



**HAL**  
open science

**Mise en évidence d'un ordre a courte distance dans la phase II des cristaux de NH<sub>4</sub>Cl, rappelant la phase III des cristaux de NH<sub>4</sub>Br**

M. Couzi, F. Denoyer, M. Lambert

► **To cite this version:**

M. Couzi, F. Denoyer, M. Lambert. Mise en évidence d'un ordre a courte distance dans la phase II des cristaux de NH<sub>4</sub>Cl, rappelant la phase III des cristaux de NH<sub>4</sub>Br. *Journal de Physique*, 1974, 35 (10), pp.753-757. 10.1051/jphys:019740035010075300 . jpa-00208201

**HAL Id: jpa-00208201**

**<https://hal.science/jpa-00208201>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification  
 Physics Abstracts  
 8.822 — 7.160 — 7.112

## MISE EN ÉVIDENCE D'UN ORDRE A COURTE DISTANCE DANS LA PHASE II DES CRISTAUX DE $\text{NH}_4\text{Cl}$ , RAPPELANT LA PHASE III DES CRISTAUX DE $\text{NH}_4\text{Br}$

M. COUZI

Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge (†), Université de Bordeaux I  
 351, Cours de la Libération, 33 Talence, France

F. DENOYER et M. LAMBERT

Laboratoire de Physique des Solides (†)  
 Université Paris-Sud, Bâtiment 510, 91405 Orsay, France

(Reçu le 18 mars 1974)

**Résumé.** — Par diffusion de rayons X et par diffusion Raman, on montre l'importance des phonons aux points  $\Gamma$  et M de la zone de Brillouin dans la phase II désordonnée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Les résultats sont interprétés en termes de domaines de fluctuation et d'ordre à courte distance correspondant aux arrangements parallèles et antiparallèles des 2 phases ordonnées déjà connues pour les halogénures d'ammonium.

**Abstract.** — Experimental studies of X-ray scattering and Raman scattering have shown the importance of the contributions of phonons at the  $\Gamma$  and M points of the Brillouin zone in the disordered phase II of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . The results are interpreted in terms of fluctuation domains and a short range order corresponding to the known parallel and antiparallel arrangements of the 2 ordered phases of the ammonium halides.

**1. Introduction.** — A la pression atmosphérique, les cristaux de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  présentent, lorsque la température varie, deux phases cubiques de type CsCl [1, 2], comme le montre la figure 1. La première (phase IV), qui apparaît pour  $T < 243$  K, est une phase ordonnée : tous les groupements ammonium ont la même orientation dans le cristal [1]. La seconde phase (phase II), observée entre 243 K et 458 K, est une phase « désordonnée » dans laquelle les groupements ammonium peuvent avoir, avec la même probabilité, les deux orientations équivalentes représentées figure 2a [1]. Les principales caractéristiques du spectre Raman de basse fréquence observé pour  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , à la température ambiante et à la pression atmosphérique [3-5], c'est-à-dire dans la phase II, ont pu être expliquées [5] à l'aide d'un modèle de cristal « désordonné » [6]. Cependant, l'évolution du spectre de la phase II, lorsque la température varie, semble indiquer un désordre non statistique et suggère l'existence de phénomènes d'ordre à courte distance [4, 5]. Le but de cet article est de discuter la nature de cet ordre à courte distance : nous montrons, à partir de l'étude des diffusions des rayons X en dehors des réflexions de Bragg et des spectres de

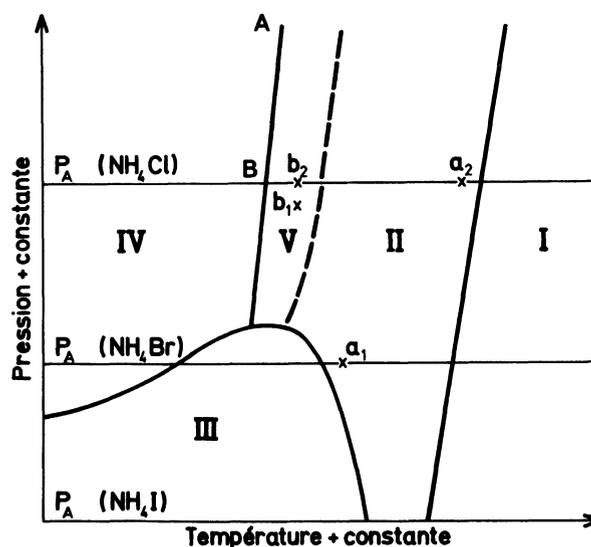


FIG. 1. — Diagramme de phases des halogénures d'ammonium [11] : les droites horizontales correspondent chaque fois à la pression atmosphérique  $p_A$ . Les points a, b, définissent les conditions expérimentales correspondant aux spectres Raman de la figure 4 ( $a_1 b_1$  :  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $a_2 b_2$  :  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Les points A, B, correspondent respectivement au point tricritique et au point de transition phase II  $\rightarrow$  phase IV pour les cristaux de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Leurs coordonnées respectives sont :

$$A = (T = 255,75 \text{ K}, P = 1 \text{ 493 bar})$$

$$B = (T = 243 \text{ K}, P = p_A).$$

(†) Laboratoire associé au C. N. R. S.

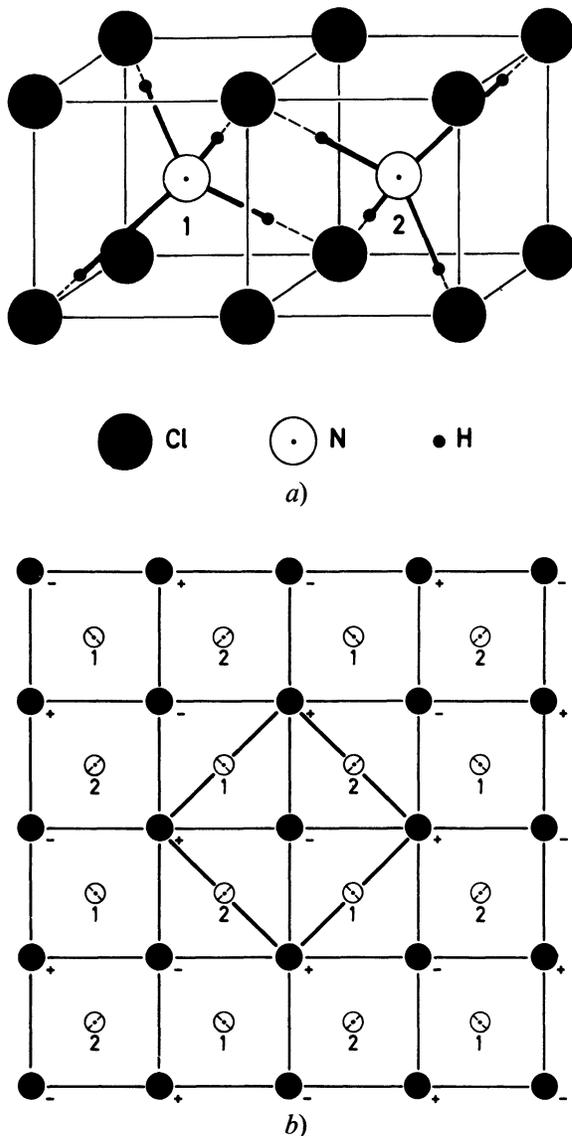


FIG. 2. — a) Les deux orientations possibles de l'ion  $\text{NH}_4$ . Phase IV : phase cubique ordonnée ; tous les ions  $\text{NH}_4$  sont dans la configuration 1. Phase II : phase cubique « désordonnée » ; la moitié des ions  $\text{NH}_4$  est dans la configuration 1 ; l'autre moitié, dans la configuration 2. Phase III : phase tétragonale ordonnée ; les ions  $\text{NH}_4$  sont alternativement dans la configuration 1 et la configuration 2. b) Représentation de la projection sur un plan (a, b) de la structure tétragonale montrant le doublement de maille dans ce plan. Les ions halogène sont représentés par des cercles noirs : les signes  $\pm$  correspondent aux déplacements opposés parallèlement à c.

diffusion Raman, que, *localement*, la phase II peut rappeler la phase de symétrie moins élevée (phase III) des cristaux de  $\text{NH}_4\text{Br}$  (Fig. 1), *bien que cette phase n'existe pas pour les cristaux de  $\text{NH}_4\text{Cl}$* . Rappelons que dans cette phase III ordonnée, de symétrie tétragonale [7, 8], les groupements ammonium gardent une même orientation le long de rangées parallèles à l'axe c et des orientations ordonnées alternées dans le plan perpendiculaire à cet axe comme le montre la figure 2b : aux deux orientations possibles des groupements ammonium correspondent des déplacements opposés des ions halogènes le long de l'axe

tétragonal c. C'est par l'intermédiaire de ces déplacements que la diffusion des rayons X permet de suivre l'ordre des groupements ammonium.

## 2. Résultats expérimentaux. — 2.1 RAYONS X. —

Les diagrammes de diffusion des rayons X ont été effectués sur un monocristal fixe de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  avec un rayonnement monochromatique (réflexion 002 du fluorure de lithium), entre 200 K et 400 K. Les diagrammes obtenus dans la phase II (Fig. 3a) présentent simultanément deux types de diffusion en dehors des réflexions de Bragg :

— des diffusions localisées aux points M de la zone de Brillouin (deux indices demi-entiers et un indice entier si on se réfère à la maille cubique) (Fig. 3a, 3b). Ces diffusions correspondent à l'existence d'un ordre local avec doublement de maille et mettent en jeu des déplacements antiparallèles ordonnés des ions chlore. De telles diffusions ont déjà été observées

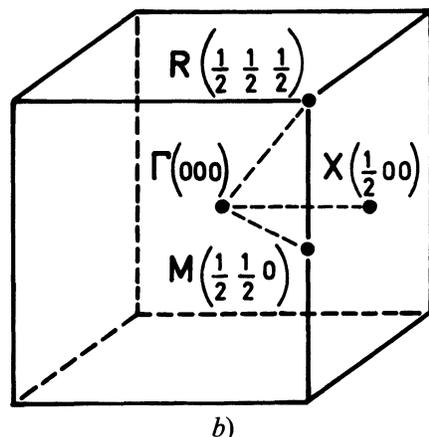
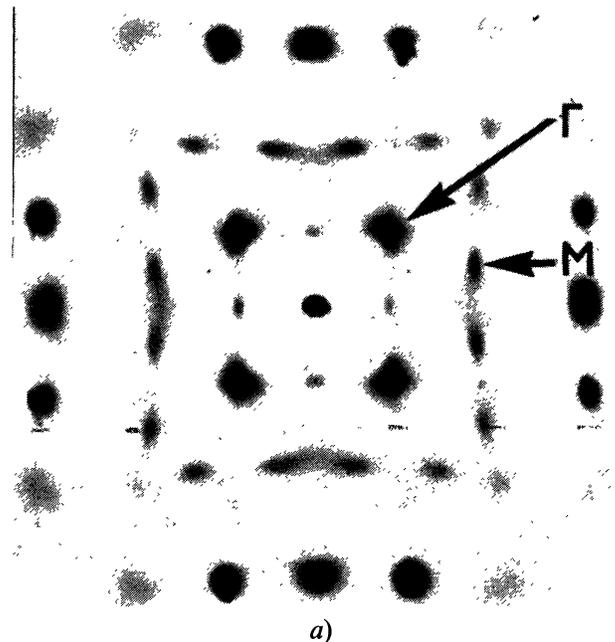


FIG. 3. — a) Diagramme de rayons X réalisé à la température ambiante et à la pression atmosphérique. b) Zone de Brillouin rapportée aux axes cubiques.

par Renz et Coll. [9], dans la phase II d'un monocristal de  $\text{NH}_4\text{Br}$ , elles devraient se « condenser » en de nouvelles taches de Bragg [20] situées au point  $M$  de la zone de Brillouin, lors de la transition de la phase II à la phase III. Ce qu'il est important de souligner ici, c'est l'existence de ces diffusions dans la phase II des cristaux de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , alors que la phase III n'existe pas pour ces cristaux. Le « désordre » dans la phase II n'est donc pas un désordre complètement statistique, puisque ces diffusions montrent clairement l'existence d'un ordre local rappelant l'ordre existant dans la phase III des cristaux de  $\text{NH}_4\text{Br}$  ;

— des diffusions localisées au voisinage du point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin (3 indices entiers si on se réfère à la maille cubique) (Fig. 3a, 3b) indiquent également l'existence d'un ordre local mettant en jeu des déplacements parallèles ordonnés des ions chlore. Rappelons que dans la phase IV ordonnée les ions chlore occupent des positions centrosymétriques et un ordre local rappelant l'ordre existant dans la phase IV n'est pas décelable par diffusion des rayons X, alors qu'il le serait par diffusion des neutrons, cette dernière méthode étant sensible à l'ordre parallèle des groupements ammonium. D'autre part, dans la phase III, les déplacements des ions chlore sont corrélés parallèlement le long de chaque rangée parallèle à l'axe quaternaire. Les diffusions localisées autour des points  $\Gamma$  montrent donc l'existence à petite distance de corrélations parallèles des déplacements « désordonnés » des ions chlore dans la phase II.

Les deux types de corrélations, parallèles et anti-parallèles, interviennent donc dans la phase II « désordonnée » de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . L'ensemble de la figure de diffusion ne présente guère de modifications dans tout le domaine de température compris entre 243 K et 400 K (domaine d'existence de la phase II), mais disparaît par refroidissement lors du passage de la transition de la phase II à la phase IV. Il ne subsiste alors dans la phase IV que les réflexions de Bragg situées aux points  $\Gamma$  de la zone de Brillouin, qui sont des centres de zone pour les phases II, III et IV.

2.2 DIFFUSION RAMAN. — Les spectres de diffusion Raman des cristaux de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ont été décrits dans tout le domaine de stabilité de la phase II, à pression atmosphérique [3-5]. Les figures 4a<sub>2</sub> et 4b<sub>2</sub> résument la situation. A la température ambiante et à la pression atmosphérique (Fig. 4b<sub>2</sub>), le spectre Raman de basse fréquence, correspondant aux vibrations de réseau, est caractérisé par 5 pics distincts, à 95, 115, 140, 170 et 195  $\text{cm}^{-1}$ , dont la polarisation est bien définie. L'existence de modes de phonons actifs en diffusion Raman peut être expliquée par une relaxation des règles de sélection due au « désordre » des groupements ammonium [5]. Ainsi tous les modes optiques et acoustiques des différentes branches de dispersion dans la zone de Brillouin peuvent-ils devenir actifs en diffusion Raman : les pics observés ont pu être attribués aux modes de vibration corres-

pondant aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin [3 à 5] pour lesquels la fonction de distribution des fréquences est maximale [10]. Lorsqu'on élève la température, on note un fort élargissement de ces bandes ; l'intensité de la bande à 170  $\text{cm}^{-1}$  diminue progressivement et devient difficilement observable à 421 K et à la pression atmosphérique (Fig. 4a<sub>2</sub>) ; par contre, les autres bandes du spectre restent observables à haute température.

Comparons maintenant ces spectres à ceux obtenus dans le cas des cristaux de  $\text{NH}_4\text{Br}$  :

— nous remarquons tout d'abord la similitude qui existe entre le spectre obtenu avec les cristaux de  $\text{NH}_4\text{Br}$  à la température ambiante et à la pression atmosphérique (Fig. 4a<sub>1</sub>) et celui obtenu avec les cristaux de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  à 421 K et à la pression atmosphérique (Fig. 4a<sub>2</sub>) ;

— Ebisuzaki [11] a remarqué, d'autre part, la ressemblance entre le spectre de  $\text{NH}_4\text{Br}$  à 15 kbars et 265 K (Fig. 4b<sub>1</sub>) et celui de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  à la température ambiante et à la pression atmosphérique (Fig. 4b<sub>2</sub>).

Si l'on se reporte au diagramme de phase de la figure 1, la similitude de ces spectres s'explique assez bien, car les points a<sub>1</sub> et a<sub>2</sub> correspondent à la structure de la phase II pour les deux halogénures et les points b<sub>1</sub> et b<sub>2</sub> correspondent, dans les deux cas, à des états assez voisins de la ligne de transition séparant la phase II désordonnée de la phase IV ordonnée. Cependant, dans le cas de  $\text{NH}_4\text{Br}$ , l'existence d'une nouvelle phase, appelée phase V, a été proposée [12] et le spectre Raman de  $\text{NH}_4\text{Br}$  (b<sub>1</sub>) serait alors caractéristique de cette phase V [11]. C'est à cause de la ressemblance entre les deux spectres de  $\text{NH}_4\text{Br}$  (b<sub>1</sub>) et  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (b<sub>2</sub>) qu'Ebisuzaki a suggéré l'existence de cette phase V également pour  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Toutefois, dans le cas de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , aucune évolution brutale du spectre de diffusion Raman pouvant indiquer une transition de phase n'est observée à la pression atmosphérique lorsqu'on effectue des mesures à des températures variables comprises entre 243 K à 457 K, c'est-à-dire pour des points expérimentaux situés sur la ligne b<sub>2</sub>-a<sub>2</sub> de la figure 1.

Comme nous l'avons déjà signalé, il n'est pas nécessaire d'admettre l'existence d'une nouvelle phase pour expliquer les caractéristiques principales du spectre Raman de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans la phase II, même pour des états voisins de la ligne de transition phase II-phase IV (b<sub>2</sub>) : un modèle de cristal désordonné permet d'expliquer les principales caractéristiques du spectre Raman correspondant. Afin de déterminer l'existence d'un éventuel ordre à courte distance, il est alors intéressant de comparer ce spectre à ceux des autres phases de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Remarquons d'abord que la raie Raman à 170  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 4b<sub>2</sub>), qui disparaît progressivement par élévation de la température dans ce domaine d'existence de la phase II, subsiste dans la phase IV ordonnée : elle correspond alors au seul mode actif en diffusion Raman qui est un mode TO de centre de zone (point  $\Gamma$  de la figure 3b)

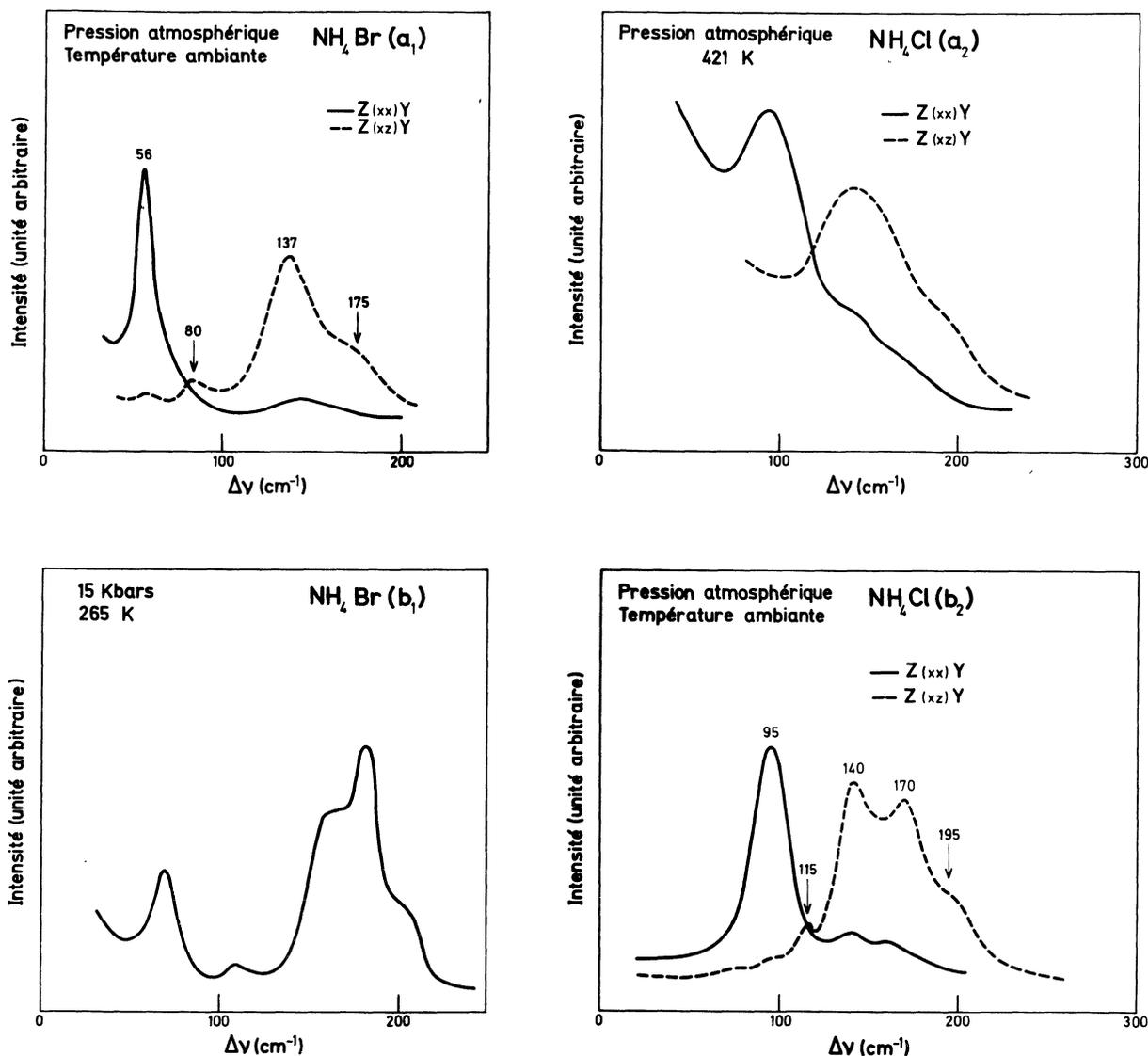


FIG. 4. — Spectres de diffusion Raman comparés de  $\text{NH}_4\text{Br}$  et  $\text{NH}_4\text{Cl}$

$a_1$  :  $\text{NH}_4\text{Br}$  (5) ;  $b_1$  :  $\text{NH}_4\text{Br}$  (11).

$a_2$  :  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (5) ;  $b_2$  :  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (5).

[13]. Ce résultat suggère l'existence d'un ordre local rappelant l'ordre à grande distance caractéristique de la phase IV. D'autre part, les quatre bandes du spectre Raman de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $b_2$ ), bandes à 95, 115, 140 et 195  $\text{cm}^{-1}$ , correspondent à différents modes de bordure de zone [3 à 5]. Mais il faut souligner que les fréquences et les propriétés de symétrie [10] des modes de phonons aux points M de la zone de Brillouin, à eux seuls, rendent compte des caractéristiques spectrales de ces quatre bandes [5]. En aucun autre point de la zone de Brillouin considéré séparément, les modes de phonons ne remplissent cette condition. Or, le point M de la zone de Brillouin de la phase II devient un centre de zone dans la phase III où le volume de la maille se trouve doublé. Par comparaison avec le spectre Raman de  $\text{NH}_4\text{Br}$  dans la phase III [13 à 15], on peut alors considérer que

les 4 raies Raman que nous discutons correspondent en grande partie aux 4 modes de phonons qui seraient actifs en diffusion Raman pour une phase de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ayant la structure III. Bien qu'une telle structure, ordonnée à grande distance, n'ait jamais été observée pour  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , l'accord entre les observations des diffusions X et Raman, faisant intervenir l'un comme l'autre les points M de la zone de Brillouin, révèle clairement l'existence dans la phase désordonnée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  d'un ordre à courte distance rappelant la structure de la phase III.

L'ensemble du spectre Raman de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  correspondant au point  $b_2$  de la figure 1 s'explique donc assez bien par l'existence, dans le cristal, de domaines de fluctuation dont la structure rappelle soit celle de la phase IV, soit celle de la phase III des autres halogénures d'ammonium. L'élargissement notable de

toutes les bandes du spectre, lorsqu'on augmente la température dans le domaine d'existence de la phase II, peut être observé par comparaison des courbes  $a_2$  et  $b_2$  de la figure 4 : il peut être interprété par une diminution du temps de vie de ces domaines de fluctuation. D'autre part, le comportement différent de la bande à  $170\text{ cm}^{-1}$  par rapport aux autres bandes du spectre s'explique aisément par son origine différente : elle est la seule bande correspondant aux domaines de fluctuation dont la structure est localement celle de la phase IV.

**3. Discussion.** — L'étude, par diffusion des rayons X, de la phase désordonnée de NH<sub>4</sub>Cl, révèle donc clairement l'existence d'un ordre local parallèle ou antiparallèle des déplacements des ions chlore. Les deux types d'ordre existent à grande distance dans la phase III de NH<sub>4</sub>Br (files corrélées parallèlement, plans corrélés antiparallèlement) et correspondent alors à des orientations également corrélées, parallèlement et antiparallèlement des groupements ammonium. L'ordre à petite distance se traduit également, sur le spectre de diffusion Raman, par une exaltation des bandes de basse fréquence correspondant aux modes vibrationnels caractéristiques de ces corrélations parallèles et antiparallèles, c'est-à-dire localisés aux points  $\Gamma$  et M de la zone de Brillouin.

La diffusion des rayons X ne nous donne, par contre, aucune indication sur le temps de vie des domaines de fluctuation. Le fait que ces domaines soient observables par diffusion Raman indique une durée de vie minimale de  $10^{-13}$  seconde. Par ailleurs, des mesures effectuées par R. M. N. [16] et diffusion des neutrons [17] ont montré que le temps de vie

d'un groupement ammonium dans une configuration donnée (1 ou 2 de la figure 1a) varie de  $10^{-10}$  seconde à 243 K à environ  $1,6 \times 10^{-12}$  s à 453 K. Ces valeurs nous donnent un ordre de grandeur de la durée de vie des domaines de fluctuation dans la phase II de NH<sub>4</sub>Cl. Lorsque la température devient suffisamment élevée, la durée de vie des domaines de fluctuation diminue et perturbe notablement la détection par diffusion Raman alors que le diagramme de diffusion X demeure sensiblement inchangé.

Nous expliquons donc l'existence et l'évolution du spectre Raman de la phase II de NH<sub>4</sub>Cl sans introduire l'existence de la phase V observée dans le cas de NH<sub>4</sub>Br, mais par la présence de domaines de fluctuations. Ces domaines n'ont jamais été observés par diffusion de la lumière [18], car leur extension spatiale demeure faible, ce qui est en accord avec la nature de la transition qui est du 1<sup>er</sup> ordre [21]. Il faut cependant souligner que l'interprétation des résultats des mesures de diffusion X et Raman repose sur l'existence de domaines de fluctuations dont la structure correspond à celle de la phase III, qui n'existe dans aucun domaine du diagramme de phase (P, T) de NH<sub>4</sub>Cl. Il serait intéressant de relier ces fluctuations à la proximité du point tricritique [19] et une recherche de leur évolution avec la pression devrait donc être entreprise.

**Remerciements.** — Nous remercions Messieurs les Professeurs A. Guinier et J. Lascombe pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour les nombreuses discussions. L'un de nous (M. Couzi) remercie également les Professeurs C. H. Perry et J. B. Sokoloff pour les discussions et commentaires concernant l'interprétation des spectres de diffusion Raman.

#### Bibliographie

- [1] LEVY, H. A. et PETERSON, S. W., *Phys. Rev.* **86** (1952) 766.  
 [2] MANSIKKA, K. et PÖYHÖNEN, J., *Ann. Acad. Sci. Fenn.*, A 6 **118** (1962) 3.  
 [3] FRITZ, I. J., *Solid State Commun.* **12** (1973) 271.  
 [4] WANG, C. H. et WRIGHT, R. B., *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 1411.  
 [5] COUZI, M., SOKOLOFF, J. B. et PERRY, C. M., *J. Chem. Phys.*, **58** (1973) 2965.  
 [6] LOVELUCK, J. M. et SOKOLOFF, J. B., *J. Phys. & Chem. Solids* **34** (1973) 869.  
 [7] LEVY, H. A. et PETERSON, S. W., *J. Amer. Chem. Soc.* **75** (1953) 1536.  
 [8] HOVI, V., HEISKANEN, K. et VARTERA, M., *Ann. Acad. Sci. Fenn.*, A 6 **144** (1964) 3.  
 [9] RENZ, D., BREUTNER, K. et DACHS, H., *Solid State Commun.* **11** (1972) 879.  
 [10] COWLEY, E. R., *Phys. Rev.* **B 3** (1971) 2743.  
 [11] EBISUZAKI, Y., *Chem. Phys. Lett.* **19** (1973) 503.  
 [12] GARLAND, C. W. et YOUNG, R. A., *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 5282.  
 [13] PERRY, C. H. et LOWNDES, R. P., *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 3648.  
 [14] GEISEL, T., DULTZ, W. et GEBHARDT, W., *Advances in Raman spectroscopy* (J. P. Matthieu, Ed.) Reims 1972, vol. 1, p. 239.  
 [15] WRIGHT, R. B. et WANG, C. H., *J. Phys. & Chem. Solids* **34** (1973) 787.  
 [16] WOESSNER, D. E. et SNOWDEN Jr, B. S., *J. Phys. Chem.* **71** (1967) 952.  
 [17] SKÖLD, K. et DAHLBORG, U., *Solid State Commun.* **13** (1973) 543.  
 [18] ADAM, M. et FEARBY, J. M., *Phys. Stat. Sol. A* **19** (1973) 185.  
 [19] BLUME, M., p. 245.  
 YELON, W. B., p. 222. *Anharmonic lattices, structural transitions and melting* (Riste, Ed.) Noordhoff, Leiden, 1974.  
 [20] YAMADA, Y., NODA, Y., AXE, J. D. and SHIRANE, G., to be published.  
 [21] FRITZ, I. J. and CUMMINS, H. Z., *Phys. Rev. Lett.* **28** (1972) 96.