

Received July 3, 1984, accepted July 10, 1984

TRANSITION DE PHASES OBSERVEE PAR MESURES OPTIQUES SUR DES
MONOCRISTAUX DE $SrAlF_5$ ET DE $Pb_3(CrF_6)_2$

S. CANOUEY, J. RAVEZ et P. HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.

351 cours de la Libération, 33405 Talence Cédex (France)

ABSTRACT

Optical measurements have been performed on $SrAlF_5$ and $Pb_3(CrF_6)_2$ crystals elaborated by a Bridgman technique. The thermal dependence of the birefringence shows anomalies which correspond to ferroelectric-paraelectric transitions. The transitions are of first order, the tetragonal crystal symmetry is not modified.

INTRODUCTION

L'étude cristallographique des systèmes MF_2-TF_3 ($M = Sr, Ba, Pb$; $T = Al, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ga, In$) a permis de mettre en évidence deux grandes familles de phases, de compositions MTF_5 et $M_3(TF_6)_2$ [1 à 14]. La structure de deux phases-types, $SrAlF_5$ et $Sr_3(FeF_6)_2$, a été déterminée par diffraction X sur monocristal [15,16]. Une filiation structurale a été établie : au sein du réseau de type $SrAlF_5$, des chaînes d'octaèdres fluorés à sommets communs disparaissent en donnant naissance à des canaux dont l'occupation partielle par des files de cations Sr^{2+} et des couples d'anions F^- conduit à un réseau de type $Sr_3(FeF_6)_2$ [17]. Ces phases cristallisent à température ambiante avec la symétrie quadratique et le groupe ponctuel polaire 4. Une transition de type ferroélectrique-paraelectrique a été prédite à partir des arrangements atomiques de

SrAlF_5 et de $\text{Sr}_3(\text{FeF}_6)_2$; elle a été confirmée pour chaque type structural par optique non linéaire, microcalorimétrie, mesures piézoélectriques et diélectriques [18 à 20].

Nous nous proposons dans ce travail d'effectuer une étude sur monocristal de la variation thermique de la biréfringence. Notre choix s'est porté sur les deux composés SrAlF_5 et $\text{Pb}_3(\text{CrF}_6)_2$ en raison de l'obtention relativement aisée de monocristaux.

CRISTALLOGENESE

Les cristaux sont élaborés par la méthode de Bridgman en tube de platine scellé sous hélium sec. La poudre de départ est constituée du mélange des fluorures $\text{SrF}_2 + \text{AlF}_3$ ou $3\text{PbF}_2 + 2\text{CrF}_3$. Le creuset est placé dans la partie supérieure d'un four à deux zones isothermes. La température est maintenue à 923 K pendant 15 heures pour que la réaction soit complète, puis elle est portée à 30 degrés au-dessus de la température de fusion [$T_F(\text{SrAlF}_5) = 1143 \pm 10 \text{ K}$; $T_F(\text{Pb}_3(\text{CrF}_6)_2) = 955 \pm 5 \text{ K}$]. Le creuset est alors descendu à une vitesse de 1 mm.h^{-1} , dans un gradient de température de 40 K.cm^{-1} .

Les cristaux obtenus sont transparents, incolores dans le cas de SrAlF_5 et verts pour $\text{Pb}_3(\text{CrF}_6)_2$. Ils se présentent sous forme de prismes rectangulaires à base carrée, allongés selon l'axe de croissance (001) de la maille quadratique. Les cristaux utilisés ont des tailles voisines de $2 \times 0,5 \times 0,1 \text{ mm}^3$.

ETUDE OPTIQUE

L'étude a été effectuée à l'aide d'un microscope polarisant Leitz Ortholux II Pol. Les cristaux sont observés perpendiculairement aux faces (110). Ils se comportent comme un milieu biréfringent. Aucun domaine n'apparaît à 300K impliquant l'absence de propriétés ferroélastiques. SrAlF_5 et $\text{Pb}_3(\text{CrF}_6)_2$ cristallisant dans le système quadratique, les cristaux ne présentent qu'un seul axe optique confondu avec l'axe (001) de la maille.

L'introduction de lames compensatrices onde ou quart d'onde permet de déterminer le signe optique des cristaux. Dans le cas de SrAlF_5 , l'axe lent est dirigé selon l'axe optique, le cristal est uniaxe positif. Par contre pour $\text{Pb}_3(\text{CrF}_6)_2$ l'axe lent est perpendiculaire à l'axe optique, le cristal est uniaxe négatif. Ce résultat est confirmé par les figures d'interférence observées en lumière convergente sur une face (001).

La biréfringence $\Delta n = n_o - n_e$ a été mesurée en lumière monochromatique verte ($\lambda = 543 \text{ nm}$) au moyen d'un compensateur Berek à lame basculante. La différence de marche entre les rayons ordinaire et extraordinaire est $\delta = e\Delta n$ (e est l'épaisseur du cristal déterminée au microscope par visées successives des faces inférieure et supérieure). L'échantillon est orienté de manière à ce que son axe lent soit perpendiculaire à l'axe lent du compensateur. Les valeurs de la biréfringence $\Delta n_{(110)}$ mesurées à température ambiante sont les suivantes :

$$\Delta n_{(110)}(\text{Pb}_3(\text{CrF}_6)_2) = n_a - n_c = (310 \pm 5) \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta n_{(110)}(\text{SrAlF}_5) = n_c - n_a = (12,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$$

L'évolution thermique de la biréfringence a été suivie de 300 à 750 K pour SrAlF_5 et de 300 à 620 K pour $\text{Pb}_3(\text{CrF}_6)_2$. En raison de la sensibilité des cristaux à l'hydrolyse, les mesures ont été effectuées sous courant d'azote préalablement desséché. La valeur de Δn diminue avec la température. Une très faible anomalie apparaît à $688 \pm 10 \text{ K}$ pour SrAlF_5 (Fig.1). Une cassure beaucoup plus nette se manifeste dans le cas de $\text{Pb}_3(\text{CrF}_6)_2$: la biréfringence change de signe à la transition ; une rotation de 90° de la platine est nécessaire pour poursuivre la mesure (Fig. 2). Le cristal uniaxe négatif devient uniaxe positif au-delà de 581 K. La différence entre les valeurs de la température de transition à la chauffe ($T = 581 \pm 10 \text{ K}$) et au refroidissement ($T = 535 \pm 10 \text{ K}$) caractérise une hystérese thermique relativement importante. Pour les deux cristaux les valeurs sont en bon accord avec les températures de transition déterminées par microcalorimétrie et mesures diélectriques [$T_c(\text{SrAlF}_5) = 715 \pm 10 \text{ K}$; $T_c(\text{Pb}_3(\text{CrF}_6)_2) = 560 \pm 10 \text{ K}$].

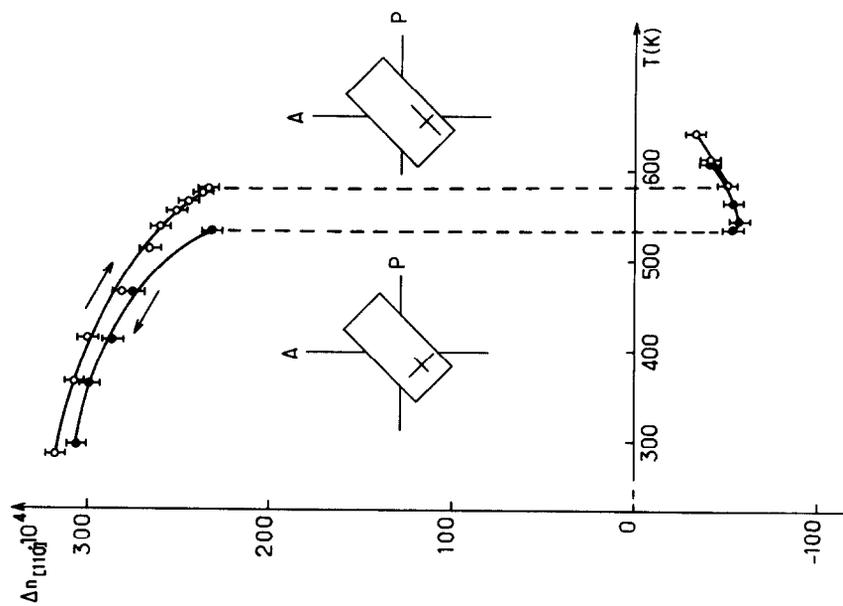


Fig. 2. Variation thermique de la biréfringence $\Delta n_{[110]} = n_a - n_c$ pour un cristal de $Pb_3(CrF_6)_2$.

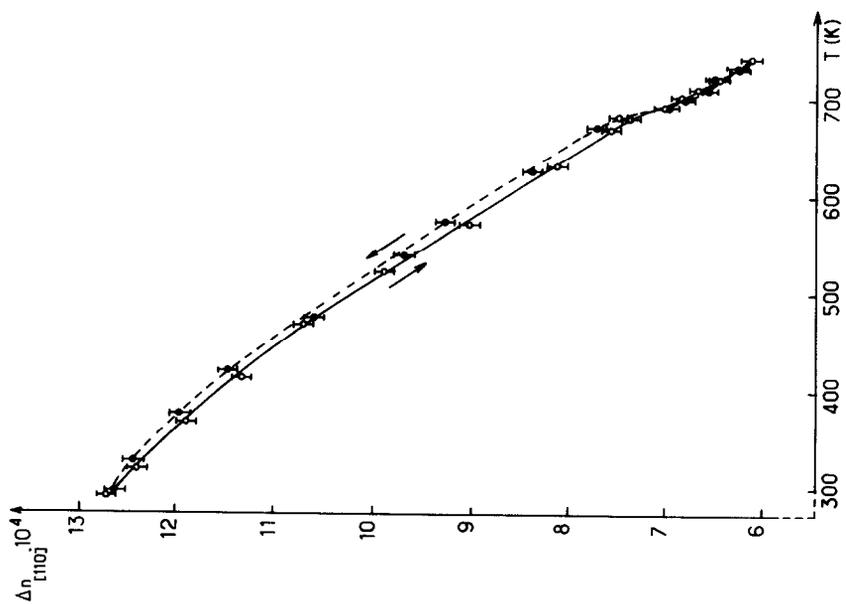
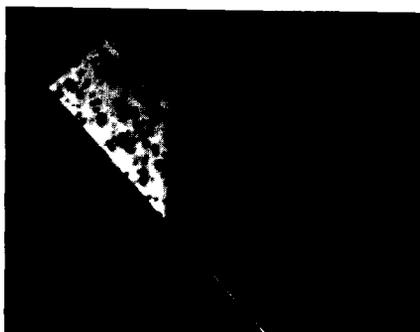


Fig. 1. Variation thermique de la biréfringence $\Delta n_{[110]} = n_c - n_a$ pour un cristal de $SrAlF_5$.

Lorsque le cristal de $\text{Pb}_3(\text{CrF}_6)_2$ est observé en lumière blanche, sans lame compensatrice, sa couleur varie uniformément du bleu au rose de 300 à 580 K. Il apparaît alors des taches grises qui s'agrandissent jusqu'à complète disparition de la teinte rose au-delà de la transition (Fig.3). Le phénomène inverse est observé au refroidissement. Ces remarques indiquent que les phases de haute et basse température coexistent dans un certain intervalle de température. Ce dernier résultat, associé à l'existence d'une hystérèse thermique, implique que la transition est du premier ordre tout au moins pour $\text{Pb}_3(\text{CrF}_6)_2$.



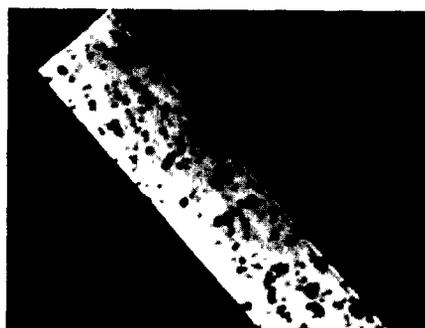
T=550 K



T= 580 K



T=581 K



T= 583 K

Fig.3. Mise en évidence, au microscope polarisant, de la transition de phases dans un cristal de $\text{Pb}_3(\text{CrF}_6)_2$.

CONCLUSION

Une étude optique a été réalisée sur des cristaux de SrAlF_5 et de $\text{Pb}_3(\text{CrF}_6)_2$. La variation thermique de la biréfringence a permis de confirmer l'existence de la transition de phases ferroélectrique-paraélectrique antérieurement signalée.

L'absence de domaine implique l'absence de ferroélasticité pour les températures considérées. Ce résultat impose que la transition s'effectue sans changement de système cristallin. Elle est donc de type quadratique polaire - quadratique non polaire.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient J.P. CHAMINADE pour son aide précieuse dans le domaine de la cristallogénèse.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Ravez, J. Viollet, R. de Pape et P. Hagenmuller, Bull. Soc. Chim. Fr., 4, (1967), 1325.
- 2 J. Ravez et P. Hagenmuller, Bull. Soc. Chim. Fr., 7, (1967), 2545.
- 3 J.C. Cretenet, C.R. Acad. Sc., 268, (1969), 945.
- 4 D. Dumora et J. Ravez, C.R. Acad. Sc., 268, (1969), 1246.
- 5 J. Ravez, M. Vassiliadis et P. Hagenmuller, C.R. Acad. Sc., 268, (1969), 1876.
- 6 A. de Kozak, C.R. Acad. Sc., 268, (1969), 2186.
- 7 J. Ravez et D. Dumora, C.R. Acad. Sc., 269, (1969), 235.
- 8 J. Ravez et D. Dumora, C.R. Acad. Sc., 269, (1969), 331.
- 9 J. Ravez, J. Grannec, J. Portier et P. Hagenmuller, Bull. Soc. Chim. Fr., 1, (1970), 64.
- 10 J. Ravez et M. Vassiliadis, C.R. Acad. Sc., 270, (1970), 219.
- 11 J. Grannec et J. Ravez, Bull. Soc. Chim. Fr., 5, (1970), 1753.
- 12 J. Grannec et J. Ravez, C.R. Acad. Sc., 270, (1970), 2059.

- 13 J. Ravez, J. Grannec et R. Von der Mühl, C.R. Acad. Sc., 272, (1971), 1042.
- 14 J. Ravez et P. Hagenmuller, Bull. Soc. Chim.Fr., 10, (1971), 3452.
- 15 R. Von der Mühl, S. Andersson et J. Galy, Acta Cryst., B27, (1971), 2345.
- 16 R. Von der Mühl, C.R. Acad. Sc., 278, (1974), 713.
- 17 J. Ravez, R. Von der Mühl et P. Hagenmuller, J. Solid State Chem., 14, (1975), 20.
- 18 S.C. Abrahams, J. Ravez, A. Simon and J.P. Chaminade, J. Appl. Phys., 52, (1981), 4740.
- 19 J. Ravez, S.C. Abrahams, J.P. Chaminade, A. Simon, J. Grannec and P. Hagenmuller, Ferroelectrics, 38, (1981), 773.
- 20 S.C. Abrahams, J. Ravez, S. Canouet, J. Grannec and G.M. Loiacono, J. Appl. Phys., 55 (8), (1984), 3056.