Étude des variations des propriétés diélectriques dans les cristaux ioniques lors d'une transition ordre-désordre

Autor(en): **Meinnel, M.-J. / Clinet, R.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **10 (1957)**

Heft 6: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **29.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-738729

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Etude des variations des propriétés diélectriques dans les cristaux ioniques lors d'une transition ordre-désordre

par M.-J. Meinnel et Mlle R. Clinet

Faculté des sciences de Rennes

Lors d'un précédent colloque nous avions signalé les premiers résultats de notre étude diélectrique des transitions de phase de NH_4Br, NH_4I, KNO_3, NaCN et KCN [1]. Si l'étude des transitions des cristaux ioniques contenant des ions complexes (CN^-, NO_3^-, ... et surtout NH_4^+) a suscité de nombreux travaux en infrarouge, Raman, résonance nucléaire, diffraction de neutrons (en ne tenant malheureusement pas compte des traces d'eau), les études diélectriques, pourtant particulièrement fécondes, sont restées rares et souvent contradictoires [1, 2, 3, 4] (fig. 1).

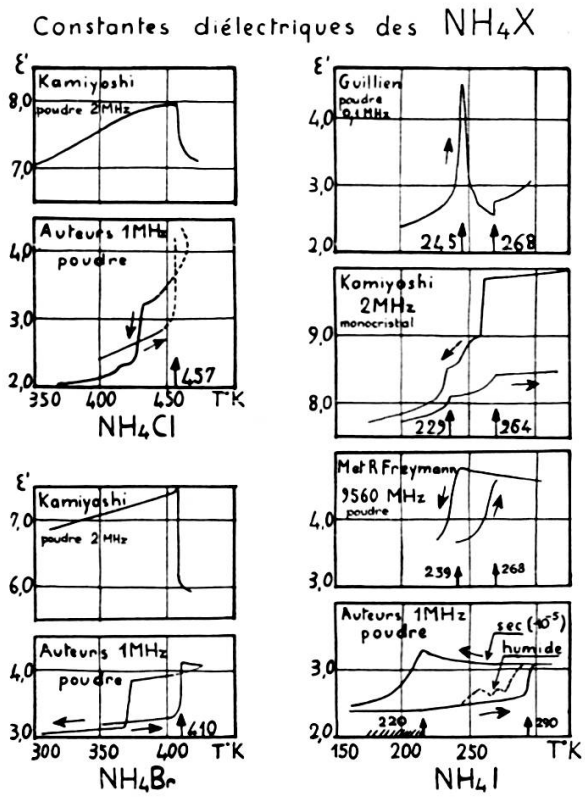

Fig. 1

Par suite de leur symétrie, les ions NH_4^+, NO_3^- ne portent pas de moments dipolaires permanents, donc seules interviennent les polarisabilités électroniques et ioniques; mais il est intéressant de voir quelles sont, lors d'une transition ordre-désordre, les influences relatives des changements de volume et de configuration du réseau.

Difficultés expérimentales

Afin d'éviter toute trace d'humidité, les produits en poudre ont été maintenus de 24 à 72 heures sous un *vide de 10^{-5} mm de Hg.* puis l'enceinte de mesure a été remplie d'hélium sec sous une pression de 1 à 10 mm de Hg.

Les mesures ont été faites en faisant varier la température de 15° par heure environ. Nous donnons nos résultats pour 1 MHz, fréquence pour laquelle la conductivité ionique était en général suffisamment faible pour ne pas masquer les autres phénomènes.

Etude des transitions de phase des halogénures d'ammonium (fig. 1)

Les halogénures d'ammonium se présentent sous trois formes cristallines différentes suivant la température (et parfois sous quatre formes). On désigne par phase I, celle qui existe aux températures les plus élevées; lorsque la température décroît apparaissent dans l'ordre les phases II, III, puis IV. Les diverses phases correspondent à un désordre plus ou moins important dans l'orientation de l'ion tétraédrique NH_4^+.

De nos mesures (fig. 1) il résulte que *dans tous les cas, la transition II-I est caractérisée par une augmentation brusque et très importante de la constante diélectrique* (de 20 à 50%); la transition I-II se traduit par la variation inverse, mais a lieu avec un retard de 30 à 40° (le retard semblant d'autant plus important que le produit a été mieux desséché au préalable).

Par suite d'une sublimation rapide au-dessus de 420° K, les mesures sur NH_4Cl n'ont qu'une valeur indicative quant à la valeur des variations observées; par contre, les mesures sur NH_4Br sont reproductibles si on ne maintient pas la température plus de quelques minutes au-dessus de 410° K.

Pour NH_4I, nos mesures mettent bien en évidence un saut important de ε' aussi bien au refroidissement (vers 220° K sur la fig. 1) qu'au réchauffement (290° K, fig. 1). Mais nous n'avons pu déterminer les « vraies » températures de transition: car pour d'autres produits dont la dessication a été encore plus poussée, ces transitions se sont produites vers 160° K,

et 300° K respectivement. Sur nos courbes, il existe une deuxième anomalie dans la variation de ε′ (moins frappante que la précédente) et qui doit correspondre à la transition II-III. Nous pensons que la proximité des diverses températures de transition et la possibilité de sous refroidir la phase I, pourraient provoquer l'apparition de phases nouvelles, différentes au refroidissement et à l'échauffement, et expliqueraient les différences de constante diélectrique, observées entre 220° et 300° K.

Etude des transitions des nitrates des métaux monovalents (fig. 2)

A la température ambiante, la structure de ces nitrates est fonction du rayon ionique du cation: les nitrates de Li, Na et Ag ont la structure

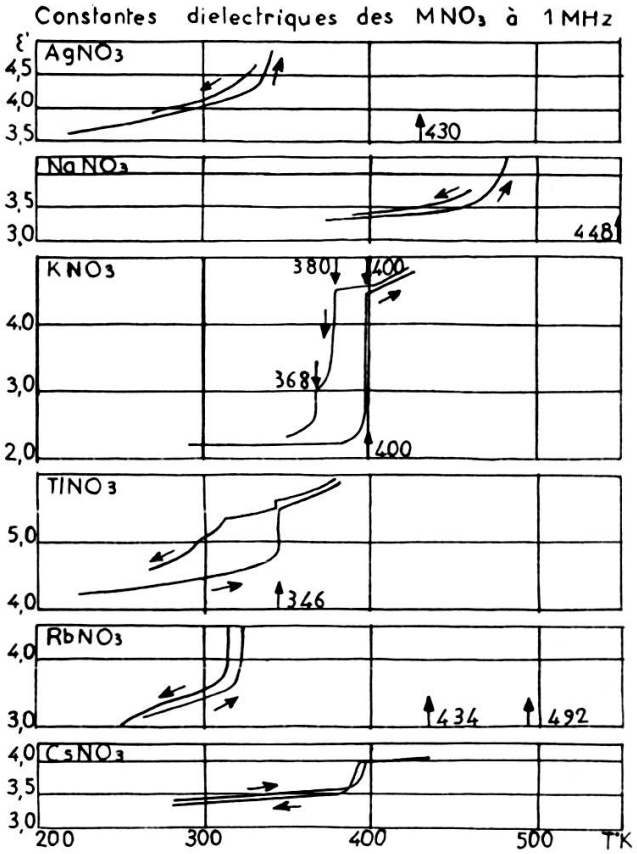

Fig. 2.

calcite; les nitrates de K et de Tl, la structure aragonite, les nitrates de Rb et Cs une structure plus complexe où le cation est entouré de 12 oxygènes. Dans tous les cas, l'orientation des ions NO_3^- est parfaitement déterminée

dans le réseau; mais il existe toujours une forme haute température où ces ions sont répartis au hasard suivant différentes orientations.

A 1 MHz, la conductivité des nitrates de Na, Ag et Rb était trop importante au voisinage de la transition pour nous permettre de définir une constante diélectrique. Par contre, *dans le cas des nitrates de K, Tl et Cs*, nous avons encore observé que la *transition ordre-désordre était caractérisée par une importante augmentation de* ε'; le passage inverse du désordre à l'ordre se fait avec diminution de ε'. Pour $CsNO_3$, la transition a lieu à peu près à la même température à l'échauffement et au refroidissement. Pour KNO_3 et $TlNO_3$, il semble que le retour à l'ordre soit plus difficile et se fasse avec apparition de phases intermédiaires: les transitions que nous avons observées pour KNO_3 coïncident d'ailleurs avec celles déterminées par Kracek [5] au moyen de l'analyse thermique.

Remarque. — La comparaison de nos résultats sur les halogénures d'ammonium et de ceux obtenus par Y. Allain [6] sur un échantillon de $CH_3 . NH_3 . Cl$ préparé par Jean Le Bot, montre immédiatement que la transition à 260° K du dérivé monométhylé est l'analogue de la transition I-II qui se situe à 457° K pour NH_4Cl.

1. Colloque A.M.P.E.R.E. 1955, *Cahiers de Physique*, 1955, *60*, 8.
2. Guillien, *C. R.*, 1939, *208*, 1561, 3.
3. Freymann, M. et R., *J. Chim. Phys.*, 1952, *279*, 82.
4. Kamiyoshi, K. I., *Sci. Rep. Ritu*, A, 1956, *8*, 252, 62; *J. Chem. Phys.*, 1956, *24*, 1265, 6.
5. Kracek, *J. Phys. Chem.*, 1930, *34*, 225.
6. Allain, Y., *D.E.S.*, Rennes, 1953.