

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 58 (1985)
Heft: 1

Artikel: Applications de la R.P.E. de sondes à l'étude des transitions structurales
Autor: Fayet, J.C.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-115581>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 04.01.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

APPLICATIONS DE LA R.P.E DE SONDES A L'ETUDE
DES TRANSITIONS STRUCTURALES

J.C. Fayet

Laboratoire de Spectroscopie du Solide, Faculté des Sciences,
72017 LE MANS Cédex (France)

Au travers de cette contribution, on essaye d'illustrer par quelques exemples la puissance de la technique de résonance paramagnétique électronique appliquée à l'étude des transitions de phase structurale. Le cas d'une transition ordre-désordre avec les effets de dimensionalité sont présentés ainsi que des transitions de premier et de deuxième ordre avec les effets de dimensionalité du paramètre d'ordre. Enfin différents régimes de modulation sont discutés pour illustrer le cas des transitions incommensurable-commensurable.

Introduction

Le spectre R.P.E. d'un ion de transition paramagnétique dans un état S, (Fe^{3+} , Mn^{2+} , Gd^{3+} - $S = 5/2, 5/2, 7/2$) en substitution dans une matrice diamagnétique, peut être décrit en termes d'un Hamiltonien de spin statique qui caractérise l'interaction du spin avec l'environnement cristallin (1), et par un Hamiltonien dépendant du temps qui est associé aux fluctuations des atomes autour de leur position moyenne.

L'Hamiltonien statique est responsable de la position des raies de résonance, lorsqu'on applique un champ magnétique variable en intensité et orientation et lorsqu'on soumet le cristal à une onde hyperfréquence de fréquence fixe (1). L'Hamiltonien dépendant du temps

contribue à la largeur et à la forme des raies par l'intermédiaire de la relaxation spin-réseau (2). On retiendra que seules les fluctuations de fréquence suffisamment basse (typiquement $< 10^{10}$ Hz) peuvent avoir un effet notable sur la largeur des raies. Les fréquences élevées ont un effet négligeable (rétrécissement par le mouvement). En particulier, les modes optiques n'apportent en général aucune contribution.

L'approche d'une transition structurale displacive, peut être décrite de façon approchée par le ralentissement progressif d'un mode normal optique qui se "gèle" à T_C (mode mou). Ce phénomène correspond nécessairement à une augmentation des densités spectrales basse fréquence, actives en RPE, et donc à des modifications critiques des formes et largeurs de raies au voisinage de T_C . Le "gel" du mode à T_C , conduit à une distorsion statique brisant la symétrie, et donc à un déplacement ou à un éclatement des raies de résonance au-dessous de T_C . L'efficacité de la résonance paramagnétique électronique pour l'étude des phénomènes critiques statiques et dynamiques a été démontrée par les travaux très connus de K.A. Müller (3) sur SrTiO_3 , prototype de transition displacive de second ordre. Nous traiterons le cas de $\text{NH}_4\text{AlF}_4: \text{Fe}^{3+}$ dans le premier paragraphe. La transition est ici purement ordre-désordre (4, 5) mais les caractéristiques essentielles des phénomènes sont identiques.

La reconnaissance du caractère continu (second ordre) ou discontinu (premier ordre) d'une transition, peut être une affaire de sensibilité du système de mesures. Nous montrons à ce propos l'efficacité d'une sonde R.P.E. bien adaptée, dans le cas de RbCaF_3 , et nous donnons un bref développement, dans le deuxième paragraphe, sur des mesures de R.P.E. effectuées pour vérifier des propositions théoriques (6,7,8) relatives au caractère continu ou discontinu d'une transition.

Lorsque le "gel" du mode mou se produit pour un vecteur d'onde quelconque de la zone de Brillouin, telle par exemple $k = qa^*$ avec q irrationnel, on obtient une phase incommensurable, siège d'une modulation sinusoïdale dont la longueur d'onde est "incommensurable" avec le paramètre de maille a . Aucun atome du réseau n'est soumis à la même distorsion, la symétrie de translation est brisée, et les raies de résonance prennent une forme particulière (9). Nous considérons le cas de $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4: \text{Mn}^{2+}$ et de $\text{ThBr}_4: \text{Gd}^{3+}$ (10, 11, 12) dans le 3ème paragraphe.

De façon générale l'ensemble des phénomènes critiques liés à une transition structurale (13), est soumis à des lois universelles, indépendantes de la nature structurale de la transition. Par contre la dimension de l'espace (d), la dimension du paramètre d'ordre (n) ont un rôle essentiel, clairement mis en évidence par les mesures R.P.E. sur NH_4AlF_4 (5) et sur RbCaF_3 (7, 8) (n), décrites dans les paragraphes (1) et (2).

L'inconvénient évident des mesures de R.P.E. est que le spin qui sert de sonde est porté par une impureté ou par un défaut ponctuel que l'on doit introduire (dopage) dans un système nécessairement instable. On doit donc veiller à utiliser des sondes peu perturbatrices. La sonde $\text{Gd}^{3+}\text{O}^{2-}$ décrite dans le deuxième paragraphe est exemplaire à cet égard, au moins pour la mesure de la distorsion statique. En fait, l'essentiel est d'obtenir une image qualitativement correcte des phénomènes intrinsèques. Alors, l'intérêt particulier des mesures de R.P.E. est de permettre l'observation de l'évolution des densités spectrales lors du ralentissement critique dans la gamme $10^8 - 10^{10}$ Hz, fréquences en général trop lentes pour être résolues par les techniques de diffraction (neutron-Raman), trop rapides pour être perçues par les méthodes de R.M.N.

I - Transition ordre-désordre dans $\text{NH}_4\text{AlF}_4: \text{Fe}^{3+}$. Effets de dimensionnalité d'espace

I-1/Transition ordre-désordre

La structure en couches de NH_4AlF_4 est représentée dans la figure 1A. A température ordinaire, les tétraèdres d'ammonium peuvent prendre, dans un site deux orientations équivalentes, qui se correspondent par rotation de $\Pi/2$ autour de l'axe (001). Les côtés des tétraèdres, perpendiculaires à l'axe c , sont les diagonales des carrés noirs qui représentent les NH_4 dans la figure 1B. Les réorientations rapides conduisent à une symétrie quadratique moyenne pour l'ion Al^{3+} , en accord avec les mesures de R.P.E. sur ion Fe^{3+} substitué, dont l'Hamiltonien de spin est donné par:

$$\mathcal{H} = g\beta H.S + 1/3 b_2^0 b_2^0 \quad (S = 5/2)$$

A basse température ($T < 155^\circ$), on observe un dédoublement (Fig. 2) des raies de résonance qui correspondent à un Hamiltonien:

$$\mathcal{H} = g\beta H.S + 1/3 b_2^0 b_2^0 \pm 1/3 b_2^2 b_2^2$$

Il y a donc changement de phase.

L'abaissement de symétrie locale est caractérisé par le paramètre $|b_2^2|$, l'axe d'asymétrie pouvant prendre deux directions perpendiculaires ($\pm b_2^2$).

En considérant que la transition provient de l'établissement d'un ordre à longue distance dans l'orientation des NH_4^+ , il est facile de montrer que le seul ordre basse température possible est celui qui est représenté dans les figures 1C et 1D. Tout autre arrangement dans les couches de NH_4^+ et entre les couches de NH_4^+ conduit au maintien de la symétrie quadratique.

En termes de pseudo-spin et en associant les valeurs $\sigma_z = +1$ et $\sigma_z = -1$ aux deux orientations des NH_4^+ , on peut décrire l'ordre comme un ordre ferromagnétique dans les couches, antiferromagnétique entre les couches. Le système appartient à la classe universelle Ising ($n = 1$). Il est très voisin des composés magnétiques feuillet $|\text{K}_2\text{NiF}_4|$.

Une étude plus fine, tenant compte des termes du 4ème ordre dans l'hamiltonien de spin, met en évidence une distorsion des octaèdres de fluor couplés à l'ordre des NH_4^+ (4).

Les mesures de diffraction de neutrons confirment les résultats obtenus par R.P.E. On notera la simplicité des moyens mis en oeuvre pour la détermination de la structure basse température par la technique de sonde paramagnétique.

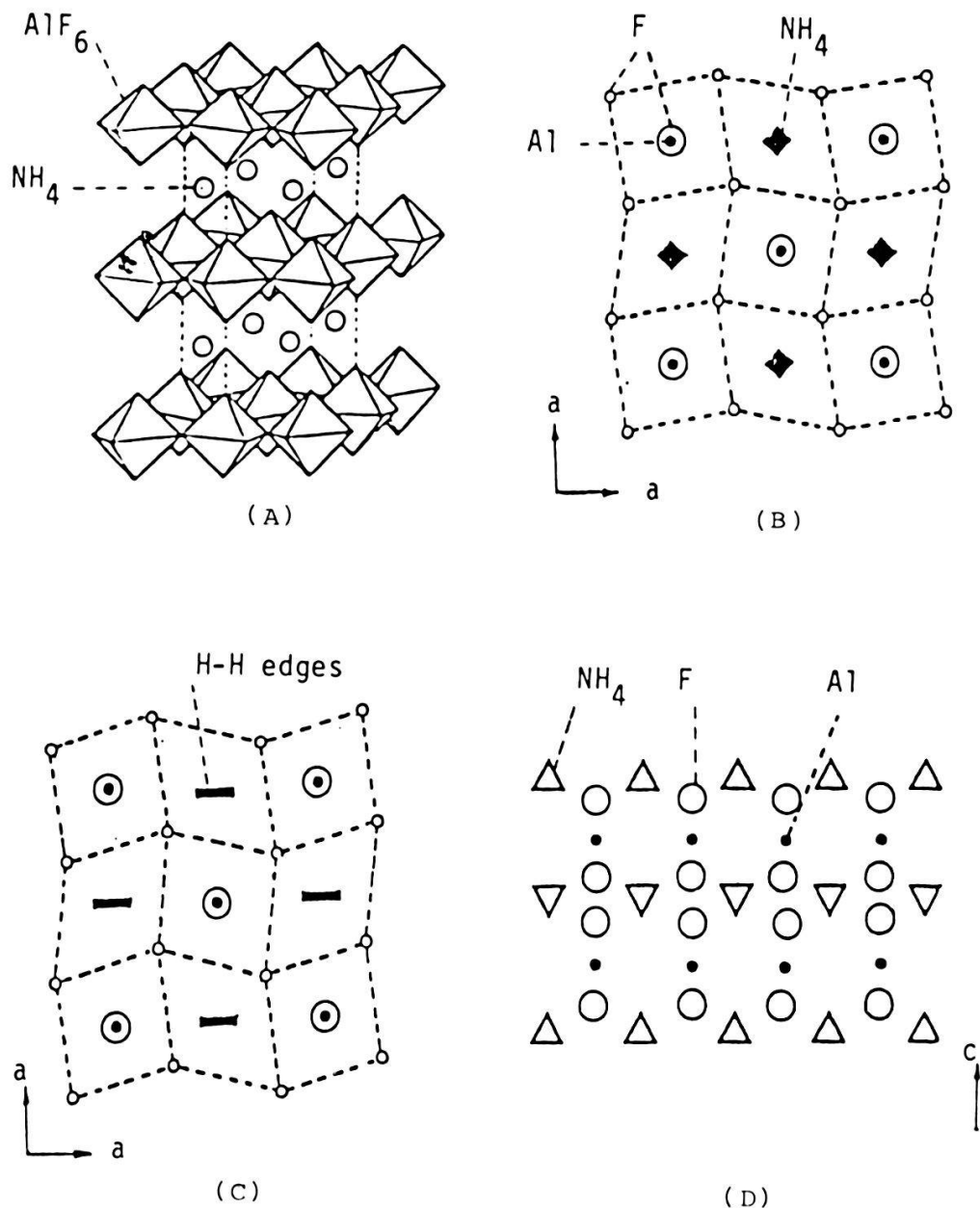


Figure 1. Structure atomique de NH_4AlF_4 :

A / Perspective

B / Phase haute température ($I4/mcm$)

Les carrés noirs représentent la projection des NH_4^+ sur le plan (001).

C / Ordre basse température: ($P4_2/mbc$)

Les barres indiquent l'orientation des côtés H-H des tétraèdres d'ammonium, plus proches voisins de l'ion Al^{3+} . La distorsion des octaèdres de fluor couplée à l'ordre des NH_4^+ a été exagérée. La symétrie locale des Al^{3+} n'est plus quadratique.

D / Coupe par un plan (001)

L'ordre des NH_4^+ le long de l'axe C, est de type "antiferromagnétique". L'axe d'asymétrie du gradient de champ est tournée de $\pi/2$ entre deux couches successives d'ions Al^{3+} .

I-2: Phénomènes précurseurs. Cross-over $2d \rightarrow 3d$

Dans la figure 2 nous avons représenté l'évolution de la raie ($3/2 \rightarrow 5/2$) pour $H_{11}(110)$. Elle met en évidence le ralentissement des fluctuations, par la transformation d'une raie unique rétrécie par les fluctuations rapides à une raie structurée qui correspond à des ordres locaux de durée de vie suffisamment longue. En particulier vers 160 K on distingue un doublet $|H_1, H_5|$ correspondant à l'ordre local basse température, une raie centrale H_3 correspondant à un ordre local quadratique ou pseudo-quadratique, et un doublet $|H_2, H_4|$ moins apparent mais nécessaire pour expliquer la forme de la raie. On peut l'attribuer à un ordre local intermédiaire.

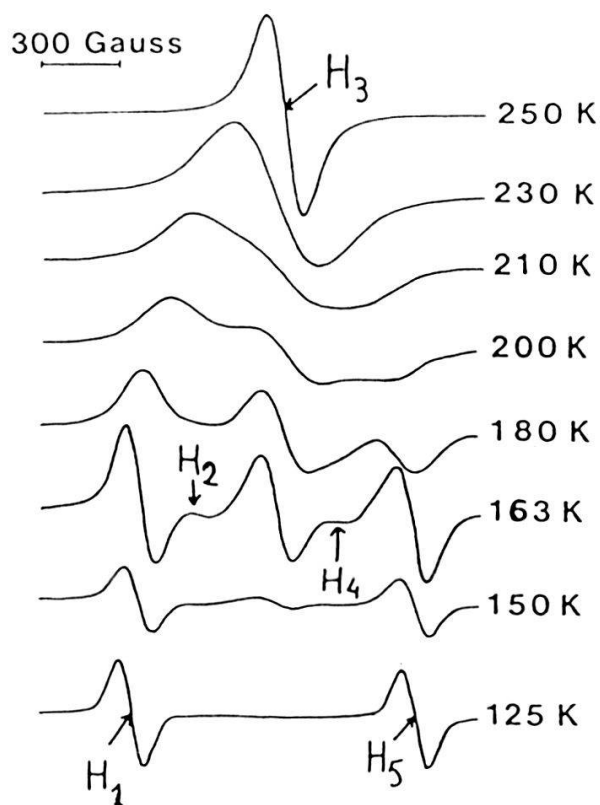


Figure 2. Evolution des raies R.P.E. lors du refroidissement du cristal.

On peut alors proposer le mécanisme de relaxation représenté dans la figure 3. Dans les configurations ordonnées (a), les deux couches NH_4^+ coopèrent à l'asymétrie du gradient de champ ($\pm b_2^2$). Le retournement d'un NH_4^+ détruit l'ordre dans une couche et détruit la contribution de cette couche au $|b_2^2|$. On obtient un doublet $|H_2 - H_4|$ caractérisé par un $|b_2^2|$ réduit de moitié et associé aux configurations (b). Des réorientations supplémentaires conduisent à un ensemble (c) de configurations sensiblement quadratiques.

La forme analytique de la raie peut être calculée (14) dans ce modèle, à l'aide des paramètres W_i , probabilités d'occupation et Π_i , probabilités de saut (Fig. 3). L'ajustement sur ordinateur des W_i et Π_i , conduit aux résultats représentés dans les figures 4 et 5. Dans la figure 5, nous avons représenté $(\Pi_1)^{1/\Delta}$ avec $\Delta = 2$, $\Delta = 1.31$ pour des raisons données ci-dessous.

Désignons par S la surface relative occupée dans une couche par des clusters ordonnés (+ ou -) de dimension supérieure ou égale à la portée de la sonde. Négligeons toute corrélation entre les couches, on obtient:

$$W_1 = \frac{S^2}{2}; \quad W_2 = 2S(1-S); \quad W_3 = \frac{S^2}{2} + (1-S)^2$$

Le modèle bidimensionnel est bien vérifié jusqu'aux environs de 180 K. On peut, en effet, associer à chaque température un paramètre $S(T)$ qui rend compte de l'ensemble (W_1, W_2, W_3) (T) observé expérimentalement (Fig. 4). Aux températures plus basses, on doit introduire un paramètre de couplage tridimensionnel favorisant l'ordre antiferromagnétique le long de l'axe c , c'est-à-dire :

$$W_1 = \frac{S^2}{2} |1+k|$$

$$W_2 = 2S |1-S|$$

$$W_3 = \frac{S^2}{2} |1-k| + (1-S)^2$$

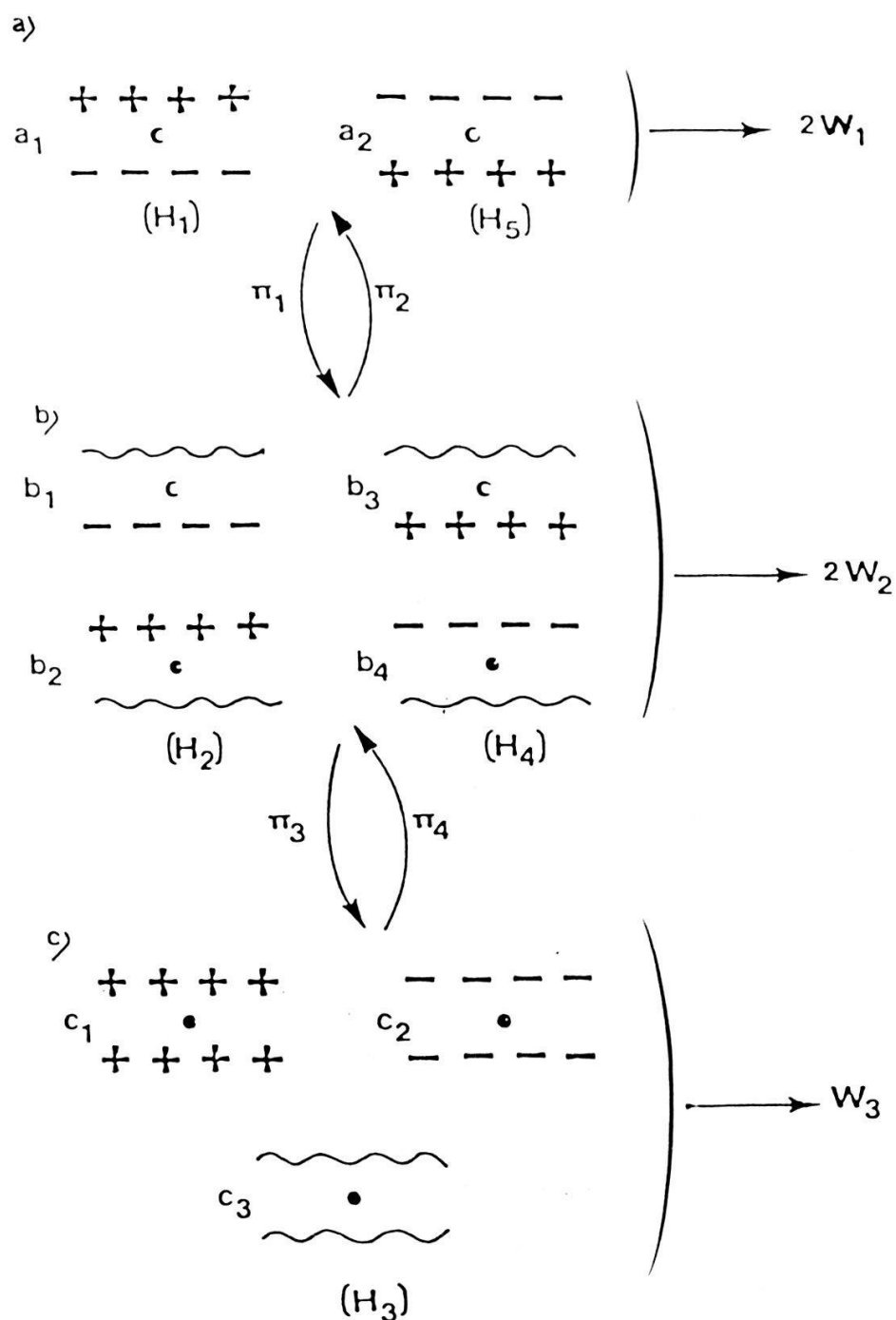


Figure 3. Schéma de la relaxation entre les configurations locales. Les W_i représentent les probabilités d'occupation. Les Π_i représentent les probabilités de saut. Les sauts nécessitant un trop grand nombre de réorientations de NH_4^+ ont été négligés.

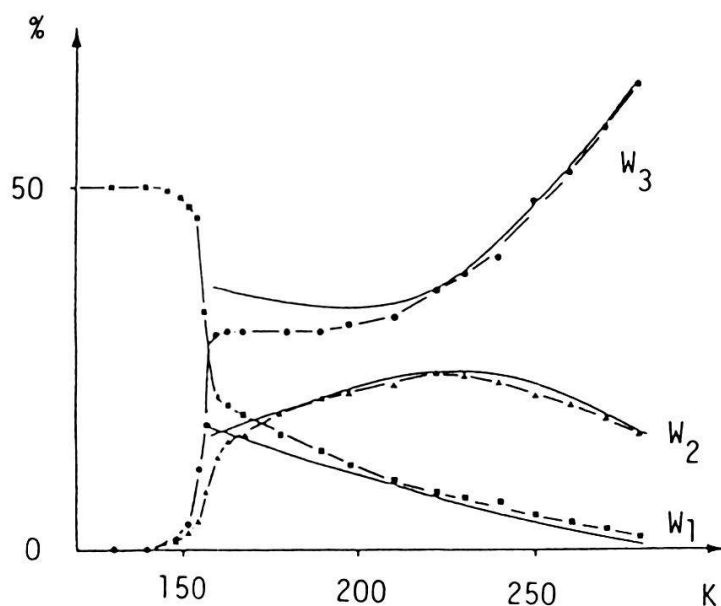


Figure 4. Evolution des W_i en fonction de la température, d'après la simulation des spectres (Fig. 2) suivant le modèle (Fig. 3). Les lignes continues représentent les résultats obtenus à l'aide du modèle bidimensionnel (texte).

Le cross-over $2d \rightarrow 3d$ se manifeste également dans les temps de relaxation. La probabilité de saut Π_1 obéit à une loi $\Pi_1 \propto (T - T_{C2})^{1/2}$ avec $T_{C2} = 125$ K entre 220 K et 165 K, et à une loi $\Pi_1 \propto (T - T_{C3})^{1/1,31}$ avec $T_{C3} = 154$ K qui est la température de transition observée expérimentalement à plus basse température. Π_1 est proportionnel à l'inverse de la durée de vie des clusters ordonnés, et les lois obtenues sont conformes aux lois de la dynamique critique d'un Ising 2d et d'un Ising 3d respectivement. Aux températures supérieures à 220 K, Π_1 obéit à une loi d'Arrhénius avec une énergie d'activation de 1600 K. Ce résultat, en accord avec des mesures de R.M.N. obtenues par d'autres auteurs, représente la barrière de potentiel du double puits local où se réorientent les NH_4^+ . Les réorientations sont alors très faiblement corrélées (Fig. 5).

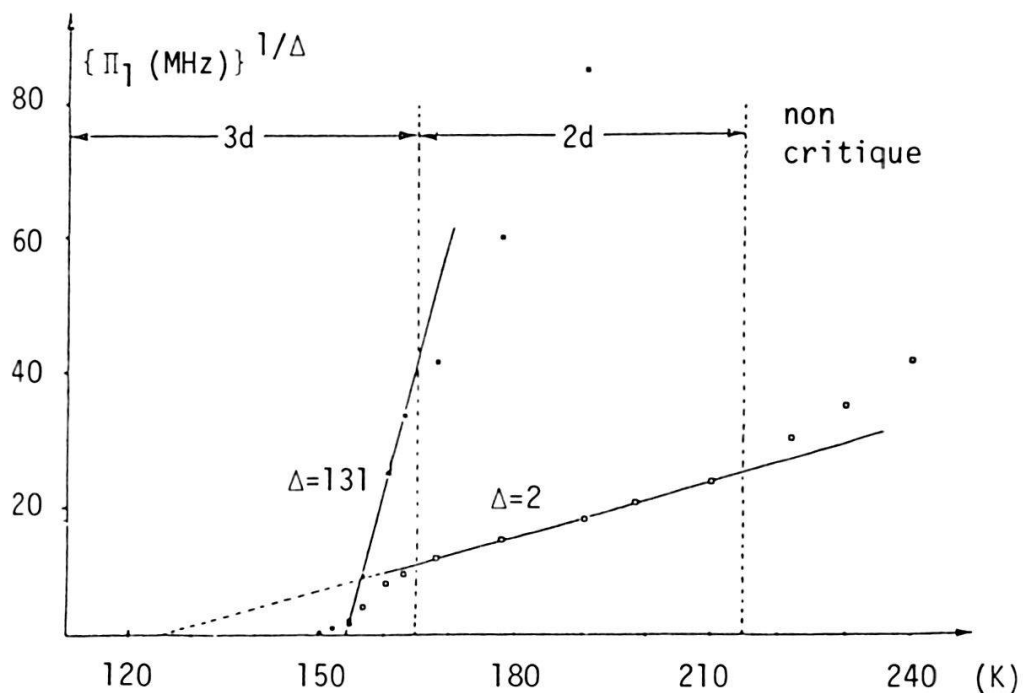


Figure 5. Evolution de $\{\Pi_1\}^{1/\Delta}$ en fonction de la température, avec $\Delta = 2$, $\Delta = 1,31$; exposants critiques du ralentissement pour $(n = 1, d = 2)$ et $(n = 1, d = 3)$.

On met donc en évidence, trois régimes: un régime haute température où les NH_4^+ se réorientent indépendamment les uns des autres dans un puits de potentiel local, un régime où s'établissent des corrélations bidimensionnelles, un régime où les corrélations sont tridimensionnelles.

Nous conclurons ce paragraphe en rappelant les informations obtenues par l'analyse du spectre R.P.E.:

- détermination de l'ordre et du groupe d'espace basse température,
- description des configurations du cristal au-dessus de la transition,
- mesures sur le ralentissement critique,
- mise en évidence du passage d'un régime bidimensionnel à un régime tridimensionnel pour l'ensemble des phénomènes précurseurs.

II - Transition $O_h^1 \rightarrow D_4^{18}$ dans $RbCaF_3$: $T_c = 198$ K

II-1- Sondes paramagnétiques:

Lorsqu'on dope un cristal de $RbCaF_3$ avec l'oxyde de Gadolinium, on obtient deux types de centres paramagnétiques (Fig. 6a):

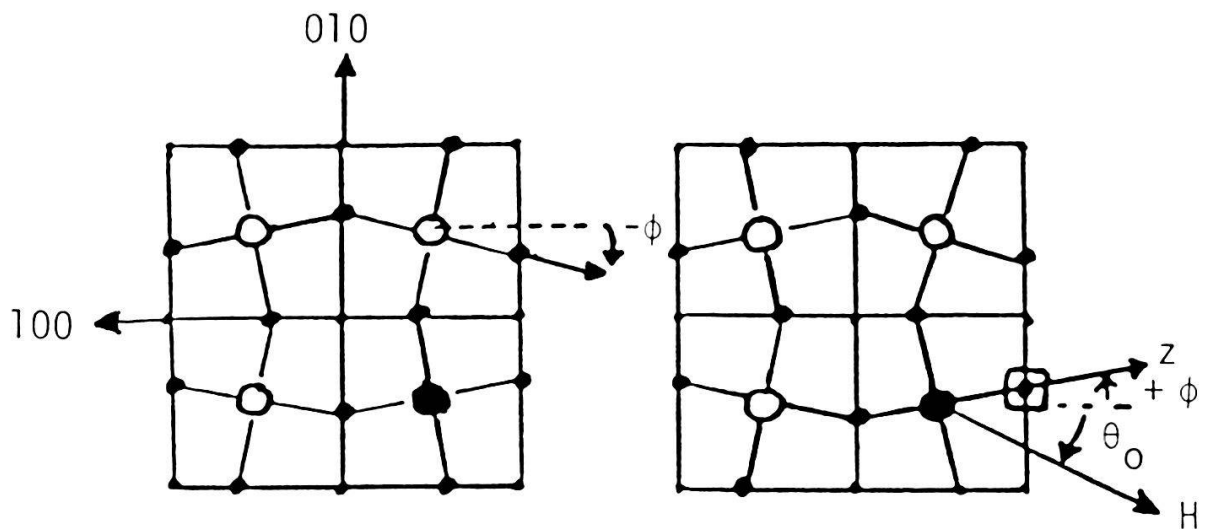


Figure 6a/ Structure basse température pour des domaines (001). $\phi = 0$ dans la phase cubique. \bullet : F^- ; \circ : Ca^{2+} ; \blacksquare : Gd^{3+} ; \square : O_2^- . A gauche Gd^{3+} en site cubique. A droite la paire $Gd^{3+} - O_2^-$.

a) l'ion Gd^{3+} ($S = 7/2$) substitué à l'ion Ca^{2+} dans un environnement cubique.

b) l'ion Gd^{3+} substitué à l'ion Ca^{2+} , mais porteur d'une charge positive excédentaire, il est localement compensé par un ion O_2^- substitué en plus proche voisin à un ion F^- (Fig. 6a).

L'ion O^{2-} induit un très fort gradient de champ qui se marque par un terme quadropolaire $1/3 \{b_2^0 0_2^0\}$ très fort dont l'axe est un des axes cubiques du cristal. Ce terme a pour conséquence une très forte séparation des niveaux $M_S \pm 3/2, \pm 5/2, \pm 7/2$ (1). Un calcul élémentaire montre qu'un champ magnétique lève la dégénérescence des sous niveaux $\pm 1/2$, suivant $\Delta E = g(\cos^2\theta + 4\sin^2\theta)^{1/2}\beta H$ où l'angle θ est l'angle du champ magnétique avec l'axe de la paire $Gd^{3+}O^{2-}$. On obtient une raie extrêmement anisotrope ($g_{\parallel} = 2, g_{\perp} = 8$) dans la phase haute température. Inversement, dans la phase basse température, avec un champ magnétique d'orientation fixe, les rotations alternées des octaèdres de fluor, entraînent les axes z des paires $Gd^{3+}O^{2-}$, provoquant un très fort dédoublement des raies de résonance ($\theta = \theta_0 \pm \phi$). Ce dédoublement peut être utilisé pour mesurer de façon très précise l'angle de rotation ϕ , paramètre d'ordre de la transition (Fig. 6a).

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 6b. On constate un excellent accord avec les mesures obtenues par diffraction de neutrons (15). La courbe représentant l'évolution du paramètre d'ordre en fonction de la température est obtenue en faisant tourner le cristal autour d'un axe $|001|$, perpendiculaire à H, et en observant sur un oscilloscope les coïncidences de raies qui se produisent pour $\theta = 45^\circ \pm \phi$.

On mesure donc immédiatement la quantité 2ϕ avec une précision de quelques minutes d'angles. Cependant, l'intérêt essentiel des mesures de R.P.E. par rapport aux mesures de neutrons est de pouvoir suivre l'évolution du paramètre d'ordre jusqu'à T_C (Fig. 6b). On constate alors qu'à la transition l'angle ϕ effectue un saut de 2° : la transition est du 1er ordre. Dans le système voisin $SrTiO_3$, la transition est du second ordre.

II-2- Influence de la dimension du paramètre d'ordre

Généralement le passage de la transition conduit à un cristal multidomaines, avec des axes orientés suivant l'un des axes cubiques. Les rotations autour de chacun de ces axes sont équivalentes: la dimension du paramètre d'ordre est 3. Le système appartient à la classe d'universalité $n = 3$; $d = 3$ (système Heisenberg), de même que SrTiO_3 .

Les rotations ϕ (001) sont fortement corrélées dans une couche |001| d'octaèdres dans les deux systèmes. En effet les octaèdres ont des sommets communs (Fig. 6a) et une couche réagit un peu à la manière d'un engrenage. Dans RbCaF_3 les corrélations entre couches conduisant à des rotations alternées $\pm \phi$ (001) entre couches adjacentes dans la phase basse température, sont plus faibles que dans SrTiO_3 . On montre alors théoriquement que dans RbCaF_3 les fluctuations critiques précipitent, avant terme, la structure dans une phase tétragonale qui possède une distorsion $\phi_0 = \mathcal{O}$ d'amplitude finie. Telle est du moins la description qualitative du phénomène de transition de premier ordre dans RbCaF_3 . On montre également, par la théorie, que dans un tel système, une contrainte uniaxiale brisant la symétrie peut rétablir le caractère continu de la transition. La contrainte favorise l'une des rotations, détruit la symétrie cubique, et transforme le système, d'un système $n = 3$ à un système $n = 1$.

Les résultats expérimentaux obtenus par R.P.E. à l'aide de la sonde Gd^{3+} (7, 8) en site cubique, sont représentés dans la figure 6c. Une contrainte uniaxiale croissante provoque la diminution du saut du paramètre d'ordre. Pour une contrainte donnée, on passe par un point tricritique dans le diagramme de phase $|\sigma, T|$ au-delà duquel la transition est du second ordre.

Au voisinage du point tricritique, le paramètre d'ordre varie comme $\phi \propto (T_c - T)^\beta$ avec $\beta = 0,18$, valeur d'exposant critique qui dénote une nature particulière du point tricritique (7).

Une pression hydrostatique ne rétablit par le caractère de second ordre, comme le montre des mesures de R.P.E. (8). La brisure de symétrie est bien à l'origine du phénomène observé sous contrainte uniaxiale.

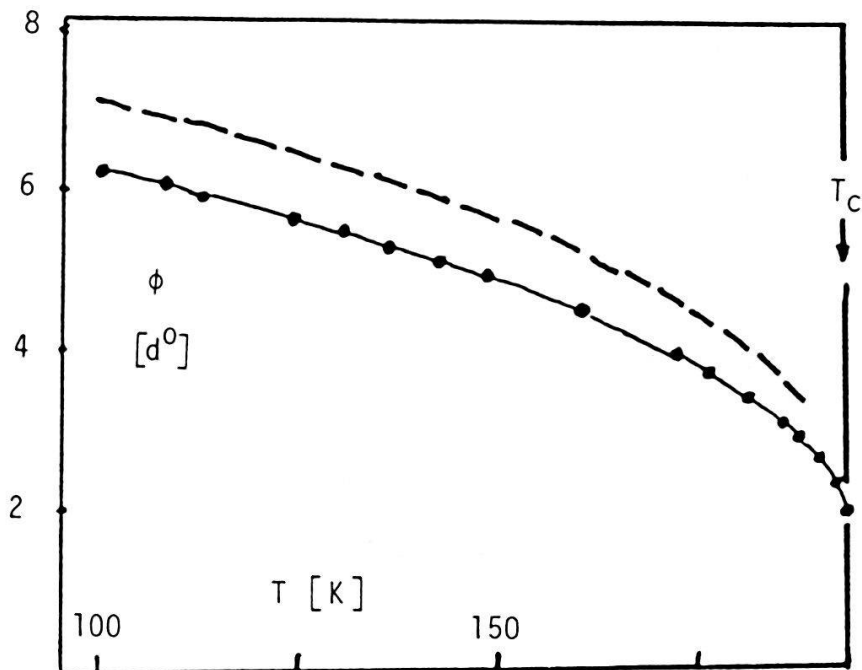


Figure 6b/ Mesures du paramètre d'ordre. La ligne en tirets représente les mesures de neutrons.

En conclusion, nous avons considéré l'exemple de RbCaF_3 , pour illustrer la fiabilité et la sensibilité d'une mesure de paramètre d'ordre par R.P.E. et pour illustrer un effet de la dimensionalité du paramètre d'ordre sur le caractère continu ou discontinu d'une transition. On note également que la R.P.E. peut permettre de tracer avec précision des diagrammes de phase (σ , T ; p , T).

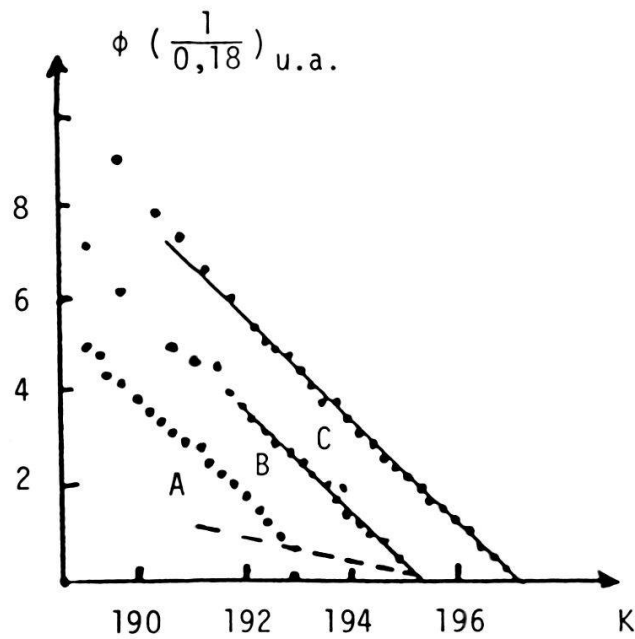


Figure 6c/ Comportement critique du paramètre d'ordre sous contrainte (d'après réf. 7):

A/ contrainte nulle, B/ contrainte critique, C/ contrainte supérieure à la contrainte critique ($\sigma \parallel 001$). La ligne en tirets représente l'évolution du saut du paramètre d'ordre. Les points expérimentaux vérifient la loi $\phi^{1/\beta} = (\tau_c - \tau)$ au-dessous de la contrainte critique.

III - Phases structurales incommensurablesIII-1 - Forme des raies de résonance (9)III-1/a Régime de modulation sinusoïdale

Dans ThBr_4 , la phase incommensurable au-dessous de $T_c = 95 \text{ K}$ est caractérisée par une modulation sinusoïdale dans laquelle le proche environnement (Fig. 7a) subit une rotation autour de c et une torsion (Fig. 7b). Le champ de déplacement est donné par l'expression (16) :

$$u_i(\rho) = A \left| u_i^R(\rho) \cos\phi(z) + u_i^T(\rho) \sin\phi(z) \right|$$

$$i = x, y; \quad \phi(z) = kz + \phi_0$$

A est un terme d'amplitude $\propto (T_c - T)^\beta$ ($\beta = 0,35$, $n = 2$; $d = 3$). ρ (1, ...8) désigne l'atome de l'environnement. Les u_i^R et u_i^T respectivement relatifs à la rotation et à la torsion sont représentés dans la figure 7b. z est la cote de l'ion thorium.

Le point essentiel est la valeur irrationnelle de k (en unités de $2\pi/c$) $k = (1/3 - \epsilon)$, vecteur d'onde de la modulation. Dans l'échantillon macroscopique toutes les valeurs de ϕ comprises entre 0 et 2π sont également probables. Le déphasage de $\pi/2$ entre les deux modes est une marque, ici indirecte (16), du mécanisme usuel des transitions phase normale \rightarrow phase incommensurable: le couplage en quadrature de phase de deux modes de même symétrie, en un point quelconque de la zone de Brillouin.

A la limite des faibles déplacements, un développement limité au second ordre, donne le déplacement des raies de résonance d'une sonde paramagnétique substituée au Th^{4+} :

$$\Delta H(\phi) = \sum_{\rho, i} A \alpha_{ik} u_i(\rho) + \sum_{\rho\rho'ij} A^2 \beta_{kk'ij} u_i(\rho) u_j(\rho')$$

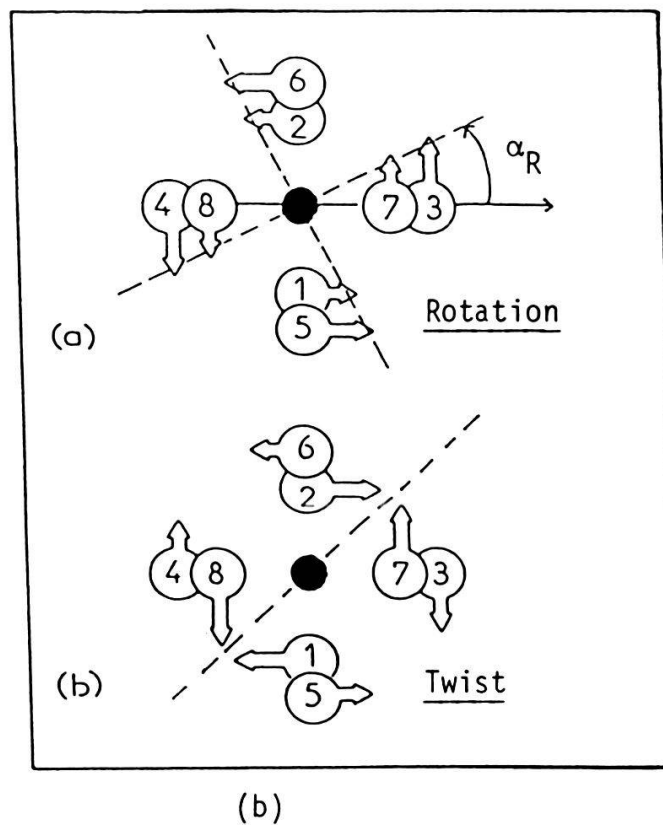
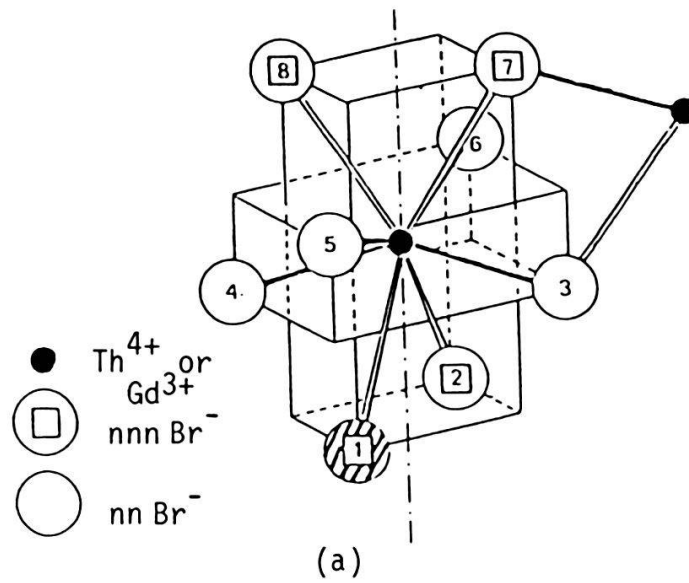


Figure 7a/ Structure atomique de ThBr_4 dans la phase normale. Le site Br^- hachuré représente la lacune associée à Gd^{3+} (texte).
 7b/ Déplacements atomiques pour la rotation pure et la torsion pure d'après la référence 16.

Nous avons supposé que seuls les déplacements des atomes du proche environnement influencent de façon notable la position des raies. Soit :

$$\Delta H(\phi) = A \{h_1' \cos\phi + h_1'' \sin\phi\} \\ + A^2 \{h_2' \cos^2\phi + h_2'' \cos\phi \sin\phi + h_2''' \sin^2\phi\}$$

Les paramètres h dépendent des détails microscopiques de l'interaction spin-champ cristallin et de l'orientation du champ magnétique.

La raie de résonance que l'on observe est l'enveloppe de l'ensemble des raies locales:

$$R(H) = \int_0^{2\pi} f(H - \Delta H(\phi)) d\phi$$

f représente la forme des raies locales. On obtient un fond continu d'absorption, marqué de singularités qui correspondent à une divergence des "densités d'état":

$$\left\{ \frac{d\phi}{d(\Delta H(\phi))} \right\}$$

On montre aisément que l'équation $d(\Delta H(\phi))/d\phi = 0$, comporte deux, puis trois, puis quatre solutions, lorsque l'importance relative des termes du second ordre croît, c'est-à-dire lorsque la température décroît. Autrement dit le comportement critique de l'amplitude marque profondément l'allure du spectre par le nombre de singularités.

Les résultats expérimentaux obtenus pour une raie de résonance de Gd^{3+} substitué à Th^{4+} et associé à une lacune de B_r^- compensant le défaut de charge, sont conformes au modèle (12) (Figure 8).

Nous concluons qu'une mesure de R.P.E. permet d'identifier très facilement une phase incommensurable par la forme particulière des raies.

Pour certaines orientations du champ magnétique, la symétrie peut interdire les termes du premier ordre dans l'expression de $\Delta H(\phi)$. A l'aide d'un choix convenable de l'origine de la phase, on peut écrire:

$$\Delta H(\phi') = A^2 \{h_2^1 + h_2^2 \cos^2 \phi'\} \quad 0 \ll \phi' \ll 2\pi$$

Il apparait alors uniquement deux singularités de bord, correspondant à $\phi' = \pm \pi/2$. Leur distance varie comme $(T_c - T)^{2\beta}$.

III-1/b. Régime de "discommensurations" ou "solitons"

Dans Rb_2ZnCl_4 , la séquence des transitions est la suivante:

phase normale $\xrightarrow{T_I = 30^\circ\text{C}}$ phase incommensurable $\xrightarrow{T_c = -80^\circ\text{C}}$ phase commensurable

La phase commensurable basse température a une maille triple de la phase normale. A T_c , la transition dite "lock-in" produit un blocage du vecteur d'onde de la modulation à la valeur rationnelle $1/3 a^*$.

L'approche de T_c se manifeste par un changement du régime de la modulation. D'une modulation sinusoïdale près de T_I on passe à un régime de solitons près de T_c . Ce régime peut être décrit approximativement par un arrangement, en principe régulier, de domaines présentant l'ordre basse température séparés par des "solitons" dans lesquels la phase varie continuellement de $2\pi/3$ (13). Alors le spectre de R.P.E. d'une sonde est constitué par la superposition de raies discrètes de phase commensurable et d'un spectre analogue à celui décrit en III-1/a.

Le changement de régime se manifeste clairement dans le spectre de l'ion Mn^{2+} substitué à Zn^{2+} pour $\text{H}||a^*$ et pour $\Delta M_S = -5/2 \rightarrow -$

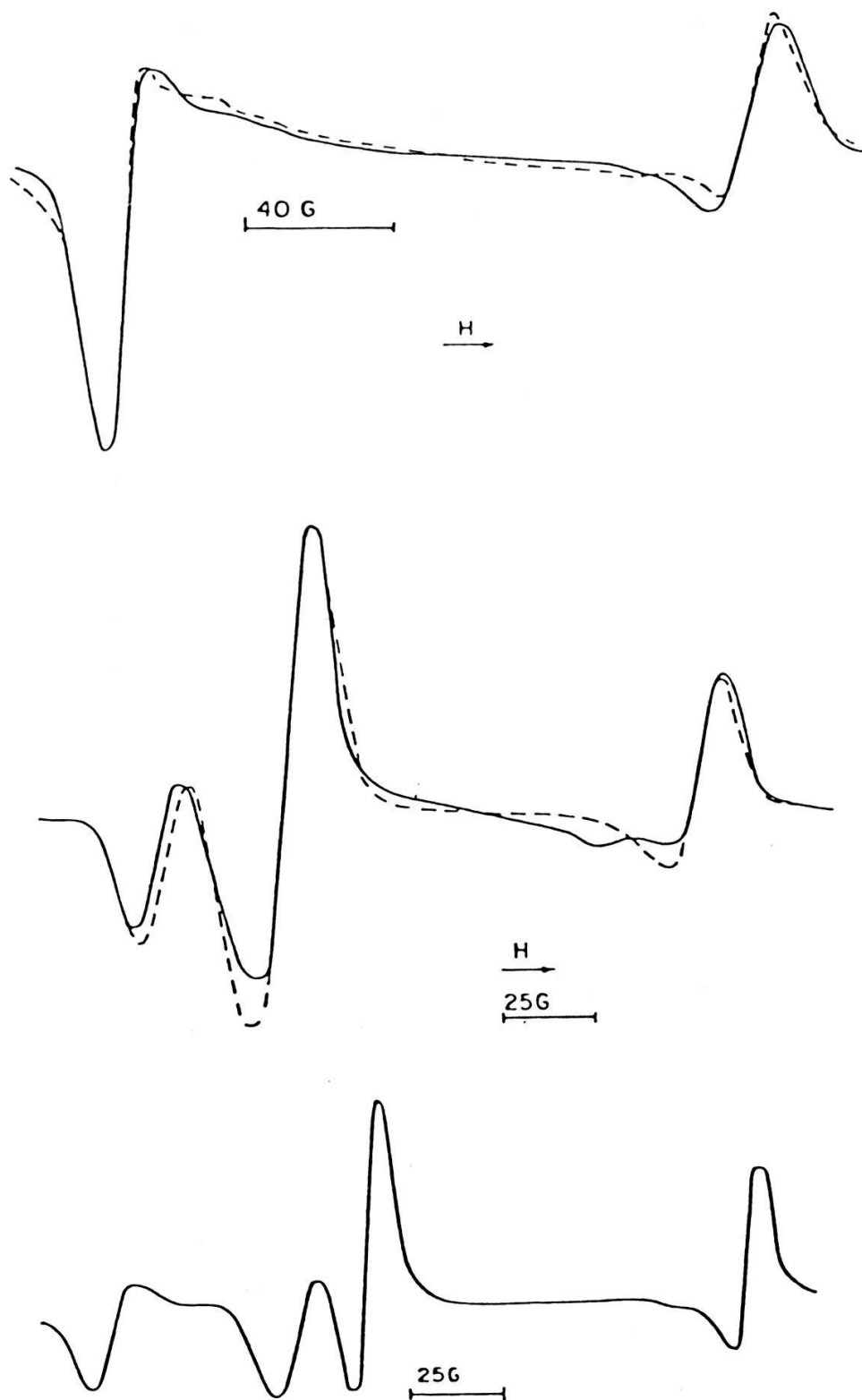


Figure 8. Evolution de la forme de la raie ($5/2 \rightarrow 7/2$) en champ fort pour H dans le plan (001) dans ThBr_4 . Les températures successives sont $T_I = 7$, $T_I = 15$, $T_I = 35$. Les tirets représentent des formes calculées après ajustement des paramètres du modèle théorique.

$3/2$ (Fig. 9). Chaque raie de résonance est décomposée en un sextuplet hyperfin ($I(\text{Mn}^{2+}) = 5/2$) (1).

La phase normale et la phase commensurable basse température, sont caractérisées respectivement par un et trois sextuplets (triplement de la maille). Ces derniers se recouvrent partiellement.

Dans la phase incommensurable, on observe au voisinage de Γ_1 , deux sextuplets qui correspondent respectivement à $\phi' = \pm \pi/2$, car pour $H\parallel a^*$ la symétrie interdit les termes de premier ordre dans l'expression de $\Delta H(\phi)$. Le régime de modulation est sinusoïdal.

Au voisinage de Γ_C , on voit apparaître une raie fine, caractéristique de l'ordre basse température. Elle peut permettre de mesurer la densité des domaines ordonnés dans le régime "solitons". Cette mesure est complémentaire de la mesure de k obtenue par diffraction (10).

Le régime "solitons" est très marqué par les impuretés et les défauts qui accrochent ces derniers. Ainsi, après un saut de température de faible amplitude, au voisinage de Γ_C , le spectre R.P.E. évolue très lentement vers le nouvel équilibre. On met ainsi en évidence une cinétique très lente due à l'accrochage des solitons aux défauts, ce qui entraîne des états métastables (11).

III-2. Fluctuations de phase

Considérons une forme simplifiée de la modulation incommensurable:

$$u_k = A \cos |\phi_k + \phi_0| \quad \phi_k = kz$$

Négligeons les effets de réseau discret et les défauts qui peuvent accrocher la phase. Alors l'énergie libre du cristal est indépendante de ϕ_0 , ce qui signifie que la modulation peut glisser librement dans le cristal. Ce modèle simpliste indique, seulement, la potentialité du système à des fluctuations de phases locales de grande amplitude.

En termes d'onde de modulation statique accrochée au réseau, les fluctuations de phase se décrivent par des excitations de faible énergie, correspondant à un phonon pseudoacoustique ($d\omega/dk = V_p$ et $\omega(k) = 0$): le phason, effectivement observé dans ThBr_4 (16).

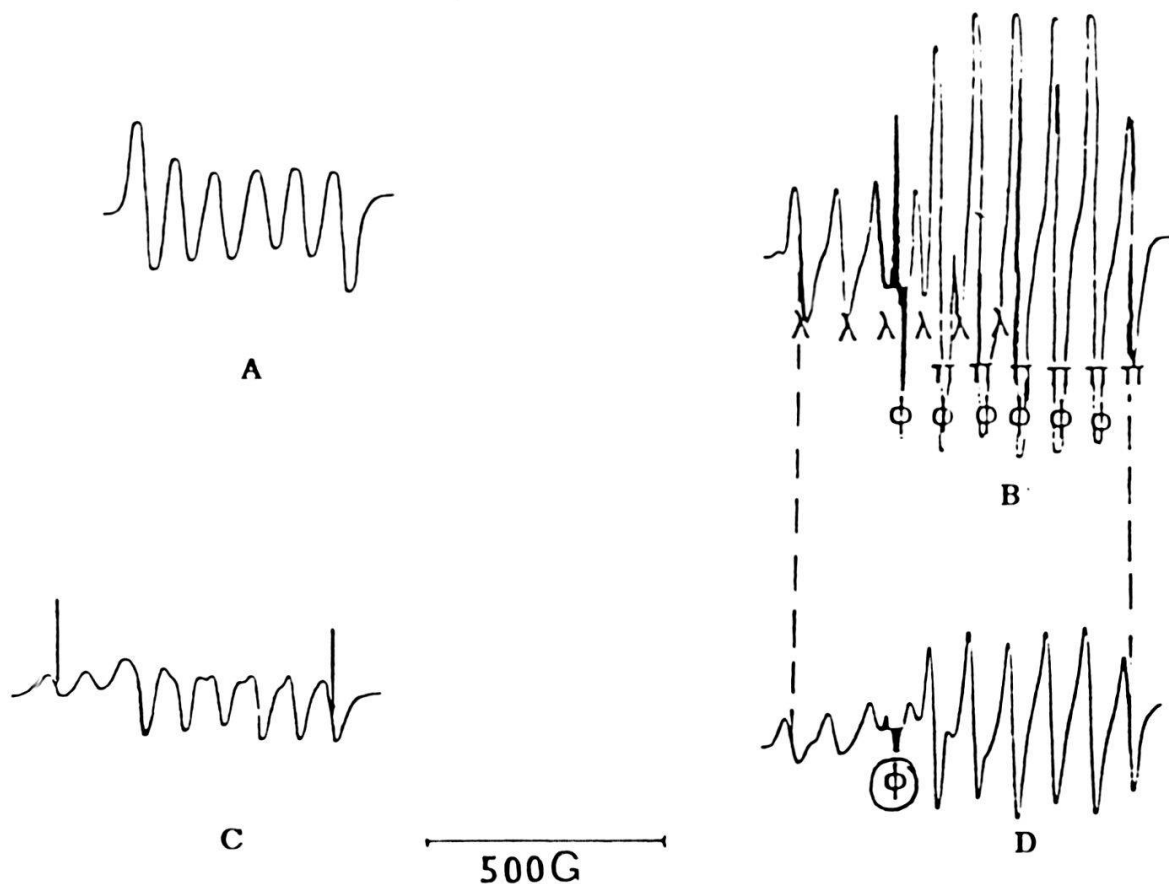


Figure 9. Evolution de la raie $-5/2 \rightarrow -3/2$ dans $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4:\text{Mn}^{2+}$. Dans les phases commensurables ($T > T_I$: A; $T < T_C$: B), on a 1 ou 3 sextuplets hyperfins. Le spectre C ($T = T_I - 40$) caractérise un régime sinusoïdal, avec deux sextuplets partiellement résolus centrés sur deux singularités ($\phi' = \pm \pi/2$). Dans le spectre D ($T = T_C + 4\text{K}$), apparaît une raie fine caractéristique de domaines commensurables basse température (raie ϕ noircie dans la figure).

Dans la figure 10a nous avons représenté l'évolution de la forme d'une raie de la sonde Gd^{3+} dans $ThBr_4$, au voisinage de T_C . On distingue à $T_C - \epsilon$ deux singularités de bord dont l'amplitude relative croît au détriment d'une raie centrale, rappelant la raie "commensurable" au-dessus de T_C . Le schéma d'interprétation de ce phénomène peut être le suivant (12). La raie centrale correspond en fait à une structure de singularités, rétrécie par des fluctuations de phase rapides et de grande amplitude $\langle \phi^2 \rangle^{1/2} \approx \pi$. Elle implique des régions de cristal suffisamment libres de défaut capables d'accrocher la phase. En abaissant la température, l'énergie d'accrochage de la phase aux défauts, croît avec l'amplitude de la modulation. Ce phénomène rend compte du faible domaine de température où l'on observe la raie "centrale". L'onde de modulation devient très rapidement une onde accrochée au réseau, et l'on obtient un spectre à deux singularités pour $T = T_I - 3K$ (Fig. 10a).

Dans la figure 10b, nous avons représenté la position du centre des sextuplets relatifs à la transition $\Delta M_S = 3/2 \rightarrow 5/2$ pour $\vec{H} \parallel \vec{a}$, dans $Rb_2ZnCl_4: Mn^{2+}$ (17).

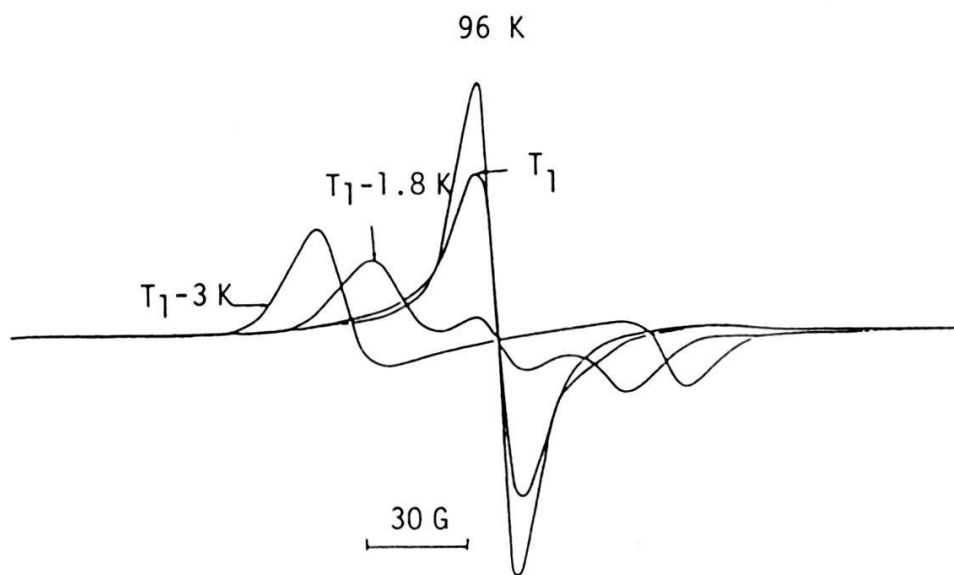
Au-dessous de T_I , une modulation statique donnerait d'après III-1/a:

$$H(T) = H_0 + \left| T_I - T \right|^{2\beta} \left| h_2^1 \pm h_2^2 \right|$$

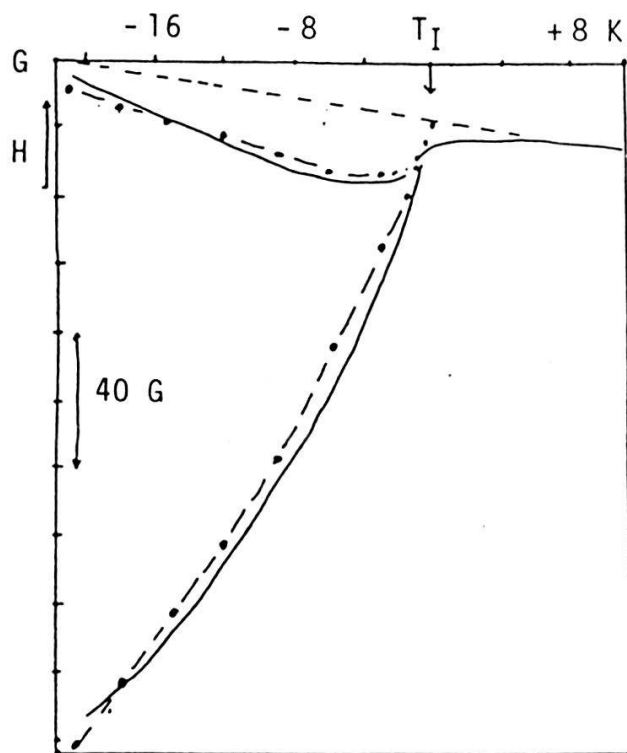
position des deux singularités de bord, correspondant à $\phi' = \pm \pi/2$, car ici les termes du premier ordre sont interdits.

Au-dessus de T_I , on obtiendrait un sextuplet de phase normale situé à $H = H_0$.

Les résultats expérimentaux ne peuvent s'interpréter à l'aide d'un modèle statique. Si l'on suppose une distribution gaussienne de l'amplitude locale des fluctuations de phase caractérisée par une largeur $\phi = \phi_0 \left\{ (T_I - T) / T_I \right\}^\beta$, et si l'on suppose que ces fluctuations sont suffisamment rapides pour que l'on observe la position moyenne des raies locales, la position des singularités est donnée par:



(a)



(b)

Figure 10a/ Forme de la raie de résonance au voisinage de $T_C = 95K$ dans $ThBr_4$.

b/ Comportement des singularités ($\phi' = \pm \pi/2$) au voisinage de T_I , pour $H||a$ et $M_S: 3/2 \rightarrow 5/2$. Les spectres expérimentaux ont été déconvolués par la structure hyperfine invariante lors de la transition.

$$H(T) H_0 = \left(\frac{T_I - T}{T_I} \right)^{2\beta} |h \pm e^{-\phi^2}|$$

Ce modèle simple, avec $h = 0,8$ et $\phi_0^2 = 410^{-2}$ rend bien compte des résultats expérimentaux (17) (Fig. 10b). Il indique que l'amplitude quadratique moyenne des fluctuations de phase est d'environ 70° à $T = T_I - 1K$.

Les fluctuations de phase ϕ correspondent à une énergie proportionnelle au carré de l'amplitude A de la modulation statique. Dans l'approximation thermodynamique ($\langle E \rangle \approx kT$) on doit donc normaliser ϕ par A^2 . Cet argument simple justifie la forme choisie pour ϕ .

Au-dessus de T_I , l'approche de la transition se manifeste par un changement du régime de la position de la raie. A environ ($T_I - 4K$), la dérive thermique linéaire de la raie observée à haute température, manifestation banale de la contraction du réseau, s'arrête. Les fluctuations critiques d'amplitude croissante compensent alors cette dernière.

Les mesures de R.M.N. sur Rb_2ZnBr_4 et Rb_2ZnCl_4 (18, 19) ont également mis en évidence, par des phénomènes pratiquement identiques, des fluctuations de phase de grande amplitude au voisinage de T_I .

Nous concluons ce chapitre, en notant que les mesures de R.P.E. permettant d'atteindre les deux caractéristiques essentielles d'une phase incommensurable: perte de la symétrie de translation (§ III-1) et larges fluctuations de la phase de la modulation incommensurable (§ III-2).

Conclusion

Nous avons décrit rapidement un ensemble de résultats expérimentaux, obtenus au laboratoire en collaboration avec les auteurs cités en référence, afin de montrer quelques possibilités de la R.P.E. dans le domaine des changements de phase structuraux. Les mesures sous contrainte et sous pression hydrostatique ont été effectués à I.B.M. Zürich et l'ensemble de l'étude relative au point tricritique de $RbCaF_3$ (7, 8) a été effectuée avec K.A. Müller et W. Berlinger.

L'étude de ThBr_4 est effectuée en collaboration avec l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, et particulièrement avec S. Hubert. Les cristaux de NH_4AlF_4 ont été obtenus par J.L. Fourquet de l'U.R.A. 449 au Mans.

Pour d'autres exemples, nous renvoyons à une monographie (20), à un article de revue (21) relatif à la dynamique lente au voisinage de la transition et à la référence (3).



Références

- 1) M. Rappaz, *Helv. Physica Acta*, présent fascicule.
- 2) J.J. Van Der Klink, Cours de 3ème cycle de Suisse Romande,
- 3) K. A. Müller, A. Rigamonti, *Local Properties at Phase Transitions*, North Holland Pub., Amsterdam (1976).
G. Reiter, W. Berlinger, K.A. Müller and P. Heller, *Phys. Rev. B*, Vol. 21, (1971).
- 4) A. Leble et al., *Physica Status Solidi*, a) 69 - 249, (1982).
- 5) Y. Dagorn, A. Leble et al., *J. of Physics*, c) sous presse.
- 6) J. Y. Buzare, M. Fayet-Bonnel, J. C. Fayet, *J. Phys C* 13 (1980), 857 - 863.
- 7) J. Y. Buzare, J. C. Fayet, W. Berlinger, K. A. Müller, *Phys. Rev. Letters*, 42 - 465 (1979).
- 8) K. A. Müller, W. Berlinger, J. Y. Buzare, J. C. Fayet, *Phys. Rev. B* 21, 1763 (1980).
- 9) R. Blinc, *Magnetic Resonance and relaxation in structurally incommensurate systems*, *Physics Reports*, 79, 331 - 398 (1981).
- 10) M. Pezeril et al., *J. Physique - Lettres*, 41 (1980) L499.
J. Physique - Lettres, 43 (1982) L272.
- 11) S. Hubert, J. Emery, J. J. Rousseau, J.C. Fayet, *J. Physique* 43 - L815 (1982).
- 12) J. Emery, S. Hubert, J. C. Fayet, *J. Physique*, 45, L693 (1984).
- 13) A. D. Bruce and R. A. Cowley, *Structural Phase Transitions*, Taylor and Francis L.T.D. London (1981).
- 14) A. Abragam, *Les Principes du magnétisme nucléaire* (Paris P.U.F.) p. 445 - 8 (1961).
- 15) A. Bulou, C. Ridou, M. Rousseau, J. Nouet, W. Hewatta, *J. Physique*, 41 (1980) 71.
- 16) L. Bernard, R. Currat, P. Delamoye, C.M.E. Zeyen, S. Hubert, De Kouchovsky, *J. Phys. C* 16 (1983) 433.
- 17) A. Kaziba et al., (non publiée).
- 18) R. Blinc, D. Ailion, P. Prelovsek, V. Rutar; *Phys. Rev. Lett.* 50, (1983) 67.
- 19) R. Blinc, F. Milia, B. Topic, *Phys. Rev. B*, 29 (1984) 4173.
- 20) F. J. Owens, C. P. Poole, M. A. Farach, *Magnetic Resonance of Phase Transitions*, Academic Press, New York (1974).
- 21) Nar S. Dalal, *Advance in magnetic resonance*, Vol. 10, 1982, p. 119 - 215.