

Le fluorure $\text{Sr}_2\text{ZnGaF}_9$, premier membre d'une nouvelle famille antiferroélectrique

K. Taibi^a, J. Ravez^b, A. Guehria^a, J. Grannec^b

^a Laboratoire de Cristallographie Appliquée, Institut de Chimie, USTHB, Alger, Algérie

^b ICMCB, CNRS, Avenue A. Schweitzer, 33608 Pessac, France

Received 14 February 1996; accepted 6 March 1997

Abstract

$\text{Sr}_2\text{ZnGaF}_9$ is a member of the new tetragonal family $\text{Sr}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_9$ ($\text{M}^{\text{II}} \equiv \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$; $\text{M}^{\text{III}} \equiv \text{Al, Cr, Fe, Ga}$) with unit cell parameters $a = 20.04(2) \text{ \AA}$, $c = 14.3(1) \text{ \AA}$, space group $I4_122$. Two phase transitions have been found in $\text{Sr}_2\text{ZnGaF}_9$, at $T = 245 \text{ K}$ and $T = 650 \text{ K}$, using X-ray diffraction, thermal, optical and dielectric measurements. The room temperature phase is probably antiferroelectric.

Résumé

$\text{Sr}_2\text{ZnGaF}_9$ est un membre de la nouvelle famille de fluorures quadratiques $\text{Sr}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_9$ ($\text{M}^{\text{II}} \equiv \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$; $\text{M}^{\text{III}} \equiv \text{Al, Cr, Fe, Ga}$) de paramètres cristallins $a = 20,04(2) \text{ \AA}$, $c = 14,3(1) \text{ \AA}$, groupe d'espace $I4_122$. Deux transitions de phase ont été mises en évidence dans $\text{Sr}_2\text{ZnGaF}_9$ à $T = 245 \text{ K}$ et $T = 650 \text{ K}$, par diffraction X, mesures thermiques, optiques et diélectriques. La phase stable à 295 K est probablement antiferroélectrique. © 1997 Elsevier Science S.A.

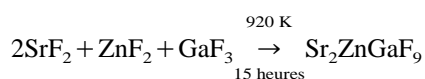
Keywords: Fluoride; Antiferroelectric

1. Introduction

L'étude des systèmes $\text{SrF}_2\text{-M}^{\text{II}}\text{F}_2\text{-M}^{\text{III}}\text{F}_3$ ($\text{M}^{\text{II}} \equiv \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$; $\text{M}^{\text{III}} \equiv \text{Al, Cr, Fe, Ga}$) avait permis de mettre en évidence une nouvelle famille de fluorures de formule $\text{Sr}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_9$; $\text{Sr}_2\text{ZnGaF}_9$ est l'un de ces composés [1]. Les paramètres de la maille élémentaire, déterminés à température ambiante, ont été affinés puis reliés à la taille des divers cations M^{2+} et M^{3+} . L'ensemble des résultats obtenus ainsi que l'analogie structurale de ces composés avec celle des familles AMF_5 et $\text{A}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ laissaient supposer l'existence de propriétés ferroélectriques pour ces nouvelles phases [2–8]. Afin d'étayer cette hypothèse, nous avons effectué une étude de transitions de phase du fluorure $\text{Sr}_2\text{ZnGaF}_9$, en utilisant diverses techniques.

2. Préparation

La préparation des poudres est effectuée en boîte à gants sèche, en tube d'or scellé sous argon sec, selon la réaction



SrF_2 et ZnF_2 sont des produits commerciaux titrant 99,9%; ils sont préalablement dégazés sous vide dynamique à 425 K. GaF_3 est obtenu après chauffage, entre 470 et 670 K en creuset de platine, à partir d'un mélange de NH_4HF_2 en excès et de Ga_2O_3 , suivi d'un traitement thermique sous courant de HF à 870 K.

Les céramiques sont obtenues à partir de la poudre issue de la réaction. La poudre broyée finement est mise sous forme d'un disque de 8 ou 13 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur. La pastille obtenue est alors frittée en tube d'or scellé sous argon sec à 970 K durant 4 h.

Les cristaux sont préparés par chauffage de la poudre à 1000 K, suivi d'un refroidissement lent à 10 K h^{-1} jusqu'à 850 K et d'un refroidissement naturel jusqu'à la température ambiante. L'élaboration est effectuée en tube de platine scellé sous argon sec. Les cristaux obtenus se séparent en blocs de formes irrégulières. Cependant un cristal transparent, inco-

lore, de forme 'tronc de pyramide à base rectangle' et de dimensions $(0,3 \times 0,2 \times 0,1) \text{ mm}^3$, a pu être isolé.

3. Etude radiocristallographique

A température ambiante, l'analyse radiocristallographique sur poudre est réalisée à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips type PW1710 utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode de cuivre. Les spectres de diffraction X s'indexent dans le système quadratique par isotypie à $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{F}_9$ [9]. Les paramètres cristallins sont affinés par la méthode des moindres carrés: $a = 20,042 \text{ \AA}$; $c = 14,53(1) \text{ \AA}$. La masse volumique expérimentale déterminée par pycnométrie dans le tétrachlorure de carbone ($\rho_{\text{exp}} = 4,14(5) \text{ g cm}^{-3}$) et la masse volumique calculée ($\rho_{\text{calc}} = 4,382(5) \text{ g cm}^{-3}$) sont en bon accord pour un nombre de groupements formulaires $Z = 32$.

Une étude sur monocristal par la méthode de Bragg, sur films, a montré l'existence de taches de surstructure qui conduisent à une multiplicité de la maille comparée à celle de composés de structure voisine: citons par exemple $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ dont la variété paraélastique ($T > 360 \text{ K}$) possède les paramètres $a_0 = 14,265(10) \text{ \AA}$, $c_0 = 7,220(5) \text{ \AA}$ [10]. La multiplicité de $\text{Sr}_2\text{ZnGaF}_9$ peut ainsi s'exprimer par rapport à la maille élémentaire de base prototype par les relations $a \approx a_0\sqrt{2}$, $c \approx 2c_0$, $V \approx 4V_0$.

L'étude sur monocristal a permis également de déterminer la classe de Lauë $\frac{4}{m}$ et de retenir le groupe d'espace univoque $I4_122$ de conditions d'existence: hkl $h+k+l=2n$; $hk0$ $h+k=2n$; $0kl$ $k+l=2n$; hhl $l=2n$; $00l$ $l=2n$ et $0k0$ $k=2n$. L'examen de films sur chambre à monocristaux, confirmé par l'étude des profils de raies effectuée sur diffractomètre automatique, met en évidence la présence de satellites autour des réflexions de forte intensité. Ce phénomène qui caractérise généralement des phases incommensurables n'a pu être confirmé lors d'une étude en température sur chambre Buerger.

Aux basses températures, des diagrammes de diffraction X sur poudre sont obtenus en réalisant des chauffages par paliers entre 77 et 300 K. L'étude de l'évolution thermique des paramètres cristallins de la maille élémentaire (Fig. 1) laisse apparaître une discontinuité au voisinage de 250 K. Aux hautes températures, les films sont obtenus au moyen d'une chambre Guinier–Simon par un enregistrement en continu du spectre d'un échantillon de poudre en capillaire scellé de quartz. L'étude de l'évolution thermique des paramètres cristallins est effectuée entre 300 et 770 K. La discontinuité observée à proximité de 650 K (Fig. 2) pourrait correspondre à une transition de phase du premier ordre.

4. Analyse thermique différentielle et microcalorimétrie

L'analyse thermique différentielle, réalisée sur poudre en tube scellé de platine entre 300 et 1000 K, met en évidence

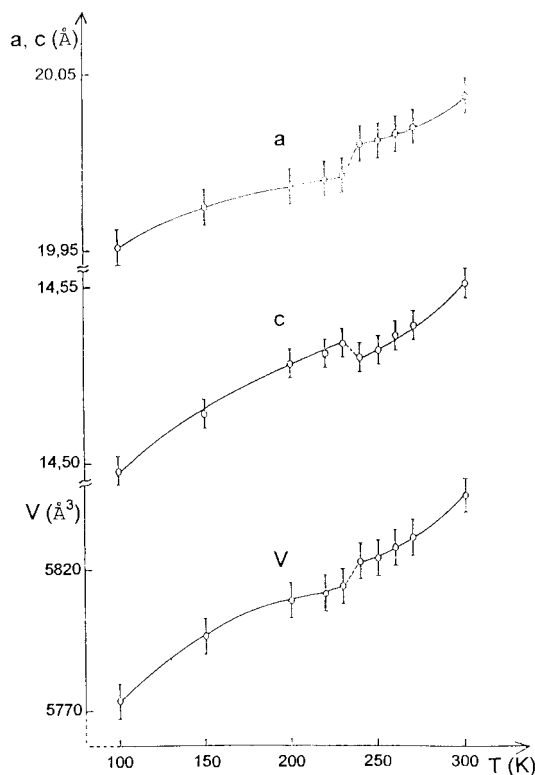


Fig. 1. Evolution thermique des paramètres cristallins pour $\text{Sr}_2\text{ZnGaF}_9$, à basse température.

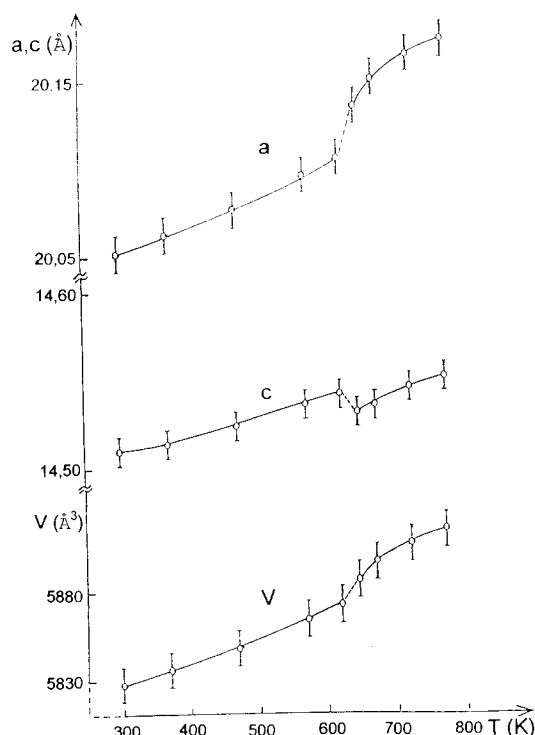


Fig. 2. Evolution thermique des paramètres cristallins pour $\text{Sr}_2\text{ZnGaF}_9$, à haute température.

un phénomène thermique mais de très faible énergie. Ce phénomène qui apparaît de manière réversible à 630 K correspond vraisemblablement à la transition de phase observée par diffraction X à haute température.

Des mesures effectuées par microcalorimétrie sur poudre en tube d'or scellé, entre 300 et 800 K, laissent apparaître également un signal de faible énergie à 670 K. De même, des microcalorimétries sur poudre entre 77 et 300 K montrent la présence d'une très faible anomalie thermique à 250 K. Ainsi, les résultats de l'étude par microcalorimétrie sont en bon accord avec ceux obtenus lors de l'étude par diffraction X en température.

5. Etude optique

Des mesures de biréfringence sur cristal ont été réalisées sous courant d'azote sec entre 300 et 770 K. L'évolution thermique de la biréfringence Δn est suivie au microscope optique à l'aide d'une platine chauffante Leitz. Le cristal utilisé est à faces parallèles et se présente sous forme d'une plaquette de 50 μm d'épaisseur et de $(0,20 \times 0,08) \text{mm}^2$ de section. L'évolution thermique de Δn (Fig. 3) présente une brusque variation dès 630 K correspondant à la transition de phase observée précédemment à haute température. Ce phénomène n'a pas été observé au refroidissement en raison de la détérioration du cristal par hydrolyse au-delà de 770 K.

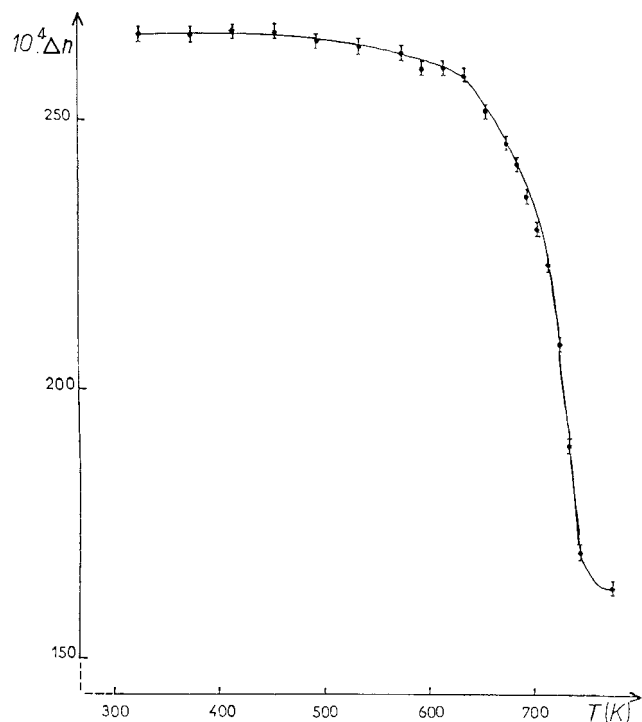


Fig. 3. Variation thermique de la biréfringence pour un cristal de $\text{Sr}_2\text{ZnGaF}_9$ ($\lambda = 543 \text{ nm}$).

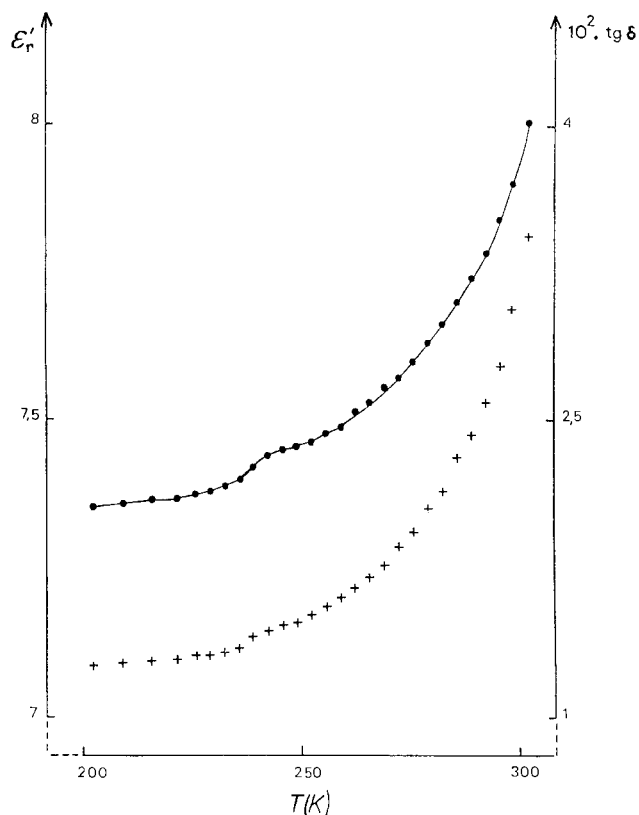


Fig. 4. Evolution thermique de ϵ_r' (●) et de $\text{tg } \delta$ (+) pour $\text{Sr}_2\text{ZnGaF}_9$ à basse température ($f = 10^3 \text{ Hz}$).

6. Mesures diélectriques

Après dépôt d'électrodes d'or par pulvérisation cathodique sur les faces circulaires des céramiques, l'étude des variations thermiques de la permittivité ϵ_r' et des pertes diélectriques $\text{tg } \delta$ est effectuée de 10^2 à $3 \times 10^5 \text{ Hz}$ sous hélium sec entre 77 et 800 K. Un dégazage préalable, sous vide dynamique à 425 K pendant 4 h, permet de limiter les risques d'hydrolyse à haute température. Un léger épaulement est observé aux alentours de 240 K (Fig. 4). En revanche, un pic de ϵ_r' très net apparaît à 660 K (Fig. 5). Dans les deux cas (basse et haute températures), les phénomènes observés se situent à des températures comparables à celles déterminées par les différentes techniques utilisées précédemment.

7. Mesures pyroélectriques et piézoélectriques

Les mesures pyroélectriques n'ont donné aucun signal. Ce résultat était attendu en raison du groupe d'espace de $\text{Sr}_2\text{ZnGaF}_9$. En effet, le groupe ponctuel correspondant (422) ne possède pas d'axe polaire et par conséquent ne peut donner un signal pyroélectrique.

Bien que $\text{Sr}_2\text{ZnGaF}_9$ soit non centrosymétrique, les mesures piézoélectriques ont été négatives. D'une part

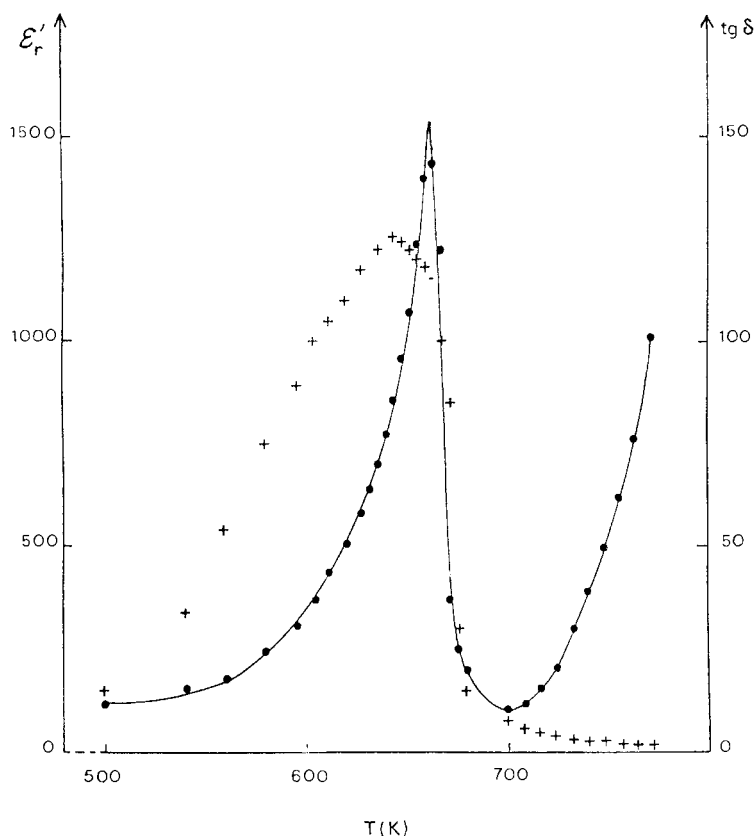


Fig. 5. Evolution thermique de ϵ' (●) et de $\text{tg } \delta$ (+) pour $\text{Sr}_2\text{ZnGaF}_9$, à haute température ($f=10^3$ Hz).

l'échantillon est difficile à polariser à haute température en raison des pertes diélectriques et des risques d'hydrolyse, d'autre part les tables cristallographiques indiquent la particularité du groupe ponctuel 422 qui ne peut donner de signal piézoélectrique que si des contraintes de torsion sont appliquées à un monocristal; ce sont vraisemblablement des coefficients d_{ij} ($i \neq j$), en notation matricielle, qui sont non nuls.

8. Conclusion

L'ensemble des techniques utilisées au cours de cette étude, que ce soit sur poudre, sur monocristal ou sur céramique, révèle l'existence de deux phénomènes thermiques au sein du fluorure $\text{Sr}_2\text{ZnGaF}_9$. Ces deux phénomènes qui correspondent probablement à des transitions de phase du premier ordre apparaissent à 245 ± 5 K et à 650 ± 20 K. Les faibles énergies mises en jeu au cours de ces transformations structurales qui en découlent engendrent un changement de groupe spatial et non pas de système cristallin. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par l'absence de domaines ferroélastiques lors de l'observation du cristal au microscope optique en lumière polarisée à 295 K. Le maxi-

mum très net de permittivité observé à $T \approx 650$ K associé à la nature non polaire du groupe ponctuel 422 pour $T < 650$ K, implique que cette transition est probablement de nature antiferroélectrique. La multiplicité de la maille ($V=4V_0$) renforce cette hypothèse; une étude structurale en cours permettra de la confirmer. Il sera ainsi possible de vérifier en particulier l'existence ou non de deux sous-réseaux antipolaires. Le cas de $\text{Sr}_2\text{ZnGaF}_9$, n'est pas sans rappeler celui de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$, de structure voisine. La variété stable à 295 K de ce composé est effectivement antiferroélectrique avec des paramètres $a \approx a_0\sqrt{2}$, $c \approx c_0$, correspondant ici uniquement à un doublement de la maille prototype ($V \approx 2V_0$) [11].

References

- [1] K. Täbi, L. Benziada, J. Grannec, J. Ravez, J. Fluorine Chem. 56 (1992) 147.
- [2] J. Ravez, J. Viollet, R. de Pape, P. Hagenmuller, Bull. Soc. Chim. Fr. 4 (1967) 1325.
- [3] J. Ravez, R. Von der Mühl, P. Hagenmuller, J. Solid State Chem. 14 (1975) 20.
- [4] R. Von der Mühl, S. Andersson, J. Galy, Acta Crystallogr. B 27 (1971) 2345.

- [5] S.M. Eicher, J.E. Greedan, *J. Solid State Chem.* 52 (1984) 12.
- [6] R. Von der Mühl, *C.R. Acad. Sci.* 278 (1974) 713.
- [7] C. Jacoboni, A. Le Bail, R. de Pape, J.P. Renard, *Stud. Inorg. Chem.* 3 (1983) 687.
- [8] S.C. Abrahams, J. Albertsson, C. Svensson, J. Ravez, *Acta Crystallogr. B* 45 (1990) 497.
- [9] J. Ravez, R. de Pape, P. Hagenmuller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 11 (1967) 553.
- [10] S. Sarraute, J. Ravez, G. Bravic, D. Chasseau, S.C. Abrahams, *Acta Crystallogr. C* 51 (1995) 1731.
- [11] V. Andriamampianina, P. Gravereau, J. Ravez, S.C. Abrahams, *Acta Crystallogr. B* 50 (1994) 135.