

Etude des Systèmes $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}-\text{A}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_9$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Pb}$; $\text{M}^{\text{II}}=\text{Mg}, \text{Zn}$; $\text{M}^{\text{III}}=\text{Cr}, \text{Ga}$)

K. Taïbi^{a,*}, A. Guehria-Laïdoudi^a, J. Ravez^b, J. Grannec^b

^aLaboratoire de Cristallographie Appliquée, Institut de Chimie, U.S.T.H.B., Alger, Algeria

^bI.C.M.C.B.-C.N.R.S., Avenue du docteur A. Schweitzer, 33608 Pessac, France

Received 7 August 1997; accepted 17 December 1997

Abstract

Solid solutions of formula $\text{Pb}_{5-x}\text{Mg}_{2x}\text{Cr}_{3-x}\text{F}_{19-x}$; $\text{Pb}_{5-5x}\text{Sr}_{4x}\text{Mg}_{2x}\text{Cr}_{3-x}\text{F}_{19-x}$ and $\text{Pb}_{5-5x}\text{Sr}_{4x}\text{Zn}_{2x}\text{Ga}_{2x}\text{Cr}_{3-3x}\text{F}_{19-x}$ were found in systems $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}-\text{A}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_9$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Pb}$; $\text{M}^{\text{II}}=\text{Mg}, \text{Zn}$; $\text{M}^{\text{III}}=\text{Cr}, \text{Ga}$). An X-ray diffraction study allowed characterization of a restricted single-phase domain attached to each end member: $0 \leq x \leq 0.15$ and $0.8 \leq x \leq 1$. Phase transition studies were carried out by differential thermal and scanning calorimetric measurements. The results are discussed in relationship to the nature of the cation of the host anions and compared with those obtained from $\text{A}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ family ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$; $\text{M}=\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$) and related compounds.

Résumé

Des solutions solides de formule $\text{Pb}_{5-x}\text{Mg}_{2x}\text{Cr}_{3-x}\text{F}_{19-x}$, $\text{Pb}_{5-5x}\text{Sr}_{4x}\text{Mg}_{2x}\text{Cr}_{3-x}\text{F}_{19-x}$ et $\text{Pb}_{5-5x}\text{Sr}_{4x}\text{Zn}_{2x}\text{Ga}_{2x}\text{Cr}_{3-3x}\text{F}_{19-x}$ ont été mises en évidence lors de l'étude des systèmes $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}-\text{A}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_9$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Pb}$; $\text{M}^{\text{II}}=\text{Mg}, \text{Zn}$; $\text{M}^{\text{III}}=\text{Cr}, \text{Ga}$). L'analyse par diffraction X a permis de délimiter un domaine d'existence restreint au voisinage de chacune des deux compositions limites: $0 \leq x \leq 0.15$ et $0.8 \leq x \leq 1$. L'étude des transitions de phase a été effectuée par analyse thermique différentielle et microcalorimétrie. Les résultats obtenus ont été discutés selon la nature des cations substitués et comparés avec ceux obtenus dans le cas des composés dérivés des phases $\text{A}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$; $\text{M}=\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$). © 1998 Published by Elsevier Science S.A.

Keywords: Ferroelectricity; Antiferroelectricity; Fluorides

1. Introduction

De nombreux composés fluorés ou oxyfluorés des métaux alcalino-terreux ou du plomb possèdent des structures dérivées de celle de BaFeF_5 [1]. L'édifice cristallin de BaFeF_5 comporte deux types de chaînes formées d'octaèdres $(\text{FeF}_6)^{3-}$ associés par leurs sommets en position trans. La première chaîne est une file simple, la seconde est ramifiée: deux octaèdres supplémentaires ayant les cinq autres sommets libres, sont associés à chaque octaèdre constituant la première file. La disparition des chaînes ramifiées donne naissance à des canaux dont l'occupation partielle ou totale par des files de cations A^{2+} conduit à des phases de type $\text{A}_3\text{M}_2\text{F}_{12}$ ou $\text{A}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ (Fig. 1). La stabilité des édifices cristallins dépend du rapport $r_{\text{M}^{3+}}/r_{\text{A}^{2+}}$. En général, les phases quadratiques de type BaFeF_5 possèdent un tel

rapport compris entre 0.39 et 0.69. Si ce rapport est trop grand, le volume des canaux fluorés devient trop petit pour permettre l'insertion d'octaèdres MF_6 selon l'axe des chaînes ramifiées (les structures sont alors totalement différentes). C'est le cas de SrFeF_5 où la symétrie devient alors monoclinique. De même, lorsque ce rapport est trop petit, le volume disponible pour les ions A^{2+} (de grande taille) serait trop petit: c'est le cas de BaAlF_5 de symétrie orthorhombique.

Une filiation structurale existe également entre les phases quadratiques de type $\text{Ba}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_9$, $\text{Ba}_3\text{M}_2\text{F}_{12}$ et BaFeF_5 [2]. Bien que les phases $\text{Ba}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_9$ et $\text{Ba}_3\text{M}_2\text{F}_{12}$ possèdent des paramètres de maille voisins, il n'existe qu'un domaine restreint de solution solide, limité au voisinage de chacun des deux composés. En revanche, une solution solide très étendue existe au sein des systèmes comportant deux cations alcalino-terreux différents: $\text{BaFeF}_5-\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{F}_9$, $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}-\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{F}_9$ et $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{F}_9-\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{F}_9$ [3].

*Corresponding author.

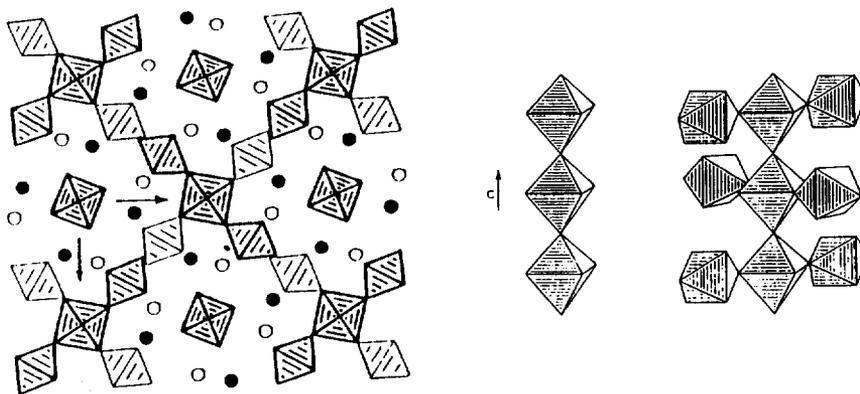


Fig. 1. Structure de $AFeF_5$ ($A=Sr, Ba$) | ●, Sr (Ba), $z=0$; ○, Sr (Ba), $z=1/2$.

Bien que possédant la même symétrie, les réseaux cristallins des composés $A_5M_3F_{19}$ ($A=Sr, Ba$) et $Pb_5M_3F_{19}$ présentent des différences telles qu'aucune solution solide ne peut être obtenue entre ces composés. Même en introduisant deux cations M^{3+} et M'^{3+} différents, les solutions solides restent partielles [4]. La différence entre ces phases est attribuée à la configuration électronique particulière de l'ion Pb^{2+} qui semble contribuer (contrairement aux ions Sr^{2+} et Ba^{2+}) à une distorsion de nature différente des octaèdres MF_6 , en raison du doublet $6(sp)^2$ de l'ion Pb^{2+} .

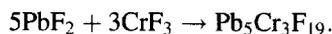
Des travaux récents nous avaient permis de mettre en évidence une nouvelle famille de composés fluorés de type $Sr_2M^{II}M^{III}F_9$ ($M^{II}=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$; $M^{III}=Al, Cr, Fe, Ga$) [5]. Afin de mieux comprendre, d'une part la différence de comportement entre les composés alcalino-terreux et du plomb, et d'autre part l'influence particulière du nouveau cation M^{2+} apparaissant au sein des phases $A_2M^{II}M^{III}F_9$, nous avons étudié les systèmes $Pb_5Cr_3F_{19}$ – $A_2M^{II}M^{III}F_9$ ($A=Sr, Pb$; $M^{II}=Mg, Zn$; $M^{III}=Cr, Ga$).

$Pb_5Cr_3F_{19}$ cristallise, à température ambiante, dans le système quadratique avec le groupe d'espace $I4_{cm}$ et les paramètres de maille $a=14,384(5)$ et $c=7408(2)$ Å ($Z=4$). Une transition de phase de type ferroélectrique–paraélectrique a été mise en évidence au sein de ce fluorure à $T_c=555$ K. La structure cristalline de $Pb_5Cr_3F_{19}$ comporte des octaèdres soit isolés, soit formant des chaînes simples par mise en commun de sommets [6].

Les phases $A_2M^{II}M^{III}F_9$ cristallisent également dans le système quadratique mais avec des paramètres $a'=\sqrt{2}$ et $c'=2c$ ($Z=32$). Elles présentent des transitions de phase de type antiferroélectrique–paraélectrique dont la température dépend de la nature des cations A^{2+} , M^{2+} et M^{3+} [7]. Cette

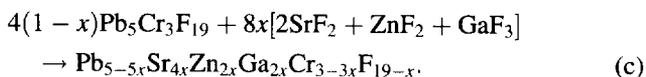
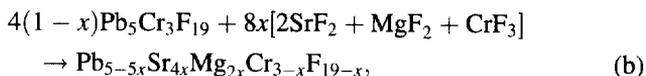
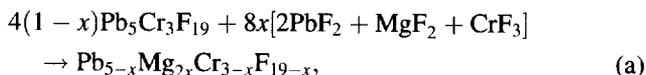
2. Préparations

Le fluorure $Pb_5Cr_3F_{19}$ est préalablement préparé selon le schéma réactionnel:



Après broyage en boîte à gants sèche, le composé est obtenu par chauffage durant 15 h à 823 K en tube d'or scellé sous argon sec.

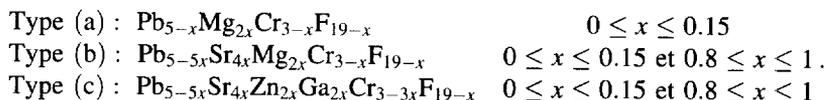
Trois types de solutions solides ont été envisagés. Les pesées et mélanges sont effectués en boîte à gants sèche selon les schémas réactionnels suivants:



Les échantillons sont chauffés pendant 15 h à 873 K, en tubes d'or scellés sous argon sec.

3. Analyse par diffraction des rayons X à température ambiante

Les spectres de diffraction X obtenus ont permis de délimiter l'étendue de chaque solution solide. Toutes les solutions solides obtenues sont partielles et leurs domaines d'existence sont les suivants:



température est cependant plus élevée que celle de $Pb_5Cr_3F_{19}$.

Dans le domaine $0 \leq x \leq 0.15$, les spectres de diffraction X s'indexent dans le système quadratique par isotypie à

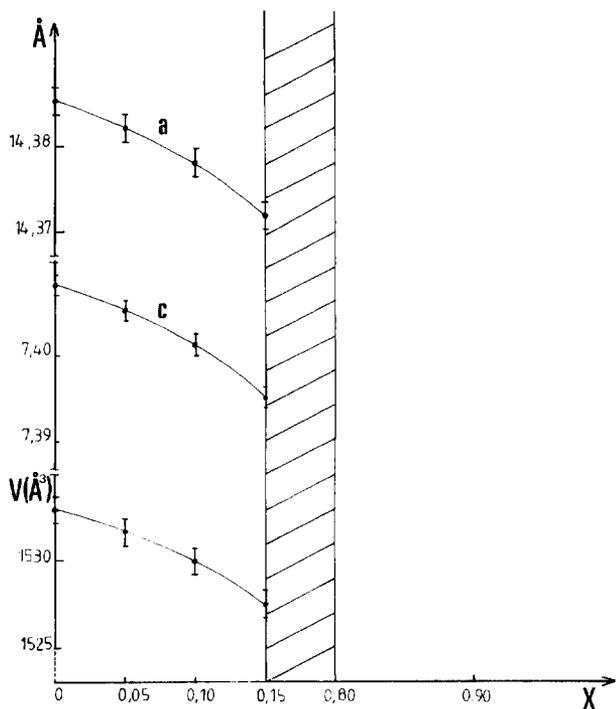


Fig. 2. Evolution des paramètres cristallins en fonction de la composition pour la phase $\text{Pb}_{5-x}\text{Mg}_{2x}\text{Cr}_{3-x}\text{F}_{19-x}$.

$\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$. Dans le domaine $0.8 \leq x \leq 1$, ils s'indexent également dans le système quadratique, mais par isotypie aux phases $\text{A}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_9$. Les paramètres cristallins obtenus sont affinés par la méthode des moindres carrés; leurs variations en fonction de la composition x sont représentées sur les Figs. 2–4.

Il apparaît chaque fois une diminution de a , c et V lorsque x croît. Ce résultat peut être attribué principalement à la diminution du nombre de cations de grande taille (Pb^{2+} et F^-) lors du passage de $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$ aux différentes solutions solides de type (a), (b) ou (c).

En effet, si l'on considère la solution solide de type (a), celle-ci est issue de l'étude du système: $4(1-x)\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19} + 8x$ 'Pb₂MgCrF₉' ou $(1-x)\text{Pb}_{20}\text{Cr}_{12}\text{F}_{76} + x$ 'Pb₁₆Mg₈Cr₈F₇₂'. Ainsi, par substitution on tend à passer de 20 Pb^{2+} à 16 Pb^{2+} et de 76 F^- à 72 F^- . La diminution de volume qui en résulte n'est pas compensée par l'augmentation simultanée liée au remplacement de 12 Cr^{3+} par 8 $\text{Mg}^{2+} + 8 \text{Cr}^{3+}$. Il en résulte une diminution de volume de la maille lorsque x augmente que l'on observe effectivement expérimentalement.

Dans le cas de la solution solide de type (b), le même résultat est attendu. Mais, le remplacement d'une partie des ions Pb^{2+} par Sr^{2+} de taille plus faible ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.26 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Pb}^{2+}} = 1.29 \text{ \AA}$, en coordinence 8 [8]) explique la diminution plus importante notée dans l'évolution des paramètres cristallins avec x .

Enfin, le troisième type de solution solide (c), laisse apparaître les mêmes observations, toutefois la présence de deux nouveaux cations Zn^{2+} et Ga^{3+} de tailles respecti-

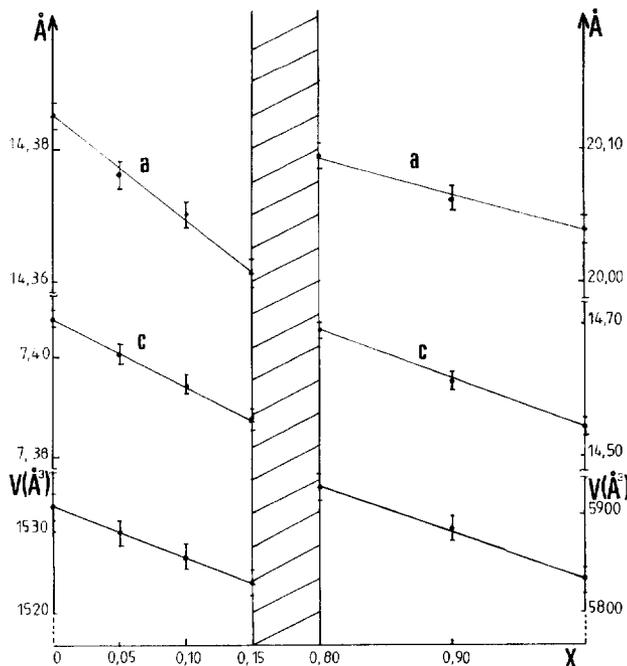


Fig. 3. Evolution des paramètres cristallins en fonction de la composition pour la phase $\text{Pb}_{5-5x}\text{Sr}_{4x}\text{Mg}_{2x}\text{Cr}_{3-x}\text{F}_{19-x}$.

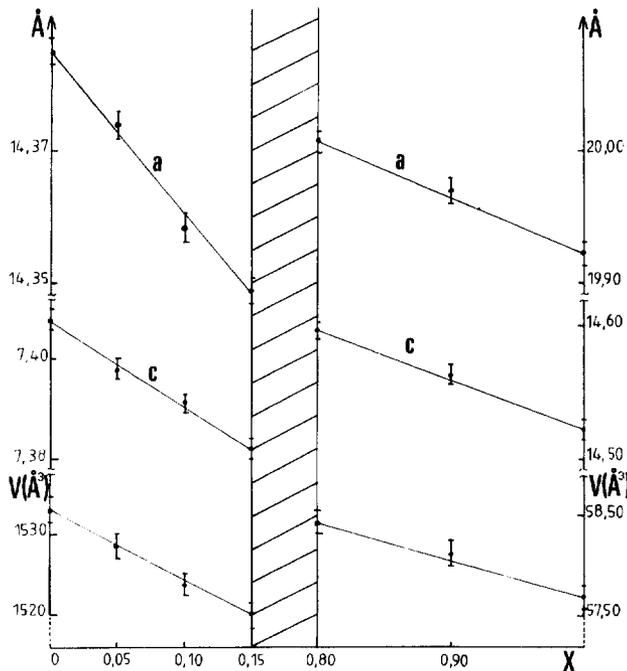


Fig. 4. Evolution des paramètres cristallins en fonction de la composition pour la phase $\text{Pb}_{5-5x}\text{Sr}_{4x}\text{Zn}_{2x}\text{Ga}_{2x}\text{Cr}_{3-3x}\text{F}_{19-x}$.

vement plus grandes que celles de Mg^{2+} et Cr^{3+} ($r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.740 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ga}^{3+}} = 0.620 \text{ \AA}$, $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.720 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Cr}^{3+}} = 0.615 \text{ \AA}$, en coordinence 6 [8]), explique la variation des paramètres de maille de cette solution solide qui est,

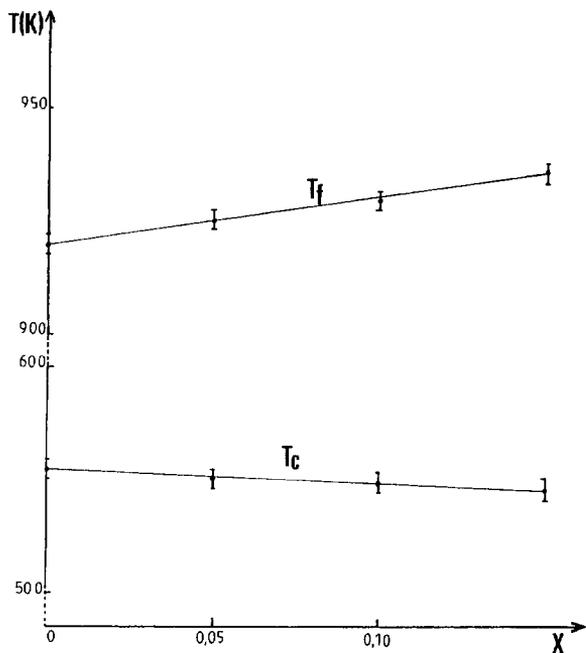


Fig. 5. Variation de la température de Curie (T_c) et de la température de fusion (T_f) avec la composition pour la phase $Pb_{5-x}Mg_{2x}Cr_{3-x}F_{19-x}$.

intermédiaire entre celle de la solution solide de type (a) et celle de type (b).

4. Etude des transitions de phase

L'étude des transitions de phase au sein des solutions solides a été réalisée par analyse thermique différentielle et/ou microcalorimétrie. Les échantillons, sous forme de poudre, sont placés dans des tubes de platine scellés sous argon ou hélium sec. Des transitions mettant en jeu des énergies relativement faibles sont observées par A.T.D.; elles se manifestent par des phénomènes endothermiques lors de l'échauffement. En revanche, l'étude par microcalorimétrie permet de mettre en évidence des pics nets et réversibles en température, lors de la transition. Les variations des températures de fusion (T_f) et des températures de transition (T_c) en fonction de la composition x sont reportées sur les Figs. 5 et 6. Pour chaque type de solution solide, la température de fusion augmente avec le taux de substitution. Quant à la température de transition, elle diminue avec x pour la solution solide de type (a), elle augmente au contraire pour la solution solide de type (b); elle diminue ($0 \leq x \leq 0,15$) puis augmente avec x ($0,8 \leq x \leq 1$) dans le cas de la solution solide de type (c).

5. Discussions

L'étude des trois systèmes envisagés a permis de préparer cinq solutions solides partielles.

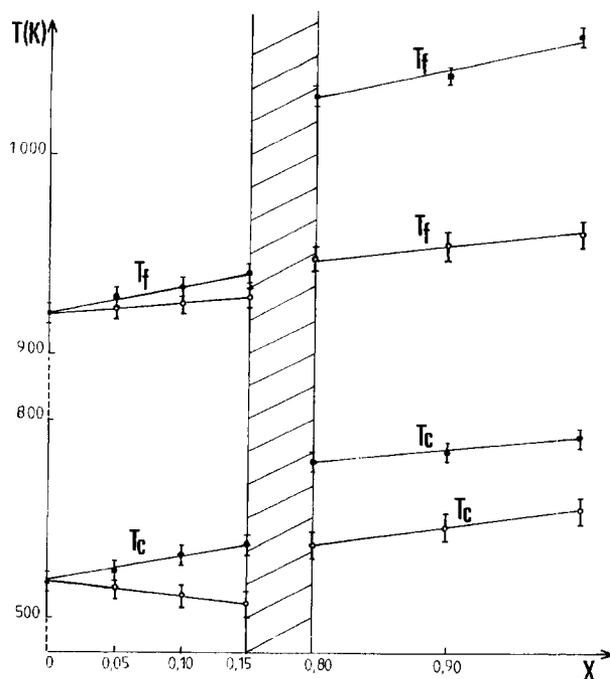


Fig. 6. Variation de la température de Curie (T_c) et de la température de fusion (T_f) avec la composition pour les phases $Pb_{5-5x}Sr_{4x}Mg_{2x}Cr_{3-x}F_{19-x}$ (●) et $Pb_{5-5x}Sr_{4x}Zn_{2x}Ga_{2x}Cr_{3-x}F_{19-x}$ (○).

(1) Trois d'entre elles sont dérivées de $Pb_5Cr_3F_{19}$. Le remplacement de Cr^{3+} par Zn^{2+} et Ga^{3+} conduit à une distorsion plus importante des octaèdres MF_6 alors que le volume de la maille devient de plus en plus petit (Figs. 2–4). Ainsi, la limite supérieure du domaine $0 \leq x \leq 0,15$ correspond certainement à la composition à partir de laquelle le volume disponible entre les octaèdres isolés de $Pb_5Cr_3F_{19}$ devient trop petit pour permettre en particulier l'insertion cohérente des chaînes d'octaèdres MF_6 ($M=Mg, Zn$ ou Ga).

(2) Deux d'entre elles sont dérivées des compositions de type $A_2M^{II}M^{III}F_9$.

Les variations de la température de Curie avec la composition sont relativement faibles (Figs. 5 and 6). Les divers effets de substitutions cationiques et d'enrichissement en fluor semblent se compenser. L'origine de la ferroélectricité ou de l'antiferroélectricité dans ces fluorures apparaît très différente de celle des composés oxygénés polaires ou antipolaires classiques de type perovskite par exemple; pour ces derniers la croissance du taux en fluor lors de la substitution fluor-oxygène conduit à une chute très forte de la valeur de T_c , quelle que soit la nature de la substitution cationique couplée en vue de maintenir la neutralité électrique [9].

References

- [1] J. Ravez, R. Von der Mühl, P. Hagenmuller, J. Solid State Chem. 14 (1975) 20.

- [2] M. Samouël, A. de Kozak, *Rev. Chim. Min.* 15 (1978) 268.
- [3] J. Ravez, R. de Pape, P. Hagenmuller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 11 (1967) 4375.
- [4] J. Ravez, A. Simon, V. Andriamampianina, J. Grannec, P. Hagenmuller, S.C. Abrahams, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 3529.
- [5] K. Taïbi, L. Benziada, J. Ravez, J. Grannec, *J. Fluor. Chem.* 56 (1992) 147.
- [6] S. Arquis-Canouet, J. Ravez, S.C. Abrahams, *J. Appl. Crystallogr.* 19 (1986) 374.
- [7] K. Taïbi, J. Ravez, A. Guehria-Laïdoudi, J. Grannec, *J. Fluor. Chem.* 84 (1997) 7.
- [8] R.D. Shannon, *Acta. Crystallogr. A* 32 (1976) 751.
- [9] J. Ravez, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 28 (1991) 1107.