

Structure incommensurable modulée dans le bronze $K_{0,3-x}MoO_3$

D. COLAITIS

U.P.R. 210, CNRS, 1, place A. Briand, F-92195 Meudon Cedex, France

Received April 28, 1989

In the blue potassium molybdenum bronze $K_{-0,3}MoO_3$, X-ray scattering experiments have previously revealed the occurrence of incommensurate reflections shifting with temperature. Although it is generally believed that the modulated structure is associated with displacive modulation waves, we now propose an alternative interpretation based on the concept of partially ordered phases from a nonstoichiometric compound, as in the sodium titanium dioxide bronze. It is shown that the geometry of the diffraction features can be explained in terms of interface modulated structure derived from a simple unfaulted reference structure. The incommensurability results from the occurrence of mixture of spacings between defect planes. Two model types are possible. Although there exists no quantitative diffraction data for the incommensurate reflections, one model is finally proposed in agreement with different qualitative intensity considerations. In this model, the alkali atom positions are partially or completely occupied with an antiphase domain structure and the ordering process is related to the occupation modulation of ordered and half-ordered layers. © 1989 Academic Press, Inc.

I. Introduction

Dans les oxydes ternaires classifiés sous le terme de bronze, des constructions diverses formées à partir d'oxydes d'éléments de transition accueillent des ions additionnels, le plus souvent monovalents, libérant des électrons très mobiles qui confèrent au bronze des propriétés métalliques ou semimétalliques souvent difficiles à comprendre. Par ailleurs, l'occupation des positions interstitielles peut être totale ou fractionnaire, une des caractéristiques des bronzes étant d'être des composés non stoechiométriques.

La présence de réflexions en position irrationnelle par rapport aux réflexions de Bragg du réseau d'accueil est observée dans deux cas précis, celui du bronze de titane $Na_{1-x}Ti_4O_8$ (1, 2) et celui du bronze bleu de molybdène $K_{-0,3}MoO_3$ (3). Bien que

la structure des deux bronzes soit bien différente, dans les deux cas, les caractéristiques géométriques de la diffraction sont comparables. Les réflexions incommensurables groupées par paires et situées de part et d'autre des couches réciproques $(0k0)^*$, se rapprochent lorsque la température décroît, sur la direction réciproque y^* associée à la direction cristalline des chaînes d'octaèdres TiO_6 ou MoO_6 liés par le sommet, jusqu'à plafonner à basse température à la valeur de saturation $0,250 b^*$ ou $0,750 b^*$ selon la couche considérée.

L'apparition vers 430 K des réflexions incommensurables dans le cas du bronze de titane est observée au dessous de la transition métal-semi conducteur, qui a lieu vers 630 K (1), alors que ces mêmes réflexions, dans le cas du bronze bleu, sont bien définies dès le voisinage de la température de la même transition, vers 180 K, (3), précédées

déjà depuis l'ambiante par la présence de phénomènes diffus.

Dans le premier cas, l'évolution structurale a été associée à la modulation par interfaces de la densité d'occupation des atomes alcalins. Les images de microscopie électronique de haute résolution (2) montrent nettement un réseau de taches brillantes possédant la symétrie des atomes Na, dont le contraste est affecté par le phénomène d'ordre-désordre, conformément au modèle de structure modulée proposé.

Dans le second cas, l'évolution est associée à une modulation de déformation. Le bronze bleu de molybdène est considéré comme un métal monodimensionnel sur la base de mesures de réflectivité optique (4), discutées par ailleurs (5). Les anomalies de diffraction et les propriétés électroniques anisotropes non linéaires (6) sont considérées ensemble dans l'optique du glissement d'une onde de densité de charge. Le vecteur d'onde de la distorsion, $q = 0,750 b^*$, qui a pu être relié au vecteur d'onde de Fermi (7), reste cependant pratiquement et anormalement inchangé (8), lorsque la composition en alcalin (et donc le nombre d'électrons de conduction) est changé. Ce dernier résultat est actuellement discuté par les mêmes auteurs en termes d'effets additionnels (non stoechiométrie des atomes O, dispersion des phonons ...).

Le but de cet article est de montrer que la présence de réflexions incommensurable se déplaçant avec la température peut ne pas être nécessairement liée au classique glissement d'une ODC et qu'elle pourrait tout aussi bien résulter de l'évolution quasi continue d'une structure à longue période modulée par interfaces. L'évolution pourrait tout aussi bien que dans le cas traité précédemment être introduite par un défaut de stoechiométrie des atomes alcalins qui de désordonnés deviendraient ordonnés. La totalité des sites est effectivement occupée par les atomes K pour la composition limite

supérieure $K_{0,3}MoO_3$ préconisée par les auteurs, mais elle ne le serait plus pour les compositions $K_{0,28}$, $K_{0,24}$, $K_{0,23}$ proposées par ailleurs (9-11).

Malheureusement, malgré les précautions prises, indiquées en (12) pour un matériau sensible à l'irradiation électronique, les expériences de diffraction d'électrons sur des échantillons fournis aimablement par Dr. J. Marcus n'ont pas permis d'observer des réflexions incommensurables. De ce fait, le raisonnement développé ci-après s'appuie uniquement sur l'analyse des résultats de la diffraction de rX et de neutrons actuellement connus.

II. La phase $K_{\sim 0,3}MoO_3$

II.1. Considérations structurales

D'après les déterminations de Graham et Wadsley (10), la structure cristalline de $K_{0,28}MoO_3$ est monoclinique, de groupe d'espace $C2/m$, avec 20 formules par maille de dimensions $a = 18,25$, $b = 7,56$, $c = 9,86$ Å, $\beta = 117,52^\circ$, 11 positions indépendantes pour les atomes O, 3 positions indépendantes pour les atomes Mo, 4Mo(1), 8Mo(2), 8Mo(3), 2 positions indépendantes pour les atomes K, 2K(1), 4K(2).

La structure d'accueil des atomes K est constituée de couches de type $(20\bar{1})$ formée de blocs $Mo_{10}O_{30}$ de 10 octaèdres liés par les arêtes (fig. 1). Sur la direction $[010]$, les blocs superposés sont liés entre eux par les sommets des octaèdres Mo(2)O₆ et Mo(3)O₆. Sur la direction $[102]$, les blocs, déplacés sur y de $b/2$, sont reliés par les sommets des octaèdres Mo(3)O₆. L'ensemble des blocs formant les couches de type $(20\bar{1})$ sont commodément représentés (fig. 2) par des groupes de 6 octaèdres seulement. Les couches, qui ne sont pas directement reliées, laissent entre elles des tunnels de type $[010]$ limités par les octaèdres Mo(1)O₆, dans lesquels sont situés les ions K diversement coordonnés aux atomes O

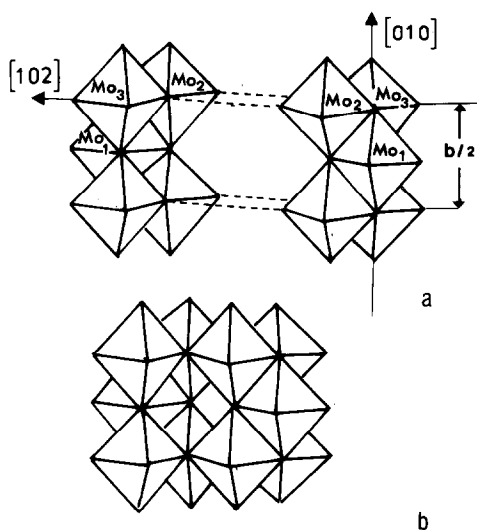


FIG. 1. Les blocs de 5 octaèdres en (a), s'unissant pour former en (b) les blocs de 10 octaèdres, d'après (6, 10).

des couches, dix fois pour K(1), sept fois pour K(2). A l'intérieur des tunnels, les ions K sont interconnectés entre eux par l'intermédiaire d'atomes O, ce qui constitue des chaînes de polyèdres selon la direction [010] (fig. 3), indépendantes les unes des autres.

II.2. Diffraction de rayons X

L'espace réciproque est schématisé d'après (3) (fig. 4). Les plans réciproques de type $(0k0)^*$ contenant les réflexions incommensurables sont situés à $\pm q_b$ des couches des réflexions de Bragg d'indice k . Les réflexions incommensurables proches des couches avec k impair sont décrites comme fortes alors que celles proches des couches avec k pair sont décrites comme faibles.

Les vecteurs reliant les positions des satellites aux réflexions de Bragg sont $\pm(0, q_b,$

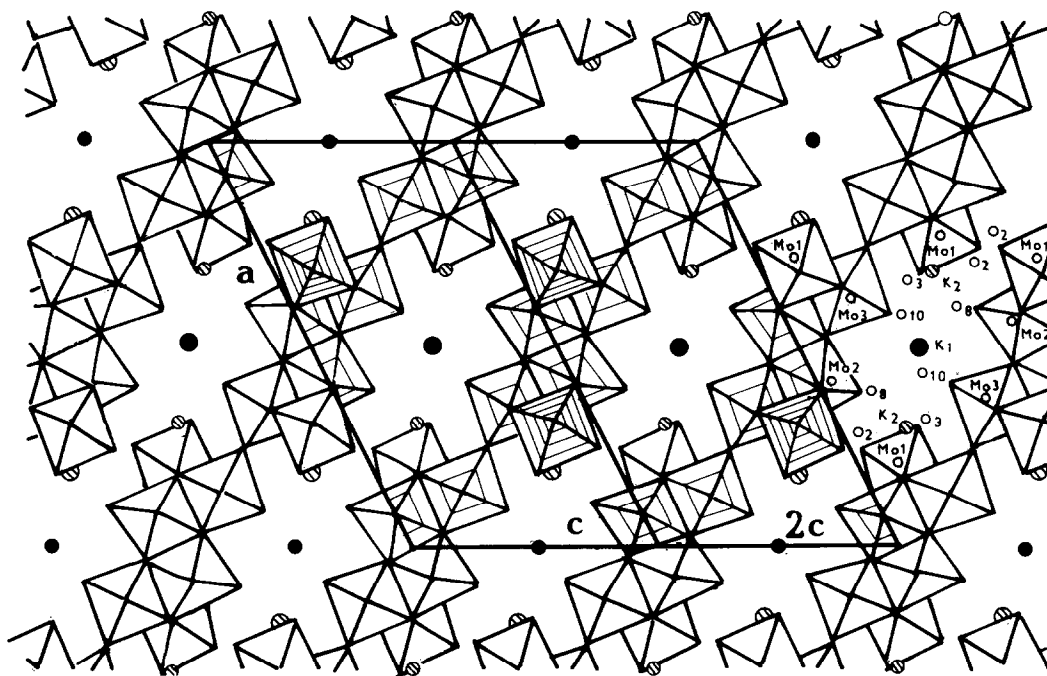


FIG. 2. Projection sur le plan (010) de la structure d'après (4, 6, 10). On peut voir les couches du réseau d'accueil et les atomes alcalins entre les couches. Les blocs de 10 octaèdres sont représentés par 6 octaèdres seulement. La maille $a-c$ est soulignée ainsi qu'une unité $a-2c$ permettant de mieux voir la distorsion des blocs, avec des cercles hachurés pour les atomes K(1) $y = 0, \frac{1}{2}$ et des cercles pleins pour les atomes K(2) $y = 0, \frac{1}{2}$.

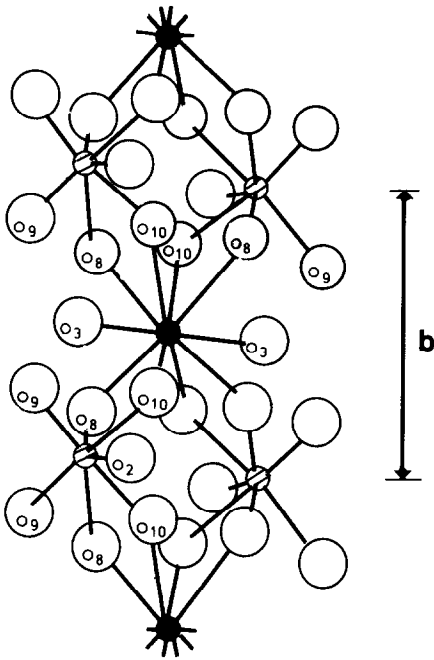


FIG. 3. Représentation schématique, d'après (6, 10), de la coordination des atomes K et O montrant l'existence des chaînes infinies de polyèdres indépendantes les unes des autres, avec des cercles vides pour les atomes O, des cercles hachurés et pleins respectivement pour les atomes K(1) et K(2).

$\frac{1}{2}$) ou $\pm(1, (1 - q_b), \frac{1}{2})$, cette dernière notation ayant l'avantage de faire apparaître la composante sur y^* , $(1 - q_b)$, de l'onde de distorsion susceptible d'être reliée au vecteur d'onde de Fermi.

Le coefficient irrationnel du vecteur subit une variation sensible depuis la température d'apparition des réflexions incommensurables jusqu'à une valeur de saturation: $(1 - q_b)$ s'accroît depuis 0,737 vers 180 K pour plafonner dès 100 K à 0,750, chiffre qui tient compte des marges d'erreur (7, 13), de sorte qu'il n'est pas possible de considérer l'existence d'une transition incommensurable-commensurable non ambiguë (7). La formation des réflexions bien définies est précédée dès la température ambiante par la présence de phénomènes diffus anisotropes qui s'étirent sur la direction

$[20\bar{1}]^*$ et sont centrés sur des valeurs de $(1 - q_b)$ variant depuis 0,720.

Il n'est pas fait mention de satellites d'ordre supérieur, hormis dans la référence (7), où la seule réflexion observée $(16, 2q_b, 8)$ est considérée comme l'harmonique de diffraction de second ordre d'un satellite de premier ordre tel $(16, q_b, 7,5)$, curieusement de ceux qualifiés de faibles.

Tout aussi curieusement, l'étude précise de la position des réflexions incommensurables en fonction de la température (13), est faite tout autant sur les satellites qualifiés de faibles que sur ceux qualifiés de forts.

Ceci amène à supposer qu'il ne doit pas y avoir de fortes différences systématiques d'intensité entre les satellites dits forts et les satellites dits faibles, et que d'autre part, s'il existe des satellites d'ordre supérieur, ils sont trop peu intenses pour pouvoir être observés.

III. Modeles de structure modulee sur deux couches d'atomes K

III.1. Les surstructures décrites en termes d'opérations de translation

Les figures typiques de diffraction des structures modulées par interfaces qui évo-

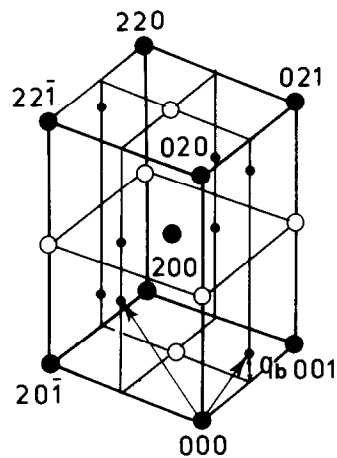


FIG. 4. Réseau réciproque d'après (3), avec les réflexions permises et interdites du réseau d'accueil respectivement en larges cercles pleins et vides, et les réflexions incommensurables en petits cercles pleins.

luent sous l'effet de la température, sont effectivement la présence de réflexions incommensurables groupées par paires et se déplaçant de façon continue et symétrique.

Il est possible de générer un tel modèle de structure modulée à partir des caractéristiques typiques de la diffraction (fig. 4), en introduisant de façon quasi-périodique des défauts plans dans une structure de référence commensurable adéquate. Un tel procédé est utilisé de façon satisfaisante lorsque les paires de réflexions se déplacent sur des rangées non existantes du réseau matriciel (14-16).

La structure de référence (r) est associée au réseau réciproque dans lequel les paires de réflexions qui se rapprochent sur les rangées de type $[hkl + \frac{1}{2}]^*$ lorsque la température décroît, sont confondues (fig. 5a). La phase de référence qui serait la phase extrême idéale de basse température, est en fait la structure existant entre les défauts dans la zone d'observation.

La maille d'une telle phase pour laquelle le seul paramètre c est changé, $c_r = 2c$, est caractérisée par l'existence sur z de 2 sortes de couches. Dans l'optique de l'hypothèse

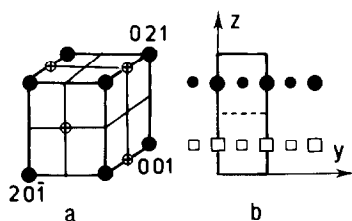


FIG. 5. Représentation schématique en (a) du réseau réciproque de la phase (r) de référence à partir de laquelle sont générées les phases modulées. Il est possible d'associer à ce réseau la structure schématisée en (b) par la projection des atomes K(1) le long de la direction $[100]$, avec des cercles pleins de diverses tailles selon le niveau $x = 0$ ou $x = \frac{1}{2}$. Les sites non occupés ou occupés dans le désordre sont aussi représentés. Le contour de la maille (r) est souligné par un trait plein, celui de la maille de base par des tirets. Les réflexions communes avec le réseau de base sont en cercles pleins, les nouvelles réflexions en cercles croisés.

émise de non stoechiométrie des atomes K, l'une d'elle peut être occupée préférentiellement par les atomes K, l'autre occupée préférentiellement par les lacunes.

C'est le cas le plus simple d'une structure à seulement 2 couches, l'une occupée à 100%, l'autre occupée à 0%, qui est tout d'abord considéré et ce sont, toujours pour des raisons de simplicité, les couches $z = \frac{1}{2}$ des atomes K(1) qui sont représentées (fig. 5b). Les résultats seront par la suite généralisés à un ensemble de 4 couches.

On sait que les figures de diffraction dans lesquelles des alignements de réflexions remplacent les réflexions de la phase de référence sont typiques de surstructures (s) qui résultent de l'insertion périodique d'interfaces de translation. Selon (17), la direction des alignements est perpendiculaire aux interfaces, la distance $1/d$ des taches est inversement proportionnelle à leur écartement et les réflexions d'origine, de coordonnées réciproques H sont déplacées d'une distance égale à la fraction $H.R.$ de $1/d$.

En conséquence, se référant aux caractéristiques générales des réseaux réciproques (fig. 4, 5), et à la position des réflexions $uvw(001)_r(021)_r(111)_r$ par rapport aux alignements des satellites, $w = \frac{1}{2} \text{ mod. } 1$, $v = 0 \text{ mod. } \frac{1}{2}$, $u = 0 \text{ mod. } \frac{1}{2}$, il s'ensuit que:

—les interfaces sont de type $[010]$,

—le vecteur de déplacement est un vecteur du cristal de base et non du cristal (r).
Il ne peut y avoir que les 2 possibilités:

$$R_{(A)} = (0 \ 0 \ \frac{1}{2})_r \quad \text{ou} \quad R_{(B)} = (\frac{1}{2} \ \pm \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})_r,$$

—l'insertion périodique de ce type d'interfaces pour les valeurs typiques $q_b = \frac{1}{2}$ ou $q_b = \frac{1}{4}$ doit alors être opérée respectivement aux séquences $\frac{3}{2}b$ ou $2b$.

Pour les valeurs de q_b irrationnelles observées, ici proches de $\frac{1}{4}$ et inférieures, les phases incommensurables sont générées, comme nous avons précédemment montré (18, 19) à l'aide du même processus de

translation, opéré conformément aux critères d'énergie minimum, à des intervalles mixés le plus uniformément possible, ici les intervalles $\frac{3}{2}b$ et $2b$. A ce type d'opération sont associées des figures de diffraction typiques dans lesquelles une paire seulement de réflexions incommensurables est d'intensité notable. Le procédé suffit à assurer un caractère pseudocontinu à la modulation, ce qui apparaît nettement sur le tableau I dans lequel est reportée la valeur de q_b en fonction de la phase (s) de paramètre b_s symbolisée par l'écartement des interfaces en unité $b/2$. La zone observée au dessous de 180 K correspond aux phases $3 \cdot 4^n$ avec $n \geq 4$.

III.2. Les modèles (A) et (B)

Les mailles des surstructures les plus simples, correspondant aux empilements d'interfaces 3,4,3 4 sont schématisées par la

TABLEAU I

PSEUDO CONTINUITÉ DE LA VARIATION DE LA COMPOSANTE IRRATIONNELLE q_b DU VECTEUR DE MODULATION EN FONCTION DES SÉQUENCES D'EMPILEMENT S CARACTÉRISANT LE PROCESSUS ET DU PARAMÈTRE b_s DES SURSTRUCTURES

S	b_s/b	q_b
3	3	0,333
⋮	⋮	⋮
3 4	7	0,285
3 4 ²	11	0,273
3 4 ³	15	0,267
3 4 ⁴	19	0,263
3 4 ⁵	23	0,261
3 4 ⁶	27	0,259
3 4 ⁷	31	0,258
3 4 ⁸	35	0,257
3 4 ⁹	39	0,256
3 4 ¹⁰	43	0,255 ₈
3 4 ¹¹	47	0,255 ₃
⋮	⋮	⋮
4	4	0,250

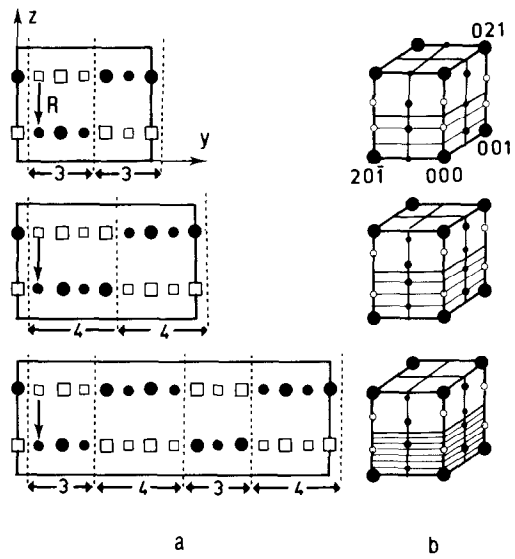


FIG. 6. Processus de translation de vecteur $R_{(A)}$. Représentation schématique, en (a) des mailles des trois surstructures les plus simples, avec la projection des atomes K(1) ($x = 0, \frac{1}{2}$) et des lacunes ($x = 0, \frac{1}{2}$) le long de la direction [100], en (b) des réseaux réciproques associés à ces surstructures, avec les réflexions communes au réseau de base en large cercles pleins et les réflexions incommensurables permises les plus intenses en petits cercles pleins, interdites en petits cercles clairs. On peut voir en (a) les blocs $3b/2$ et $4b/2$ limités par des interfaces de type [010], caractérisés sur la direction [010] par l'empilement de 2 sortes de couches qui se projettent de même.

seule projection des atomes K(1) le long de la direction [100] (fig. 6a et 7a).

Obtenu à partir du processus de translation de vecteur $R_{(A)}$, le modèle (A) (fig. 6a) est caractérisé par la présence sur y de 2 sortes de couches qui contiennent toutes deux, en nombre égal, des colonnes [100] occupées à 100% et des colonnes [100] occupées à 0%. Il en résulte sur le réseau réciproque (fig. 6b) la présence des satellites sur les seules rangées de type $[h k l + \frac{1}{2}]^*$: en effet, la translation sur z des blocs 3 et 4 n'est pas visible sur y .

Obtenu à partir du processus de translation de vecteur $R_{(B)}$, le modèle (B) (fig. 7a) est caractérisé par l'empilement sur y de 3

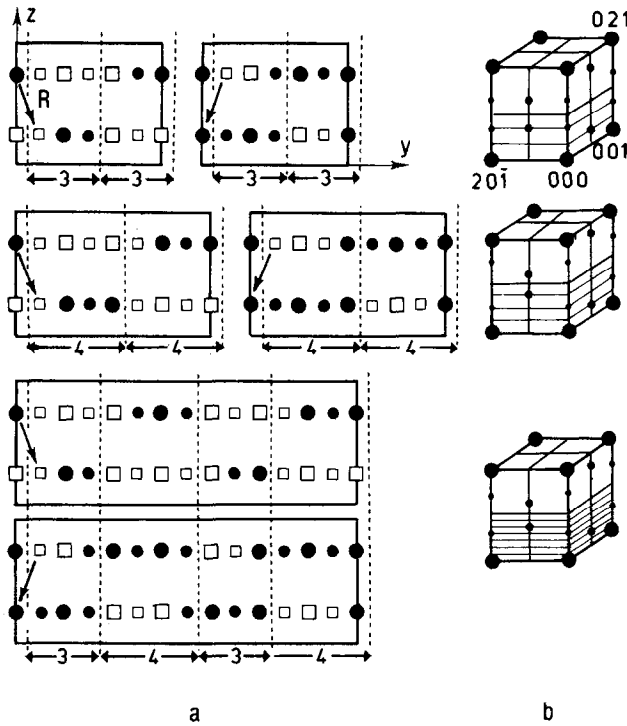


FIG. 7. Processus de translation de vecteur $R_{(B)}$. Représentation schématique, en (a) des mailles des trois surstructures les plus simples, en (b) des réseaux réciproques associés, avec les mêmes symboles que précédemment. On peut voir en (a) les modèles complémentaires selon le signe de la composante R_y du vecteur et les blocs $3b/2$ et $4b/2$ caractérisés sur la direction $[010]$ par l'empilement de trois sortes de couches, dont deux seulement se projettent de même.

sortes de couches. En effet, outre les 2 sortes de couches du précédent modèle, une troisième sorte de couches est totalement occupée ou totalement vide selon le signe affectant $R_{y(B)}$, ce qui correspond en même temps aux modèles complémentaires (1) et (2). Puisque la projection sur y des atomes $K(1)$ fait désormais apparaître le défaut lié à la présence de la troisième sorte de couches, les satellites vont être présents aussi sur les rangées $[hkl]^*$ prenant naissance sur les réflexions de Bragg (fig. 7b).

En termes de satellites alignés sur la direction du vecteur q , les caractéristiques précédentes se traduisent par l'absence (modèle (A)) ou la présence (modèle (B)) des satellites d'ordre pair.

Dans l'un et l'autre modèle l'écartement des réflexions équidistantes sur la direction du déplacement des satellites est inversement proportionnel à la distance moyenne des interfaces et les seules paires de satellites d'ordre 1 ont une intensité suffisante pour être visibles, ce qu'il est possible d'observer sur les simulations présentées (fig. 8 et 9). Les diagrammes de diffraction de plans réciproques typiques de la présence des satellites voisins des couches $(0k0)^*$ avec, soit k pair, soit k impair, ont été générés à l'ordinateur avec un mode de calcul cinématique. Les positions mathématiques de type $0k_s0^*$ ont été simultanément simulées afin de localiser commodément positions et écartements des sat-

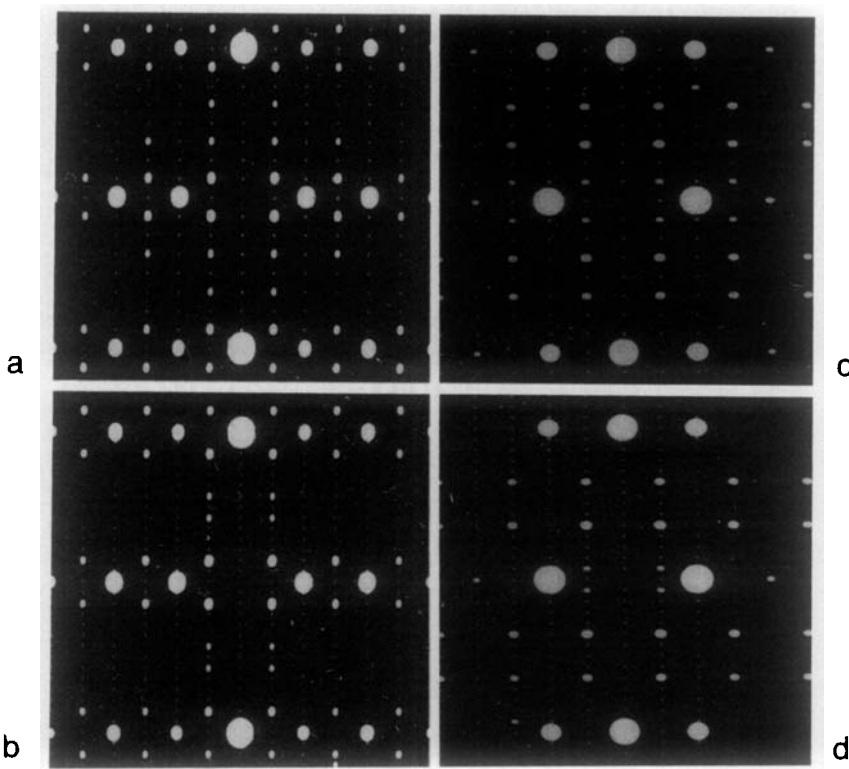


FIG. 8. Simulation à l'ordinateur des plans réciproques $(100)^*$ en (a) et (b), et $(102)^*$ en (c) et (d), pour les phases 4 en (a) et (c), et 3 4 en (b) et (d). Seuls les atomes K sont pris en considérations dans le calcul. Sur les rangées parallèles à y^* , on remarque la diminution de l'intensité du satellite d'ordre 2 dans le cas de la phase incommensurable 3 4 par rapport à celui de la phase pseudo-commensurable 4.

ellites. On peut voir les plans réciproques typiques $(100)^*$ et $(102)^*$ simulés dans le cas des phases 4 et 3 4 du modèle (A). Lorsque dans le calcul les seuls atomes K(1) et K(2) sont pris en considération, il est possible de faire apparaître 2 paires de satellites (fig. 8). Si d'autres atomes sont pris en considération, K, Mo et O pour la phase 4 ou seulement K et Mo pour la phase 3 4, une seule paire de satellite est visible (fig. 9).

III.3. Evolution de l'intensité des satellites au cours de l'un et l'autre processus

Du fait que les modèles (A) et (B) sont la manifestation de deux processus physiques différents, il est important de connaître

dans chaque cas l'évolution de l'intensité des satellites et de savoir si cette évolution est de la même forme que celle qui a été observée. Pour cela, quelques valeurs d'intensité I_s normalisées à la même maille ont été comparées pour le même satellite dans le cas des phases les plus simples, avec $b_s/b_r = 4, 15, 11, 7, 3$, de symboles d'empilement respectifs 4, 3444, 344, 34, 3 (tableau II).

On constate que dans le cas de l'évolution du modèle (A), c. à d. de l'évolution conservative d'une situation d'ordre sans modification d'ordre partiel, I_s décroît avec le degré d'incommensurabilité c. à d. avec l'augmentation du rapport b_s/b_r . Dans le cas de l'évolution du modèle (B), c. à d. de

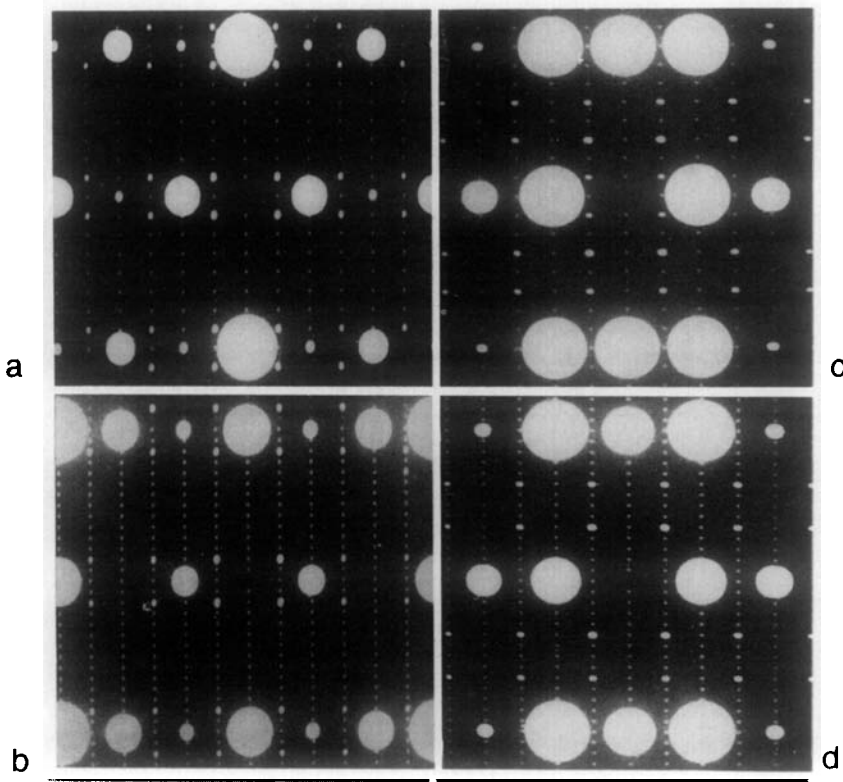


FIG. 9. Simulation à l'ordinateur des plans réciproques $(100)^*$ en (a) et (b), et $(102)^*$ en (c) et (d), pour les phases 4 en (a) et (c), et 3 4 en (b) et (d). Les atomes K Mo O et K Mo sont pris en considération dans le calcul, respectivement dans le cas des phases 4 et 3 4. On peut remarquer que seuls les satellites d'ordre 1 sont généralement visibles.

TABLEAU II

EVOLUTION DE L'INTENSITÉ RELATIVE DU SATELLITE D'ORDRE 1 AU COURS DES PROCESSUS (A) ET (B). LES SURSTRUCTURES CONSIDÉRÉES, DE PARAMÈTRE b_s , SONT CARACTÉRISÉES PAR LES SÉQUENCES D'EMPILEMENT S

S	b_s/b	$I_s(A)$	$I_s(B)$
3	3	100,0	82,0
⋮	⋮	⋮	⋮
3 4	7	92,8	75,3
3 4 ²	11	91,8	76,0
3 4 ³	15	91,5	76,4
⋮	⋮	⋮	⋮
4	4	96,1	82,0

l'évolution d'une situation d'ordre partiel, I_s , comme on pouvait s'y attendre, croît avec le degré d'ordre, c. à d. avec la décroissance de la température.

Puisque, d'après (7, 13), l'intensité des satellites, à la fois observée par diffraction de rayons X et de neutrons, croît lorsque la température décroît, le seul modèle qui peut convenir est le modèle (B), caractérisé par une évolution de la structure fonction d'un paramètre d'ordre, dont la forme quantitative reste à préciser.

IV. Extension du modèle aux structures modulées sur quatre couches

Jusqu'ici, le modèle le plus simple de structures modulées par interfaces a été

établi en accord avec la géométrie des figures de diffraction et la dépendance de ces figures avec la température. De plus, l'évolution en température de l'intensité des satellites, telle qu'elle est observée, n'est pas en désaccord avec les caractéristiques d'ordre-désordre du modèle (B).

Cependant, alors que les satellites proches des couches $(0k0)^*$ avec k pair ou k impair sont d'après (3) respectivement faibles ou forts, dans le modèle (B) les intensités des réflexions incommensurables ne font que décroître lorsque s'accroissent les indices de diffraction, en corrélation en particulier avec les facteurs de diffusion atomique.

Afin d'obtenir dans l'espace réciproque des satellites forts pour des réflexions à forts indices de diffraction h et l , telles $(17 \pm 1 \pm q_b) \overline{8,5}$ étudiées en tant que réflexions de référence précisément en (7, 8), il a paru opportun d'opérer les opérations de translation sur les couches z et $-z$ des atomes K(2) en positions 4(i) avec les coordonnées $(0,8139 \ 0 \ 0,2816)$ d'après (10). La présence de lacunes sur le réseau des atomes K(2) plutôt que sur le réseau

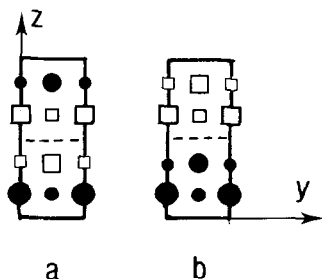


FIG. 10. Représentation schématique en (a) et (b) des deux structures de référence (r) pouvant être associées au réseau réciproque de la figure 5, avec la projection selon la direction $[100]$ des atomes K(2) et des lacunes, en cercles pleins et en carrés vides de taille différente suivant le niveau x , 0,8139 0,6861 0,3139 et 0,1861. Le contour de la maille (r) est souligné par un trait plein, celui de la maille de base par des tirets. Les structures sont caractérisées par la présence sur z de 2 couches pleines et 2 couches vides disposées différemment par rapport à la structure de base.

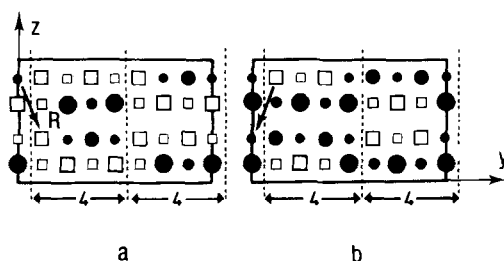


FIG. 11. Représentation schématique de la maille de la phase 4 avec les mêmes symboles que précédemment. En réalité, les mailles complémentaires (1) en (a) et (2) en (b) montrent la projection des colonnes occupées dans l'ordre et des colonnes occupées dans le désordre, respectivement en cercles pleins et carrés vides pour la maille (1), et en carrés vides et cercles pleins pour la maille (2), puisque le modèle (1) décrit l'ordre des atomes et le modèle (2) l'ordre des lacunes.

des atomes K(1) est d'ailleurs prévisible d'après les modifications du facteur d'occupation précédemment constatées (8).

Les deux structures de référence (a) et (b) (fig. 10) sont alors possibles, associées au réseau réciproque typique (fig. 5b), à partir desquelles sont générés par le processus de cisaillement de vecteur $R_{(B)}$ deux types de structures modulées. Un seul convient, en accord avec les considérations d'intensité concernant les réflexions $(17 \pm 1 \pm q_b) \overline{8,5}$. C'est celui qui est issu de la structure de référence (a). L'évolution du modèle est analogue à celle détaillée en section III. En conséquence, les deux mailles complémentaires (1) et (2) de la seule phase 4 sont schématisées (fig. 11) avec la projection habituelle (cf. fig. 7) mais ici 4 valeurs pour x au lieu de 2. L'occupation des couches $(00l)$ parallèles à la direction y de la modulation peut être décrite, en considérant ces couches 2 à 2, par des fonctions en crêteaux en phase et en antiphase.

Dans ce modèle tel qu'il est proposé, les intensités des satellites ne sont pas systématiquement faibles ou forts selon leur position par rapport aux couches $(0k0)^*$ avec respectivement k pair ou k impair, mais elles peuvent être effectivement fortes pour

des réflexions à forts indices de diffraction h et l . En outre, les satellites ayant fait l'objet d'une étude particulière de position d'après (13), proches indifféremment des couches $(0k0)^*$ avec k pair ou impair, ont effectivement une intensité comparable.

Bien que basé sur la modulation d'occupation des atomes K(2), un tel modèle n'exclut évidemment pas la possibilité de modulations displacives associées, qui pourraient spécialement concerner les octaèdres Mo(1)O₆, seuls octaèdres à présenter 2 sommets "libres" O(3) et O(2) vers l'entre-deux couches et en conséquence apporter d'autre types de contribution d'intensité.

Du point de vue des considérations d'ordre, avec la maille complémentaire (2) pour laquelle le nombre de colonnes [100] vides occupées à 100% par les lacunes s'accroît lorsque la température T décroît, le nombre de colonnes "pleines" ou plutôt occupées dans le désordre décroît et leur taux partiel d'occupation s'accroît. L'occupation 100% à basse température, c. à d. dans le cas extrême de la phase 4 (fig. 11b), correspond à la limite supérieure K_{0,225}MoO₃. Il va sans dire que les colonnes dites vides peuvent être considérées comme des colonnes plus volontiers occupées par des lacunes que par des atomes, et donc avec un taux d'occupation d'atomes K(2) non obligatoirement nul. Avec la maille complémentaire (1), le nombre des colonnes pleines, occupées à 100% par les atomes K(2) s'accroît lorsque la température décroît, en même temps que le taux partiel d'occupation des colonnes "vides", plutôt occupées dans le désordre, décroît. Le taux partiel d'occupation minimum 0% à basse température, c. à d. dans le cas de la phase extrême 4 (fig. 11a), correspond à la composition limite inférieure K_{0,175}MoO₃. Pour les compositions K_{0,24}MoO₃ et K_{0,28}MoO₃ (9-11), ces mêmes colonnes seraient occupées respectivement avec un taux d'occupation statistique d'environ 50% et 80%.

Quant à l'évolution comparée de deux échantillons de compositions voisines, le décalage vers les basses températures de la courbe de $(1 - q_b)$ fonction de T pour l'échantillon le plus riche en atomes K, tel qu'il a été observé (8), est celui qui peut être attendu à partir du modèle d'ordre-désordre: l'équilibre doit effectivement être atteint plus vite avec une composition plus riche en atomes K.

La cinétique observée, décrite par la courbe de $(1 - q_b)$ fonction de T (7, 8, 13), est caractérisée par l'établissement dès 100 K d'un état proche de la saturation. Or, l'état d'équilibre qui correspond, dans le processus d'ordre, à l'écartement constant $4b/2$ des interfaces, est nécessairement atteint de moins en moins vite au fur et à mesure que la température décroît puisque alors, la mobilité atomique devient de plus en plus faible.

La présence d'intensité diffuse anisotrope précédant depuis l'ambiante l'apparition des satellites pointus à 180 K (7), peut être liée à l'existence de désordres dans l'établissement de la diffusion des atomes K(2), elle-même soumise à l'état de contraction des couches du réseau d'accueil, qui dépend d'après (5) de la température. L'élargissement d'ailleurs faible de la traînée diffuse le long de $[010]^*$ pourrait correspondre à la coexistence de diverses phases voisines, proches de l'empilement 3 4 d'après la valeur de $(1 - q_b)$ observée au centre de cet élargissement. L'élargissement plus important de la traînée le long des directions $[201]^*$ et $[20\bar{1}]^*$ pourrait être considéré dans l'optique de désordres quant au nombre de couches z caractérisant la modulation de la structure entre les interfaces.

En résumé, un certain nombre de lacunes dispersées dans le désordre dans le réseau des atomes K(2) tendrait dès l'ambiante à se grouper sur certaines colonnes de type [100], alors que les atomes K(2) se grouperaient sur des colonnes voisines. Jusqu'à

180 K, le phénomène s'effectuerait de façon semi-cohérente avec la répétition de défauts sur [010] à peu près uniformément répartis avec les écartements $3b/2$ et $4b/2$. Au dessous de 180 K, la modulation évoluerait de façon cohérente et l'écartement des interfaces tendrait à atteindre dès 100 K l'équidistance $4b/2$.

V. Conclusion

Il a été montré que la présence des réflexions incommensurables, telles qu'elles ont été décrites et étudiées dans la littérature à partir de diffractions de rayons X et de neutrons, peuvent ne pas être nécessairement expliquées par la formation de structures de déformation. Avec l'hypothèse d'une composition non stoechiométrique $K_{0,3-x}MoO_3$, le modèle qui est ici proposé est lié à la formation de surstructures à longue période modulées par des interfaces du type des paires de cisaillement avec un écartement moyen qui varie de façon pseudo-continue. Le même type de structure a été précédemment proposé dans le cas du bronze de titane $Na_{1-x}Ti_4O_8$ sur la base d'observations de diffraction électronique et de microscopie électronique de haute résolution. La présence des réflexions incommensurables a été dans les deux cas dissociée des modifications des propriétés électroniques, qui ne doivent plus, de ce fait, être obligatoirement considérées dans une optique de transitions avec glissement d'une onde de densité de charge, mais plutôt sur d'autres bases. C'est ce qui doit faire l'objet d'un prochain article.

Références

1. L. BROHAN, R. MARCHAND, ET M. TOURNOUX, *J. Solid State Chem.* **72**, 145 (1988).
2. D. COLAITIS, W. COENE, S. AMELINCKX, L. BROHAN, ET R. MARCHAND, *J. Solid State Chem.* **75**, 156 (1988).
3. J. P. POUGET, S. KAGOSHIMA, C. SCHLENKER, ET J. MARCUS, *J. Phys. (Paris) Lett.* **44**, L-113 (1983).
4. G. TRAVAGLINI, P. WACHTER, J. MARCUS, ET C. SCHLENKER, *Solid State Commun.* **37**, 599 (1981).
5. M. GUEDIRA, J. CHENAVAS, M. MAREZIO, ET J. MARCUS, *J. Solid State Chem.* **57**, 300 (1985).
6. D. S. PERLOFF, M. VLASSE, ET A. WOLD, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 1071 (1969).
7. J. P. POUGET, C. NOGUERA, A. H. MOUDDEN, ET R. MURET, *J. Phys.* **46**, 1731 (1985).
8. S. GIRAUD, A. H. MOUDDEN, G. COLLIN, J. P. POUGET, ET R. COMES, *Solid State Commun.* **63**, 17 (1987).
9. A. WOLD, W. KUNNMANN, R. J. ARNOTT, ET A. FERRETTI, *Inorg. Chem.* **3**, 545 (1964).
10. J. GRAHAM ET A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* **20**, 93 (1966).
11. P. STROBEL ET M. GREENBLATT, *J. Solid State Chem.* **36**, 331 (1981).
12. C. H. CHEN, L. F. SCHNEEMAYER, ET R. M. FLEMING, *Phys. Rev. B* **29**, 3765 (1984).
13. R. M. FLEMING, L. F. SCHNEEMAYER, ET D. E. MONCTON, *Phys. Rev. B* **31**, 899 (1985).
14. D. COLAITIS, D. VAN DYCK, P. DELAVIGNETTE, ET S. AMELINCKX, *Phys. Status Solidi A* **58**, 271 (1980).
15. J. MAHY, D. COLAITIS, D. VAN DYCK, ET S. AMELINCKX, *J. Solid State Chem.* **68**, 320 (1987).
16. D. COLAITIS, *Phys. Status Solidi A* **107**, 531 (1988).
17. J. VAN LANDUYT, R. DE RIDDER, R. GEVERS, ET S. AMELINCKX, *Mater. Res. Bull.* **5**, 353 (1970).
18. D. COLAITIS, P. DELAVIGNETTE, D. VAN DYCK, ET S. AMELINCKX, *Phys. Status Solidi A* **51**, 657 (1979).
19. D. VAN DYCK, C. CONDE AMIANO, ET S. AMELINCKX, *Phys. Status Solidi A* **56**, 327 (1979); **58**, 451 (1980).