

Oxyde β -Ga₂O₃: Champ de force, dilatation thermique, et rigidité anisotropes

D. DOHY ET J. R. GAVARRI

Laboratoire de Chimie-Physique, Université Paris XIII Avenue J. B. Clément, 93430 Villetaneuse, et Laboratoire de Chimie-Physique du Solide, ERA au CNRS n° 456, Grande Voie des Vignes, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, 92290 Chatenay Malabry, France

Received January 4, 1983; in revised form April 21, 1983

La dilatation thermique de la galline (β -Ga₂O₃) a été déterminée par diffraction des rayons X à basse température (8–300 K). Le tenseur de dilatation thermique est anisotrope avec des directions principales proches des directions moyennes associées aux diverses liaisons chimiques de la structure monoclinique. Les valeurs à $T = 250$ K des composantes α_3 ($2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), α_2 ($5,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et α_1 ($5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) sont directement reliées aux dilatations de liaisons. Celles-ci peuvent être calculées à partir des constantes de force de valence issues des études vibrationnelles antérieures. La structure peut être décrite comme un empilement de blocs rigides faiblement liés les uns aux autres. Le modèle de Debye permet de calculer la température de Debye ($\Theta_D \sim 730$ K). Cette valeur nous conduit à une estimation de la constante de force moyenne (1,75 mdyne/Å) proche de la valeur moyenne des constantes de force issues de l'étude spectroscopique. Grâce à ces valeurs numériques, la compressibilité ($0,5 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$) et la constante de Grüneisen ($\sim 0,96$) ont pu être évaluées. Ces paramètres caractéristiques du composé ont été obtenus uniquement à partir des données radiocristallographiques. En outre, certaines propriétés mécaniques et morphologiques sont également interprétées.

The thermal expansion tensor of the gallium oxide β -Ga₂O₃ was determined from low temperature X-ray diffraction. At $T = 250$ K the principal directions of the tensor ($\alpha_3 \approx \alpha_a = 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_2 = \alpha_b = 5,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_1 \approx \alpha_c = 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) are close to the mean directions associated with the various chemical bonds of the monoclinic structure. The components α_a , α_b , and α_c are directly linked to the thermal bond expansions. These can be estimated from values of stretching force constants available in a previous vibrational study. The structure may be described in terms of an infinite set of rigid blocks weakly bound to each other along the c direction. The Debye temperature ($\Theta_D \approx 730$ K) can be calculated using the Debye model. This value leads to an estimate of the mean force constant (1.75 mdyne/Å) close to that obtained by spectroscopic data. Through these numerical values, one can evaluate the compressibility ($0.5 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$) and the Grüneisen constant (~ 0.96). These parameters, characteristic of the compound and of its crystal structure, were obtained from structural data. In addition, previous mechanical and morphological properties are also interpreted and correlated with disorder effects.

I. Introduction

Peu d'études expérimentales ont, à ce jour, été entreprises pour relier d'une part, dilatation thermique de liaisons chimiques et constantes de force et, d'autre part, dila-

tation thermique macroscopique et tenseur d'élasticité (1, 2). En outre, les relations exactes entre défauts structuraux, élasticité anisotrope, morphologie, et propriétés mécaniques sont rarement explicitées simultanément. Nous montrons ici, que la

connaissance simultanée de données vibrationnelles et d'évolution structurale permet de caractériser l'élasticité anisotrope d'un matériau et de mieux relier certaines propriétés mécaniques ou morphologiques. De récents travaux utilisant la spectroscopie Raman et infrarouge (3, 4), ont révélé dans le cas de la galline $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ une distribution anisotrope des constantes de force principales dont les valeurs s'échelonnent de 0,6 à 2,25 mdyne/Å; en outre l'élargissement anormal de certaines bandes Raman en fonction de la température a été interprété en termes de défauts structuraux (3, 5). Une première étude par diffraction de rayons X a donc été entreprise entre 5 et 300 K afin de mieux comprendre et de corroborer les résultats vibrationnels.

II. Rappels

II.1. Structure anisotrope

La maille de l'oxyde $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ est monoclinique et contient quatre unités formulaires Ga_2O_3 ; le groupe spatial centrosymétrique proposé par Geller (6) est le groupe $C2/m$ (C_{2h}^3). Le groupe spatial a été contesté par Wolten et Chase (7): ces auteurs observent en particulier l'existence systématique de cristaux maclés et concluent à la non centrosymétrie de la structure (groupe $P1$), la maille réelle étant alors triclinique. Toutefois les analyses Raman et infrarouge semblent mieux s'accorder avec une structure centrosymétrique.

Le cristal peut alors être décrit comme un assemblage de chaînes de tétraèdres suivant la direction **b** (voir Fig. 1), reliées entre elles par des chaînes de doubles octaèdres (GaO_6). Un tétraèdre n'est relié à un autre tétraèdre le long de l'axe **b** que par un sommet et ne partage qu'un sommet avec les octaèdres voisins. Par contre, un octaèdre met en commun une arête (deux oxygènes) avec l'octaèdre voisin. Les distances Ga-O dans les tétraèdres valent 1,80

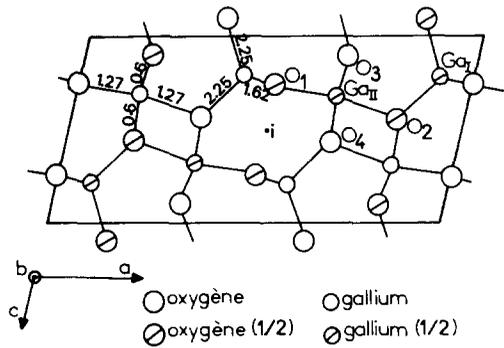


FIG. 1. Structure monoclinique de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ et constantes de force principales des liaisons Ga-O (mdyne/Å).

Å et celles dans les octaèdres 2,00 Å en moyenne.

Le calcul du champ de force révèle l'existence de liaisons parallèles à **c** faibles comparées à celles parallèles aux axes **a** et **b** (voir Fig. 1). Les effets anharmoniques se manifestent par un glissement des fréquences Raman, entre 70 et 300 K, assez faible (de 1 à 4 cm^{-1} suivant les fréquences). Ces effets anharmoniques sont associés à la dilatation des liaisons chimiques et donc de la maille. L'anisotropie des constantes de force doit se retrouver dans les phénomènes d'anharmonicité, notamment au niveau de la dilatation de la maille.

II.2. Relations thermoélastiques et études à basse température

L'énergie potentielle d'une liaison peut se mettre sous la forme générale proposée par Grüneisen (8): $U(r) = Ar^{-m} - Br^{-n}$. Dès lors la constante de force associée à l'élongation d'une telle liaison dans un modèle d'interactions coulombiennes prend la forme

$$F = U'_0 = (m - n) \beta \times 230,4 \times \frac{Z^+ Z^-}{r_0^3} \times 10^{30} \text{ (N/m)} \quad (\text{avec } n = 1)$$

la dilatation thermique de la liaison s'écrit (2, 1)

$$\alpha = \frac{1}{r} \frac{dr}{dT} = \frac{k_B}{2r_0} \times \frac{U_0'''}{(U_0'')^2} = \frac{m + n + 3}{2r_0 F} \cdot k_B \text{ (K}^{-1}\text{)}.$$

U_0'' et U_0''' désignent, respectivement, les valeurs pour $r = r_0$ des dérivées seconde et troisième du potentiel $U(r)$; Z^+ et Z^- sont les charges effectives des ions (cations et anions); β ($< \frac{1}{2}$) correspond au quart de la constante de Madelung et prend en compte l'ensemble des interactions ($++$, $--$, et $-+$). Ces relations ont déjà été utilisées et explicitées lors de l'étude des composés quadratiques ionocovalents MeX_2O_4 (1, 10). La dilatation dans une direction **a**, **b**, ou **c** est la juxtaposition des déplacements induits par la dilatation de chaque liaison (donc obtenus par projection le long de la direction choisie). Ces modèles microscopiques n'ont qu'une validité approximative et ne se justifient que pour des températures élevées proches de la température de Debye Θ_D du composé.

D'autre part, nous utiliserons dans la discussion deux relations classiques établies par Grüneisen (1, 10):

(a) la relation définissant la constante de Grüneisen (9)

$$\gamma = \frac{\alpha_v V}{C_v \chi} = - \frac{d \log \Theta_D}{d \log V} = - \frac{V}{\Theta_D} \cdot \frac{d\Theta_D}{dV}$$

où C_v est la capacité calorifique à volume V constant, χ est la compressibilité isotrope du composé, et α_v est le coefficient de dilatation volumique;

(b) la relation entre amplitudes vibrationnelles u et volume V :

$$\langle u^2 \rangle - \langle u_0^2 \rangle = \frac{3}{8\pi^2} \cdot \frac{r_0^2}{\gamma Z^2} \cdot \frac{V - V_0}{V_0}.$$

Cette dernière relation est obtenue à partir du modèle de Debye (voir (1) et (10)) et permet d'exprimer une constante de force moyenne, fonction de la température de Debye Θ_D (voir Annexe 1):

$$\bar{F} = 5,9 \times 10^{-7} \times M^* \text{ (g)} \times [\Theta_D \text{ (K)}]^2 \times C_v \text{ (J/mole)}.$$

Ainsi la détermination des dilatations linéaires α_a , α_b , α_c (T), et volumique α_v (T), pour des températures suffisamment basses $T \ll \Theta_D$, permet de définir des températures de Debye soit anisotropes (1) soit isotropes (3) et donc d'accéder aux valeurs de \bar{F} , de la compressibilité χ_0 ou du coefficient de Grüneisen γ . Ce dernier coefficient caractérise la variation des températures de Debye, c'est à dire la variation des fréquences vibrationnelles avec la température (voir Annexes 2 et 4).

III. Partie expérimentale

III.1. Appareillage et échantillon

Le composé polycristallin a été obtenu après chauffage à 1000°C de Ga OOH pendant 12 heures (11). La granulométrie est très fine et on note la présence de petits cristaux ($< 1 \mu\text{m}$), le plus souvent sous forme d'aiguilles ou de plaquettes. L'échantillon a été compacté sous forme de pastilles planes à l'intérieur d'un cryostat à hélium liquide. Les raies de diffraction ont été enregistrées dans un domaine de température compris entre 8 et 300 K, à l'aide d'un goniomètre prototype de haute résolution angulaire (12). La source de rayons X est constituée par une anticathode tournante de cuivre (12 kW). Les caractéristiques du diffractomètre permettent un repérage des pics de Bragg très fiable ($\pm 1 \cdot 10^{-30} \Theta$) et des enregistrements rapides des raies de diffraction.

Un tel appareillage est particulièrement adapté à l'étude d'échantillons polycristallins et de structures de basses symétries, présentant des pics résolus essentiellement aux faibles angles ($\theta < 45^\circ$). En outre de faibles valeurs des coefficients de dilatation thermique peuvent être déterminés, en particulier aux basses températures.

III.2. Mesures et résultats

Le repérage du sommet des pics étant aléatoire aux grands angles 2θ (structure monoclinique), le domaine angulaire étudié a été restreint à la région $13-45^\circ$. Afin de déceler de petites variations angulaires lors de la variation de température, une systématique de repérage des pics de diffraction a été adoptée. On remarque un élargissement systématique des raies ($h0l$) par rapport aux raies ($hk0$) et ($0k0$). Les mesures ont donc été pondérées en fonction de la forme, de la position et de l'intensité du pic ainsi que de la présence de raies voisines.

L'évolution de 22 raies de diffraction a été définie entre 8 et 300 K. La structure étant monoclinique, les quatre paramètres a , b , c , et β ont été affinés avec le facteur de correction d'appareillage (centrage): le Tableau I rassemble les résultats. La Fig. 2 reporte les variations en fonction de la température des paramètres de la maille monoclinique. Les valeurs lissées des paramètres ont permis d'obtenir l'évolution du tenseur de dilatation thermique (Tableau II). Les

TABLEAU I

VALEURS EXPÉRIMENTALES DES PARAMÈTRES DE LA MAILLE MONOCLINIQUE

Température (K)	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\beta(^{\circ}\theta)$	$V(\text{Å}^3)$
8	12,2215	3,0377	5,8044	103,81	209,26
30	12,2194	3,0373	5,8038	103,79	209,20
50	12,2203	3,0376	5,8044	103,81	209,23
77	12,2215	3,0376	5,8046	103,82	209,25
100	12,2202	3,0375	5,8042	103,81	209,22
200	12,2214	3,0386	5,8060	103,80	209,39
300	12,2247	3,0403	5,8088	103,82	209,65
Ecart-type moyen	0,0008	0,0002	0,0003	0,01	

Note: Raies analysées: (001), (20 $\bar{1}$), (400), (40 $\bar{1}$), (002), (11 $\bar{1}$), (401), (31 $\bar{1}$), (112), (601), (510), (403), (313), (603), (801), (020), (710), (204), (420), (222), (022), (115).

lois de variation des paramètres a , b , c , et β de la maille permettent de définir les fonctions $\alpha_a(T)$, $\alpha_b(T)$, et $\alpha_c(T)$. La variation de l'angle β en fonction de la température est considérée comme nulle. Le coefficient α_a pourrait être négatif aux basses températures (8 – 70 K), mais les écarts-types associés à $a(T)$ ne permettent pas de conclure.

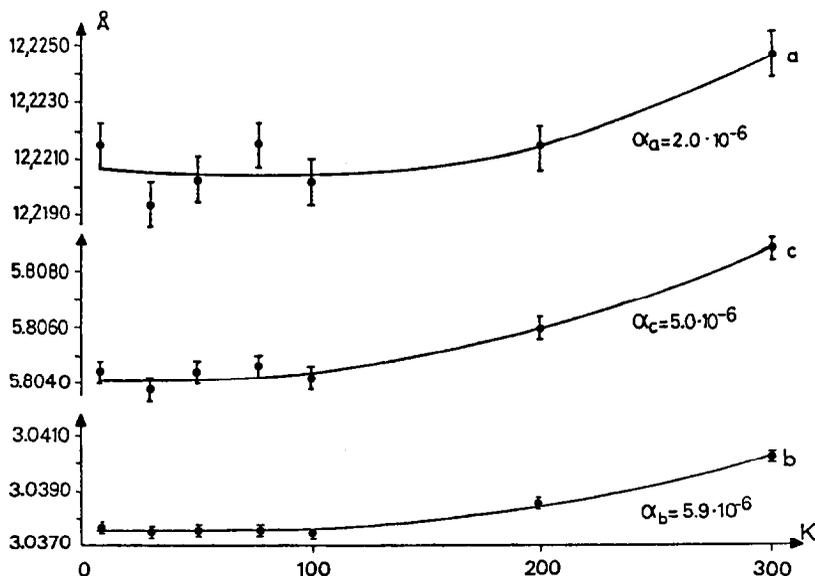


FIG. 2. Valeurs expérimentales des paramètres de la maille monoclinique et dilatation anisotrope ($d\beta/dT = 0$).

TABLEAU-II
 TENSEUR DE DILATATION THERMIQUE ENTRE 8 ET 300 K

	T_1-T_2 (K)					
	T_{moyen} (K)					
	8-77	30-100	50-100	77-100	100-200	200-300
	42.5	65	75	88.5	150	250
α_v	1,03 (1,3)	0,78 (1,4)	1,47 (1,9)	2,38 (4)	7,04 (0,9)	12,4 (1)
$\alpha_1 = \alpha_c$	1,9 (1,38)	0,6 (1,39)	0,8 (1,9)	1,1 (4)	2,6 (0,6)	5,0 (0,8)
$\alpha_2 = \alpha_b$	0	0,6 (0,5)	0,9 (0,7)	1,3 (4)	3,1 (0,4)	5,9 (0,36)
$\alpha_3 = \alpha_a$	-0,8 (1,38)	-0,4 (1,39)	-0,3 (1,9)	-0,1 (4)	1,4 (0,7)	2,0 (0,8)
α_{11}	-0,7 (0,9)	-0,4 (1,4)	-0,2 (1,22)	0 (4)	1,4 (0,6)	2,0 (0,6)
α_{22}	0 (0,5)	0,6 (0,9)	0,9 (0,7)	1,3	3,1 (0,4)	5,9 (0,36)
α_{33}	1,8 (0,9)	0,6 (0,5)	0,8 (1,19)	1,1	2,6 (0,6)	4,9 (0,6)
α_{13}	-0,3 (1,23)	-0,1 (1,0)	-0,1 (1,7)	-0,1	-0,1 (0,8)	-0,4 (0,8)

Notes. Les coefficients de dilatation sont calculés à partir des valeurs lissées. Les valeurs entre parenthèse représentent les écarts-types des coefficients de dilatation. Les coefficients α sont exprimés en 10^{-6} K^{-1} . ($\alpha_{3,c}$) = ϕ = $-6,9^\circ$.

IV. Interprétation

IV.1. Tenseur diagonalisé

Le Tableau II reporte les valeurs des coefficients de dilatation α_{ij} . On remarque ainsi que, à 250 K, les directions principales de dilatation coïncident avec les directions moyennes de certaines liaisons chimiques Ga-O de la structure (Fig. 3) et sont décalées de 7° environ par rapport aux axes **a** et **c**. D'autre part, il y a une nette anisotropie de dilatation que nous nous proposons d'expliquer à partir des dilatations prévisibles de certaines liaisons. En effet, si l'on choisit parmi les potentiels courants $U(r)$, un potentiel adapté aux plus faibles liaisons

(e.g., $0,6 \text{ mdyne}/\text{\AA}$), déjà utilisé lors de l'étude (1) pour d'autres composés ionocovallents, on a, pour une liaison totalement ionique $\text{Ga}^{3+} - \text{O}^{2-}$, $m = 6$, $n = 1$, et $\beta = 0,30$ (cf. constante de Madelung). Supposons dans une première approche que le même modèle s'applique à toutes les liaisons: il est alors possible d'établir une échelle de coefficients α de dilatation microscopique, calculés a priori, α étant alors proportionnel à l'inverse de la constante de force de la liaison obtenue par spectroscopies Raman et I.R. (5). Cette évaluation étant approchée, on peut cependant comparer les dilatations linéaires α_a , α_b , α_c calculées, obtenues par projection sur les

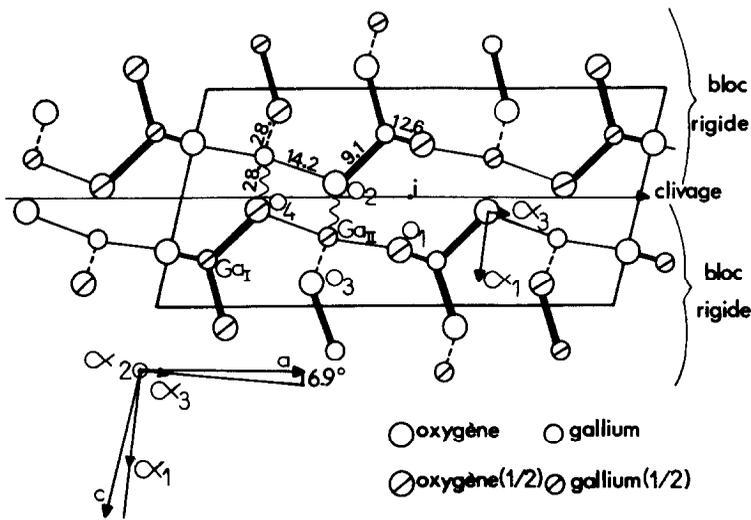


FIG. 3. Distribution anisotrope des coefficients de dilatation microscopiques et tenseur de dilatation thermique. Les coefficients de dilatation des liaisons sont exprimés en 10^{-6} K^{-1} .

directions **a**, **b**, et **c**, aux dilatations linéaires expérimentales à 250 K, en considérant les valeurs relatives α_a/α_v , α_b/α_v , et α_c/α_v , expérimentales et calculées.

Remarquons à ce stade que les projections des variations de distances correspondant à chaque liaison font appel à deux hypothèses simplificatrices: (1) les angles entre liaisons restent invariants dans le plan (**ac**) lorsque la température varie; l'angle β de la maille ($\beta = (\mathbf{a}, \mathbf{c})$) reste lui-même invariant (Tableau I); (2) le long de l'axe **b** où s'alignent en parallèle les chaînes rigides de tétraèdres et les chaînes souples d'octaèdres, le coefficient α_b est défini comme la moyenne des deux types de dilatation (ce qui suppose le long de **b** une modification probable des angles de liaison). Le Tableau III compare valeurs expérimentales et calculées des rapports α_a/α_v , α_b/α_v , et α_c/α_v et donne les valeurs calculées des constantes de force principales et des dilatations microscopiques correspondantes.

Il y a donc un bon accord entre anisotropie de dilatation et anisotropie de distribution des constantes de force, ce qui renforce la validité du modèle approché que

nous avons utilisé (3), mais aussi confirme la structure moyenne établie par Geller. En résumé: la composante α_1 (voisine de α_c) est parallèle à la direction moyenne des liaisons les moins rigides de l'octaèdre (0,6 mdyne/Å); la composante α_2 coïncide avec l'axe **b** (0,6 mdyne/Å et 1,62 mdyne/Å); la composante α_3 est parallèle à la direction moyenne de liaisons intermédiaires (1,27 mdyne/Å) et rigides (2,25 mdyne/Å): voir Fig. 3.

IV.2. Blocs rigides, déformations structurales, ionocovalence

Les liaisons constituant les tétraèdres sont probablement fortement covalentes (constantes de force de 2,25 mdyne/Å). Nous postulons donc l'existence d'un fort pompage électronique au niveau des chaînes de tétraèdres. Dès lors, les charges effectives (Z^-) des ions O_3 et O_4 sont faibles. Les oxygènes du type O_4 ont une coordinence 4 et leur charge effective est plus faible que celle des oxygènes de type 3 qui ont une coordinence 3 (pompage moins fort pour O_4). Ces deux types d'oxygène

TABLEAU III
COEFFICIENTS DE DILATATION MICROSCOPIQUES ET MACROSCOPIQUES

Liaison ($m = 6$)	Dilatation Microscopique ($\alpha \times 10^6 \text{ K}^{-1}$)	Rapports	Experimentaux (erreurs)	Calcules
Ga _I -O ₂ (2,25)	9,1	α_g/α_v	0,17(0,05)	0,22
Ga _I -O ₁ (1,62)	12,6	α_b/α_v	0,44(0,09)	0,39
Ga _{II} -O ₁ (1,27)	14,2	α_c/α_v	0,39(0,09)	0,38
Ga _{II} -O ₄ (0,60)	28,0			

participent à des liaisons à caractère essentiellement ionique mais jouent des rôles très différents dans la structure. En utilisant le modèle de potentiel $U(r)$ indiqué précédemment, on peut définir deux constantes de force associées à Ga-O₃ et à Ga-O₄, bien que, pour des raisons de traitement numérique, ces liaisons n'aient pas été distinguées lors des études vibrationnelles (3). Avec les valeurs d'essai, $m = 6$, $n = 1$, $\beta = 0,3$, $Z^+ = 2$ (Ga^{III}), $Z^- = -1$ ou $-\frac{1}{2}$ (O^{II}), on obtient des valeurs numériques de 0,87 mdyne/Å pour Ga-O₃ et 0,44 mdyne/Å pour Ga-O₄; soit une valeur moyenne pour le plan carré de l'octaèdre de 0,65 mdyne/Å, très proche de la valeur reportée dans (3, 5).

On justifie ainsi l'existence de blocs rigides parallèles aux plans ($hk0$). Ces blocs infinis sont reliés entre eux par des liaisons faibles (Ga-O₄) et à fort caractère ionique (Fig. 3). Autrement dit, il faut peu d'énergie (ou de défauts introduits) pour déplacer un bloc par rapport à l'autre parallèlement au plan (ab): de tels déplacements, s'ils sont aléatoires, détruisent le centre de symétrie à grande distance. Dans ce cas l'exclusion infrarouge-Raman observée (3, 5) correspondrait à un centre d'inversion localisé: la non centrosymétrie serait faible, ce qui était suggéré par les résultats négatifs d'optique non linéaire et des tests pyroélectriques (7). En outre, l'étude des largeurs à mi-hauteur des bandes Raman (3, 5) a révélé des élargissements variant de manière anormale en fonction de la température: la présence de défauts structuraux (désordre

entre blocs rigides) est probablement à l'origine de ces effets (voir Annexe 4) car les modes vibratoires perturbés ont des directions très spécifiques.

IV.3. Morphologie et clivage

L'existence de blocs rigides faiblement liés dans la direction c notamment, implique une vitesse de croissance cristalline a priori faible dans cette direction: cette vitesse de croissance dépend en général essentiellement de l'énergie nécessaire pour empiler des atomes dans une direction donnée (terme $\exp(+\Delta G/kT)$; voir Annexe 3). Si suivant c cette énergie est faible, la vitesse de croissance cristalline est elle-même faible. Les morphologies attendues impliquent statistiquement une dimension

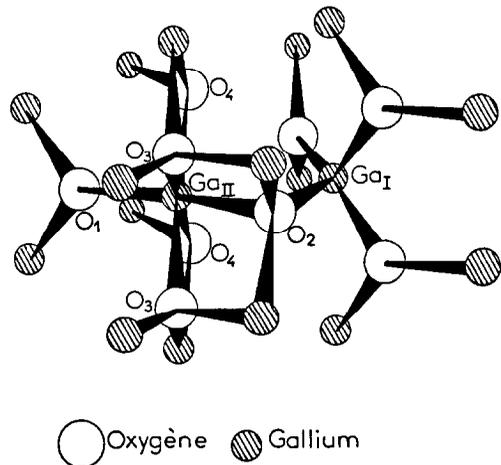


FIG. 4. Motif Ga₂O₃; définition des 20 liaisons.

de cristal suivant **c** plus faible que suivant les directions **a** ou **b**.

Or l'étude de l'élargissement systématique des raies montre que les raies (00*l*) puis (*h*0*l*) sont très élargies comparées aux raies (*h*00) ou (*h**k*0). En ne prenant en compte que l'effet de taille, la poudre utilisée serait constituée de cristaux ayant une dimension de 800 Å environ suivant **c** et 2500 Å suivant **a**, en moyenne. Cette observation correspond bien aux analyses de Wolten et Chase (7) qui indiquent la présence de formes cristallines du type aiguilles et plaquettes avec une dimension petite suivant **c**, intermédiaire suivant **a**, grande suivant **b**.¹

Remarquons que, à l'effet de taille, se superpose sans doute un effet de fautes d'empilement des blocs rigides dans le plan (**ab**), phénomène prévisible compte-tenu du paragraphe précédent.

Rappelons enfin que les monocristaux de Ga₂O₃ β se clivent aisément dans les plans (00*l*) (11); cet effet mécanique est entièrement relié aux constantes de force anisotropes, aux dilatations importantes α_b et α_c et à la morphologie des cristaux présents dans la poudre utilisée ici.

IV.4. Caractéristiques thermoélastiques

A partir des valeurs expérimentales α_v(150) et α_v(250), et en utilisant le modèle de Debye, on exprime la relation de Grüneisen sous la forme:

$\alpha_v(250)/\alpha_v(150) = C_v(250)/C_v(150)$ où C_v dépend de Θ_D (modèle de Debye classique). Compte-tenu des incertitudes de détermination de α_v on obtient Θ_D = 730 ± 80 K.

Cette valeur de Θ_D peut être alors utilisée pour le calcul de la constante de force moyenne \bar{F} (voir Annexe). On trouve $\bar{F} = 1,76$

¹ Largeurs à mi-hauteur de raies (*hkl*) en 10⁻² ± θ: Δθ₀₀₁ = 16; Δθ₀₁₁ = 13,5; Δθ₀₁₃ = 18; Δθ₀₂₀ = 13; Δθ₁₁₀ = 14,5. La taille δ est donnée par δ = 0,9 × λ/(2 · Δθ · cos θ). L'élargissement Δθ' est obtenu en retranchant à Δθ_{*hkl*} l'élargissement instrumental calculé à partir de raies du type (020) [soit Δθ₀₂₀].

mdyne/Å. Cette grandeur permet une estimation de la compressibilité compte-tenu de diverses hypothèse simplificatrices. Le calcul de χ est connu dans le cas de structures cubiques (9). Nous l'avons étendu à des structures compactes de symétrie non cubique (1, 13). Pour la galline nous supposons toutes les constantes de force égales et distribuées de manière isotrope (il s'agit en fait d'une structure compacte CFC déformée). Le coefficient χ₀ (en Pa⁻¹) pour $p = 0$ (Pa) et $T = 0$ (K) s'écrit (voir Annexe 2):

$$(\chi_0)^{-1} = V \cdot \frac{d^2U}{dr^2} \cdot \left(\frac{dr}{dV}\right)^2.$$

U représente l'énergie potentielle du système dans ces conditions limites. La maille contient quatre entités Ga₂O₃ et à chaque entité Ga₂O₃ correspondent 20 liaisons Ga-O (Fig. 4). On a $U = 20 (\frac{1}{2} F \langle u^2 \rangle)$. Le volume de la maille vaut $V = 4 \times 5 \times r^3 = abc \sin \beta$. La distance entre deux atomes liés vaut $r = r_0 + u(t)$. Tous calculs faits il vient

$$\begin{aligned} \chi \text{ (Pa}^{-1}\text{)} &= 1,49 \cdot 10^{-12} \times \frac{[V(\text{\AA}^3)]^{1/3}}{\bar{F}(\text{mdyne}/\text{\AA})} \\ &= (0,50 \pm 0,08) 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}. \end{aligned}$$

Cette dernière valeur numérique permet de classer la galline β-Ga₂O₃ par rapport à son isomorphe α-Al₂O₃ (corindon) qui est plus rigide (14): χ(Al₂O₃α) = 3 (C₁₁ + 2C₁₂)⁻¹ = 0,375 · 10⁻¹¹ Pa⁻¹. Dans le cas de l'alumine β au sodium (Na₊Al₂O₃β) qui est caractérisée par une constante élastique C₄₄ anormalement faible (14), on obtient une estimation de la compressibilité isotrope (moyenne): χ(Al₂O₃β Na⁺) = 0,52 · 10⁻¹¹ Pa⁻¹. Cette valeur caractérise des propriétés élastiques voisines de celles attendues pour la galline, ce qui a d'ailleurs été montré lors du transfert du champ de force de la galline (3, 5) au gallate et à l'alumine β (3). L'annexe 2 précise les données élastiques C_{*ij*} pour ces aluminés.

Enfin, connaissant χ(Ga₂O₃β) on peut

prévoir la valeur de la constante de Grüneisen $\gamma = 0,96$. Il s'agit d'une valeur courante pour des oxydes ionocovalents. Cette valeur permet de calculer l'ordre de grandeur du glissement de fréquence de Debye.

$$\gamma = -\frac{V}{\Theta_D} \cdot \frac{d\Theta_D}{dV} = -\frac{V}{\omega_D} \cdot \frac{d\omega_D}{dV} \quad (k\Theta_D = \hbar\omega_D = h\nu_D).$$

Dans le domaine 70–300 K, les valeurs numériques de γ et de dV/V donnent une variation $d\nu_D$ de 1 cm^{-1} alors que les valeurs observées se situent entre 1 et 4 cm^{-1} (voir Annexe 4). On peut donc considérer que le glissement de fréquence observé au dessous de 300 K est dû pour les basses fréquences à l'effet de volume et pour certaines hautes fréquences (cf. Annexe 4) à un effet anharmonique supplémentaire, probablement relié à l'orientation même des modes dans le plan (ac) (grandes amplitudes vibratoires dans ce même plan).

V. Conclusion

L'étude de la dilatation thermique à basse température de la galline a permis d'établir une étroite correspondance entre les constantes de force anisotropes (issues de l'étude spectroscopique) et le tenseur de dilatation thermique. Les rapports expérimentaux α_a/α_v , α_b/α_v , et α_c/α_v sont en accord avec ceux calculés à partir des constantes de force. Des grandeurs caractéristiques du composé (Θ_D , γ , et χ) ont pu être évaluées à partir des données de dilatation thermique et en faisant appel à des modèles simples. La variation de fréquence en fonction de la température (5) est reliée à la constante de Grüneisen obtenue dans cette étude. Une description de la structure en blocs rigides faiblement liés est proposée. Les élargissements de certaines raies Raman sont reliés au désordre des blocs. Les formes monocristallines pré-

sentes dans les échantillons polycristallins sont reliées à la rigidité anisotrope.

Annexes

(1) Calcul de la constante de force moyenne et relation de Grüneisen

La maille est constituée de N_m atomes identiques de volume r^3 ($V = N_m r^3$). Le rapport $r_0^3/\gamma Z^2$ fait appel au paramètre Z^2 caractéristique du champ de force central:

$$Z^2 = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot \chi_0 \cdot \bar{F}.$$

On a

$$\begin{aligned} r^2/\gamma Z^2 &= V_0 \cdot \frac{d}{dV} \langle u^2 \rangle \\ &= 4\pi^2 \cdot \frac{C_v/N_A}{\alpha_v} \cdot (\bar{F})^{-1}. \end{aligned}$$

Pour une température $T \gg 0 \text{ K}$, le modèle de Debye donne

$$V_0 \frac{d}{dV} \langle u^2 \rangle = \left(\frac{d}{dT} \langle u^2 \rangle \right) \cdot (\alpha_v)^{-1} \text{ et}$$

$$\left(\frac{d}{dT} \langle u^2 \rangle \right)_{\text{lim}} = \frac{424}{M^* (\text{g}) \cdot \Theta_D^2} \text{ (en } \text{\AA}^2)$$

$$\begin{aligned} \bar{F} &= \frac{3}{2} \cdot \frac{C_v}{N_A} \cdot \frac{1}{\frac{d}{dT} \langle u^2 \rangle} \\ &= 5,910^{-7} \cdot M^* (\text{g}) \cdot \Theta_D^2 \cdot C_v. \end{aligned}$$

N_A représente le nombre d'Avogadro, M^* la masse réduite (en grammes) ramenée à un atome ($N_m/M^* = \sum_i 1/M_i$), C_v est la capacité calorifique (en J/mole/K) ramenée à un atome moyen, Θ_D la température de Debye (en K).

(2) Compressibilité et constantes élastiques

Soit N_m le nombre d'atomes par maille, et N_l le nombre de liaisons impliquées lors d'un effort de compression isotrope. Le potentiel U s'exprime sous la forme $U = N_l \times$

($\frac{1}{2}\bar{F}u^2$). Le volume de la maille est égal à $V = abc \sin \beta$ ou $V = N_m r^3$, avec $r = r_0 + u$. L'expression de χ_0^{-1} devient

$$V \frac{d^2 U}{dr^2} \left(\frac{dr}{dV} \right)^2 = 1/9 \cdot N_1 \cdot \bar{F} \cdot N_m^{-2/3} \cdot V^{-1/3}.$$

Grâce aux valeurs connues (14) des constantes élastiques de l'alumine α et de l'alumine β -Na⁺, on peut évaluer la compressibilité de ces deux composés:

$$\begin{aligned} \alpha \text{ Al}_2\text{O}_3 \quad C_{11} = C_{33} &= 5 \times 10^{11} \text{ Pa}, \\ C_{12} = C_{44} &= 1,5 \times 10^{11} \text{ Pa} \\ \chi &= 3(C_{11} + 2C_{12})^{-1} \\ &= 0,375 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1} \end{aligned}$$

Al₂O₃- β -Na⁺

$$\begin{aligned} C_{11} &= 3,38 \times 10^{11} \text{ Pa}, \\ C_{12} &= 1,43 \times 10^{11} \text{ Pa} \\ C_{33} &= 2,45 \times 10^{11} \text{ Pa} \\ C_{44} &= 0,5 \times 10^{11} \text{ Pa} \quad (\approx \frac{1}{3} C_{12}). \end{aligned}$$

Cette structure est moins rigide suivant l'axe *c* (axe d'ordre 3). En première approximation, on considère les valeurs

$$\begin{aligned} \bar{C}_{11} &= (2C_{11} + C_{33})/3 = 3,07 \times 10^{11} \text{ Pa} \quad \text{et} \\ \bar{C}_{12} &= 1,43 \times 10^{11} \text{ Pa} \quad \text{d'où} \\ \bar{\chi} &= 3(C_{11} + 2C_{12})^{-1} = 0,50 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}. \end{aligned}$$

(3) Morphologie, vitesse de cristallisation, et rigidité anisotrope

La vitesse de cristallisation dépend de nombreux facteurs dont:

(a) la loi de diffusion des particules qui doivent cristalliser (état désordonné \rightarrow état ordonné).

(b) la probabilité de cristallisation qui est proportionnelle à $\exp(\Delta G/kT)$ où ΔG correspond à l'énergie nécessaire pour relier une nouvelle particule (atome, molécule, . . .) au germe récepteur (ΔG est fonction de la température).

(c) la probabilité d'extraction d'une particule du cristal en cours de formation et qui varie comme $\exp(-\Delta G/kT)$. Dans le cas de croissance cristalline au sein d'une fonte (métaux, verres, etc. . . .), le terme ΔG s'écrit sous la forme $\Delta S(T_f - T)$ où T_f est la température de fusion, ΔS la différence d'entropie (par mole) entre les deux phases cristal et fonte, supposées infinies.

Dans un milieu où la diffusion est homogène et isotrope, la vitesse de cristallisation est conditionnée essentiellement par le terme ($\exp(\Delta G/kT) - \exp(-\Delta G/kT)$); si ΔG est grand par rapport à kT ce terme se réduit à $\exp(\Delta G/kT)$. Dans une structure anisotrope, le terme ΔG est lui même anisotrope (l'énergie de cohésion est différente suivant *a*, *b*, ou *c*, d'où les propriétés de clivage). La vitesse de cristallisation peut donc être très différente suivant *a*, *b*, ou *c*, car elle dépend d'un terme exponentiel. Suivant l'axe *c*, l'énergie de cohésion entre blocs est faible: il en résulte une dimension du cristal plus faible suivant *c* que dans les autres directions, comme le montre l'expérience. Notons que le terme enthalpique ΔH est prédominant dans l'expression de ΔG .

(4) Glissement de fréquences, relation de Grüneisen

Le Tableau IV indique les variations de quelques fréquences expérimentales et calculées, associées à cinq modes caractéristiques (3, 5). L'accord est bon dans le domaine de basse fréquence, par contre on note quelques écarts dans le domaine de haute fréquence.

Les modes (657 et 763 cm⁻¹) de vibration dans le plan (*a*, *c*) sont caractérisés par un glissement de fréquence élevé, avec de grandes amplitudes.

L'analyse des élargissements anormaux semble correspondre compte-tenu des orientations des divers modes (plan (*a*, *c*) ou plan (*a*, *b*)), à l'existence d'un désordre de

TABLEAU IV

Amplitudes et orientations des vibrations	Fréquences (cm ⁻¹)	$\Delta\nu(70-300\text{ K})$ (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ calculé (cm ⁻¹)
Amplitudes faibles	{ 114 169	1 1	0,2 0,3
Grandes amplitudes	{ // b	1	1,18
	{ // plan(a, c)	{ 657 763	3 4

position, principalement entre les blocs rigides (voir IV.2).

Remerciements

Nous remercions Mr. Revcolevschi pour la synthèse des échantillons de galline; nos remerciements s'adressent aussi à Mme. Bonnelle, MM. Dworkin, Perchard, et Lucazeau pour leurs conseils lors de la soutenance de Thèse (Mai 1982). Nous remercions enfin J. F. Berar pour son aide lors des traitements informatiques. Ce travail résulte d'une fructueuse collaboration entre le laboratoire de Chimie-Physique de l'Université Paris Nord (G. Lucazeau) et l'ERA 456 (D. Weigel) de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures.

Références

1. J. R. GAVARRI, *J. Solid State Chem.* **43**, 12 (1982).
2. J. R. GAVARRI ET C. CAREL; VIème Congrès Européen de Cristallographie Barcelone. 1980 (poster session).
3. D. DOHY, Thèse de 3ème cycle, Université Paris VI (1982).
4. D. DOHY ET G. LUCAZEAU, *J. Mol. Struct.* **79**, 419 (1982).
5. D. DOHY ET G. LUCAZEAU, *J. Solid State Chem.* **44**, (1982).
6. S. GELLER, *J. Chem. Phys.* **33**, 676 (1960).
7. G. M. WOLTEN ET A. B. CHASE, *J. Solid State Chem.* **16**, 377 (1976).
8. E. GRÜNEISEN, *Hand. Phys.* **10**, 1 (1926).
9. C. KITTEL, "Introduction à la physique de l'état solide," Dunod, Paris (1972).
10. J. R. GAVARRI, J. P. VIGOUROUX, G. CALVARIN, ET A. W. HEWAT, *J. Solid State Chem.* **36**, 81 (1981).
11. A. REVCOLEVSCHI ET M. SAURAT, *Rev. Int. Hautes Temper. Refract.* **8**, 291 (1971).
12. J. F. BERAR, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Appl. Crystallogr.* **13**, 201 (1980).
13. J. R. GAVARRI ET C. CAREL, *J. Solid State Chem.* **38**, 368 (1981).
14. D. B. MCWHAN, S. M. SHAPIRO, J. P. REMEIK, ET G. SHIRANE, *J. Phys. C* **8**, L487 (1975).