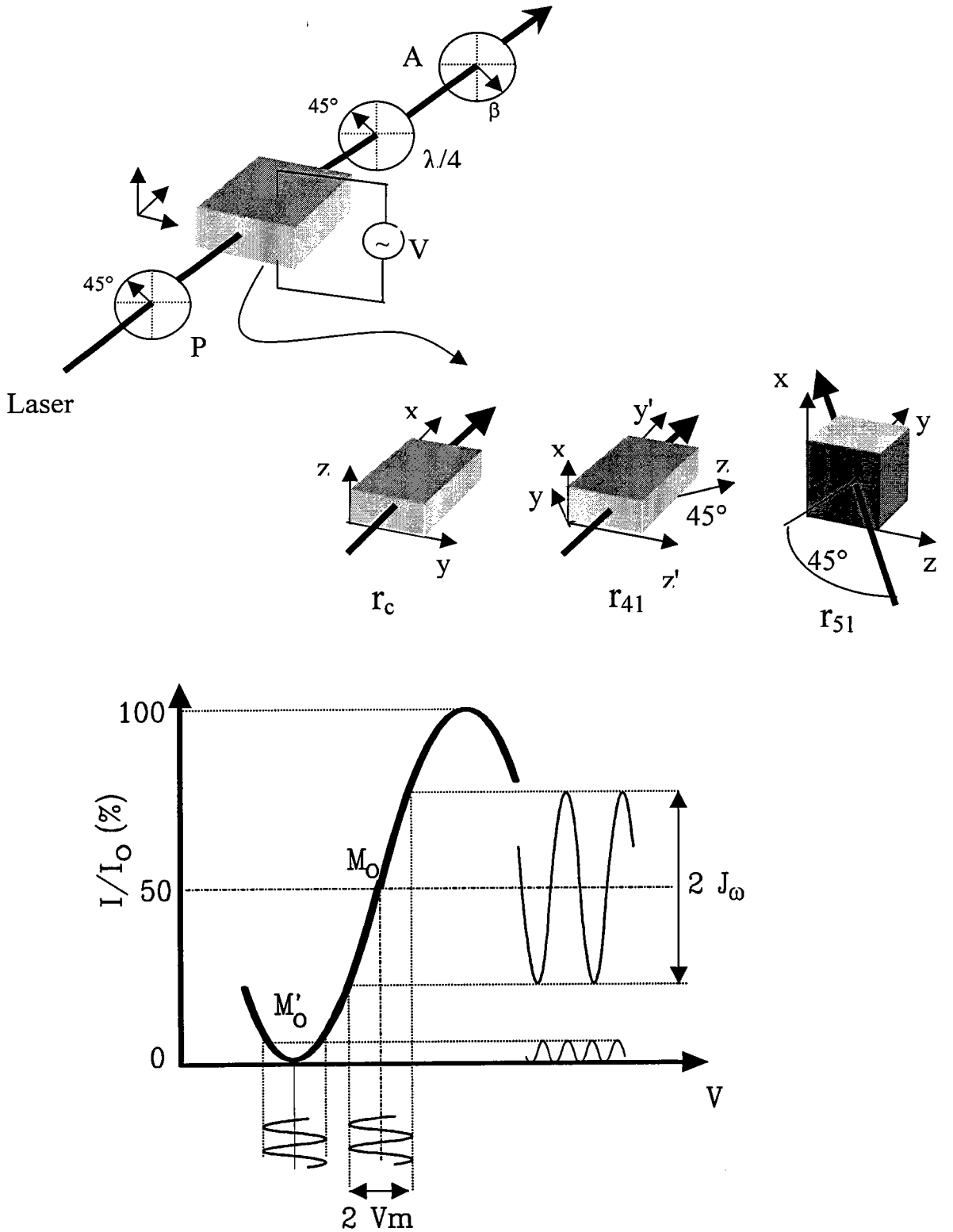


Figure 1: (a) Sénarmont arrangement and sample configurations for measuring the EO coefficients r_c , r_{41} and r_{51} . The optical elements are indicated by P: linear polarizer; $\lambda/4$: quarter wave plate and A: analyser. (b) Optical transmission function of the Sénarmont setup with the two particular working points.

In order to obtain the EO coefficients, the azimuthal angle of the analyzer is adjusted to a particular point (see figure 1b), called M'_0 ($\beta = \Gamma(0)/2 + k\pi/2$) with $k = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$, so that the phase shift owing to the spontaneous birefringence of the crystal is compensated. Under these conditions, when the induced phase shift Γ_m is very small, equation (7) can be expanded in Bessel functions, limited to the first order term:

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} + \frac{\Gamma_m}{2} \sin \omega_m t \quad \text{for } k=0, \pm 2, \pm 4 \dots \\ T &= \frac{1}{2} - \frac{\Gamma_m}{2} \sin \omega_m t \quad \text{for } k=0, \pm 1, \pm 3 \dots \end{aligned} \quad (9)$$

The sinusoidal term of the equation (9) corresponds to the output-modulated signal defined by the modulation coefficient m as:

$$\Gamma_m = \frac{2J_\omega}{I_0} = m, \quad (10)$$

where J_ω is the amplitude of the output modulated signal. Finally, using the equations above, the EO coefficients can be obtained by:

$$r_c = \frac{\lambda d m}{\pi L n_e^3 V}, \quad r_{41} = \frac{\lambda d' m'}{\pi L n_{oe}^3 V'}, \quad , \quad r_{51} = \frac{\lambda d'' m''}{\pi L n_{oe}^3 V''}, \quad (11)$$

where m, m' and m'' are the modulation coefficients, d, d' and d'' the inter-electrode spacings, V, V' and V'' the amplitudes of the applied voltages.

The frequency dispersion of the r_c coefficient was measured for modulation frequencies varying between 1 kHz and 1 MHz and using the 633 nm wavelength of a HeNe laser. Owing to their very low values, and thus to a poorer accuracy, the EO coefficients r_{41} and r_{51} were measured only at one frequency (1 kHz). In both cases the amplitude of the ac voltage was 130 volts. In order to obtain the temperature dependence of the spontaneous birefringence, and thus the value of the thermo-optic coefficient, we used the compensation of the phase shift [16] $\Gamma(T) = (2\pi L/\lambda) \Delta n(T)$ which is induced by a variation of the temperature T . In this case, the compensation is achieved step by step by appropriate rotations $\delta\beta = \delta\Gamma/2$ of the analyser in order to track the extinction of the light or the double frequency point M_0 (Figure 1b) of the optical modulation. For all measurements, silver

paste electrodes were applied to the surfaces of the samples. In the case of r_{51} coefficient, the sample was electroded with semi-transparent evaporated gold coating.

Single crystals of $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ were grown by slow evaporation of aqueous solutions containing the salts of $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Rb_2SO_4 and K_2SO_4 in molar ratios $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ and 0.50 . Transparent crystal of LiKSO_4 ($x = 0$) were obtained in the form of hexagonal bipyramids with direct identification of the z axis. The x axis was defined as perpendicular to z -axis and parallel to a natural face of the crystal. The morphology of the mixed crystals was the same presented by the pure crystal, except the crystal $x = 0.50$, which was hexagonal-rod type. The Rb concentrations in the crystals were confirmed by X-ray fluorescence analysis. The investigated samples were cut from untwined regions and polished for optical measurements. Typical sample dimensions were $8 \times 6 \times 1 \text{ mm}^3$.

IV - RESULTS AND DISCUSSIONS

IV.1 -Pure LiKSO_4 crystal

The EO coefficients of LiKSO_4 were determined from equations (4), (10) and (11), using ordinary and extraordinary refractive indices of 1.4705 and 1.4703, respectively. [17] The measured values of the coefficients r_c , r_{41} and r_{51} for a modulation frequency of 1kHz are reported and compared with those of literature in Table I. In the case of the r_c coefficient, our measured value is 30 and 40% smaller than the previously reported ones [1, 6] respectively. This difference could be related to the experimental method utilised by those authors, who used the compensation of the phase shift $\Gamma(V_{dc}) = (2\pi L/\lambda) \Delta n(V_{dc})$ induced by dc electrical voltage [16]. Within this method and before applying the dc voltage the analyser angle is adjusted to compensate the natural phase shift $\Gamma(0)$. Consequently, only the dc voltage-induced phase shift is in principle measured. In fact, $\Gamma(0)$ can vary with the temperature (thermo-optic effect) during the measurements and thus introduce an error in the value of $\Gamma(V_{dc})$.

In order to determine the thermo-optic effect and to estimate the additional errors in the EO coefficients due to the thermo-optical contributions, the temperature change of the spontaneous birefringence in the (y, z) plane was measured around room temperature. The results, plotted in figure 2, yield a linear temperature variation of the birefringence, with a slope equal to $\delta\Delta n/\delta T = 2.32$

$\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, which can be considered as a rather weak thermo-optic coefficient. Nevertheless, a simple calculation with the sample dimensions used in the case of reference 6, leads to a phase shift $\Gamma(T)$ equal to 0.6° , which could be due to a variation of temperature of 0.1°C . This value has to be compared with the 11.3° of the phase shift $\Gamma(V_{\text{dc}})$ induced by a voltage of 5 kV (reference 6). This indicates that even small fluctuations of temperature during measurements could give rise to a not negligible source of errors in the determination of the EO coefficients. Thus, this effect could explain the discrepancy between our value of the r_c coefficient and those of other authors listed in table 1.

Table I: Room temperature electro-optic coefficients r_c , r_{41} and r_{51} of LiKSO_4 , for a modulation frequency below piezoelectric resonances, and for a wavelength of 633 nm. ($\lambda = 546$ nm in the case of Sliker results)

Authors	r_c (pm/V)	r_{41} (pm/V)	r_{51} (pm/V)
Present results	1.1 ± 0.06	0.14 ± 0.015	0.29 ± 0.03
Fujimoto [6]	1.9 ± 0.15	-	-
Sliker [1]	1.6 ± 0.16	-	-

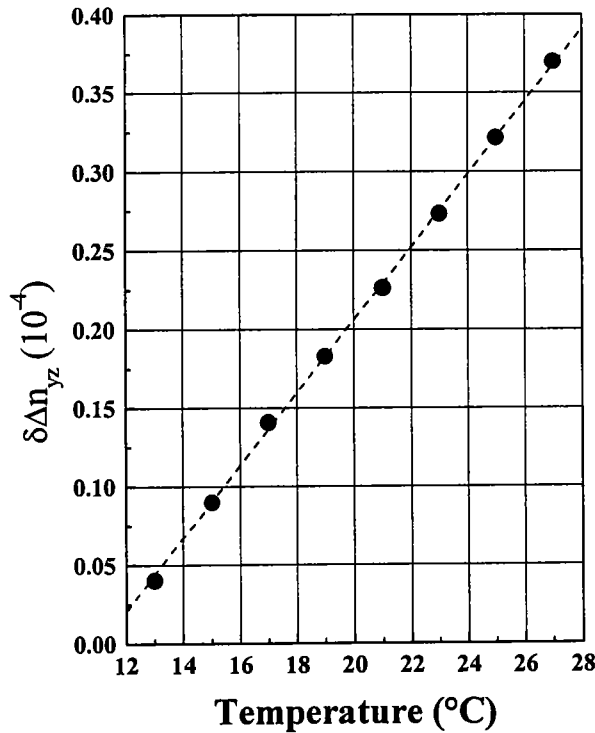


Figure 2: Temperature dependence of the variation of the spontaneous birefringence $\delta\Delta n_{yz}$ in the (y, z) plane. The slope of the curve gives the value of the thermo-optic coefficient, which is equal to

$$2.32 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}.$$

The dependence of the r_c coefficient of LiKSO_4 on the modulation frequency was investigated for an applied voltage $V = 100 \text{ V}_{pp}$. The EO coefficient presented a nearly constant value up to 200 kHz, beyond which two sharp peaks appeared at frequencies around 570 and 650 kHz. These peaks are originated from the piezo-electric resonances in the crystal.

Our results allow us to conclude that LiKSO_4 could be an interesting material for specific modulation applications, since it presents a low dielectric permittivity and a weak thermo-optic effect around room temperature. Nevertheless, we observe that this crystal possesses relatively weak EO coefficients, which limits the range of possible technological applications.

IV.2 - $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ mixed crystals

Now we present a first study of the EO properties of the mixed crystals $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$. From measurements obtained at a frequency of 1 kHz the figure of merit $n_e^3 r_c$ is plotted in figure 3 as a function of the concentration of rubidium. The value of $n_e^3 r_c$ remains nearly constant for small amount of rubidium ($x \leq 0.05$), and then strongly decreases with increasing the rubidium concentration. It is interesting to note that the value is the same for the crystals with $x = 0.10$ and $x = 0.20$, which have the same hexagonal structure as pure LiKSO_4 , and slightly smaller for the trigonal crystal $x = 0.50$.

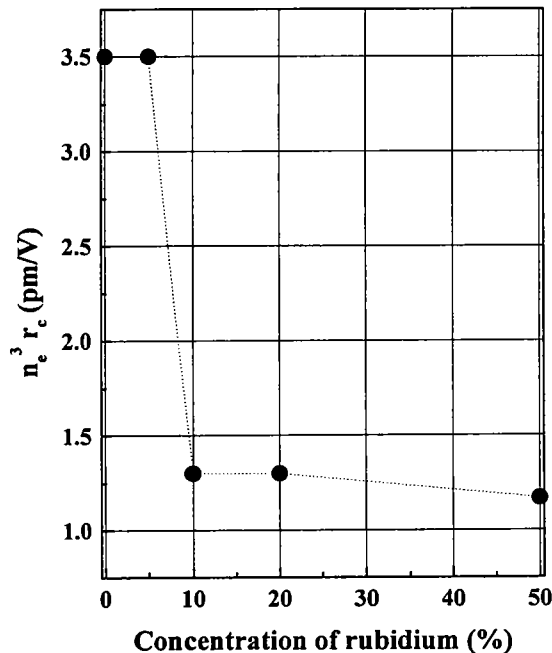


Figure 3: Figure of merit $n_e^3 r_c$ of $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ measured for a frequency of 1 kHz, a wavelength of 633nm and at room temperature as a function of the concentration of rubidium (x).

The non-monotonous dependence of $n_e^3 r_c$ on the rubidium amount merits attention. It cannot be explained by a modification of crystal symmetry, but rather by a smaller deformation of the lattice and by a change of ionic polarizabilities due to the introduction of rubidium ions in the lattice.

The EO properties in pure LiKSO_4 are probably originated from the ionic polarizabilities of sulphate group, and partly from lithium ion. The substitution for potassium ions by larger rubidium ions causes both a smaller deformation of the lattice and of polarizable ions, and thus a decrease of the EO properties at low frequencies (below piezoelectric resonances). This is proved by the value of $n_e^3 r_c$ found for $x \geq 10\%$, which is close to the purely electronic contribution ($\approx 1 \text{ pm/V}$), as derived from the second harmonic generation coefficients [18, 19] in pure LiKSO_4 .

V – CONCLUSIONS

The EO coefficients r_c , r_{41} and r_{51} have been determined for the hexagonal room temperature phase of LiKSO_4 . Although the obtained values were not very large for technological interest, the low dielectric permittivity and thermo-optic effect around room temperature are in favour for applications in optical modulators. In addition, the EO response has been measured between 1 to 10^3 kHz . The results reveal that the EO response is frequency independent up to 500 kHz just below the piezoelectric resonances.

The factor of merit $n_e^3 r_c$ of $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ mixed crystals has been determined for the first time thanks to a very sensitive method. The obtained values are nearly 30% of that of the pure crystal, with a small dependence on the rubidium amount. This suggests that the ionic contribution to the EO effect is nearly cancelled by the randomly distribution of the rubidium ions in the lattice.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by the Brazilian agency Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERENCES

1. T. R. Sliker, J. Opt. Soc. Am. 54, 1348 (1964)
2. R. Cach, P. E. Tomaszewski and J. Bornarel, J. Phys. C, 18, 915 (1985)
3. B. Mróz, J. A. Tuszynski, H. Kieft and M. J. Clouter, J. Phys. Condens. Matter, 1, 5965 (1989)
4. M. A. Pimenta, P. Echegut, Y. Luspín, G. Hauret, F. Gervais, P. Abélard, Phys. Rev. B, 39, 3361 (1989)
5. A. Désert, A. Gibaud, A. Righi, U. A. Leitão and R. L. Moreira, J. Phys.: Condens. Matter, 7, 8445 (1995)
6. S. Fujimoto, N. Yasuda and H. Hibino, J. Phys. D: Appl. Phys., 18, L135 (1985)
7. Y. Y. Li, Solid State Commun., 51, 355 (1984)
8. A. J. Bradley, Philos. Mag., 49, 1225 (1925)
9. S. J. Chung and T. Hahn, Acta Cryst., A 28, 557 (1972)
10. H. Klapper, T. Hahn and S. J. Chung, Acta Cryst., B 43, 147 (1987)
11. R. L. Moreira, P. Bourson, U. A. Leitão, A. Righi, L. C. M. Belo and M. A. Pimenta, Phys. Rev. B, 52, 12591 (1995)
12. A. Righi, P. Bourson, M. A. Pimenta and R. L. Moreira, Phys. Rev. B, 56, 10722 (1997)
13. A. Righi, A. P. Ayala, R. L. Moreira, P. Bourson, F. Galez, J. L. Soubeyroux, Solid State Commun. 107, 193 (1998)
14. J. F. Nye, Physical Properties of Crystals (Oxford University Press, London, 1960)
15. J. P. Salvestrini, M. D. Fontana, B. Wyncke and F. Brehat, Nonlinear Optics, 17, 271 (1997)
16. M. Aillerie, M. D. Fontana, F. Abdi, C. Carabatos-Nedelec and N. Theofanous, SPIE Proceedings, 1018, 94 (1989)
17. J. Ortega, J. Etxebarria and T. Breczewski, J. Appl. Cryst., 26, 549 (1993)
18. D. H. McMahon and A. R. Franklin, J. Appl. Phys., 36, 2807 (1965)
19. A. S. Sonin, A. A. Filimonov and V. S. Suvorov, Sov. Phys. Solid State, 10, 1481 (1968)

4.2 - The Smearing of the Reconstructive Phase Transition in Pure and Mixed $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ Crystals (*)

A. Righi, P. Bourson[†], M. A. Pimenta and R. L. Moreira

Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais,
CP 702, 30161-970 Belo Horizonte MG, Brazil

[†] Laboratoire MOPS, CLOES - SUPELEC, Université de Metz
2 rue E. Belin, 57078 Metz Cedex 3, France

Abstract

The smearing of the reconstructive phase transition in $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ crystals ($x \leq 0.50$), due to the occurrence of different non-uniform local phase transitions, is demonstrated from the temperature dependence of the electrical conductivity data around the critical region. A model which determines the distribution of critical temperatures is presented and the results are compared with the calorimetric behavior of the system. For the pure compound LiKSO_4 , the distribution of critical temperatures is fitted by a gaussian curve, showing that the smearing of the phase transition is uniquely due to its reconstructive character. The multimodal distribution observed for the mixed compounds suggests the appearance of clusters with different concentrations.

PACS numbers: 64.70.Kb - 66.30.Dn - 77.80.Bh - 77.80.Dj

Key words: reconstructive phase transitions, mixed crystals, superionic conductivity

(*) article publié dans *Physical Review B* **56**, 10722 (1997)

I - INTRODUCTION

The smearing of a structural phase transition around the critical temperature T_c is a phenomenon ultimately related to its first order character. The whole sample does not undergo a phase transition at T_c due to the occurrence of "local phase transitions" at different temperatures. [1] This effect is expected to be more pronounced when the first order phase transition has also a reconstructive character, that is, when the symmetries of the low and high temperature phase have no group-subgroup relationship, since, in this case, there is a rearrangement of the crystalline structure. In the case of mixed crystals, the smearing of the phase transition can be also ascribed to the existence of large pure and different concentrated clusters. Experimentally, the smearing of the phase transition manifests itself by the rounding and broadening of the anomalies associated to some physical properties, but in general, no attention is done in order to determine the distribution of the critical temperatures of the local phase transitions.

The crystal of Lithium Potassium Sulfate (LiKSO_4) undergoes a reconstructive phase transition at about $T_c = 708$ K. Below T_c , it presents a hexagonal structure, belonging to the $P6_3$ space group (C_6^6). The structure of the phase above T_c was not already determined. Some authors claim the existence of an incommensurate phase [2] with an orthorhombic average symmetry [3], while others support a normal orthorhombic structure [4, 5]. Anyway, it is well established that the average or normal orthorhombic structure belongs to the $Pnma$ space group (D_{2h}^{16}). The phase transition is of a reconstructive type, since there is no group-subgroup relationship between the low and high temperature space groups. Another interesting aspect of this phase transition is the occurrence of an important jump of the electrical conductivity. Above T_c , the lithium ions become mobile and their motion is associated to the rotations of the sulfate tetrahedra. The reconstructive character of the phase transition manifests itself in the temperature dependence of the electrical conductivity by a departure of the classical Arrhenius behavior below and above the phase transition.

The mixed crystals of the type $\text{LiK}_{1-x}\text{A}_x\text{SO}_4$ ($x \leq 0.5$), where A is an alkali ion, also exhibit a reconstructive phase transition at high temperature, accompanied by an important increase of the electrical conductivity. In a previous study [6], the behavior of the electrical conductivity temperature dependence for $\text{LiK}_{1-x}\text{Na}_x\text{SO}_4$ ($x = 0.10$) suggested the existence of clusters of the pure compounds ($x = 0$ and $x = 1$) mixed with the solid solution, a phenomenon analogous to the Griffiths phase of magnetic diluted systems. [7]

The purpose of the present study is to investigate the smearing of the reconstructive phase transition in LiKSO_4 and the effect of the random distribution of the Rb substitutional cation on the transitional behavior of $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ crystals for $x \leq 0.50$. For that, we will introduce a method to determine the distribution of the critical temperatures from the behavior of the electrical conductivity temperature dependence.

II - EXPERIMENTAL PROCEDURES

$\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ single crystals have been grown at 313K by slow evaporation of saturated aqueous solutions containing the salts $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 and Rb_2SO_4 . X-ray fluorescence analysis confirmed that the average crystal concentration was the same used in the solutions. For $x \leq 0.50$, the sample morphology was the same as the pure LiKSO_4 crystal (room temperature structure: P6_3 [reference 8]), allowing similar indexing of the crystallographic axes: c is the hexagonal axis and a is perpendicular to c and parallel to a natural face of the crystal. All samples have a good optical quality, typical of a single crystal. These samples have been investigated by AC electrical conductivity (HP4192A) and calorimetric (Mettler T10A system with a DSC30 measuring cell) techniques. In the first case, the samples have been cut as platelets perpendicular to the c axis ($8 \times 8 \times 1 \text{ mm}^3$) and the electrodes were painted with silver paste. The measurement frequency was 10kHz and the data were taken at constant heating/cooling rates of 1K/min, between room temperature and 800K. For the calorimetric measurements (DSC: differential scanning calorimetry), typical sample weights were 30mg and the heating/cooling rates used were 10K/min.

III - RESULTS AND DISCUSSIONS

The sequence of structural phase transitions and the symmetries of the different phases of LiKSO_4 are discussed in details in references [9-15]. In this work we will focus our attention to one of its reconstructive phase transition around 708 K. LiKSO_4 presents a high anisotropic ionic conduction, the conductivity along the c axis being one order of magnitude higher than perpendicular to it. In general, the ionic conductivity of the mixed crystals $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ for $x \leq 0.50$ is very close to that of the pure crystal, as shown in Figure 1 for the easiest axis (σ_{33}), in a temperature region around the phase transition. The data are presented for second heating runs, in order to avoid irreversibilities due to extrinsic charges and are displayed in a $\log \sigma_{33}T$ versus $1/T$ plot. Far away the transition region these samples show the classical Arrhenius behavior in both sides of the transition. The

activation energies calculated for each case, besides the width of the thermal hystereses shown during subsequent cooling are presented in Table I. These results show a general tendency to decrease the activation energy (the thermal barrier) in the lower temperature phases and to enlarge the thermal hysteresis with increasing Rb concentration, while in the higher temperature phases the activation energy presents only a slight decrease. Near the critical region, the conductivity data show a deviation from the Arrhenius behavior. It is important to emphasize that this is an intrinsic property of the system, being independent of the heating/cooling rates used. Figure 1 presents also other interesting results. Firstly, it's evident the decrease of the mean transition temperature with increasing Rb concentration. Besides, the most remarkable results are the enlarging of the transition region and the presence of multiple anomalies in the curves corresponding to the mixed crystals.

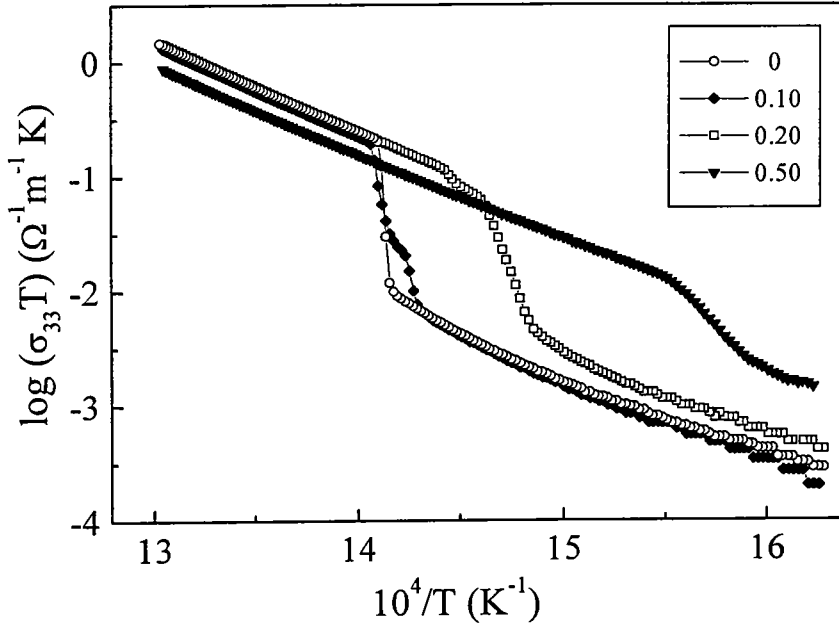


Figure 1: Temperature dependence of the electrical conductivity along the c axis during the second heating runs of the $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ crystals. The symbols with the corresponding x values are indicated in the legend.

Table I: Transition mean temperatures (on heating), thermal hystereses and activation energies for the mixed crystals, as functions of the Rb ion concentration (x).

x	T (K)	ΔT (K)	E_a (eV)	
			$T < T_c$	$T > T_c$
0	708	4	1.82	1.60
0.10	706	9	1.32	1.60
0.20	679	7	1.17	1.58
0.50	638	10	1.16	1.56

The blurring of the anomaly at the phase transition is certainly ascribed to the coexistence of the low and high temperature phases in a temperature range, due to the existence of "local phase transitions" in the samples at different temperatures. Figure 1 shows that, far below and far above the phase transitions, the electrical conductivity is well described by a classical Arrhenius behavior, that is, $\sigma_1 T = A_1 \exp(-E_{a1}/k_B T)$ and $\sigma_2 T = A_2 \exp(-E_{a2}/k_B T)$, where E_a is the activation energy, and the subscripts 1 and 2 denote the low and high temperature phases, respectively. For the bi-phase system, the electrical conductivity can be written as

$$\sigma^n = p \sigma_1^n + (1 - p) \sigma_2^n \quad , \quad (1)$$

where $p(T)$ gives the volume fraction of the low temperature phase in a given temperature T . The parameter n would be equal to 1 if the domains associated to the different phases were arranged in a parallel way with respect to the electrodes and $n = -1$ if they were arranged in a series way. Since the domains are arranged in a random way, we can consider that n approaches to zero, and therefore, σ^n tends to $1 + n \ln \sigma$. Eq. (1) can be rewritten as

$$\ln \sigma = p \ln \sigma_1 + (1 - p) \ln \sigma_2 . \quad (2)$$

Eq. (2) is similar to the logarithmic mixture rule that is used to describe the dielectric behavior of polycrystalline and polyphase ceramics. [16] Now, we use this equation to obtain the volume fraction $p(T)$ from the measured conductivity data $\sigma(T)$, by considering the extrapolation of the low and high Arrhenius relations for σ_1 and σ_2 , in the mixed regime. The critical temperature distribution function $f(T_C)$, which gives the fraction of the sample that undergoes the transition in a temperature interval, is simply given by the temperature derivative of $p(T)$. Eq. (2) also shows that we could consider an "effective" activation energy in the mixed regime, that would correspond to the weighted average of the activation energies E_{a1} and E_{a2} of the low and high temperature phases, respectively. Since $E_{a1} > E_{a2}$, the effective activation energy E_a decreases with increasing temperature. The decrease of E_a gives rise to the increase of the slope of the $\ln \sigma T$ versus $1/T$ curve, as discussed in details in references [6,17].

Figure 2 shows the functions $f(T_C)$ obtained from the experimental conductivity data according to the above discussion for the pure and mixed compounds. Note that for the pure crystal it corresponds to a narrow peak centered at 708K. A very interesting result is shown in Fig. 3(a). This peak is perfectly fitted by a Gaussian curve, showing that the critical temperature of the "local phase transitions" follows a Gaussian distribution. The quality of the fit supports the validity of the

method used to derive $f(T_c)$ from the experimental conductivity data, and shows that, even in the case of the pure compound, the phase transition is smeared in a small temperature interval.

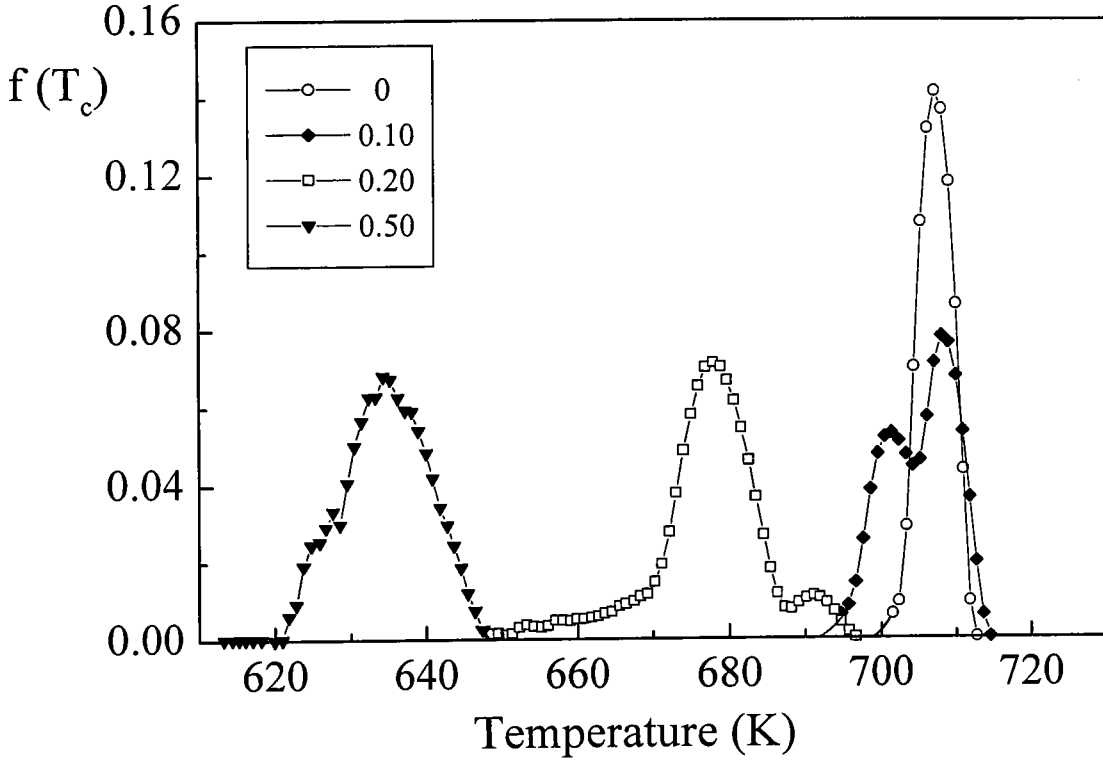


Figure 2: Critical temperature distribution functions derived from the conductivity data of figure 1 (see text).

In the case of the mixed compounds, the influence of the increasing Rb ion concentration is seen by (i) a decreasing of the mean transition temperature; (ii) the gradual enlarging of the phase transition interval; and (iii) the appearance of additional maxima in $f(T_c)$. The existence of the denoted additional anomalies in $f(T_c)$ can be attributed to a non-uniform cluster distribution in the sample. Figure 3(b) shows that $f(T_c)$ for the $x = 0.10$ compound is fitted by the sum of two Gaussian curves, one of them with exactly the same parameters (temperature and width) used to fit the curve of the pure compound. This result shows that clusters of the pure compound coexist with the solid solution. The distribution function $f(T_c)$ for the compounds with $x = 0.20$ and 0.50 have also been fitted by means of a sum of Gaussian curves, but centered at lower temperatures. For all the mixed crystals, the distributions are not monomodal, which means that these systems tend to form regions with average stoichiometries around certain x values. We remark also that, since $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$

$_x\text{Rb}_x\text{SO}_4$ crystals present other first order phase transitions (outside the temperature range studied here), the denoted clusters could also lead to the smearing of those transitions. [18]

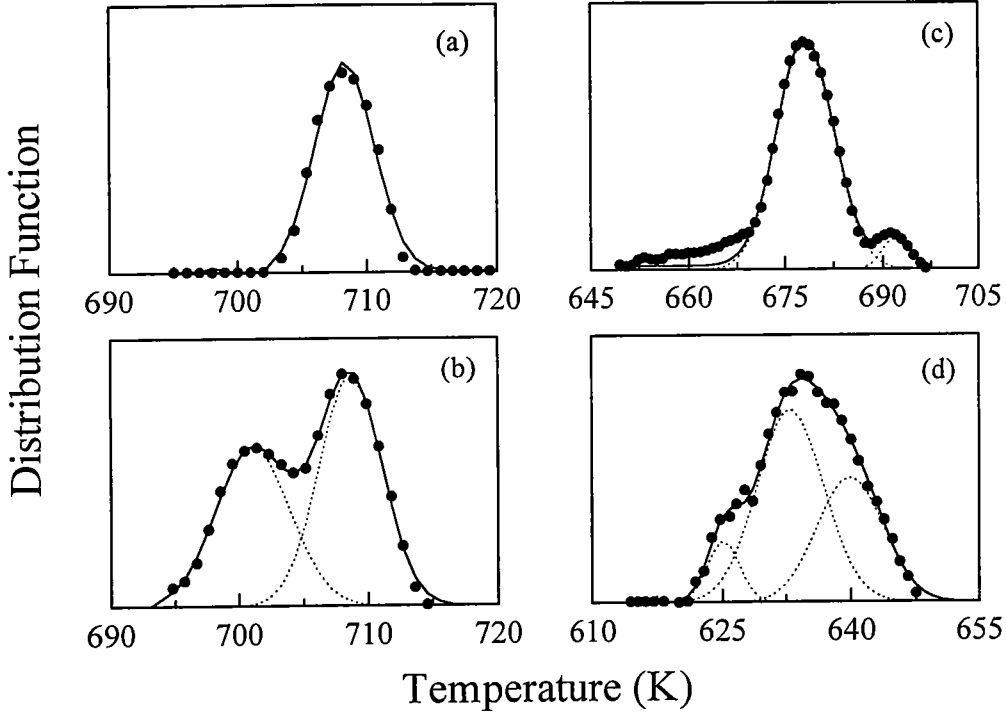


Figure 3: Gaussian adjusts of the critical temperature distribution functions of the preceding figure (a), (b), (c) and (d) account for $x = 0, 0.10, 0.20$ and 0.50 , respectively.

In order to confirm the validity of the method that allowed us to calculate the distribution of critical temperatures from the conductivity data, we present in Figure 4 the DSC endothermic data during the second heating of samples with the same compositions. The curves shown in this figure are entropic curves obtained from the enthalpic DSC measurements after baseline subtraction and division by absolute temperature and sample masses. Assuming that the entropy jump (for unit mass) during the phase transition to the high temperature phase does not change substantially for regions with different local critical temperatures (since it depends rather on the differences between the number of configurations of the two phases), the data displayed in Fig.4 have also the physical meaning of critical temperature distribution functions (after, of course, normalization to the area below each peak). The remarkable agreement between the two results displayed in Fig. 2 and Fig. 4, obtained from two substantially different experimental techniques, leads us to conclude that our method for determining the distribution of the critical temperatures from the behavior of the electrical conductivity data is consistent. The differences observed between the corresponding

curves in figures 2 and 4 can be attributed to the tendency of the DSC technique to round and shift the data (higher heating rates, possible gradients and heat diffusion delay).

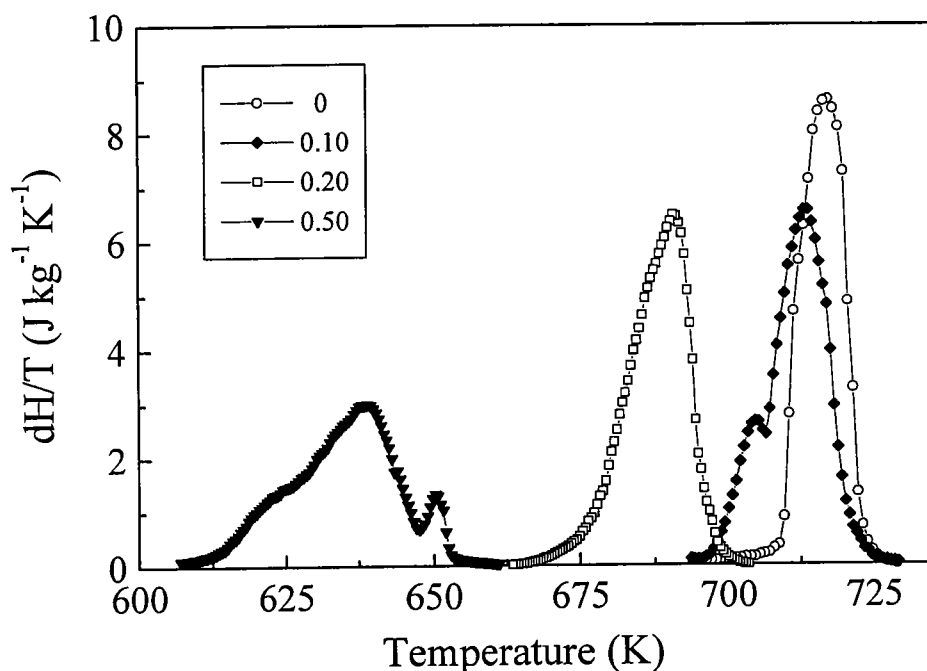


Figure 4: Entropic DSC runs, after division by the sample weights, during the second heating of the mixed crystals. The area under each curve gives the total entropy jump at the phase transition.

V - CONCLUSIONS

The experiments carried out in $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ crystal ($x \leq 0.50$) showed that the reconstructive phase transition is smeared in a temperature range around the mean T_C . The analysis of the conductivity data by considering the sample as formed by randomly arranged domains of the low and high temperature phases allowed us to calculate the critical temperature distribution function. In the case of the pure compound ($x = 0$), it follows a Gaussian distribution, showing that the smearing of the phase transition is uniquely related to its reconstructive character. For the mixed compounds, the presence of large pure and different concentrated clusters enhances the tendency of different "local phase transitions" and, thus, leads to a larger smearing of the phase transitions. Moreover, the results obtained from the analysis of the conductivity data shows remarkable similarities with crude DSC endothermic data around the phase transitions.

ACKNOWLEDGMENTS

Work supported by the Brazilian government agencies CNPq and FINEP. We thank A. M. Moreira for his help in the DSC measurements.

REFERENCES

1. M. E. Lines and A. M. Glass, "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials" (Clarendon Press, Oxford, 1977).
2. Y. Y. Li, Solid State Comm. **51**, 355 (1984)
3. D. R. Ventura, N. L. Speziali, and M. A. Pimenta, Phys. Rev. B **54**, 11869 (1996)
4. S. J. Chung and T. Hahn, Acta Crystallogr. Sect. A **28**, 557 (1972)
5. H. Sankaran, S. M. Sharma, and S. J. Sikka, Solid State Commun. **62**, 275 (1988)
6. M. A. Pimenta, S. L. A. Vieira, F. O. V. Letelier, N. L. Speziali, and M. S. S. Dantas, Solid State Commun. **82**, 755 (1992).
7. R. B. Griffiths, Phys. Rev. Lett. **23**, 17 (1969).
8. A. J. Bradley, Philos. Mag. **49**, 1255 (1925).
9. N. Choudhury, S. L. Chaplot, and K. R. Rao, Phys. Rev. B **33**, 8607 (1986).
10. R. Cach, P. E. Tomaszewski, and J. Bornarel, J. Phys. C **18**, 915 (1985).
11. H. Bill, Y. Ravi Sekhar, and D. Lovy, J. Phys. C **21**, 2795 (1988).
12. A. J. Oliveira, F. A. Germano, J. Mendes-Filho, F. E. A. Melo, and J. E. Moreira, and Phys. Rev. B **38**, 12 633 (1988).
13. B. Mróz, J. A. Tuszynski, H. Kiefte, and M. J. Clouter, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 5965 (1989).
14. M. A. Pimenta, P. Echegut, Y. Luspín, G. Hauret, F. Gervais, and P. Abélard, Phys. Rev. B **39**, 3361 (1989).
15. G. Perpétuo, M. S. S. Dantas, R. Gazzinelli, and M. A. Pimenta, Phys. Rev. B **45**, 5163 (1992).
16. W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics* (John Wiley & Sons., Inc., N. Y., 1976), p. 720.
17. M. A. Pimenta, P. Echegut, F. Gervais, and P. Abélard, Solid State Ionics **28-30**, 224 (1988).
18. R. L. Moreira, P. Bourson, U. A. Leitão, A. Righi, L. C. M. Belo, and M. A. Pimenta, Phys. Rev. B **52**, 12 591 (1995).

4.3 - Phase diagram of mixed $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ crystals

A. Righi, A. P. Ayala and R. L. Moreira

Departamento de Física, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais,
C.P. 702, 30123-970 Belo Horizonte, MG, Brazil

P. Bourson

Laboratoire Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques, C.L.O.E.S,
Université de Metz and SUPELEC, 2 rue E. Belin, 57078 Metz, France

P. Galez

LAIMAN, Université de Savoie, 41 Av. de la Plaine
BP 806 - 74016 Annecy Cedex, France

J. L. Soubeyroux

Laboratoire de Crystallographie, CNRS
BP 166 - 38042 Grenoble Cedex, France

Abstract

Neutron powder thermodiffraction has been used to determine the phase diagram of $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ mixed crystals ($x \leq 0.50$), between 50 and 800 K. We observed that, in this temperature range, these crystals undergo practically the same sequence of phase transitions as pure LiKSO_4 crystal. The main effects of the presence of rubidium ions in the potassium sites are seen in the variations of the critical temperatures and in the smearing of the first order transitions. We observed the narrowing of the region of the room temperature hexagonal phase with increasing Rb concentration. Its upper limit temperature decreases, while the lower one increases, favoring the trigonal phase. The low-temperature ferroelastic phase is absent for crystals with Rb concentration higher than c.a. 0.30.

PACS numbers: 61.12.-q, 61.43.-j, 64.70.Kb

Keywords: A - disordered systems; D - phase transitions; E – neutron scattering

(*) article publié dans *Solid State Communication* **107**, 193 (1998)

I - INTRODUCTION

Pure LiKSO_4 crystal undergoes at least five phase transitions from its melting point down to 10K. The highest temperature phase *I* has a hexagonal symmetry belonging to the space group $\text{P6}_3/\text{mmc}$ (D_{6h}^4), and is characterized by a complete orientational disorder of sulfate groups. [1] Below 708K, the crystal presents a structural phase *II*, with symmetry certainly lower than hexagonal. Some authors proposed an orthorhombic structure belonging to the space group Pnma (D_{2h}^{16}). [2,3] Other authors suggested an incommensurate structure between 940 and 743K, and a modulated superstructure in the temperature range 743-711K. [1, 4]

The room-temperature phase *III* of LiKSO_4 has also a hexagonal structure belonging to the space group P6_3 (C_6^6), with two molecular formulae per unit cell. [5,6] This phase is pyroelectric and presents optical activity along the *c* hexagonal axis.[7] At about 205K, it presents a first order transition to a phase *IV*, with a trigonal symmetry P31c (C_{3v}^4). [7,8] Continuing the cooling process, the crystal undergoes another first order transition around 190K to a monoclinic symmetry *V*, of the space group Cc (C_s^4). [9, 10] Raman spectroscopy and dielectric measurements showed undoubtedly the existence of another phase transition at about 20K to a phase *VI*, [11] whose symmetry has not yet been established.

In recent years we started a systematic study of mixed $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ crystals by different experimental techniques, in order to investigate the effect of the random distribution of the Rb substitutional cation on the sequence of phase transitions of the pure LiKSO_4 compound. Low temperature Raman and birefringence investigations suggested that the presence of the Rb ion introduces a local distortion in the crystalline structure, without destroying the long-range order. [12,13] Moreover, these studies showed that, below the room temperature, the mixed crystals present phase transition sequences analogous to that of the pure compound. In our recent work, electrical-conductivity and calorimetric measurements at high temperatures, showed the smearing of the reconstructive hexagonal-orthorhombic phase transition of these crystals, due to the occurrence of different non-uniform local transitions. [14] This effect was attributed to the presence of the clusters with different Rb concentration. Such clusters could also lead to the smearing of other first order phase transitions presented by these crystals.

The mixed crystals $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ ($x \leq 0.50$) are now investigated by neutron powder diffraction technique. The goal of the present work is to present the phase diagram of this system in the

temperature interval ranging from 50 to 800K. We analyze the possible symmetries of the observed phases and the hysteretic effects upon them.

II - EXPERIMENTAL

The single crystals $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ were grown by the slow evaporation method from aqueous solutions containing the salts $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 and Rb_2SO_4 in appropriated molar ratios yielding to $x = 0.10, 0.20$ and 0.50 . The mixed crystals with low Rb concentration ($x \leq 0.20$) were obtained in form of hexagonal prisms with typical dimensions of about $15 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$. For $x = 0.50$, the sample morphology was of the hexagonal-rod type with relatively small dimensions. The optical quality of the samples was checked under microscope using polarized light. X-ray fluorescence analysis confirmed that the Rb concentration in the crystals was the same as in the solutions.

Neutron diffraction patterns were recorded on the DN5 diffractometer of the Siloé reactor at CEN - Grenoble. Data were collected at intervals of 5K for a wavelength $\lambda = 1.339 \text{ \AA}$. The powders of the crystals $x = 0.10, 0.20$ and 0.50 were enclosed in cylindrical vanadium containers with 10 mm in diameter. The samples were first cooled down to 50 K using a closed-cycle cryostat at a rate of 2K/min. The measurements were made between 50 and 290K. After, the samples were heated from 330K up to 800K, in a conventional furnace, at a rate of about 5K/min.

III - RESULTS AND DISCUSSIONS

Neutron powder diffraction of the mixed $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ crystals has been performed between 50 and 800K, for $x = 0.10, 0.20$ and 0.50 . A typical three-dimensional thermodiffractogram for the $x = 0.10$ crystal in the temperature range 600 to 800K, on heating, is illustrated in Figure 1. This figure shows clearly the appearance and/or disappearance of Bragg peaks accompanying the *II-III* phase transition, which is analogous to that of pure LiKSO_4 crystal.

In order to determine the evolution of the different phases with temperature we calculate the intensity of Bragg reflections, assuming pseudo-Voigt lineshapes. Some peaks exhibit important changes in the whole temperature interval. In our studies, we choose to use the $(111)_\text{H}$ and $(110)_\text{H}$ Bragg peaks, due to their high intensities and larger variations during the phase transitions. The

symbol H is used to indicate that the indexation of the Bragg peaks follows that of the room temperature hexagonal phase *III* of LiKSO_4 .

Figure 2 shows the temperature dependence of the intensity of the $(111)_\text{H}$ and $(110)_\text{H}$ reflections for the $x=0.10$ crystal on heating (open circles) and on cooling (solid circles). We observe that the high-temperature phase transition *II-III* is denoted by an important increasing of the $(111)_\text{H}$ peak intensity, just below 700K. Conversely, the intensity of $(110)_\text{H}$ peak does not change at this transition. Continuing the cooling, the hexagonal-trigonal transition is seen around 250K by the decreasing of the intensity of the $(111)_\text{H}$ peak and by the enhancing of the $(110)_\text{H}$ peak. Below 145K, the $(110)_\text{H}$ peak intensity increases again, as a consequence of the *IV-V* transition. The observed behaviors of these peaks follow those of the pure crystal LiKSO_4 in the literature. In particular, our results are compatible with those of Bhakay-Tamhane *et al.*, [15] who studied the temperature dependence of the intensity of the (111) and (112) peaks for the pure crystal, below room temperature. Figure 2 allows also to estimate the thermal hystereses of the phase transitions.

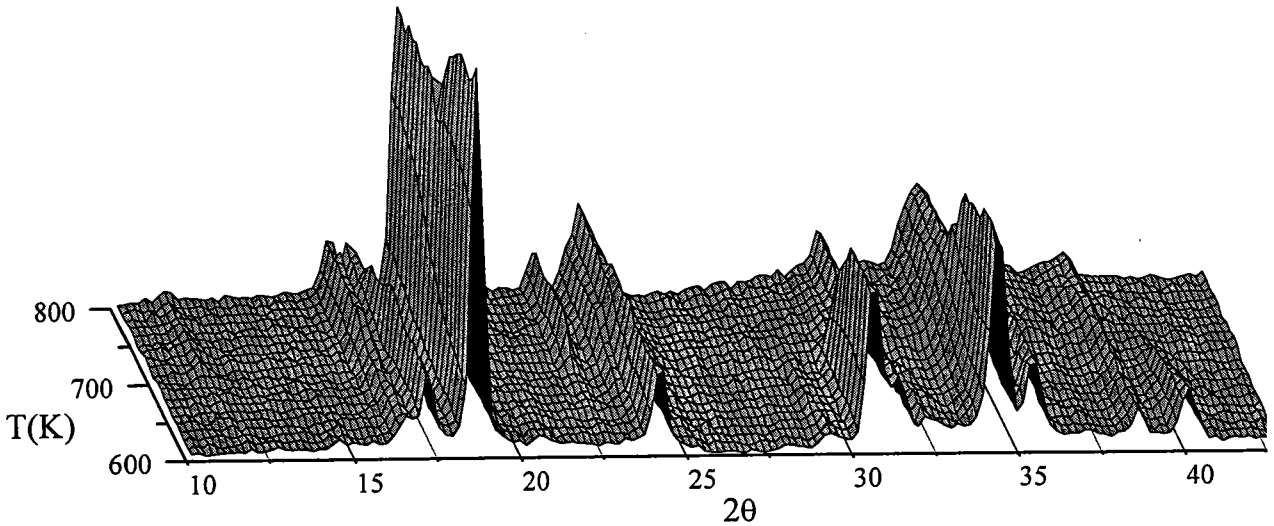


Figure 1: Neutron thermodiffractogram of the $x = 0.10$ mixed crystal on heating.

Similar behavior of the Bragg peaks was observed for all the crystals with different Rb concentrations, although at different critical temperatures. The main differences were the absence of the signature of the *IV-V* transition for the crystal with $x = 0.50$ and the enlargement of the phase coexistence intervals, around each transition. The above features around the *II-III* and *III-IV* transitions are illustrated in Figure 3, which shows the temperature dependence of the intensity of the $(111)_\text{H}$ peak, for different Rb concentrations, on cooling. As we have already pointed out, this peak is very intense into the hexagonal phase *III*, showing with its variations both, the *II-III* and *III-*

IV transitions. Note the relatively low slopes of the curves presented in Figure 3, which is directly linked to the smeared character of these transitions. Besides we observe the narrowing of the region of hexagonal symmetry and increasing trigonal phase stabilization for increasing Rb concentration.

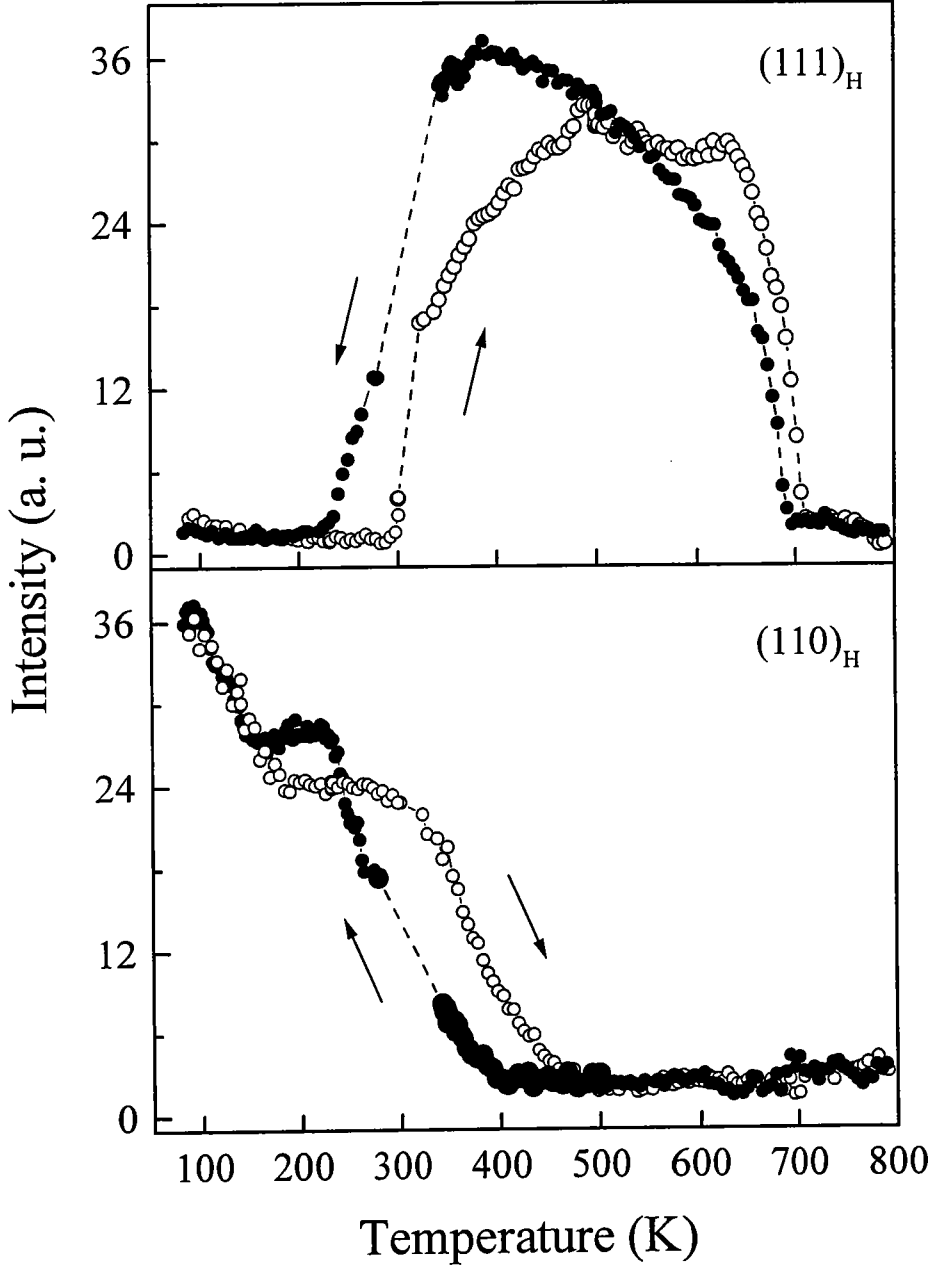


Figure 2: Temperature dependence of the $(111)_H$ and $(110)_H$ Bragg peak intensities for the $x = 0.10$ mixed crystal, on the heating and cooling. The dashed lines are guides for the eyes.

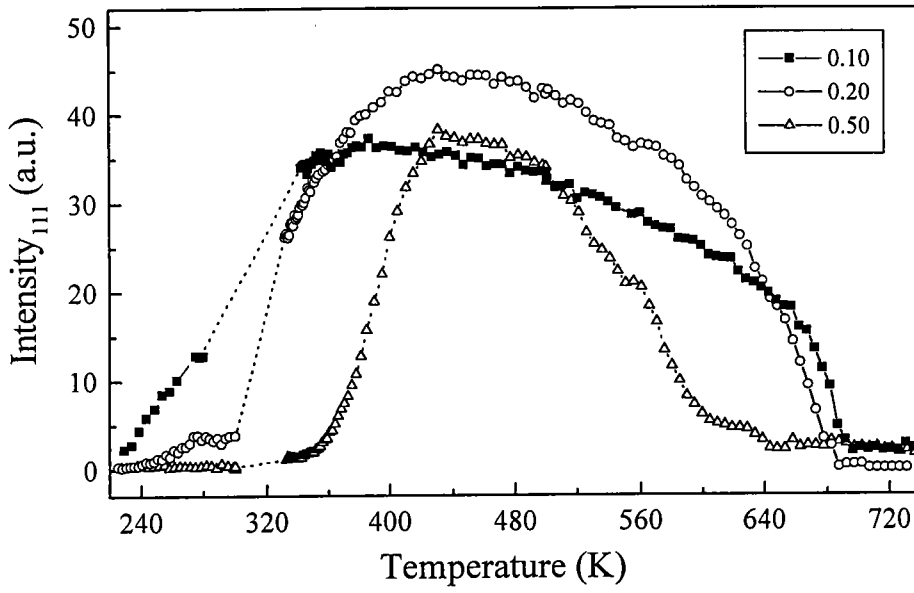


Figure 3: Temperature dependence of the $(111)_H$ Bragg peak intensity, during the cooling, for the mixed crystals with $x = 0.10$, 0.20 and 0.50 . The dashed lines are guides for the eyes.

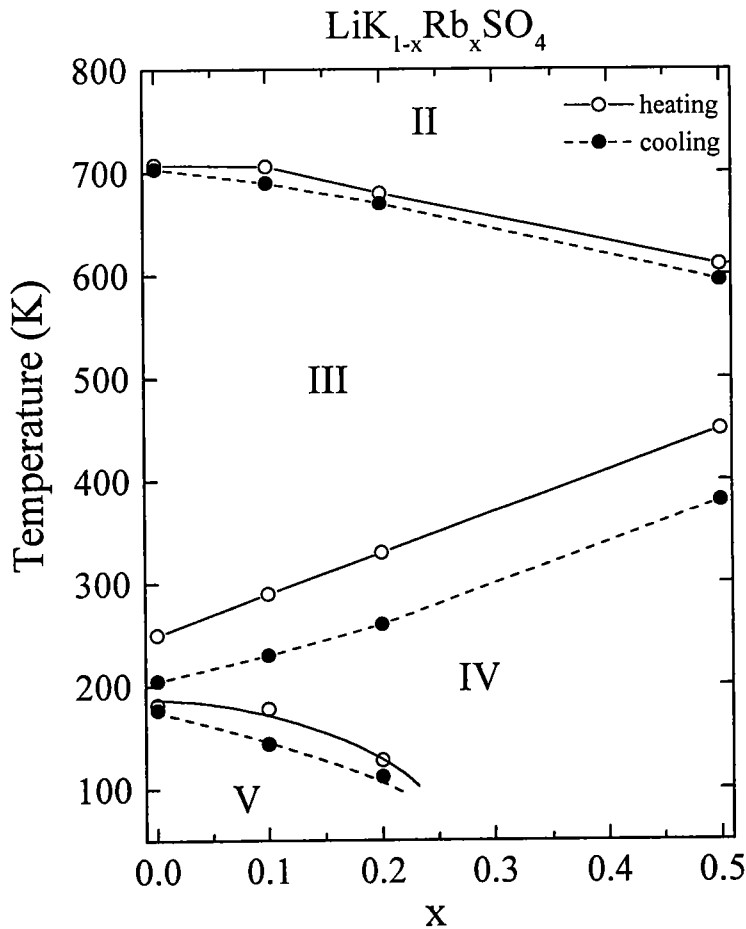


Figure 4: Proposed phase diagram for the $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ mixed crystals, on the heating and cooling.

The analysis of the peak intensity variations for the different crystals allows us to propose the phase diagram for the $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ system ($x \leq 0.50$), presented in Figure 4, on heating (open circles and solid lines) and on cooling (solid circles and dashed lines). The critical temperatures have been determined from the average over the temperatures where the strongest Bragg peaks change (at least 15 lines).^{*} As a whole, this phase diagram summarizes the results of our diffraction patterns. In particular, we show that the crystals with x lower than c.a. 0.15 present an average hexagonal symmetry at room temperature analogous to that of pure LiKSO_4 , while the crystals with greater than c.a. 0.30 belongs to a trigonal symmetry at room temperature, corresponding to the low-temperature phase *IV* of LiKSO_4 . These results are in agreement with our previous Raman studies. [12, 13] Owing to the high metastability interval of the *III-IV* transition, crystals with x ranging from 0.20 to 0.30 could present either phase *III* or phase *IV* (or a mixture of both), depending on the sample thermal history.

The proposed phase diagram shows that the *II-III* and *IV-V* transitions are shifted to lower temperatures with increasing of Rb ion concentration. The opposite is seen in the *III-IV* trigonal transition, whose critical temperature increases with Rb ion concentration. In the case of crystals with x greater than c.a. 0.30, we note the absence of the ferroelastic transition in the low temperature region. It is interesting to observe that the presence of Rb ion stabilizes the trigonal structure in a very large temperature interval, which could be a consequence of the trigonal lattice distortion introduced by the Rb ion. [12]

IV - CONCLUSIONS

Neutron powder thermodiffraction performed in $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ allowed us to determine the phase diagram of this system between 50 and 800K, for x ranging from 0 to 0.50. The mixed crystals present the same sequence of phase transitions as pure LiKSO_4 crystal. The critical temperatures are shifted and the more stressing effect is the stabilization of the trigonal phase with increasing Rb ion concentration. The low temperature ferroelastic phase is suppressed for high Rb concentration ($x \geq 0.30$). The results show also the smearing of the first order phase transitions, due to the existence of different local critical temperatures.

^{*} Les valeurs des températures critiques ont été déterminées par la dérivée maximale de la dépendance en température de l'intensité des plusieurs lignes de Bragg.

Acknowledgments

We thank Dr. I. Luk'yanchuk for helpful discussions. This work has been partially supported by the Brazilian agencies CNPq and FAPEMIG.

REFERENCES

1. Y. Y. Li, *Solid State Commun.* **51**, 355 (1984)
2. J. Chung and T. Hahn, *Acta Cryst. A* **28**, 557 (1972)
3. H. Sankaran, S. M. Sharma and S. K. Sikka, *Solid State Commun.* **66**, 7 (1988)
4. D. R. Ventura, N. L. Speziali and M. A. Pimenta, *Phys. Rev B* **54**, 11869 (1996)
5. A. J. Bradley, *Philos. Mag.* **49**, 1225 (1925)
6. H. Schulz, U. Zucker and R. Frech, *Acta Cryst. B* **41**, 21 (1985)
7. P. L. Zhang, Q. W. Yan and J. X. Boucherle, *Acta Cryst. B* **43**, 147 (1987)
8. M. L. Bansal, S. K. Deb, A. P. Roy, and V. C. Sahni, *Solid State Commun.* **36**, 1047 (1985)
9. W. Kleemann, F. G. Shafer and A. S. Chaves, *Solid State Commun.* **64**, 189 (1986)
10. S. Bhakay-Tamhane, A. Sequeira and R. Chidambaram, *Phase Transitions* **35**, 75 (1991)
11. J. Mendes Filho, J. E. Moreira, F. E. A. Melo, F. A. Germano and A. S. B. Sombra, *Solid State Commun.* **60**, 189 (1986)
12. R. L. Moreira, P. Bourson, U. A. Leitão, A. Righi, L. C. M. Belo and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **52**, 12591 (1995)
13. R. L. Moreira, A. Righi, P. Bourson, U. A. Leitão and M. A. Pimenta, *Ferroelectrics* **184**, 289 (1996)
14. A. Righi, P. Bourson, M. A. Pimenta and R. L. Moreira, *Phys. Rev. B* **56**, 10722 (1997)
15. S. Bhakay-Tamhane, A. Sequeira and R. Chidambaram, *Ferroelectrics* **69**, 241 (1986)

4.4 - The structural phase transitions in $\text{LiK}_{0.50}\text{Rb}_{0.50}\text{SO}_4$ mixed crystal (*)

A. Righi, P. Bourson¹, A. P. Ayala, M. A. Pimenta and R. L. Moreira

Departamento de Física - ICEx - UFMG
C.P. 702, 30123-970 - Belo Horizonte - MG - Brazil

¹ Laboratoire MOPS - SUPELEC et Université de Metz
2, rue E. Belin, 57078 - Metz Cedex 3 - France

Abstract

The structural phase transitions of the $\text{LiK}_{0.50}\text{Rb}_{0.50}\text{SO}_4$ mixed crystal were investigated by Raman spectroscopy and neutron powder diffraction up to 800K. The results show two first order structural transitions, quite analogous to the transitions in LiKSO_4 . Raman spectra and diffraction profiles were compatible with average symmetries C_{3v}^4 , C_6^6 and D_{2h}^{16} for the three observed phases, with increasing temperature. The transitions, both reconstructive, are smeared over large temperature intervals, leading to the coexistence of Raman bands and neutron peaks of the different phases and to an anomalous behavior of the lattice parameters into these intervals. In the hexagonal phase, the cell volume presents a hysteretic behavior depending on the sample thermal history. Raman spectra of the orthorhombic phase shows the high rotational disorder of the SO_4 ions, associated with the high Li positional disorder in this high conducting phase.

KEYWORDS: neutron diffraction, Raman scattering, solid-solid transitions, solid solution

(*) article soumis à *Journal of the Physical Society of Japan* (1998)

§1. Introduction

Interest in compounds of the LiASO_4 family, where A is an alkali cation ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ or Cs), arises from their very different sequences of structural phase transitions (SPT). The variety of phase transitions is closely related with the possible reorientations and rotations of SO_4 tetrahedra, accompanied by small cation displacements. Most of these compounds can be described into a framework consisting of six-membered rings of alternating SO_4 and LiO_4 tetrahedra. The tetrahedra generally form an ordered arrangement of the stuffed-tridymite type in which the apices of two adjacent tetrahedra point into opposite directions.

Lithium potassium sulfate (LiKSO_4) is the compound of this family, which exhibits the largest number of phase transitions. The room-temperature phase has a hexagonal symmetry of the tridymite type belonging to the space group C_6^6 (P6_3 ; $Z=2$).^{1, 2)} The highest temperature phase has also a hexagonal structure belonging to the space group D_{6h}^4 ($\text{P6}_3/\text{mmc}$; $Z=2$).³⁾ There remains a controversy about the symmetry of the phase between 708 and 940K. Some authors suggest an orthorhombic structure belonging to the space group D_{2h}^{16} (Pnma ; $Z=4$).^{4, 5)} Y. Y. Li³⁾ proposed a 3-q incommensurate phase between 940 and 743K, and a commensurate superstructure below 743K, whereas Ventura *et al.*⁶⁾ suggested a 1-q incommensurate structure with average symmetry belonging to the Pnma space group.

Below the room temperature, LiKSO_4 undergoes still at least three SPT at about 205, 190 and 20K, on cooling. It firstly transforms into a trigonal structure of the space group C_{3v}^4 (P31c ; $Z=2$)⁷⁾ and after into a monoclinic structure of the space group C_s^4 (Cc ; $Z=4$).^{8, 9)} This phase presents three kinds of the ferroelastic domains oriented at 120° each other. At still lower temperatures, the existence of a different structural phase has been evidenced by Raman spectroscopy and dielectric studies, but its symmetry has not yet been established.¹⁰⁾

Another very interesting crystal of the family is lithium rubidium sulfate (LiRbSO_4), which shows a complicate sequence of phase transitions between 439 and 477K. It belongs to the monoclinic space group C_{2h}^5 ($\text{P112}_1/\text{n}$; $Z=4$) at room temperature¹¹⁾ and to the orthorhombic space group D_{2h}^{16} (Pmnc ; $Z = 4$) above 477K.¹²⁾ Between these two phases, LiRbSO_4 exhibits a sequence of modulated structures, in which the wave vector passes through different incommensurate ($\frac{q}{c} = \frac{2}{5} - \delta$), followed by commensurate ($\frac{q}{c} = \frac{1}{2}$ and $\frac{2}{5}$) values, on cooling.¹³⁾ This latest phase is

ferroelectric. Under application of an electric field, another ferroelectric phase is induced with a modulation wave vector $\frac{q}{c} = \frac{3}{7}$.¹⁴⁾ At our knowledge, there is no report on the literature claiming for any low temperature phase transition for this crystal.

The other members of the family Li_2SO_4 , LiNaSO_4 , LiCsSO_4 show relatively simplest phase transition sequences. In fact, each of them undergoes only one SPT.¹⁵⁻¹⁷⁾ It is noteworthy that Li_2SO_4 and LiNaSO_4 are superionic conductors at high temperatures.

The richest phase transition sequences of LiKSO_4 and LiRbSO_4 and the proximity of the ionic radii of K^+ (1.38Å) and Rb^+ (1.52Å) lead us to search for mixed compounds of the type $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$. Our investigations show that these materials form solid solutions, at least for $x \leq 0.50$. Thus, we started systematic investigations of the mixed system by different experimental techniques. Raman spectroscopy and birefringence studies carried out at low temperatures showed that for $x \leq 0.50$ this system undergoes similar sequences of SPT as those of the pure crystal.¹⁸⁾ The alleatory presence of rubidium ions in potassium sites changes the transition temperatures, i.e. the hexagonal-trigonal transition is shifted to higher temperature values and the ferroelastic transition to lower ones with increasing Rb concentration. The crystal $x=0.50$ did not show any phase transition in the low-temperature region between 80 and 300K.

On the other hand, electrical conductivity and calorimetric studies around the high temperature reconstructive SPT of LiKSO_4 (C_6^6 to D_{2h}^{16}) showed the smearing of this transition in pure and mixed crystals ($x \leq 0.50$) and indicate the existence of clusters with different Rb concentrations in the mixed crystals.¹⁹⁾ In a very recent communication,²⁰⁾ the whole phase diagram of this system has been proposed from neutron powder thermodiffractometric data, for x ranging from 0 to 0.50, in the temperature interval 50 to 800K. Besides the absence of low-temperature SPT for $x \geq 0.30$, the results show also the stabilization of the trigonal phase over a larger temperature interval and the progressive narrowing of the region with C_6^6 structure, with increasing Rb concentration.

In this paper, we present now a detailed study of the mixed crystal $\text{LiK}_{0.50}\text{Rb}_{0.50}\text{SO}_4$ by means of Raman spectroscopy and neutron powder diffraction at high temperatures. Our aim is to investigate the SPT presented by this crystal and to confirm the symmetries of the observed phases. This work completes our previous low-temperature Raman study of this crystal, which showed its average trigonal symmetry below room temperature.¹⁸⁾ The temperature variations of the a and c lattice parameters are also presented and discussed.

§2. Experimental

Single crystals of $\text{LiK}_{0.50}\text{Rb}_{0.50}\text{SO}_4$ were grown by slow evaporation of saturated aqueous solutions containing the salts $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 and Rb_2SO_4 in the molar ratios 1.0; 0.50; 0.50. Crystals presented hexagonal-rod type with dimensions of about $2 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$, allowing direct identification of the c axis. The a axis is perpendicular to the c axis and parallel to a natural face of the crystal. The Rb average concentration in the crystal has been determined by X-ray fluorescence technique (Phillips PW2400) as 0.492 ± 0.013 .

For the Raman experiments, samples were cut from regions of good optical quality and polished. The Raman spectra were obtained from 300 to 800K using a triple monochromator spectrometer (DILOR XY) equipped with a gold multi-array detector. The laser wavelength was 514.5nm with an exciting power of about 200mW. Neutron diffraction patterns were recorded on the DN5 diffractometer of the Siloe reactor at CEN-Grenoble. The sample powders were enclosed in a cylindrical vanadium container and mounted in a conventional furnace. Data were collected at intervals of 5K for a wavelength $\lambda = 1.339\text{\AA}$, in the angular range $2\theta = 10^\circ$ to 80° . The measurements were made between 330 to 800K at a rate of about 5K/min. The diffraction patterns were analyzed using the SIMPRO [21] program, assuming pseudo-Voigt line shapes.

§3. Results and Discussion

3.1. Raman Study

As mentioned above $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ mixed crystals have been previously investigated by Raman spectroscopy below room temperature, for $x \leq 0.50$.¹⁸⁾ It was observed that Raman spectra of these materials are very similar to those of the pure compound LiKSO_4 , showing that the presence of rubidium ions at the potassium sites introduces local distortions in the structure without destroying the long-range order. Therefore, as we did in that work, we will apply the group theory predictions for the vibrational spectra of LiKSO_4 in order to analyze the changes of the Raman spectra of the mixed compound $x = 0.50$ in the present work.

In order to facilitate the analysis of the Raman results we show in Table I the number and attributions of the Raman-active modes belonging to each irreducible representation for three phases (trigonal, hexagonal and orthorhombic) of LiKSO_4 . The choice of these symmetries will turn clear

after the presentation of our data. Table I shows also the non-zero Raman tensor elements associated to each irreducible representation. The internal modes ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 correspond respectively to the symmetrical stretching, symmetrical bending, asymmetrical stretching and asymmetrical bending of the SO_4^{2-} tetrahedra.

Table I: Raman-active modes for the trigonal, hexagonal and orthorhombic symmetries of LiKSO_4 crystal.

<i>Attribution</i>	$\rightarrow$	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	Ext	Lib	Number of Raman modes	Non-zero Raman tensor elements
Trigonal	A_1	1	0	1	1	2	1	6	xx, yy, zz
C_{3v} (3m)	E	0	2	2	2	5	2	13	xx, yy, xy, xz, yz
Hexagonal	A	1	0	1	1	2	1	6	xx, yy, zz
C_6 (6)	E_1	0	1	1	1	2	1	6	xz, yz
	E_2	0	1	1	1	3	1	7	xx, yy, xy
Orthorhombic	A_g	1	1	2	2	6	1	13	xx, yy, zz
	B_{1g}	0	1	1	1	3	2	8	xy
D_{2h} (mmm)	B_{2g}	0	1	1	1	3	2	8	xz
	B_{3g}	1	1	2	2	6	1	13	yz

Let us now present our Raman results of the crystal $x = 0.50$ in the high temperature region, from 300 to 800K. All spectra were corrected by the Bose factor $(n(\omega) + 1)$. The temperature evolutions of the Raman spectra in the $z(xx)y$ and $z(xz)y$ configurations between 360 and 680 cm^{-1} are shown in Fig. 1. This spectral region corresponds to the external modes associated to the lithium ions and to the bending modes of SO_4^{2-} tetrahedra. These spectra show clearly the occurrence of a SPT between 380 and 480K and give some evidence for a second SPT between 610 and 684K, whose existence will be confirmed below.

The similarity of the spectra of this mixed compound with pure LiKSO_4 allows us to make a direct proposition for the observed structural phases. We investigate first the low and intermediate phases. Figure 2 shows a comparison between the Raman spectra performed in the $z(xx)y$ and $y(zz)x$ configurations, for the low (300K) and intermediate (460K) phases. The low temperature spectra look like those of the trigonal C_{3v} phase of LiKSO_4 (as already pointed out in ref. 18). By its turn, the intermediate temperature spectra look like those of the hexagonal C_6 structure of the pure crystal. Thus, we use the mode assignment of Table I to index the modes of Fig. 2. Concerning the

low temperature spectra, only the A_1 modes should appear in the $y(\text{zz})x$ geometry, while both A_1 and E modes should be seen in the $z(\text{xx})y$ geometry. In the case of the hexagonal phase, the active modes belonging to the A and E_2 irreducible representations are expected to appear in the $z(\text{xx})y$ geometry and, only the A modes in the $y(\text{zz})x$ geometry. In fact, the $y(\text{zz})x$ configuration shows also some bands around 460 cm^{-1} for both phases (trigonal E or hexagonal E_2 , after the case), which are likely due to polarization leaks. Reporting to the ample literature of Raman investigations of LiKSO_4 ^{7,10,22-25}, we note that the mixed crystal presents the same features as the pure one.

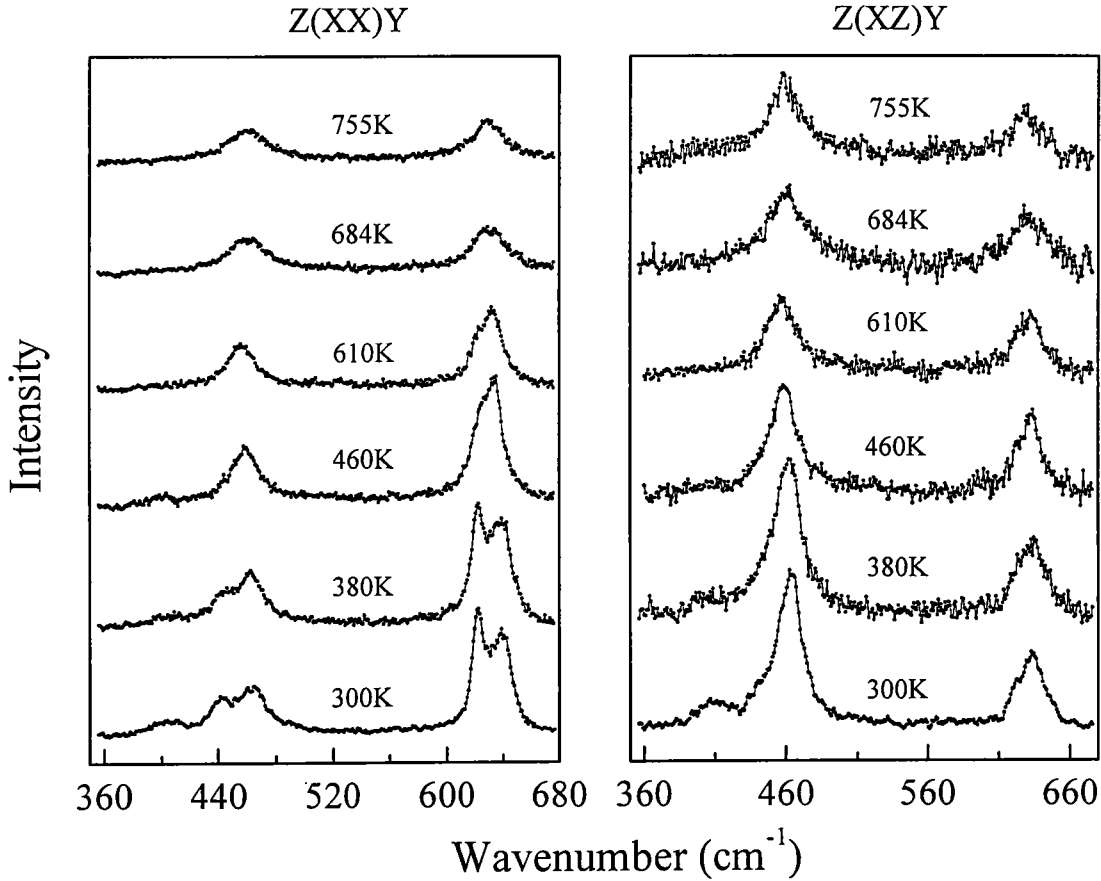


Figure 1: Temperature evolution of the Raman spectra between 360 and 680 cm^{-1} in $z(\text{xx})y$ and $z(\text{xz})y$ configurations. All spectra were divided by the Bose factor $(n(\omega) + 1)$.

The trigonal-hexagonal transition is assigned by changes in various bands. In the low frequency region, the external E modes located at 52 (TO) and 61 (LO) cm^{-1} merge in the non-polar E_2 mode (61 cm^{-1}) of the hexagonal symmetry. The same behavior is observed in the regions of the external mode located at about 450 cm^{-1} and the ν_4 mode around 640 cm^{-1} (see Fig. 2, $z(\text{xx})y$ configuration); the disappearing of a mode at 441 cm^{-1} is clearly seen, while the vanishing of the ν_4

mode at 636 cm^{-1} is seen only after peak deconvolution. Another feature of this transition is the relative intensity changes of the ν_3 asymmetrical stretching modes of SO_4^{2-} tetrahedra. In Figure 3, we show the temperature dependence of the relative intensity of the longitudinal mode (1200 cm^{-1}) taken into account the total intensity of the three asymmetrical stretching modes, in the $z(xx)y$ configuration, on heating. In the hexagonal phase, the 1200 cm^{-1} mode becomes much less intense than its counterparts (1115 and 1120 cm^{-1}), similarly to what is observed for the pure crystal.¹⁸⁾ Thus, the relatively abrupt change in the curve of Fig. 3 is a good mark for the trigonal-hexagonal transition.

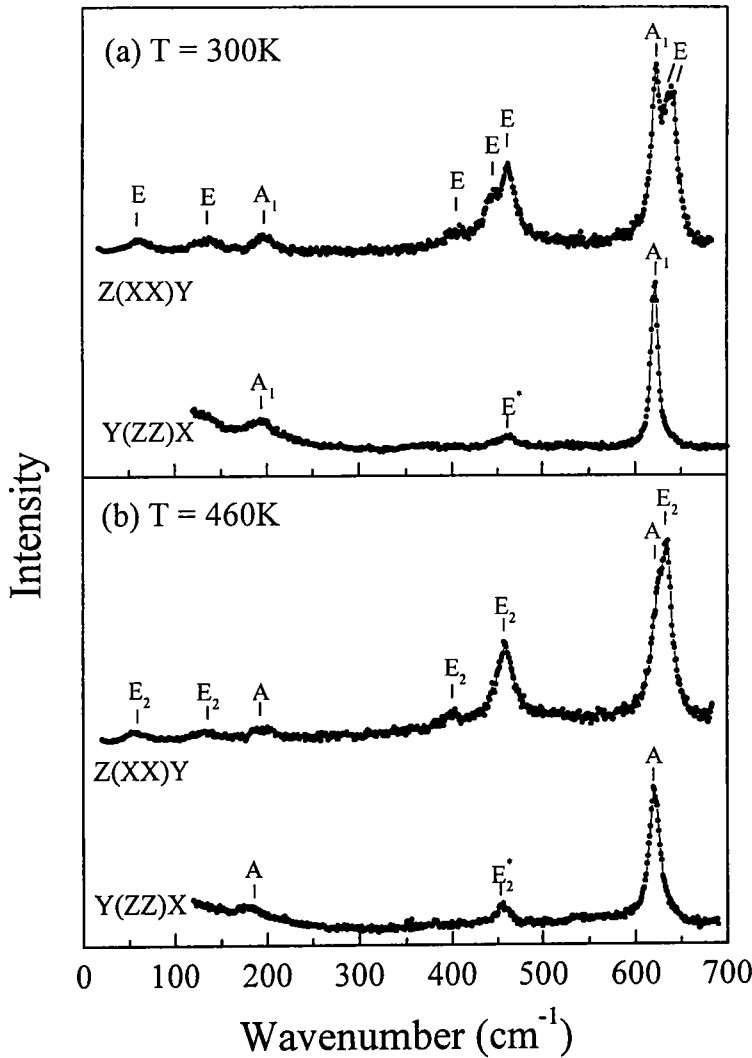


Figure 2: Raman spectra of (a) trigonal (300K) and (b) hexagonal (460K) phases in $z(xx)y$ and $z(xz)y$ configurations, allowing identification of the modes symmetries. * denote modes appearing due to sample misorientation.

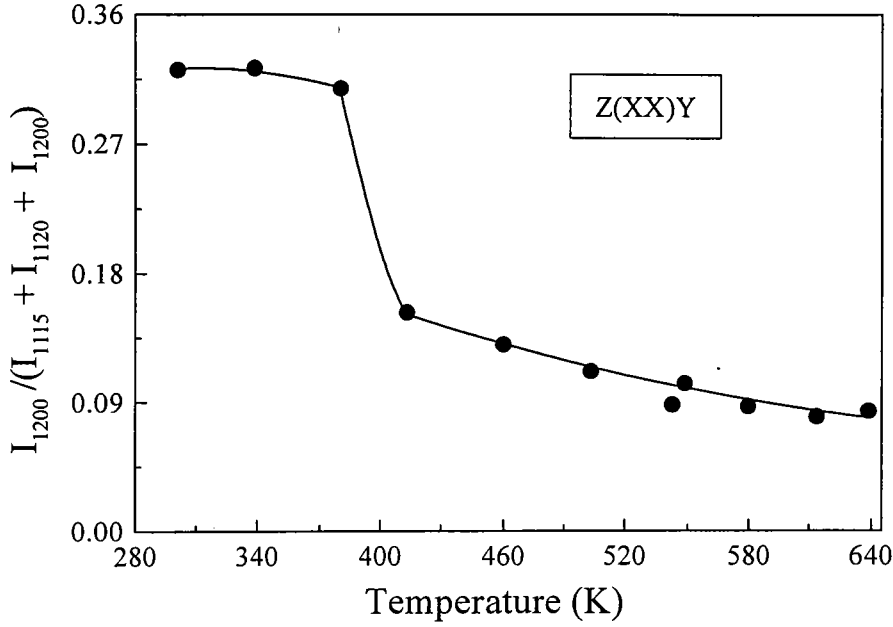


Figure 3: Temperature change of the relative intensity of the ν_3 asymmetrical stretching mode at 1200 cm^{-1} in the $z(xx)y$ configuration. The intensity has been normalized by the total intensity of the three ν_3 modes.

At higher temperatures, the second SPT is characterized by an important change in the frequency of the symmetrical stretching mode (around 1000 cm^{-1}), shown in Fig. 4. The Raman spectra in this region, for some chosen temperatures, are shown in the inset of this figure. The frequency of this mode decreases slightly with temperature decreasing until 640 K , decreasing abruptly at the transition. Above the phase transition, it decreases again. Note that this mode is well behaved around the trigonal-hexagonal SPT. It is important to comment the observed line width broadening of all modes, which is intimately related to the higher disorder of this phase (see Fig. 1). In fact, as we showed in ref. 18, $\text{LiK}_{0.50}\text{Rb}_{0.50}\text{SO}_4$ presents also a high electrical conductivity in this high temperature phase, owing to the Li^+ conduction. The conductivity values are of the same order of those of LiKSO_4 above its quasi-superionic SPT. Then, we assume naturally an average orthorhombic symmetry of D_{2h} type for the high-temperature phase of our mixed crystal. Figure 5 presents the Raman spectra in the configurations $z(xx)y$ and $y(zz)x$ in the high temperature phase (684 K). Comparing these spectra, we note the presence of the same number of modes, belonging to the A_g irreducible representation of the D_{2h} group, confirming our group theory predictions. A detailed study of the bands into the orthorhombic phase is a difficult task, due to their relative weak intensities and large linewidths. A last remark about the Raman experiments concerns the scattering geometries used. Since the trigonal and hexagonal phases are polar (the unique axis being parallel to

z), the use of a geometry where the phonon propagation has simultaneously z and non-z components can lead to a mixing polarization of the polar modes, and a consequent change in the phonon frequencies. In our case, we checked previously that the degree of mixing was negligible (the spectra for $z(xx)y$ and $z(xx)z$, $z(xz)y$ and $y(xz)y$, or $y(zz)x$ and $y(zz)y$ were practically equals, by pairs).

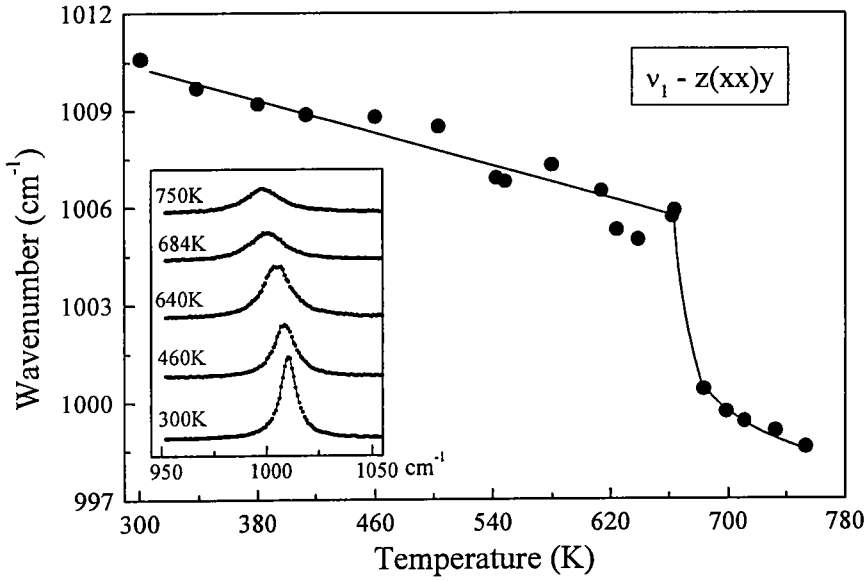


Figure 4: Frequency variation of the ν_1 symmetrical stretching mode in the $z(xx)y$ configuration. The inset shows the Raman spectra in the region of this mode for some temperatures.

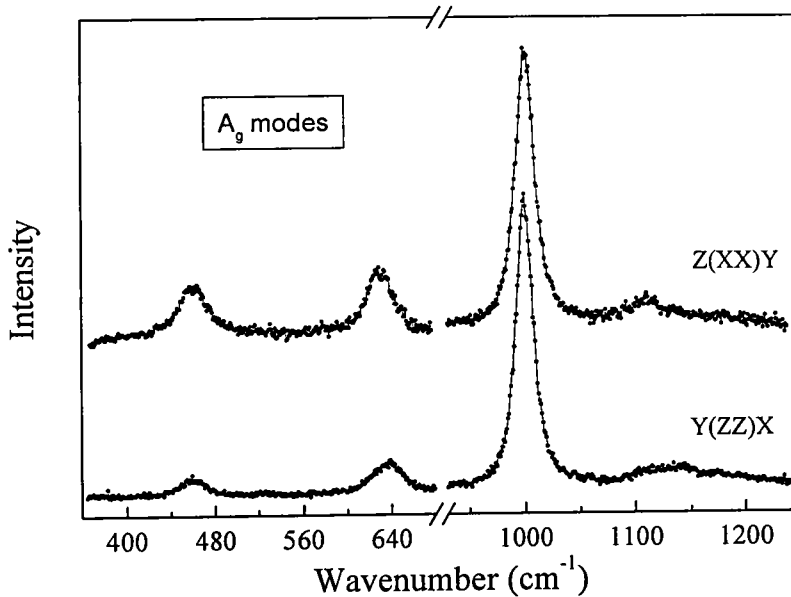


Figure 5: Raman spectra in the regions $(350-700)\text{ cm}^{-1}$ and $(900-1250)\text{ cm}^{-1}$, in $z(xx)y$ and $y(zz)x$ configurations for the high temperature orthorhombic phase ($T = 684\text{K}$).

3.2. Neutron Diffraction Study

In order to confirm the symmetries of the observed phases of our crystal, we performed neutron powder diffraction measurements in the temperature range 330 to 800K. The results also show the two structural transitions at about 450 and 620K, on heating (located at about 380 and 600K, on cooling). Figure 6 illustrates three diffraction patterns corresponding to the trigonal (300K), hexagonal (470K) and orthorhombic (700K) phases, showing characteristic peak profiles for each phase. The diffractograms have been fitted assuming the proposed symmetries for these phases, through the SIMPRO program²¹).

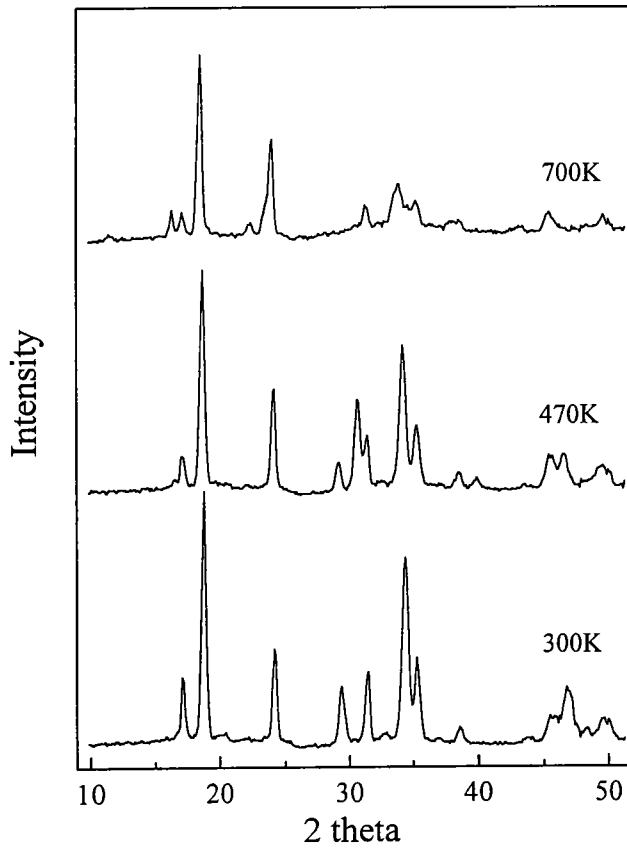


Figure 6: Neutron diffraction patterns into the trigonal (300K), hexagonal (470K), and orthorhombic (700K) phases, on heating.

The temperature evolutions of the a and c lattice parameters are shown in Fig. 7, on the heating (closed circles) and cooling (open circles) processes. In order to compare the lattice thermal evolution of the different phases, the hexagonal axes were used to describe the structure. Concerning the orthorhombic phase, after the projection of its lattice parameters in the hexagonal basis, b_o and $c_o / \sqrt{3}$ are both labeled as a in Fig. 7, while a_o is labeled as c (the o subscript indicate

the orthorhombic phase).⁴⁾ Figure 7 shows that the a lattice parameter increases slightly with the increasing temperature until 420K, where a faint anomaly is observed during the transition to the hexagonal phase. On the other hand, the c lattice parameter decreases with the temperature, showing a contraction of the sample in this direction. During the transition, the c parameter expands linearly, which is an irregular behavior, decreasing after with the temperature increase, when the system transforms completely into the hexagonal phase. The anomalous thermal expansion of this parameter is a direct consequence of the smearing of this phase transition: the observed value is averaged over two values with different tendencies to contract with temperature increasing. At higher temperature, into the orthorhombic phase, the three lattice parameters expand linearly with the temperature.

It is interesting to observe a strong dependence of the lattice parameters with the sample thermal history in the region of the hexagonal phase. This behavior of the lattice parameters (note the hysteresis into the hexagonal phase) should be related to the presence of defects in the sample, which could influence the orientation of the tetrahedra in this phase. Nevertheless, a good understanding of this effect requires additional investigations.

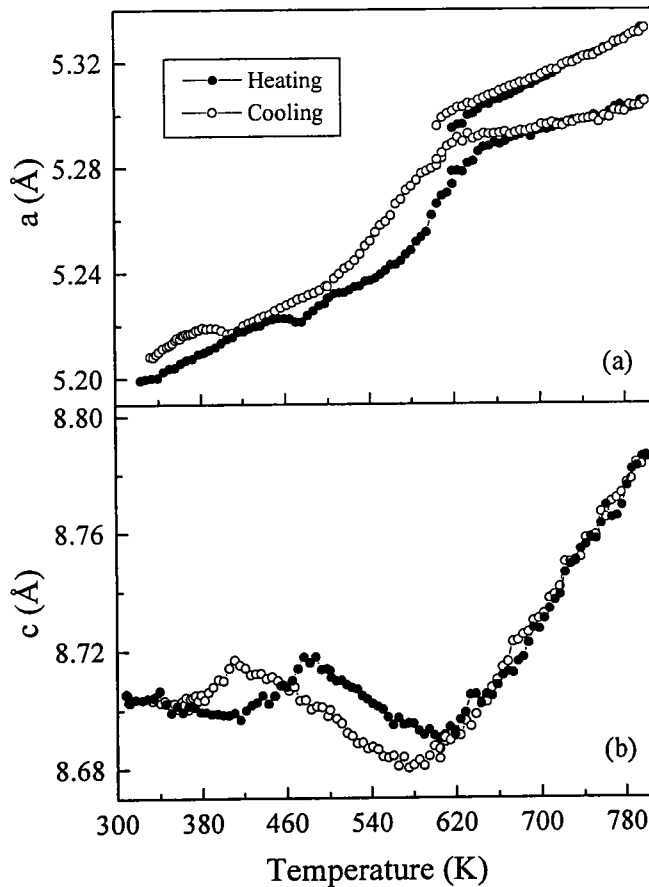


Figure 7: Temperature dependence of the (a) a and (b) c lattice parameters in the hexagonal basis.

In order to investigate the smearing of the phase transitions by structural data, we show in Fig. 8 the temperature dependence of the intensity of the hexagonal (111) Bragg peak on heating (closed circles) and on cooling (open circles). The trigonal-hexagonal transition is denoted by an important increasing of this peak intensity, while the hexagonal-orthorhombic transition is seen by its decreasing, on heating. In comparison with the pure crystal, the trigonal-hexagonal one is shifted for higher temperature, while the hexagonal-orthorhombic SPT shifted in the opposite direction. Thus, the presence of the Rb ions lead to a narrowing of the region of hexagonal symmetry. Moreover, Fig. 8 allows us to observe the important smearing of the first order transitions, showed by the relatively smooth vanishing of the hexagonal (111) peak. The blurring of these transitions is very probably associated to non-uniform distribution of Rb ions in the sample, leading to the occurrence of different “local phase transitions”.¹⁹⁾ The non-linear behavior of the a lattice parameter before the hexagonal-orthorhombic transition, the positive slope of the c thermal expansion during the trigonal-hexagonal SPT and the rounding of this coefficient around the hexagonal-orthorhombic SPT (Fig. 7) are all consequences of the smeared character of these transitions.

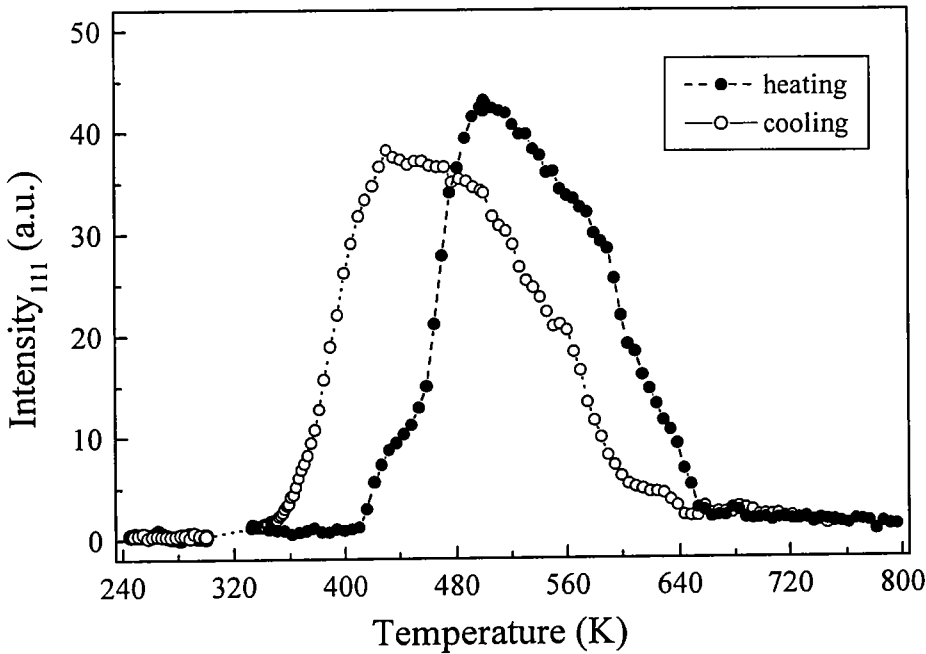


Figure 8: Temperature dependence of the intensity of the (111) Bragg reflection, on heating (closed circles) and cooling (open circles).

§4. Conclusion

$\text{LiK}_{0.50}\text{Rb}_{0.50}\text{SO}_4$ mixed crystal presents two first order structural phase transitions in the temperature region 50 to 800K. Raman spectroscopy and neutron diffraction show that the observed structural phases are analogous to some of those presented by the pure LiKSO_4 . The average symmetries of the phases are compatible with the trigonal C_{3v}^4 , hexagonal C_6^6 and orthorhombic D_{2h}^{16} space groups, with increasing temperature. The smearing of these reconstructive transitions (i.e. without group-to-subgroup relationship) indicates the occurrence of non-uniform Rb distribution in the crystal. At high temperatures, the Li^+ translational disorder associated with rotational SO_4^{-2} disorder, characteristics of the high conducting orthorhombic phase, lead to important linewidth broadening and intensity decrease of the Raman bands.

Acknowledgments

We thank our colleague M. A. S. Oliveira for his help in some Raman experiments. This work has been partially supported by the Brazilian agencies FINEP, FAPEMIG, and CNPq.

References

- 1) A. J. Bradley: *Philos. Mag.* **49**, (1925) 1225.
- 2) H. Schulz, U. Zucker and R. Frech: *Acta Crystallogr. Sect. B* **41**, (1985) 21.
- 3) Y. Y. Li: *Solid State Commun.* **51**, (1984) 355.
- 4) J. Chung and T. Hahn: *Acta Crystallogr. Sect. A* **28**, (1972) 557.
- 5) H. Sankaran, S. M. Sharma and S. K. Sikka: *Solid State Commun.* **66**, (1988) 7.
- 6) D. R. Ventura, N. L. Speziali and M. A. Pimenta: *Phys. Rev. B* **54**, (1996) 11869.
- 7) M. L. Bansal and A. P. Roy: *Phys. Rev. B* **30**, (1984) 7307.
- 8) S. Bhakay-Tamhane and A. Sequeira: *Ferroelectrics* **69**, (1986) 241.
- 9) A. Désert, A. Gibaud, A. Righi, U. A. Leitão and R. L. Moreira: *J. Phys.: Condens. Matter.* **7**, (1995) 8445.
- 10) J. Mendes-Filho, J. E. Moreira, F. E. A. Melo, F. A. Germano and A. S. B. Sombra: *Solid State Commun.* **60**, (1986) 189.
- 11) S. Tanisaki, H. Mashiyama, K. Hasebe, Y. Shiroishi and S. Sawada: *Acta Crystallogr. B* **36**, (1980) 3084.
- 12) H. Mashiyama, K. Hasebe, S. Tanisaki, Y. Shiroishi and S. Sawada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **46**, (1979) 1959.
- 13) F. Frey, H. Jagodzinski, A. Pietraszkro and C. Zeyen: *Solid State Commun.* **46**, (1983) 557.
- 14) H. Mashiyama and H. -G. Unruh: *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, (1985) 822.
- 15) B. Heed, A. Lunden and K. Schroeder: *Electrochim. Acta* **22**, (1977) 705.
- 16) A. F. Polishchuk and T. M. Shurzal: *Elektrokhimiya* **9**, (1973) 838.
- 17) A. Pietrasko, P. E. Tomaszewski and K. Lukaszewicz: *Phase Trans.* **2**, (1981) 141.
- 18) R. L. Moreira, P. Bourson, U. A. Leitão, A. Righi, L. C. M. Belo and M. A. Pimenta: *Phys. Rev. B* **52**, (1995) 12591.
- 19) A. Righi, P. Bourson, M. A. Pimenta and R. L. Moreira: *Phys. Rev. B* **56**, (1997) 10722.
- 20) A. Righi, A. P. Ayala, R. L. Moreira, P. Bourson, P. Galez and J. L. Soubeyroux: *Solid State Commun.* **107** (1988) 193.
- 21) H. Ritter: *SIMPRO Program* (Institut für Kristallographie der Universität Tübinger, Germany, 1996).
- 22) D. Teeters and R. Frech: *Phys. Rev. B* **26**, (1982) 4132.
- 23) M. L. Bansal, S. K. deb, A. P. Roy and V. C. Sahmi: *Pramāna* **20**, (1983) 183.

- 24) B. Kihal, C. Dugautier and R. Farhi: Solid State Commun. **62**, (1997) 373.
- 25) A. J. Oliveira, F. A. Germano, J. Mendes-Filho, F. E. A. Melo and J. E. Moreira: Phys. Rev. B **38**, (1988) 12633.

4.5 – High Temperature Neutron Diffraction Study of $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ Crystals(*)

A. Righi, A. P. Ayala, P. Bourson[#] and R. L. Moreira

Depto de Física - ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais,
C.P. 702, 30123-970 Belo Horizonte - MG, Brazil

[#] Laboratoire Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques, C.L.O.E.S,
Université de Metz and SUPELEC, 2 rue E. Belin, 57078 Metz, France

Abstract

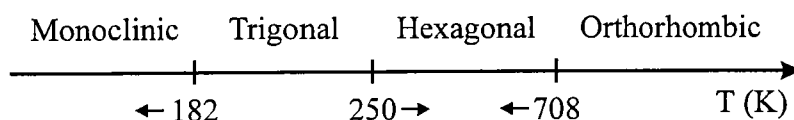
$\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ ($x \leq 0.50$) mixed crystals have been investigated by neutron powder thermodiffraction. The temperature evolutions of the lattice parameters of the crystals $x = 0.10$, 0.20 and 0.50 are presented by the first time, in the temperature range 320 to 800K . The main effects produced by the random substitution of the rubidium ions in the potassium sites are the variations of the critical temperatures and the smearing of the first order transitions presented by these compounds. A qualitative model based upon lattice parameter and steric repulsion changes is proposed to explain our results. The temperature variations of the c/a ratio show characteristic behaviours for each phase, being almost independent of the particular rubidium concentration.

PACS numbers: 61.12.-q, 61.43.-j, 64.70.Kb

(*) article soumis à *Physical Review B* (1998)

I - INTRODUCTION

Very recently, we started a systematic study of $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ mixed crystals ($x \leq 0.50$), by means of different experimental techniques.[1-4] These studies revealed that the random distribution of rubidium atoms in the potassium sites introduces a local distortion of the structure, without destroying the long-range order. Moreover, it has been shown the similarities between the phase transition sequences of the mixed compounds and that of pure LiKSO_4 crystal. The readers interested in details concerning the different structures presented by this crystal can find good reviews in [5-10]. In the temperatures region ranging from 50 to 800K, this sequence can be summarised as below:



In this scheme, the temperatures are averaged over the values obtained for the pure system from different techniques and the arrows represent the directions of the transition temperature shifts due to Rb incorporation.[3]

At room temperature, the crystals with $x \leq 0.20$ present an average hexagonal symmetry like that of the pure system (space group $P6_3$). On cooling, they first transform into a trigonal structure ($P31c$) and, at still lower temperatures, into a monoclinic one (Cs), which is stable down to 50K. [1,3] In the case of the crystal with $x = 0.50$, we did not discern any structural phase transition (SPT) below room temperature. Moreover, the room temperature phase presents, in this case, the average trigonal symmetry instead of the hexagonal one, i.e. the trigonal-hexagonal transition shifts to the high temperature region. In fact, this SPT occurs at about 450K, during the heating of this sample. [3, 4]

At high temperatures, all crystals with $x \leq 0.50$ show a reconstructive SPT to a high conductivity orthorhombic phase, whose average symmetry is probably $Pnma$. [3, 4] This transition displays very clearly an important feature of first order transitions in disordered crystals, namely, a high diffuse or smeared character, denoting phase coexistence in large temperature intervals. Although less remarkable, the lower temperature SPT of the mixed crystals become also diffuse. The smearing of these phase transitions indicates the existence of clusters with different Rb concentrations, around the average nominal values. The main consequences of this kind of transition on the measured properties of our system are the rounding of the physical anomalies

around the SPT and the smoothing of any jumps or divergence's therein.

As a whole, the phase diagram of the $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ system shows the stabilisation of the trigonal phase, in expenses of the monoclinic and hexagonal ones. Also, the hexagonal phase becomes less stable for increasing x (the hexagonal-orthorhombic SPT shifts to lower temperatures). These variations lead to a progressive narrowing of the temperature region of hexagonal symmetry.

In order to understand the role of the rubidium ions on the different SPT of the $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ system, we realised a detailed analysis of high temperature neutron diffraction data, obtained for crystals with $x = 0, 0.10, 0.20$ and 0.50 . The temperature variations of the lattice parameters, based upon unit cell expansion and steric repulsion increasing, allowed us to present a qualitative model, which displays the main characteristic features of the phase diagram of our system.

II - EXPERIMENTAL

$\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ single crystals were grown by slow evaporation of aqueous solutions containing the salts $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 and Rb_2SO_4 in molar ratios $x = 0, 0.10, 0.20$ and 0.50 . The rubidium content in the crystals was verified by X-ray fluorescence analysis, which shows that the average concentrations correspond to the nominal ones. The samples with low Rb concentration ($x \leq 0.20$) grew in form of hexagonal prisms, with typical dimensions of about $15 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$. By the other hand, the sample morphology presented by the crystal $x = 0.50$ was hexagonal-rod type, with relatively smaller dimensions. The optical quality of all samples was checked under microscope using polarised light along the c axis.

Neutron diffraction patterns of the mixed crystals were recorded on the DN5 diffractometer of the Siloé reactor at CEN - Grenoble. Data were collected for a wavelength $\lambda = 1.339 \text{ \AA}$, in the angular range $2\theta = 10^\circ$ to 80° . The sample powders were heated in a conventional furnace, from 330 to 800 K . In the case of the LiKSO_4 pure crystal, the measurements were performed on the D1B diffractometer of the Institut Laue Langevin, also in Grenoble. The data were obtained at a wavelength $\lambda = 2.524 \text{ \AA}$, in the angular range $2\theta = 5^\circ$ to 85° , between 600 and 800 K . In both cases, the heating/cooling rates used were 5 K/min and the diffractograms recorded at 5 K steps. The peak profiles were analysed using the SIMPRO (*) program, assuming pseudo-Voigt line shapes.

III – RESULTS

Neutron powder thermodiffraction of $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ mixed crystals ($x \leq 0.50$) was performed above room temperature up to 800K. The results show that the crystals $x = 0.10$ and $x = 0.20$ undergo only one SPT, while the crystal $x = 0.50$ presents two SPT in the temperature interval above. Figure 1 illustrates the diffraction patterns corresponding to the three phases presented by the crystal $x = 0.50$, showing characteristic peak profiles for each phase. The symmetries of these phases are compatible with the trigonal $P31c$ (300K), hexagonal $P6_3$ (550K) and orthorhombic $Pnma$ (800K) space groups. In the case of the crystals $x = 0.10$ and $x = 0.20$, the symmetries of the two observed phases are also compatible with the hexagonal and orthorhombic space groups above, with increasing temperature.

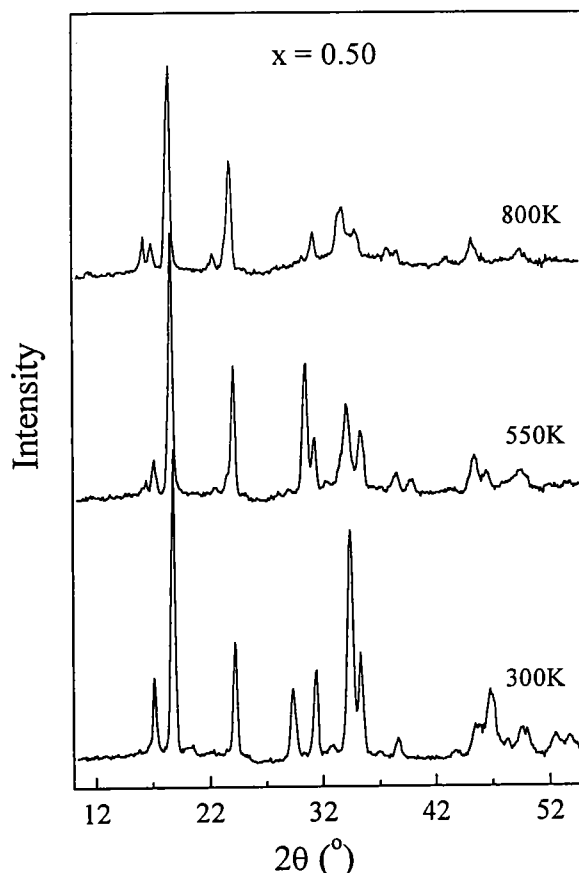


Figure 1: Neutron diffraction profiles of the mixed crystal $x = 0.50$ for the trigonal (300K), hexagonal (500K) and orthorhombic (800K) phases, on heating.

The temperature evolutions of the lattice parameters of the mixed crystals were obtained by the analysis of the diffraction patterns using the SIMPRO program. The hexagonal basis is used to present our results, in order to compare the lattice thermal behaviour of the different phases. Figure

2 shows the temperature dependence of the a lattice parameter for the crystals $x = 0.10$ (full diamonds), 0.20 (open circles) and 0.50 (full squares) during the heating processes. We remark first the monotonic increasing of this parameter with rubidium concentration. For the two lower concentration crystals, the a parameter increases continuously with the temperature into the hexagonal phase, showing a quite normal lattice expansion in this direction. For the crystal $x = 0.50$, the measurements show an anomaly at about 450K, in the region of the trigonal-hexagonal transition. For higher temperatures, the hexagonal-orthorhombic transition is seen, for all crystals, by an important increasing of the a parameter and by the appearing of an elastic deformation, which can be easily represented by the doubling of this parameter. In the orthorhombic phase, both b_o and $c_o/\sqrt{3}$ parameters are labelled as the a hexagonal (and trigonal) parameter in figure 2.

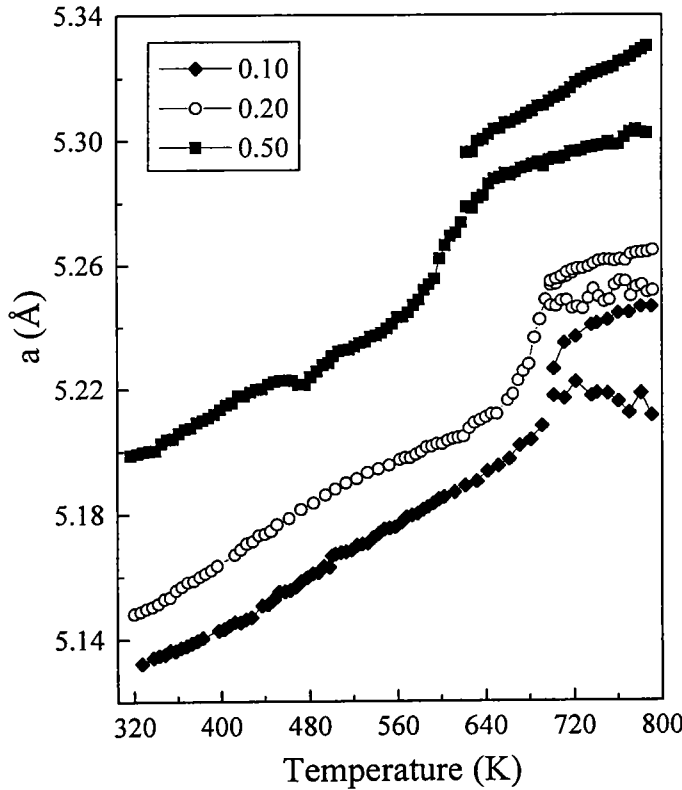


Figure 2: Temperature evolution of the a lattice parameter for the crystals $x = 0.10$ (full diamonds), 0.20 (open circles) and 0.50 (full squares), on heating.

The temperature dependence of the c lattice parameter for the same crystals, during the heating processes, is presented in Figure 3. As in the preceding case, note the cell expansion with increasing Rb concentration. The crystals $x = 0.10$ and $x = 0.20$ present initially a decreasing of the c parameter with the temperature, until c.a. 440K. After, they show a slight increase, which intensify in the region of the hexagonal-orthorhombic phase transition. The initial contraction of the lattice in

this direction should be still linked to the trigonal-hexagonal transition for both crystals. As we have mentioned before, this transition presents a smeared character, occurring in a temperature interval around a mean temperature value. In our recent work,[3] these mean temperatures were found at about 280 and 310K (on heating), for the crystals $x = 0.10$ and 0.20 respectively, occurring relatively close to the initial temperatures studied here. By other hand, we do not observe any anomaly in the a parameter, which seems to be insensitive to this transition, as in the case of the LiKSO_4 . [11] For the crystal $x = 0.50$, the c parameter decreases slightly with the temperature, showing a strong linear expansion during the transition to the hexagonal symmetry. The increasing of this parameter between 430 and 480K is likely related to the smearing of the transition. In this region, the crystal acquires an average c value over the two possible values, which have, each one, a different tendency to contract with temperature increasing (note the lattice contraction into the hexagonal phase above 490K). For all crystals, the hexagonal-orthorhombic transition is seen by a very strong thermal expansion of the c parameter, for higher temperatures.

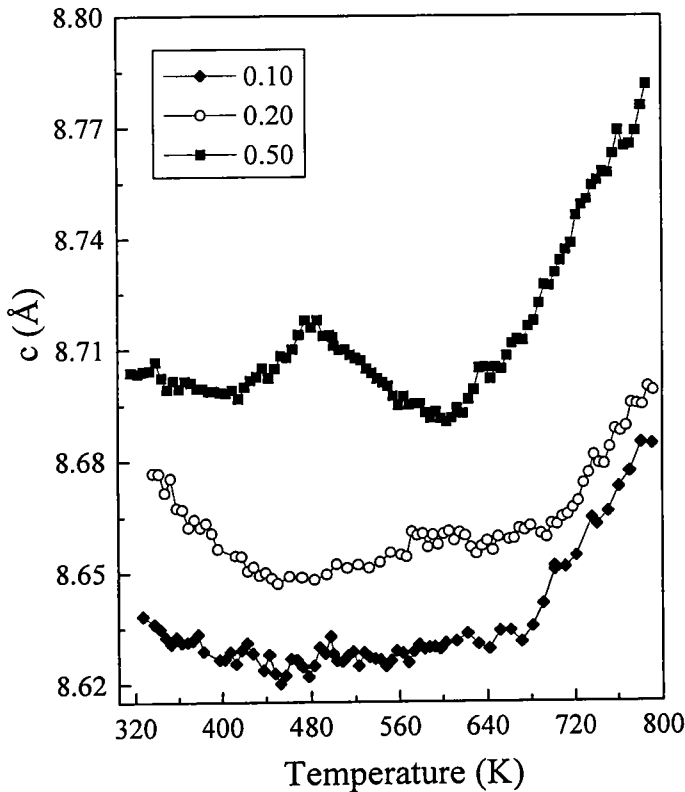


Figure 3: Temperature evolution of the c lattice parameter for the crystal $x = 0.10$ (full diamonds), 0.20 (open circles) and 0.50 (full squares), on heating.

The data presented above confirms the similarities between the phase transition sequence of pure and mixed compounds (we remember that the fitting procedure include the use of the

symmetries of the corresponding phases). In comparison with the pure crystal, we note the increasing of the trigonal-hexagonal transition temperatures, the lowering of the hexagonal-orthorhombic ones and the smearing of these transitions, with increasing Rb concentration.

IV - DISCUSSIONS

In order to discuss the structural transitions observed in our mixed system, we refer first to the corresponding structures of pure LiKSO_4 . Its room temperature structure (hexagonal $P6_3$) can be described by array of six-member rings of alternating SO_4 and LiO_4 tetrahedra. The tetrahedra form an ordered arrangement of the stuffed-trydimite type, in which the apices of two adjacent tetrahedra point in opposite directions. On cooling this crystal, the hexagonal-trigonal transition is driven by a reorientation of one of the sulphate group in each unit cell (this tetrahedron turns by 60° around the c axis), accompanied by an increasing of the c parameter.[11-13] In fact, this mechanism is induced by the contraction of the a parameter, which becomes too small to the hexagonal packing. Thus, the system assumes the trigonal symmetry, where the expanded unit cell allows the tetrahedra accommodation. In the mixed crystals, the larger rubidium ions occupy the potassium sites ($r_{\text{Rb}}^+ = 1.48\text{\AA}$ while $r_{\text{K}}^+ = 1.33\text{\AA}$) increasing the steric repulsion, and competing with thermal expansion to define the stability of these phases. This can be seen in Figure 4, where we show the projection of the (a) hexagonal and (b) trigonal LiKSO_4 structures, in which SO_4 and LiO_4 groups are represented by small and large tetrahedra and K and one substitutional Rb ions by spheres, with radii proportional to the ionic radii. In these draws, atomic co-ordinates and distances are the correct ones for each structures, according to the crystallographic data of LiKSO_4 given in reference [14]. This figure shows clearly that the rubidium neighbourhood is more closely packed than that of potassium (in the ab plane). This favours the trigonal phase, in which the cell assumes a larger volume. In order to stabilise the hexagonal phase, the system could achieve a relatively larger a parameter, which can occur only at higher and higher temperatures, with Rb increasing.

Concerning the hexagonal-orthorhombic transition, we first analyse the atomic rearrangements accompanying the transition. With increasing temperature, there is a progressive increasing of the cell volume (mainly by the a parameter increase) and of the thermal agitation of the SO_4 tetrahedra. The phase transition occurs by the breakdown of the Li-O bonds associated to the reorientation of the SO_4 tetrahedra.[15] The rupture of the Li-O bonds let the Li ions free to move, giving rise to the high ionic mobility, characteristic of this phase.[9] Since the rubidium ions

also increases the a parameter, its presence also favours the orthogonal phase, i.e., the necessary space for the tetrahedra reorientation is attained at lower temperatures, lowering the transition temperature.

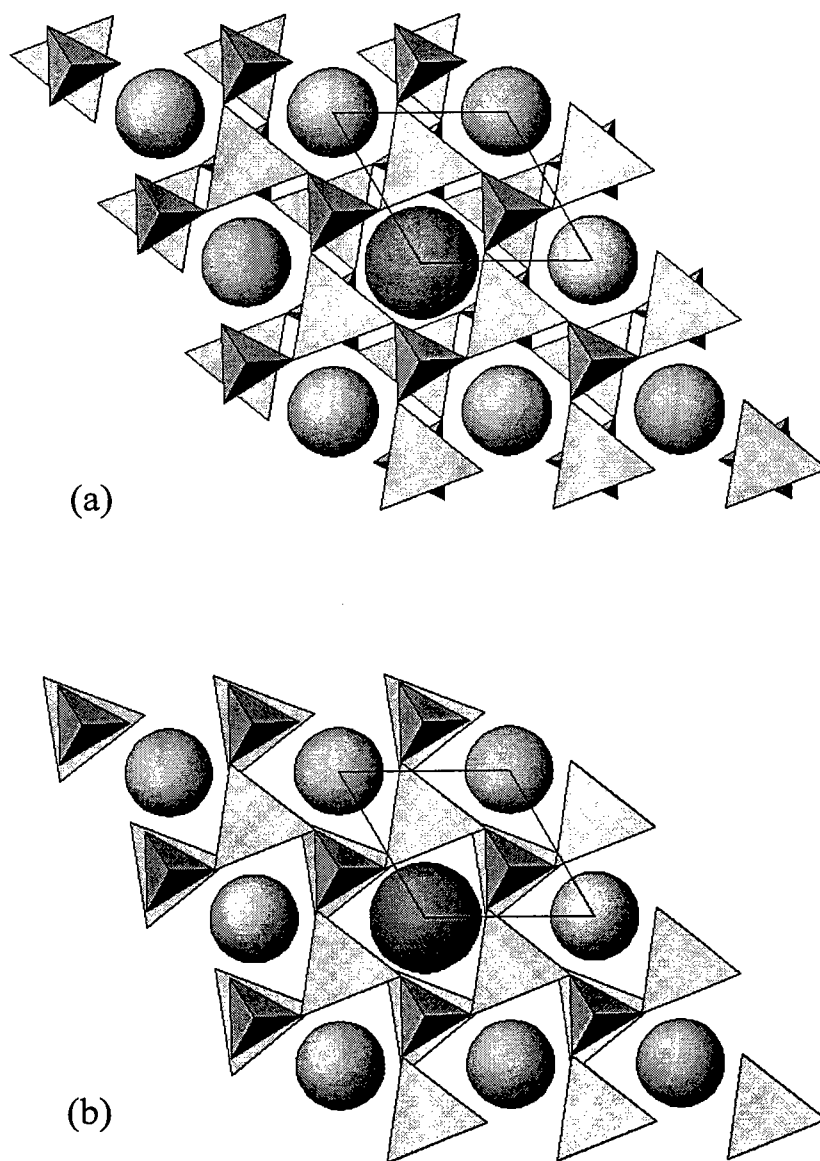


Figure 4: Projection of the (a) hexagonal and (b) trigonal structures of LiKSO_4 in the plane ab . Small and large tetrahedra represent SO_4 and LiO_4 groups, respectively. Spheres, whose radii are proportional to the ionic radii, represent K and Rb.

Another important structural observation about the high temperature SPT of double sulphate crystals concerns the variation of the c/a ratio. It has been shown in many theoretical works that this

ratio plays a very important role in the stability of the many phases presented by these compounds [16,17]. An analysis of this ratio is interesting because, after those models, the system behaviour is independent of the particular cations involved, depending rather on the interactions (pseudo-spin type) between the SO_4 tetrahedra. Thus, we present in Figure 5 the temperature evolution of the c/a ratio for our mixed compounds, compared with the pure crystal. For the crystals $x \leq 0.20$, this ratio decreases until the transition to the orthorhombic phase, showing a jump at the critical region, followed by a linear increase into the orthorhombic phase. It is noteworthy that the thermal behaviour of this ratio, in both sides of the transition, is almost independent of the Rb concentration. In the case of the crystal 0.50, we observe a slightly different behaviour due to the stronger smearing character of this transition. Besides, we also observe an anomaly at the trigonal-hexagonal transition, depicted by an increasing between 400 and 480K. We also remark that after the trigonal-hexagonal transition, the c/a ratio for the $x = 0.50$ matches the characteristic values of the hexagonal structures (the same of the other crystals).

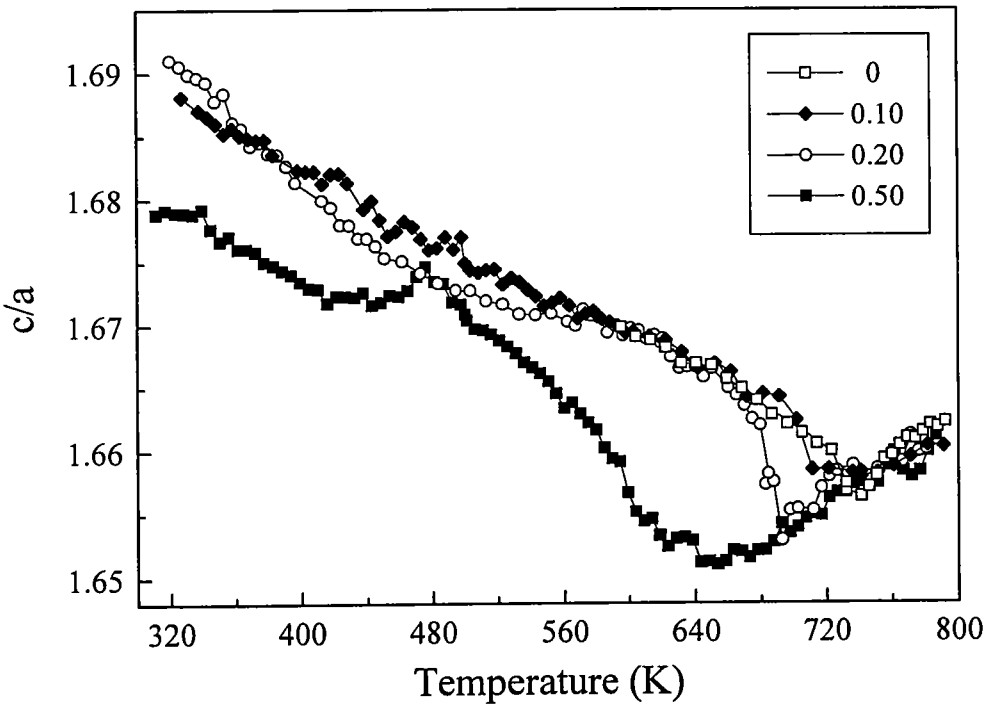


Figure 5: Temperature dependence of the ratio c/a for the crystals $x = 0, 0.10, 0.20$ and 0.50 , on heating.

Figure 5 shows also the existence of characteristic behaviours of the c/a ratio, as a function of the temperature, for the hexagonal and orthorhombic phases, irrespective of the Rb concentration.

The results suggest $c/a = 1.655$, as a minimum value for the hexagonal phase stability, for the pure crystal.

V - CONCLUSIONS

Neutron powder thermodiffraction of the system $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ ($x \leq 0.50$) was performed in the high temperature range 330 to 800K. The temperature evolutions of the lattice parameters are presented for the crystals with $x = 0.10, 0.20$ and 0.50 . Beside the regular lattice thermal expansions, the parameters show anomalous behaviours in the region of the two proposed phase transitions, namely the trigonal-hexagonal-orthorhombic SPT sequence. The smearing of these reconstructive transitions is seen by the rounding of the c parameter around the mean critical temperature and by the irregular behaviour of the a parameter before the trigonal-hexagonal transition. We have explained the variations of the critical temperatures produced by the random substitution of the rubidium ion. In comparison with the pure crystal, our results show a characteristic temperature behaviour of the c/a ratio, which is practically independent of rubidium concentration.

Acknowledgments

This work has been partially supported by the Brazilian agencies CNPq and FAPEMIG.

REFERENCES

(*) The SIMPRO program has been developed by H. Ritter, Institut für Kristallographie der Universität Tübingen, Germany 1996.

1. R. L. Moreira, P. Bourson, U. A. Leitão, A. Righi, L. C. M. Belo and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **52**, 12591 (1995)
2. A. Righi, P. Bourson, M. A. Pimenta and R. L. Moreira, *Phys. Rev. B* **56**, 10722 (1997)
3. A. Righi, A. P. Ayala, R. L. Moreira, P. Bourson, P. Galez and J. L. Soubeyroux, *Solid State Commun.* **107**, 193 (1998)
4. A. Righi, P. Bourson, A. P. Ayala, M. A. Pimenta and R. L. Moreira, submitted to *J. Phys. Soc. Japan* (1998)
5. N. Choudhury, S. L. Chaplot and K. R. Rao, *Phys. Rev. B* **33**, 8607 (1986)
6. A. J. Oliveira, F. A. Germano, J. Mendes-Filho, F. E. A. Melo and J. E. Moreira, *Phys. Rev. B* **38**, 12633 (1988)
7. H. Bill, Y. Ravi Sekhar and D. Lovy, *J. Phys. C: Solid State Physics* **21**, 2795 (1988)
8. B. Mróz, J. A. Tuszynski, H. Kieft and M. J. Clouter, *J. Phys.: Condensed Matter* **1**, 5965 (1989)
9. M. A. Pimenta, P. Echegut, Y. Luspín, G. Hauret, F. Gervais and P. Abélard, *Phys. Rev. B* **39**, 3361 (1989)
10. G. J. Perpétuo, M. S. S. Dantas, R. Gazzinelli and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **45**, 5163 (1992)
11. A. Désert, A. Gibaud, A. Righi, U. A. Leitão and R. L. Moreira, *J. Phys.: Condensed Matter* **7**, 8445 (1995)
12. M. L. Bansal, S. K. Deb, A. P. Roy, and V. C. Sahni, *Solid State Commun.* **36**, 1047 (1980)
13. M. L. Bansal and A. P. Roy, *Phys. Rev. B* **30**, 7307 (1984)
14. S. Bhakay-Tamhane, A. Sequeira and R. Chidambaram, *Phase Transitions* **35**, 75 (1991)
15. H. Sankaran, S. M. Sharma and S. K. Sikka, *Solid State Commun.* **66**, 7 (1988)
16. M. Kurzynski and M. Halawa, *Phys. Rev B* **34**, 4846 (1986)
17. I. Luk'yanchuk, A. Jorio and M. A. Pimenta, *Phys. Rev B* in press (1998)

Chapitre 5

Conclusion

Dans ce travail nous présentons une étude du comportement transitionnel du système mixte $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$, dans la région de basse concentration de rubidium ($x \leq 0,50$). Ces études ont été réalisées au moyen de différentes techniques expérimentales, avec le but de contribuer à la compréhension des mécanismes de transitions de phase structurales et à la variété de propriétés physiques présentées pour ce système. Nos résultats montrent que la séquence de phases structurales présentée par ces composés est très similaire à celle du cristal pur LiKSO_4 , ce qui en indique que la substitution aléatoire des ions rubidium conduit à un désordre local dans l'arrangement cristallin, sans détruire les symétries cristallines moyennes. Les principaux effets des ions rubidium dans les composés mixtes sont les variations des intervalles d'existence des phases structurales et l'augmentation de caractère diffus des transitions du premier ordre.

Le désordre compositionnel introduit par la présence des ions rubidium dans le réseau cristallin affecte les propriétés électro-optiques à la température ambiante de ces composés. Les cristaux $x \geq 0,10$ présentent une réduction de 30% de leurs valeurs de coefficient électro-optique, par rapport au cristal pur LiKSO_4 . Ce comportement peut être attribué à la déformation du réseau et au changement de la polarisabilité ionique des matériaux, dus au plus grand volume occupé par les ions rubidium. Nous avons obtenu les valeurs des coefficients électro-optiques r_c , r_{41} et r_{51} du cristal pur LiKSO_4 à la température ambiante. Les deux derniers coefficients étant mesurés par la première fois.

Nous avons réalisé une étude de la dépendance thermique de la conductivité électrique σ de ce système dans la région de haute température, entre 300 et 800K. Nos résultats montrent que la transition de phase hexagonale - orthorhombique se déplace vers de températures plus basses, avec l'augmentation de la concentration de rubidium. Nous avons observé que la transition devient plus diffuse, en se passant dans un intervalle de température autour d'une valeur moyenne T_c . Ce caractère diffus est plus prononcé dans les transitions de caractère restructif,

c'est-à-dire, celles où il n'y a pas de relation groupe - sousgroupe entre les symétries des phases concernant, comme c'est le cas. A partir des données de conductivité, nous avons proposé un modèle pour déterminer la fonction de distribution des températures critiques du système. En utilisant aussi de résultats d'analyse thermique (Calorimétrie Différentielle de Balayage), nous avons confirmé le caractère diffus de la transition, qui a été attribué à l'existence de micro-regions à concentration hétérogène de rubidium, qui transitent à de différentes températures.

Le diagramme de phases du système $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ a été déterminé par thermodiffraction aux neutrons, dans l'intervalle de températures allant de 50 à 800K, pour x entre 0 et 0,50. Ces résultats nous ont permis d'affirmer que les symétries des phases structurales présentées dans les composés mixtes sont les mêmes que celle du cristal pur LiKSO_4 . Les températures critiques de ces transitions varient avec la concentration de rubidium, en stabilisant la phase trigonale, avec un effet contraire sur la phase hexagonale. L'évolution thermique des paramètres de réseau dans la région des hautes températures, ainsi que la variation du rapport c/a , nous ont aidé à comprendre l'effet des ions rubidium sur les mécanismes de transition de phase. Nous avons montré que l'augmentation de volume du au plus grand rayon ionique des ions rubidium, favorise certaines transitions, au perturbant d'autres.

Une suite intéressante de nos études serait l'analyse d'autres transitions structurales présentées par le cristal LiKSO_4 , en dehors de l'intervalle de température étudié ici, par exemple, la transition ionique de très haute température (943K) et la transition de plus basse température (20K). D'autres investigations complémentaires pourraient être les études des cristaux riches en rubidium ($x \geq 0,50$), en ayant pour but d'analyser la compétition entre les différentes phases présentées par les deux cristaux LiKSO_4 et LiRbSO_4 .

SOMMAIRE

Chapitre 1 – INTRODUCTION	1
Chapitre 2 – LES COMPOSÉS DE FORME LiASO_4.....	3
2.1 – Le Sulfate de Lithium et de Potassium.....	3
2.2 – Le Sulfate de Lithium et de Rubidium	15
2.3 – D’autres membres de la famille.....	18
2.4 – Les cristaux mixtes $\text{LiA}'_{1-x}\text{A}''_x\text{SO}_4$	19
Références	
Chapitre 3 – LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES	25
3.1 – La Croissance Cristalline.....	25
3.2 – Les Propriétés Electro-optiques basées sur le Montage de Sénarmont	27
3.3 – La Conductivité Electrique AC	31
3.4 – L’Analyse Thermique par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	32
3.5 – La Diffractométrie par Neutrons	33
3.6 – L’Analyse Vibrationnelle par Spectroscopie Raman.....	35
Références	
Chapitre 4 – CRISTAUX MIXTES $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$.....	37
4.1 – “Electro-optic Properties of LiKSO_4 and $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ Crystals”	38
4.2 – “The Smearing of the Reconstructive Phase Transition in Pure and Mixed $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ crystals”	49
4.3 – “Phase Diagram of Mixed $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ Crystals”	58
4.4 – “The Structural Phase Transitions in $\text{LiK}_{0.50}\text{Rb}_{0.50}\text{SO}_4$ Mixed Crystals”	66
4.5 – “High Temperature Neutron Diffraction Study of $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ Crystals”	81
Chapitre 5 – CONCLUSION	92

Resumé

Les transitions de phase structurales des composés mixtes $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$, dans la région de concentration en potassium ($x \leq 0,50$), ont été étudiées par des différentes techniques expérimentales. Ces études ont eu pour but d'aider à comprendre les mécanismes des diverses transitions de phase dans les cristaux purs de LiKSO_4 et dans les composés mixtes. Les principaux effets de la substitution aléatoire de ions rubidium dans les sites de potassium sont observés aux variations des intervalles d'existence des phases cristallines et à l'augmentation du caractère diffus des transitions de phase du premier ordre, surtout celles de caractère reconstructif. Les propriétés électro-optiques de ces composés sont affectées par le désordre de composition introduit dans la structure cristalline. Nous observons que les coefficients électro-optiques, obtenus par une méthode basée sur le principe de Sénarmont, décroissent fortement par rapport aux valeurs obtenues pour le LiKSO_4 pur. De plus, la conductivité ionique de ce système ne présente pas des fortes variations, de part et d'autre de la transition hexagonale – orthorhombique, dans la région de haute température. Par des mesures thermiques sur nos composés, nous avons pu déterminer les variations d'entropie de ces transitions, en démontrant que le caractère diffus de la transition est dû à la distribution hétérogène de rubidium dans les échantillons.

La diffraction neutronique a été utilisée en fonction de la température afin de caractériser les symétries des phases structurales présentées par ces cristaux. A partir de nos résultats, nous proposons le diagramme de phases de ce système mixte, dans l'intervalle de température de 0 à 800K, pour la région de concentration de rubidium de 0 à 50%. Nous mettons en évidence la stabilisation de la phase trigonale dans un intervalle plus large de température et la diminution progressive de la région de symétrie hexagonale, avec l'augmentation de la concentration en rubidium. Nous avons aussi réalisé une étude détaillée du cristal de concentration 50% en rubidium. Nous avons utilisé des techniques de spectroscopie Raman et par diffraction de neutrons, car ce cristal présente les variations les plus importantes dues à la plus grande concentration de rubidium. Nous présentons une analyse globale des modifications structurales du système, basée sur les variations des paramètres de maille et aux contraintes stériques induites par l'introduction aléatoire des ions rubidium, modifiant le diagramme de phases par rapport au système pur. L'évolution en température des paramètres de maille c/a montre un comportement caractéristique par chaque transition, avec une quasi-indépendance de la concentration de rubidium.