



HAL
open science

Pb₅Al₃F₁₉: relation entre structures, propriétés ferroïques et transitions de phases

Sabine Sarraute

► **To cite this version:**

Sabine Sarraute. Pb₅Al₃F₁₉: relation entre structures, propriétés ferroïques et transitions de phases. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1995. Français. NNT : 1995BOR10603 . tel-00148834

HAL Id: tel-00148834

<https://theses.hal.science/tel-00148834>

Submitted on 23 May 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Sabine SARRAUTE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : SCIENCES DES MATERIAUX

**Pb₅Al₃F₁₉ : RELATION ENTRE STRUCTURES,
PROPRIÉTÉS FERROIQUES ET TRANSITIONS DE
PHASES**

Soutenue le Octobre 1995

MM Y. PIFFARD, Directeur de recherche
D. WATKIN, Docteur

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de:

MM J. ETOURNEAU, Professeur
G. BRAVIC, Chargé de recherche CNRS
P. GRAVEREAU, Professeur
Y. PIFFARD, Directeur de recherche
J. RAVEZ, Directeur de Recherche CNRS
D. WATKIN, Docteur

Président

Rapporteur

Examineurs

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux du CNRS et au Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline de l'Université Bordeaux I.

*Je remercie Monsieur le Professeur **J. ETOURNEAU**, Directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, de m'avoir accueillie au sein de son Laboratoire.*

*Monsieur le Docteur **D. WATKIN** du "Chemical Crystallography Laboratory" de l'Université d'Oxford (Angleterre), m'a accueillie lors de mon séjour au sein de son équipe avec beaucoup de gentillesse et de disponibilité. Je le remercie d'avoir bien voulu examiner ce travail et d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse.*

*Monsieur **Y. PIFFARD**, Directeur de recherche à l'Institut des Matériaux de Nantes, a accepté également d'être rapporteur et de participer au jury de cette thèse sans oublier son aide dans la dernière partie de ce travail. Je le remercie sincèrement.*

*Monsieur **G. BRAVIC**, Chargé de Recherche CNRS, a apporté à ce travail toute son expérience et ses compétences en cristallographie. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour sa gentillesse et sa disponibilité à mon égard, ainsi que pour avoir bien voulu participer à ce jury de thèse.*

*Monsieur **P. GRAVEREAU**, Professeur à l'Université Bordeaux I, me fait l'honneur de participer à ce jury de thèse. Je le remercie aussi pour sa disponibilité et ses discussions scientifiques qui m'ont été très précieuses.*

*Je remercie tout particulièrement mon directeur de thèse Monsieur **J. RAVEZ**, Directeur de Recherche CNRS, pour l'intérêt permanent qu'il a montré pour ce sujet. Ses conseils et son expérience ont constitué pour moi une aide précieuse dans mon travail. Je souhaite lui exprimer ma gratitude pour sa gentillesse et sa disponibilité tout au long de ces trois années.*

souhaite lui exprimer ma gratitude pour sa gentillesse et sa disponibilité tout au long de ces trois années.

*Je tiens aussi à remercier Monsieur **J.P. CHAMINADE**, pour son amicale et efficace collaboration à la croissance cristalline.*

*Mes remerciements s'adressent tout particulièrement au Docteur **S.C. ABRAHAMS** du Département de Physique du "Southern Oregon State College" (U.S.A.) qui a participé de manière constante à ce travail.*

*Je remercie également Monsieur le Professeur **J. IHRINGER** de l'Université de Tübingen (Allemagne) pour son accueil chaleureux lors de mes stages à Tübingen et à Berlin et pour ses conseils éclairés au cours des affinements par méthode Rietveld.*

*Ma gratitude s'adresse à Monsieur le Professeur **D. CHASSEAU**, pour son accueil au sein de son équipe et pour sa gentillesse.*

*Je tiens également à remercier Madame **A. SIMON**, Mademoiselle **V. ANDRIAMAMPIANINA**, Messieurs **R. VON DER MÜHLL** et **J.M. REAU** pour leur aide et leurs conseils éclairés.*

*Mes remerciements vont aussi à Mesdames **Y. BARRANS** et **F. LEROY** ainsi qu'à Messieurs **J.P. CAZORLA**, **L. TRUT**, **P. DURAND**, **L. RABARDEL**, **B. LESTIENNE**, **J. GAULTIER**, **J.M. MELLADO**, **P. NEGRIER**, **R. VEGA** et **N.B. CHANH**.*

*Que les étudiants ou stagiaires qu'il m'a été donné de rencontrer au cours de ma thèse soient ici remerciés pour leur sympathie, et tout particulièrement **Christian DUSSARAT**, **Elisabeth GACHARD**, **Arlette OCAFRAIN**, **Jean-François GERVAIS**, **Hélène GUENGARD**, **Pascal DUBERNET**, **Laurent ANTUNES**, **Sylvie HEBRARD**, **Philippe GUIONNEAU**, **Thierry MARIS**, **Isabelle ZAREBA** et **Nacer LAHRAHAR**.*

SOMMAIRE

	pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I GENERALITES	3
I-A- FERROELECTRICITE	4
I-B- FERROELASTICITE	6
I-C- TRANSITIONS DE PHASES	7
I-D- PREVISION DE LA FERROELECTRICITE	9
CHAPITRE II TECHNIQUES EXPERIMENTALES	11
II-A- SYNTHESE DES MATERIAUX	12
II-B- METHODES D'ANALYSE DE DIFFRACTION ET DE MICROCALORIMETRIE	13
II-C- ETUDE OPTIQUE EN LUMIERE POLARISEE	19
II-D- MESURES DIELECTRIQUES	20
II-E- MESURES PYROELECTRIQUES ET PIEZOELECTRIQUES	22
CHAPITRE III CRISTALLOGENESE DE $Pb_5Al_3F_{19}$	25
III-A- FUSION ET REFROIDISSEMENT LENT	26
III-B- TECHNIQUE DE BRIDGMAN	26
CHAPITRE IV TRANSITIONS DE PHASES DANS $Pb_5Al_3F_{19}$	27
IV-A- DIFFRACTION DES RAYONS X EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	28
IV-B- ETUDE OPTIQUE EN LUMIERE POLARISEE	31
IV-C- MICROCALORIMETRIE	37

	pages
IV-D- ETUDES DIELECTRIQUES	40
IV-E- DISCUSSION	43
CHAPITRE V	
INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE SUR LES TRANSITIONS DE PHASES	45
V-A- SEQUENCE DE TRANSITIONS POUR DES POUDRES DE GRANULOMETRIES DIFFERENTES	46
V-B- ETUDE RIETVELD DE LA POUDRE A GRAINS FINS A 295 K	47
CHAPITRE VI	
ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE V A 160 K	51
VI-A- DETERMINATION DE LA STRUCTURE	52
VI-B- AFFINEMENT DE LA STRUCTURE	53
VI-C- COMPARAISON DES STRUCTURES DE LA PHASE V ET CELLE DE LA PHASE FERROELECTRIQUE DE $Pb_5Cr_3F_{19}$	59
VI-D- DESCRIPTION DE LA PHASE FERROELECTRIQUE A 160 K	63
CHAPITRE VII	
ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE IV A 298 K	65
VII-A- RAPPEL DE LA STRUCTURE	66
VII-B- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE	70
CHAPITRE VIII	
ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE II A 370 K	72
VIII-A- DETERMINATION DE LA STRUCTURE	73
VIII-B- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE	77

	pages
CHAPITRE IX	
ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE HAUTE TEMPERATURE A 650 K	82
IX-A- DETERMINATION DE LA STRUCTURE	83
IX-B- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE	88
CHAPITRE X	
ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE III A 330 K	93
X-A- ETUDES RIETVELD PRELIMINAIRES	94
X-B- DETERMINATION STRUCTURALE DE LA PHASE FERROELASTIQUE A 330 K	104
CHAPITRE XI	
RELATION STRUCTURE-PROPRIETES PHYSIQUES DANS $Pb_5Al_3F_{19}$	111
XI-A- PHASE FERROELECTRIQUE	112
XI-B- PHASE ANTIFERROELECTRIQUE	114
XI-C- PHASE FERROELASTIQUE	114
CHAPITRE XII	
DISCUSSION GENERALE	116
CONCLUSION	123
BIBLIOGRAPHIE	127
LEGENDES DES FIGURES ET DES TABLEAUX	130

INTRODUCTION

Les ferroélectriques constituent une famille de matériaux présentant un incontestable intérêt tant du point de vue fondamental (étude des transitions de phases, modèles théoriques, ...) qu'appliqué (diélectriques pour condensateurs, convertisseurs électrooptiques, caméras infrarouges, doubleurs de fréquence, modulateurs électrooptiques). Les oxydes composent la majorité des ferroélectriques actuellement connus, citons BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ (P.Z.T.) et $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (P.M.N.), les bronzes quadratiques de tungstène tel $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (banana) par exemple, les niobate et tantalate de lithium LiMO_3 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$), Un effort est effectué depuis quelques années vers la recherche de nouveaux matériaux ferroélectriques fluorés ou oxyfluorés; citons à titre d'exemple les ferroélectriques et ferroélastiques de type $\text{K}_3\text{Fe}_5\text{F}_{15}$, $\text{K}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ ou $\text{Na}_5\text{W}_3\text{O}_9\text{F}_5$.

Le présent travail se situe dans le cadre de la mise en évidence de nouveaux matériaux ferroélectriques fluorés appartenant aux systèmes $\text{PbF}_2 - \text{MF}_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}$). Les composés $\text{Pb}_5\text{M}_3\text{F}_{19}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}$) sont ferroélectriques à température ambiante; la transition purement ferroélectrique se produit entre deux phases quadratiques polaire et centrosymétrique. L'étude de la solution solide $\text{Pb}_5(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{F}_{19}$ avait montré l'apparition de nouvelles distorsions cristallographiques pour les valeurs $0,80 \leq x \leq 1$. Le présent travail concerne tout d'abord l'étude des transitions de phases de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$, correspondant à $x = 1$, par des méthodes variées: diffractions des rayons X et des neutrons, microcalorimétrie, mesures optique, diélectrique, piézoélectrique et pyroélectrique. Une autre partie est consacrée à la détermination structurale de chacune des diverses phases en vue de préciser l'origine des propriétés en les reliant aux diverses distorsions cristallographiques.

CHAPITRE I

GENERALITES

I-A- FERROELECTRICITE

I-A-1- Définition

Un cristal ferroélectrique présente une polarisation spontanée P_s même en l'absence d'un champ électrique \vec{E} . Cette dernière peut être inversée sous l'action d'un champ électrique approprié.

I-A-2- Propriétés cristallographiques d'un cristal ferroélectrique

Si une phase cristallise dans un groupe spatial non centrosymétrique, en dehors de la classe 432, elle est piézoélectrique car l'application d'une contrainte mécanique sur un tel matériau engendre une polarisation. Si ce cristal possède aussi un axe polaire (ne possède pas d'élément de symétrie ou de combinaison d'éléments de symétrie inversant le sens d'un dipôle), il est pyroélectrique. Un cristal ferroélectrique possède un axe polaire (les centres de gravité des charges positives et négatives ne coïncident pas). Il est donc forcément non centrosymétrique, et il est de plus possible d'inverser la polarisation résultante de ces charges. La réciproque n'est pas nécessairement vraie. Lorsque la maille cristalline possède un axe de symétrie ou un plan de symétrie, l'axe polaire résultant est situé selon cet axe ou dans ce plan. En conséquence lorsqu'un groupe non centrosymétrique possède un axe de symétrie non parallèle à un plan de symétrie ou non parallèle à un autre axe de symétrie il est non polaire (par exemple $P2_12_12_1$). Les groupes ponctuels ferroélectriques sont $6mm$, $4mm$, $3m$, $mm2$, m , 6 , 4 , 3 , 2 , 1 (1).

I-A-3- Caractérisation d'un cristal ferroélectrique

La transition polaire-non polaire est réversible. La température de cette transition est appelée température de Curie T_C . Cette transition s'accompagne d'un maximum de permittivité

ϵ_r' et d'une légère déformation du réseau cristallin. La phase haute température, stable à une température supérieure à T_C , s'appelle phase paraélectrique et la phase au-dessous de T_C est la phase ferroélectrique. L'existence d'un cycle d'hystérésis polarisation P_s -champ électrique \bar{E} caractérise la ferroélectricité du matériau (figure 1). A partir de ce cycle, nous déduisons toutes les caractéristiques ferroélectriques du cristal :

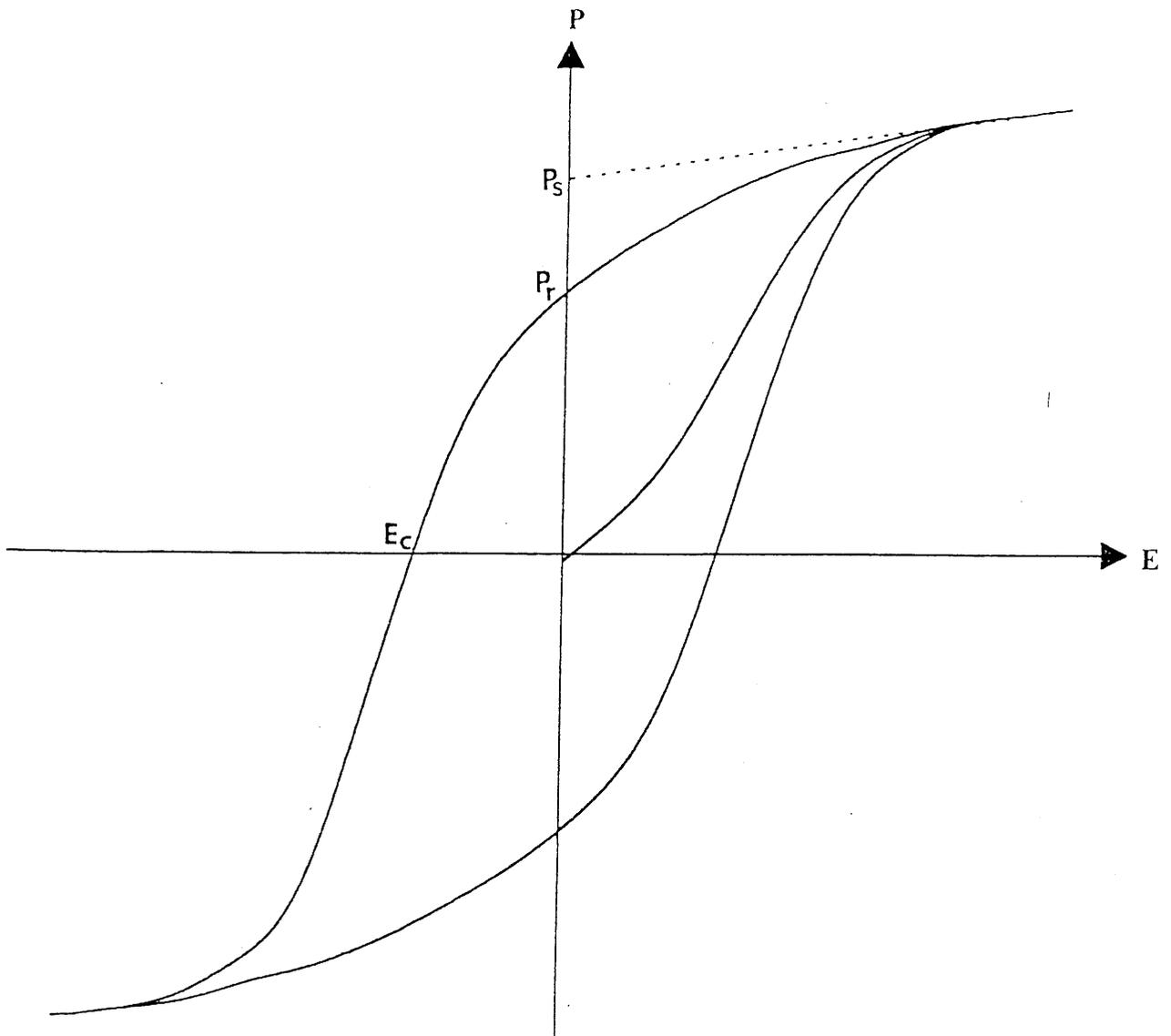


Fig. 1: Cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique (P-E)

- sa polarisation spontanée P_s ,
- sa polarisation rémanente P_r (polarisation subsistant lorsque le champ électrique redevient nul),
- son champ coercitif E_c permettant d'annuler la polarisation de l'échantillon.

I-B- FERROELASTICITE

I-B-1- Définition

Un cristal ferroélastique est un cristal pouvant exister sous plusieurs états stables, ceux-ci étant interchangeable sous l'effet d'une contrainte mécanique externe. Ces divers états stables, appelés domaines, possèdent chacun une déformation spontanée. Cette phase doit dériver d'une phase prototype à plus haute température.

I-B-2- Propriétés d'un cristal ferroélastique

Un cristal ferroélastique possède un cycle d'hystérésis déformation-contrainte, donc, il existe une déformation spontanée en l'absence de contrainte mécanique externe. Par une contrainte mécanique appropriée, nous pouvons interchanger les domaines entre eux de façon réversible. Il est donc, en théorie, possible de rendre un cristal ferroélastique monodomaine sous certaine contrainte mécanique. Chaque domaine ferroélastique peut être considéré comme une très faible distorsion issue de faibles déplacements atomiques. Il existe une phase prototype paraélastique haute température. Elle apparaît lorsque la température est supérieure à la température de Curie ferroélastique T_C . Au-dessous de T_C , le cristal est composé de plusieurs domaines correspondant à des orientations différentes du réseau cristallin. Donc, d'un point de vue cristallographique, les cristaux dont le groupe ponctuel appartient aux

systèmes cubique et hexagonal ne sont pas ferroélastiques mais peuvent être paraélastiques. D'après J. Sapriel, à partir des groupes ponctuels des phases paraélastique et ferroélastique, nous pouvons prédire l'orientation des parois de domaines ferroélastiques (2). De plus, nous pouvons observer ces parois de domaines à l'aide d'un microscope polarisant.

I-C- TRANSITIONS DE PHASES

D'un point de vue thermodynamique, il existe deux types de transitions (figure 2) :

-celle du premier ordre pour qui la variation du paramètre d'ordre (polarisation spontanée P_s et l'inverse de la constante diélectrique $1/\epsilon_r'$) subit une discontinuité à la température de Curie T_C et dont l'hystérèse thermique est décelable par analyse thermique différentielle. Ainsi, peuvent coexister au voisinage de T_C les phases haute et basse températures.

-celle du second ordre qui s'effectue sans discontinuité du paramètre d'ordre (P_s et $1/\epsilon_r'$) et sans hystérèse thermique au cours d'expériences d'analyse thermique différentielle. La transition est ici progressive.

D'un point de vue cristallographique, la transition structurale résulte :

-de déplacements atomiques de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique: c'est une transition de type displacif.

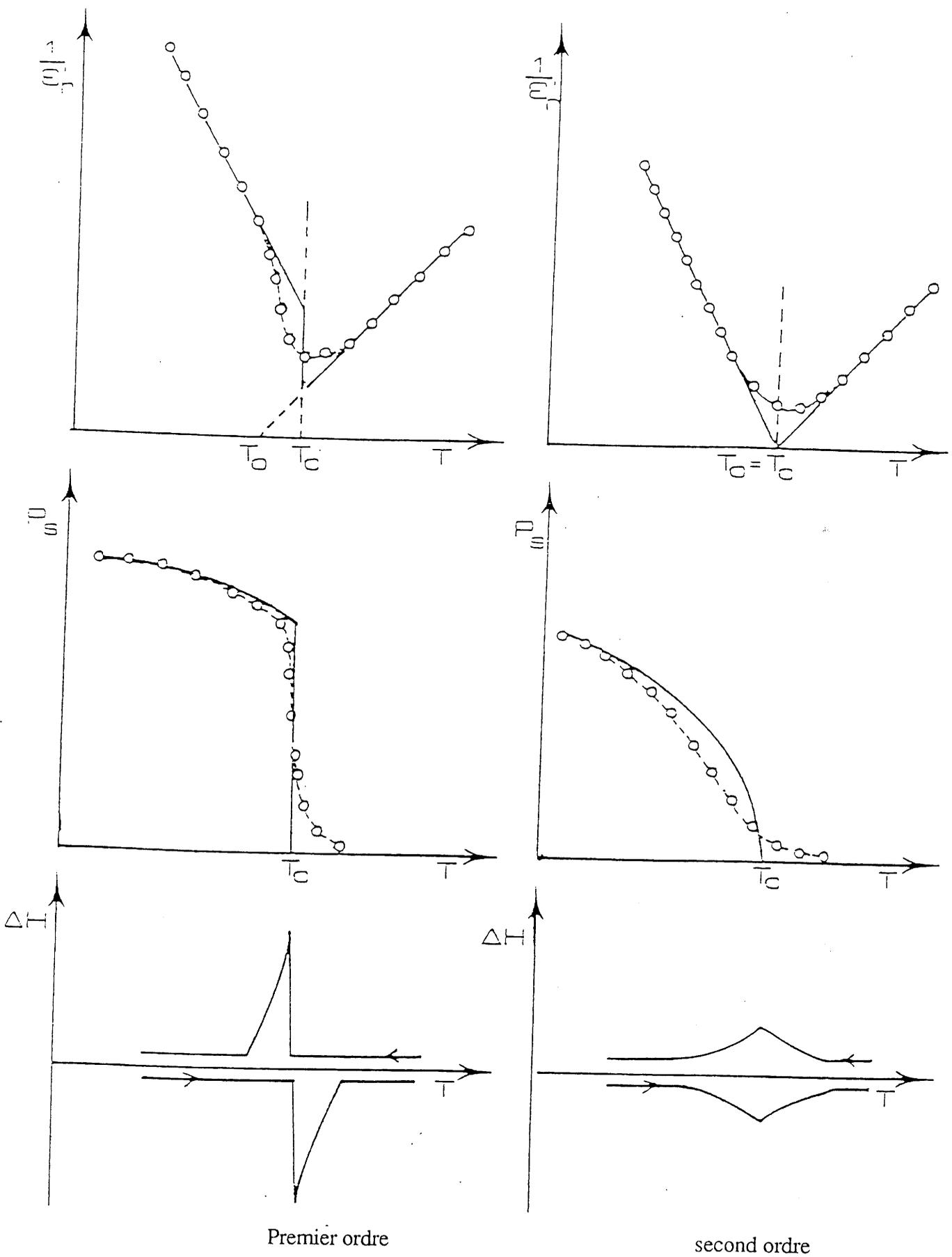


Fig. 2: Variations de P_s et de $1/\epsilon_r$, hystérèse des courbes d'A.T.D.

dans le cas d'une transition du premier ou du second ordre

-d'une mise en ordre de divers atomes en dessous de T_C : c'est une transition ferroélectrique de type ordre-désordre.

-d'une déformation élastique : c'est une transition ferroélastique.

-de l'apparition d'une polarisation et d'une déformation spontanées, et d'un changement de système cristallin : c'est une transition ferroélectrique-ferroélastique.

I-D- PREVISION DE LA FERROELECTRICITE

Pour la transition ferroélectrique-paraélectrique, des déplacements atomiques de faible amplitude ($\sim 1\text{\AA}$) se produisent dans la direction de l'axe polaire. Une relation empirique ([AKJ]) reliant la température de Curie T_C , exprimée en kelvin (K) au déplacement atomique Δz , exprimé en angström (\AA) a été mise en évidence par S.C. Abrahams , S.K. Kurtz et P.B. Jamieson (3):

$$T_C = \frac{K}{2k} (\Delta z)^2 = 2 \cdot 10^4 (\Delta z)^2 \quad [\text{AKJ}]$$

k constante de Boltzmann, K constante de force

A l'aide de cette relation et de l'examen des positions atomiques de la phase polaire dans son réseau cristallin, nous pouvons prédire la ferroélectricité du composé étudié.

Le calcul de T_C peut être donné à titre d'exemple, pour $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ de type bronze quadratique de tungstène (4). La figure 3 représente la projection selon la direction cristallographique c d'un bronze quadratique de tungstène $\text{A}_2\text{BC}_2(\text{M}'_4\text{M}'')\text{O}_{15}$. La phase paraélectrique est quadratique ($4/mmm$) au dessus de $T_C \sim 833$ K. Lorsque la température diminue, une phase polaire apparaît et la transition s'accompagne d'une distorsion des

octaèdres et d'un déplacement de l'atome de niobium hors du centre de gravité de l'octaèdre. La valeur de Δz à 295 K est voisine de 0,205 Å (déplacement de l'atome de niobium à partir de sa position dans la phase paraélectrique). Le très bon accord entre $T_C(\text{calc.}) = 2 \cdot 10^4 (0,205)^2 \sim 840$ K et $T_C(\text{mes.}) \sim 833$ K montre la validité de la relation.

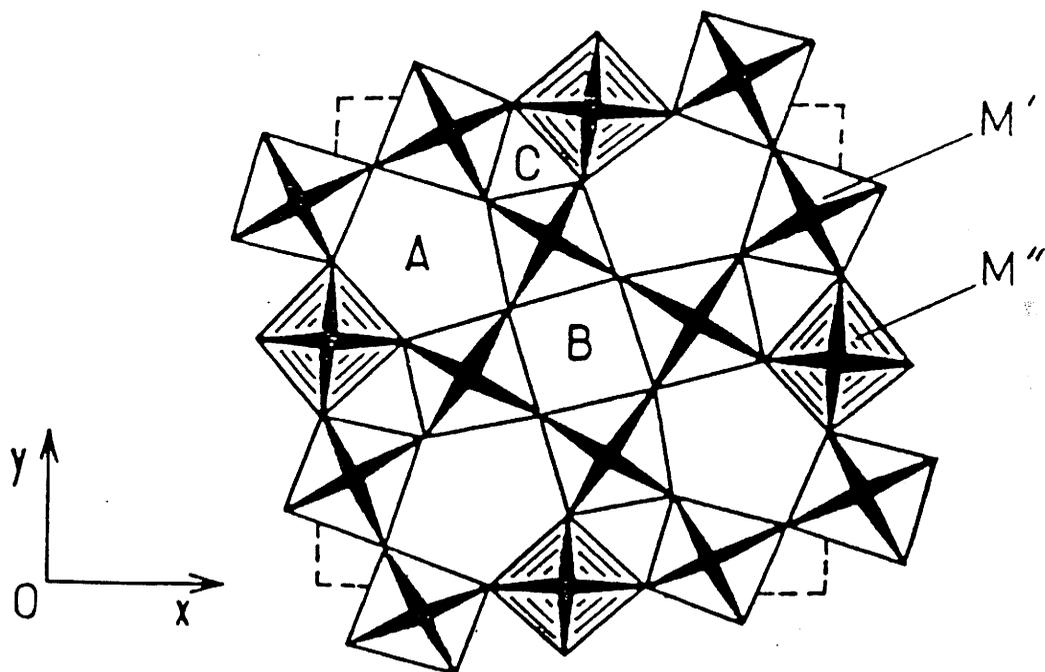


Fig. 3: Projection du réseau d'octaèdres d'un bronze quadratique de tungstène

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II-A- SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX

II-A-1- Produits de départ

Les fluorures utilisés, pour la synthèse des matériaux sont PbF_2 et AlF_3 . Le fluorure de plomb PbF_2 est un produit Cerac pur à 99,9 %. Il est préalablement desséché sous vide primaire à 473 K pendant dix heures. Le fluorure d'aluminium AlF_3 est préparé à partir de l'alumine Al_2O_3 et de NH_4HF_2 en excès (12 moles de NH_4HF_2 pour une mole d' Al_2O_3). Le mélange est fondu en creuset de platine. Nous obtenons ainsi le fluorure $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$. Ce dernier subit le traitement thermique suivant : il est chauffé sous azote sec pendant deux heures à 473 K, puis pendant deux heures à 773 K et enfin, pendant cinq heures à 1073 K. Pour obtenir le produit anhydre, nous desséchons AlF_3 sous vide primaire à 473 K pendant dix heures.

II-A-2- Préparation des poudres

Le composé $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ est obtenu par réaction à l'état solide. Le mélange stoechiométrique (62,5 % molaire en PbF_2) des produits de départ est préparé en boîte à gants sèche puis introduit dans un tube d'or. Après un dégazage sous vide primaire à 473 K pendant trois heures, le tube est scellé sous azote sec. Il est ensuite placé dans un four à 823 K pendant quinze heures.

II-A-3- Préparation des monocristaux

La méthode utilisée est la fusion suivie d'un refroidissement lent. Le mélange pesé et broyé en boîte à gants sèche est plus riche en PbF_2 (67 % molaire en PbF_2) que la composition stoechiométrique. Après avoir été dégazé pendant trois heures sous azote sec en tube d'or, ce dernier est scellé sous azote sec puis placé dans un four porté à 993 K. Le traitement

thermique est suivi d'un refroidissement lent jusqu'à 823 K à la vitesse de 10 K.h⁻¹, puis d'un refroidissement naturel.

II-B- METHODES D'ANALYSE DE DIFFRACTION ET DE MICROCALORIMETRIE

II-B-1- Diffraction des rayons X sur poudre à température ambiante

Les diffractogrammes obtenus à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips utilisant le rayonnement K_α du cuivre permettent de vérifier la pureté du produit obtenu. L'étalonnage des diffractogrammes se fait à l'aide de silicium de haute pureté.

II-B-2- Diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre à diverses températures

II-B-2-a- Diffraction des rayons X

Des diffractogrammes par diffraction des rayons X sont obtenus à l'aide d'une chambre Guinier à anticathode de cuivre équipée d'un monochromateur de germanium (5). La poudre est placée dans un capillaire en quartz de 0,3 mm de diamètre, lui-même placé au sein d'une cellule sous vide dynamique. L'ensemble est entouré d'un cryostat à hélium permettant de travailler entre 15 et 650 K. Nous avons effectué ces expériences au Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Tübingen du Professeur J. Ihringer (Allemagne).

II-B-2-b- Diffraction neutronique

Des diffractogrammes par diffraction neutronique ont été obtenus sur poudre entre 2 et 80 degrés en 2θ (2θ angle entre source et détecteur), à différentes températures, entre 5 et 400 K, à l'institut Hahn Meitner de Berlin (Allemagne). La longueur d'onde utilisée est $\lambda = 1,21$ Å. La poudre est placée dans un tube en quartz à l'intérieur d'une enceinte entourée d'hélium liquide elle-même entourée d'azote liquide afin de limiter les échanges thermiques par radiation. Les données expérimentales, transférées sur ordinateur, permettent de tracer le spectre. Notre stage a été effectué sous la direction de J. Ihringer.

II-B-2-c- Méthode Rietveld

Des affinements Rietveld ont été effectués à différentes températures à l'aide du programme SIMREF à l'Institut de Cristallographie de l'Université de Tübingen (Allemagne) (6, 7). Ce stage a été encadré ici encore par J. Ihringer. La méthode Rietveld consiste à affiner le profil global d'un diffractogramme. Le modèle initial est affiné par la méthode des moindres carrés en minimisant la fonction $R = \sum_i w_i [y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{back}} - y_i^{\text{calc}}]^2$ où w_i est le poids, y_i^{obs} représente l'intensité observée, y_i^{calc} l'intensité calculée et y_i^{back} le bruit de fond pour l'angle θ_i . Les paramètres ajustables sont:

- * le décalage à l'origine,
- * les paramètres de maille, (a, c dans le système quadratique)
- * les positions atomiques,
- * les facteurs d'agitation thermique,

* la largeur à mi-hauteur $H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W$ où U, V et W sont les paramètres affinés.

Les facteurs d'accord utilisés sont:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{back}} - y_i^{\text{calc}}|}{\sum_i y_i^{\text{obs}}}$$

$$R_{\text{wp}} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{back}} - y_i^{\text{calc}})^2}{\sum_i w_i (y_i^{\text{obs}})^2} \right]^{1/2}$$

$$R_B = \frac{\sum_j I_j^{\text{obs}} - I_j^{\text{calc}}}{\sum_j I_j^{\text{obs}}}$$

II-B-3- Diffraction des rayons X sur monocristaux à diverses températures

Les études sur monocristal ont été effectuées au Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline à l'Université Bordeaux I sous la direction de G. Bravic. Dans un premier temps, des clichés de Bragg et Weissenberg ont permis de déterminer le ou les groupes d'espace possible(s) pour chacune des phases entre 300 et 400 K. La figure 4 représente le montage réalisé pour cette expérience. Un courant d'air chauffé à l'aide d'une résistance électrique permet de travailler de 300 à 473 K. Dans un deuxième temps, des mesures d'intensités diffractées à différentes températures (160 K, 296 K et 370 K) nous ont permis de déterminer les structures cristallines des diverses phases. Le dispositif est un diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius utilisant la radiation K_α du Molybdène, équipé du système cryogénique Enraf-Nonius à jet d'azote (figure 5). La régulation de ce jet consiste à fixer la température d'azote liquide évaporé à la valeur désirée, par l'apport d'énergie calorifique d'une résistance placée dans le jet. Cette énergie est modulée en fonction de la différence entre

la valeur réelle et la valeur souhaitée. Le domaine de température étudié à l'aide de ce système est très étendu (100 à 373 K). De plus, dans l'éventualité d'une coupure d'électricité, le système possède une certaine autonomie; des batteries fournissent alors l'électricité nécessaire pour une durée maximale estimée à quarante-huit heures et une bouteille d'azote gazeux remplace l'air comprimé qui permet la surpression du conteneur d'azote liquide. Ces modifications apportées par J-M. Mellado au système accordent une plus grande sécurité thermique au cours des mesures. Sur le même principe, J.M. Mellado a élaboré un dispositif pour effectuer des expériences à plus haute température. Nous utilisons de l'air comprimé chauffé et dont le débit est connu; la gamme de température ainsi atteinte est comprise entre 300 et 673 K. Pour l'affinement des structures cristallines des différentes phases, nous avons utilisé le programme CRYSTALS (8). Un stage effectué au Chemical Crystallography Laboratory de l'Université d'Oxford (Angleterre), sous la direction de D. Watkin, m'a permis de m'initier à l'utilisation de ce programme. Le contrôle de l'affinement est réalisé à l'aide des facteurs de reliabilité dont les valeurs doivent être les plus faibles possibles :

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum F_o}$$

$$R_w = \left[\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum wF_o^2} \right]^{1/2}$$

F_o facteurs de structure observés, F_c facteurs de structure calculés, Σ somme sur toutes les réflexions mesurées, w poids et la qualité d'accord S qui doit être voisin de l'unité:

$$S = \left[\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{m - n} \right]^{1/2}$$

où $m-n$ représente la différence entre le nombre d'observations indépendantes et le nombre de paramètres affinés

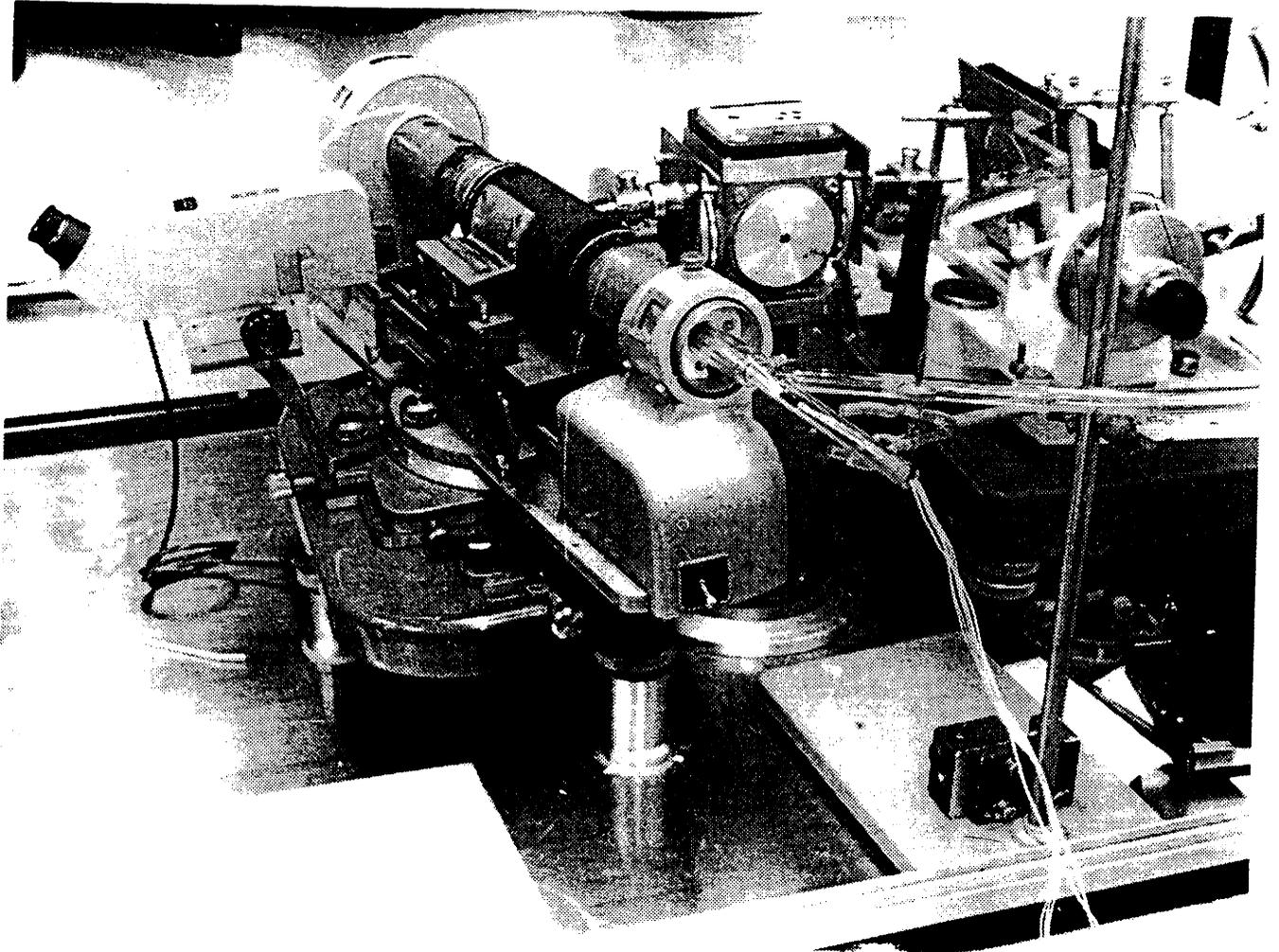


Fig. 4: Chambre de Weissenberg équipée d'un dispositif chauffant

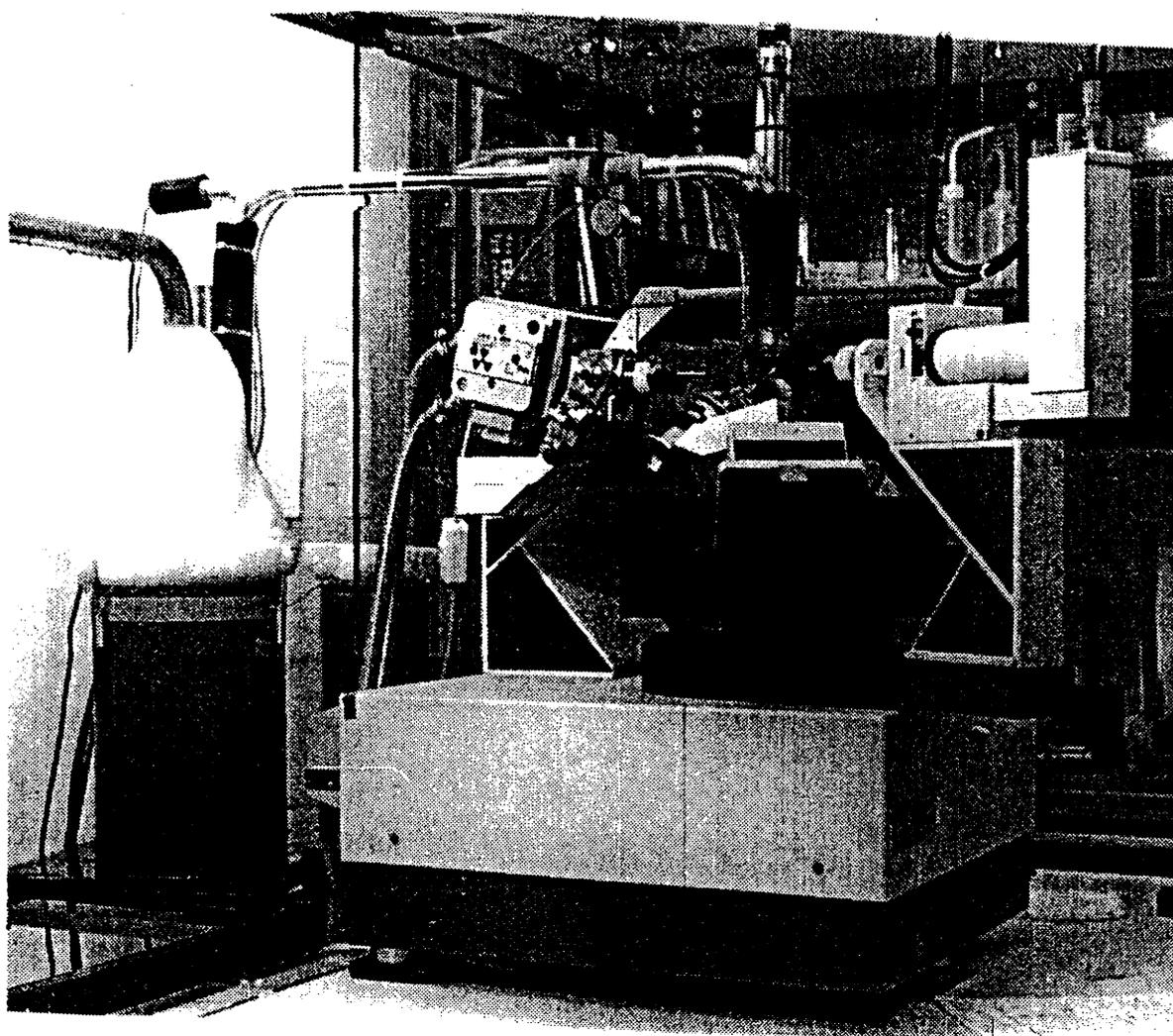


Fig. 5: Diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius équipé d'un système cryogénique

II-B-4- Microcalorimétrie

La microcalorimétrie permet de mettre en évidence des transitions de phases et de déduire les variations d'enthalpie et d'entropie correspondantes. Plusieurs cycles de chauffe et de refroidissement ont été effectués de 77 à 400 K sur poudre et sur monocristaux en utilisant des vitesses variant entre 2 et 10 K.min⁻¹. Nous avons également effectué des mesures de la capacité calorifique entre 300 et 600 K afin de mettre en évidence les transitions de phases du second ordre.

II-C- ETUDE OPTIQUE EN LUMIERE POLARISEE

II-C-1- Mesure de la biréfringence

Tout cristal biréfringent est soit biaxe (cas des symétries triclinique, monoclinique et orthorhombique), soit uniaxe (cas des symétries quadratique, rhomboédrique et hexagonale). La figure 6 représente le microscope polarisant (LEITZ ORTHOLUX II POL) ainsi que ses accessoires que nous utilisons pour nos expériences. La biréfringence $\Delta n = n_e - n_o$ est mesurée à l'aide d'un compensateur à lame basculante de type Berek. La valeur de la différence de marche Γ entre les rayons ordinaire et extraordinaire est $\Gamma = e \cdot \Delta n$ où e représente l'épaisseur de l'échantillon. Le signe de la biréfringence peut être déterminé sur un cristal orienté perpendiculairement à l'axe optique par conoscopie. Pour mesurer la biréfringence, le cristal doit être orienté de telle sorte que son axe lent soit perpendiculaire à celui du compensateur. Nous utilisons un filtre qui sélectionne une radiation verte ($\lambda = 543$ nm). De plus, l'échantillon doit présenter des faces parallèles préalablement polies. L'échantillon doit avoir une épaisseur relativement faible, de telle sorte que $\Gamma \sim \lambda$ de manière à permettre une mesure précise et un bon examen de la structure en domaines.

II-C-2- Etude en fonction de la température

L'étude de l'évolution thermique de la biréfringence et des parois de domaines a été effectuée à l'aide de deux cellules de mesures :

- une platine chauffante LEITZ, sous courant d'azote, pour les hautes températures (300-1200 K)

- une cellule basse température en verre pour les expériences au-dessous de la température ambiante (77-295 K). Le refroidissement de la cellule est obtenu par un courant d'azote gazeux refroidi par passage dans de l'azote liquide.

Lors d'une transition de phases, nous pouvons observer une discontinuité de l'évolution thermique de la biréfringence ou l'apparition puis la disparition de domaines ferroélastiques..

II-D- MESURES DIELECTRIQUES

II-D-1- Echantillons

Les expériences ont été réalisées sur des monocristaux orientés, à faces parallèles et préalablement polies. Les électrodes conductrices (Au) sont obtenues soit par pulvérisation cathodique, soit par dépôt d'une fine couche de laque.

II-D-2- Montage

Nous mesurons la capacité C et les pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ à l'aide d'un pont d'impédance automatique Wayne-Kerr 6425 à des fréquences comprises entre 20 et 3.10^5 Hz et à différentes températures (figure 7). L'échantillon est placé entre deux électrodes cylindriques, créant ainsi un condensateur plan, l'ensemble étant à l'intérieur d'un tube en

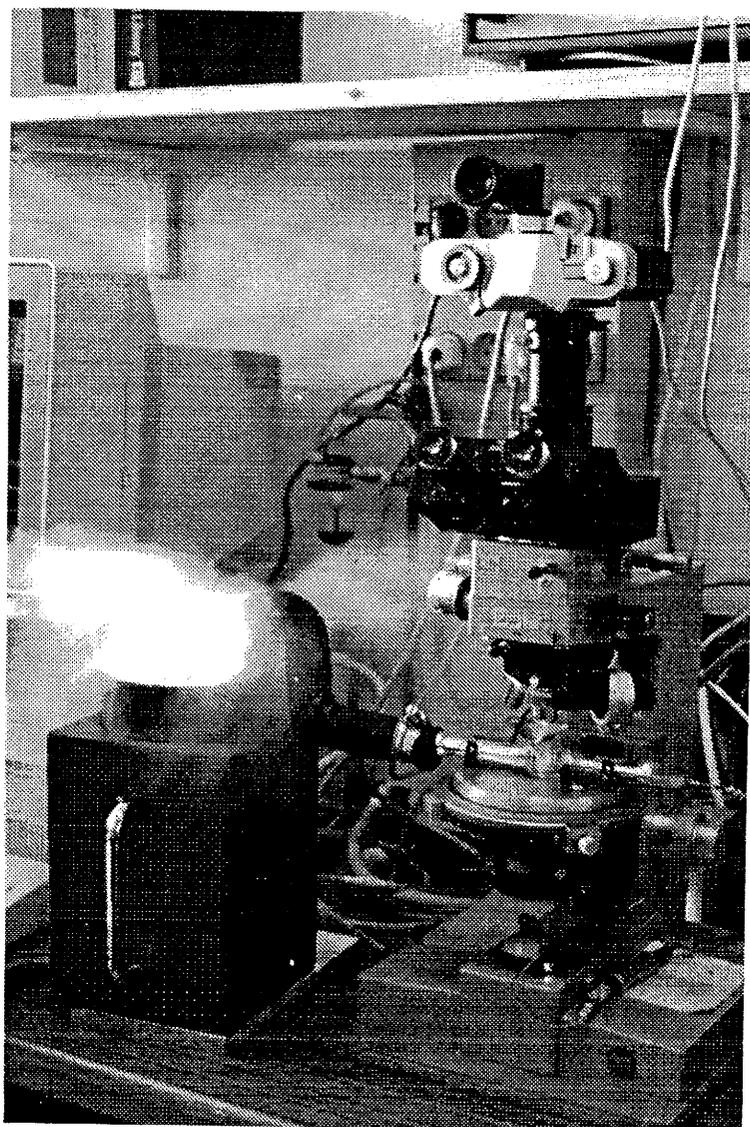


Fig 6: Microscope polarisant et accessoires

silice. Ceci nous permet de travailler en atmosphère contrôlée (azote, hélium, ...) ou sous vide. Un dégazage préalable sous vide en présence d'un piège à azote liquide limite les risques d'hydrolyse aux hautes températures pour nos composés. Il existe deux types de cellules :

- pour des mesures effectuées entre 77 à 400 K, un cordon chauffant est utilisé.

Le refroidissement est effectué à l'aide d'un vase Dewar rempli d'azote liquide.

- pour les hautes températures (300-1000 K), nous utilisons un four.

Un régulateur Eurotherm 818 utilisant des vitesses variant de 0,1 à 5 K.min⁻¹ assure la programmation en température. Les mesures en température et en fréquence sont ainsi automatisées. Nous obtenons les courbes correspondantes à l'aide d'un programme mis au point par A. Largeteau (I.C.M.C.B.).

II-E- MESURES PYROELECTRIQUES ET PIEZOELECTRIQUES

II-E-1- Echantillons

Les expériences ont été réalisées sur des monocristaux orientés, à faces parallèles et préalablement polies. Les électrodes conductrices (Ag) sont effectuées par dépôt d'une fine couche de laque.

CHAPITRE III

CRISTALLOGENESE DE $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$

III-A- FUSION ET REFROIDISSEMENT LENT

La synthèse des monocristaux de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ a été réalisée par fusion et refroidissement lent en collaboration avec J.P. Chaminade. Un mélange de trois grammes, correspondant à un pourcentage molaire de 67% en PbF_2 (composition plus riche en PbF_2 que $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$) est introduit dans un tube en or, en boîte à gants sèche. Après dégazage sous azote sec à 423 K pendant quatre heures, le tube est scellé puis placé dans un four porté à 993 K. La température du four est stabilisée pendant 24 heures afin d'obtenir une phase liquide homogène. Un refroidissement lent est alors amorcé avec une vitesse de 10 K.h^{-1} jusqu'à 823 K puis suivi d'un refroidissement naturel jusqu'à la température ambiante. Les monocristaux obtenus par cette méthode se présentent sous forme de baguettes prismatiques à base carrée, transparentes et de dimensions voisines de $0,1 \times 0,1 \times 0,5 \text{ mm}^3$. Ces monocristaux ont permis de déterminer les structures cristallines des diverses phases du composé.

III-B- TECHNIQUE DE BRIDGMAN

D'autres monocristaux de plus grande dimension (environ 1 cm^3) ont été synthétisés, par méthode de Bridgman inversée, par R. S. Fiegelson de l'Université de Stanford (9). Cette technique a été utilisée afin d'éviter les problèmes de ségrégation. Le refroidissement s'effectue de haut en bas à l'inverse de la technique Bridgman. La composition utilisée pour la réalisation de tels cristaux est de 60% molaire en PbF_2 . Ce mélange est placé dans un creuset cylindrique en graphite puis porté à 1025 K. Le creuset est alors déplacé dans le four à une vitesse de $0,5 \text{ mm.h}^{-1}$ dans un gradient thermique de $2,5 \text{ K.mm}^{-1}$. Leur composition réelle a été confirmée à l'issue de la détermination structurale à température ambiante. Il s'agit bien de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$. Ces monocristaux de grande taille ont été utilisés pour certaines études physiques.

CHAPITRE IV

TRANSITIONS DE PHASES DANS



IV-A- DIFFRACTION DES RAYONS X EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Une étude a tout d'abord été réalisée sur poudre (5). Elle a permis de déterminer l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température ainsi que les températures de transition de phases. Il apparaît ainsi la séquence de transitions suivante:



D'autre part, afin de déterminer les divers groupes d'espace de chacune des phases, une étude sur monocristal est effectuée à l'aide d'un diffractomètre de type CAD-4 Enraf-Nonius. Cet appareil est équipé d'un système cryogénique à jet d'azote. Le calcul des paramètres de maille est obtenu, pour chaque température, par la méthode des moindres carrés basée sur le centrage d'un jeu de 25 réflexions. Ces dernières ont été choisies entre 10 et 25° en θ et réparties de façon homogène dans la totalité de la sphère de résolution. Nous avons réalisé deux séries d'expériences:

- * de la température ambiante à $T = 400 \text{ K}$ (chauffe puis refroidissement)
- * de la température ambiante à $T = 90 \text{ K}$ (refroidissement puis chauffe)

Dans la première partie, nous effectuons des mesures des paramètres de maille ainsi que des profils de certaines réflexions, tout les 5 K. Les mêmes mesures sont réalisées pour la deuxième étape tout les 20 K. Ceci nous permet de confirmer la disparition de raies de

surstructure qui existaient pour $T > 315$ K (en chauffe) et pour $T < 130$ K (au refroidissement). Toutes les phases du composé demeurent quadratiques à l'exception d'une phase monoclinique (pseudo-quadratique $\beta \sim 90^\circ$ et $a \sim b$); du fait de l'existence de macles internes (domaines ferroélastiques) pour cette phase, la précision des mesures devient moins grande. La figure 8 montre la variation des paramètres a et c en fonction de la température, au refroidissement. Nous constatons une variation brutale des paramètres a et c lors de la transition basse température. L'augmentation de l'écart-type des valeurs se produit non seulement dans le domaine d'existence de la phase monoclinique mais également lors de la transition basse température du fait de la coexistence des deux phases autour de la température de transition. Des mesures rapides, sur un domaine angulaire réduit ($\theta < 12^\circ$), d'intensités diffractées nous permettent de mettre en évidence les conditions d'extinction pour chacune des phases et de déterminer la symétrie. Les groupes d'espace compatibles avec ces conditions sont les suivants:

- * phase V : $I4cm$ ou $I\bar{4}c2$ ou $I4/mcm$
- * phase IV : $P4/n$
- * phase III : $I2$, Ic ou $I2/c$ (groupes non conventionnels)
- * phase II : $I4/m$, $I4$ ou $I\bar{4}$

Nous verrons ultérieurement que le groupe spatial retenu pour la phase V est $I4cm$ car c' est un groupe polaire. Ceux retenus pour les phases III et II sont respectivement $I2/c$ et $I4/m$ car ce sont des groupes centrosymétriques donc non polaires.

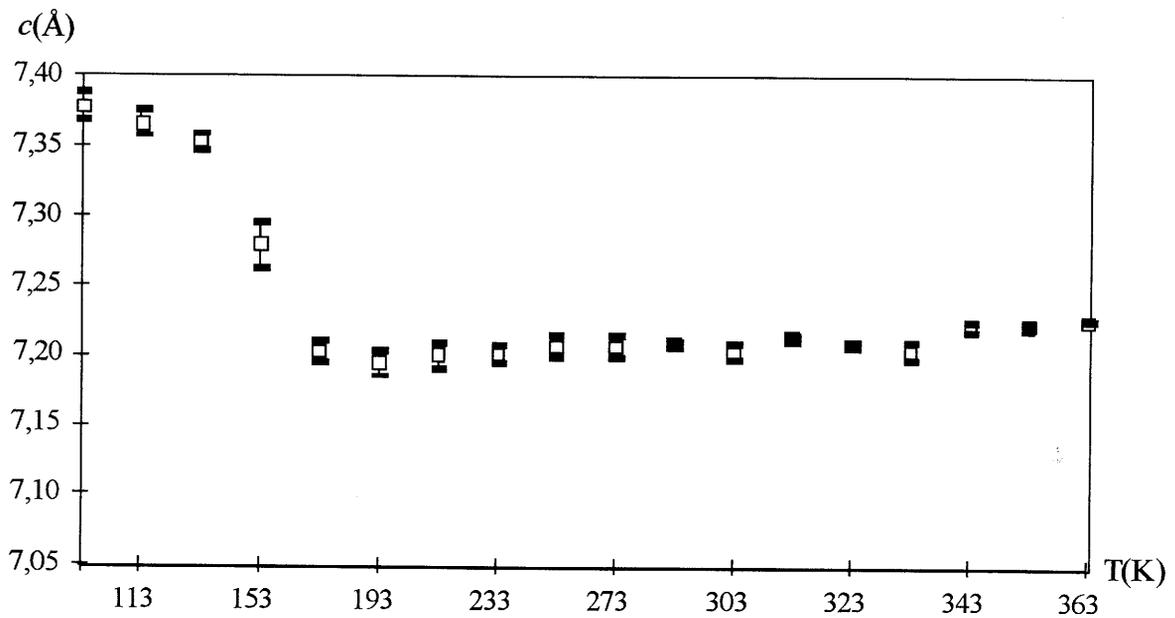
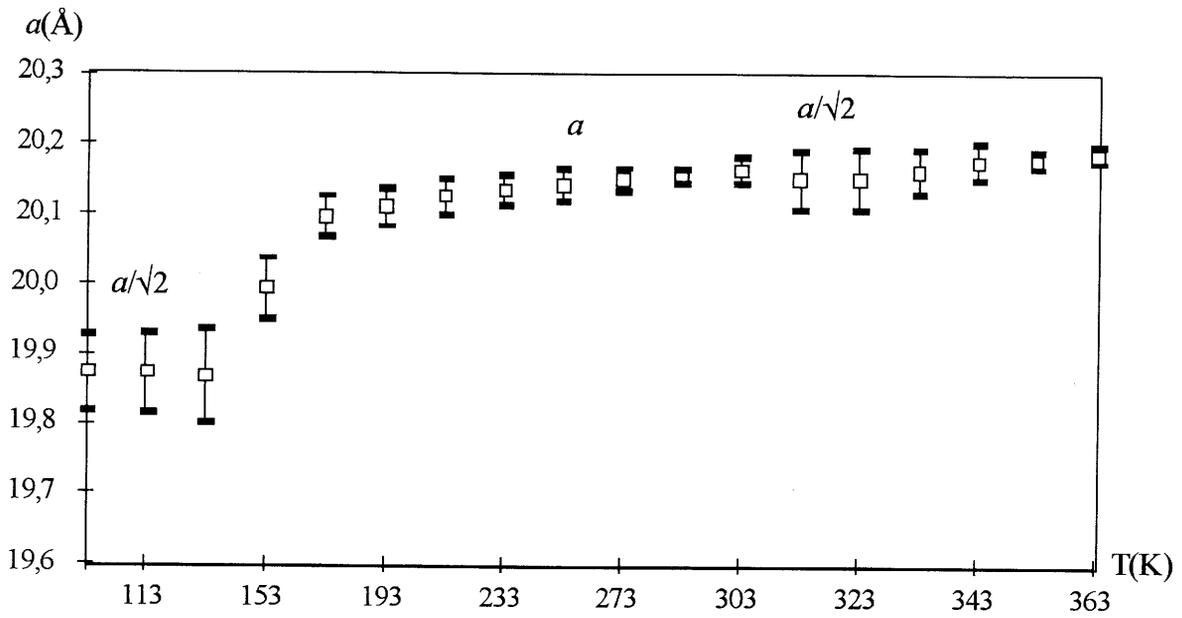


Fig.8 Variation thermique des paramètres de maille a et c (au refroidissement)

Cette première étude des groupes spatiaux de 90 à 400 K nous a permis de constater que cette séquence de transition ne présentait pas de phase mère. C'est pour cette raison que nous notons la phase de plus haute température II et non I (phase mère prototype) ; cette phase I devant exister de manière virtuelle ou réelle à plus haute température. La détermination

divers groupes spatiaux permet aussi d'affirmer que les transitions V-IV, IV-III et III-II sont du premier ordre car il n'existe pas de relation de groupe à sous-groupe entre ces diverses phases.

IV-B- ETUDE OPTIQUE EN LUMIERE POLARISEE

IV-B-1- Etude du signe optique

L'étude du signe optique par conoscopie est effectuée sur un cristal, orienté parallèlement à l'axe 4 et préalablement poli. A température ambiante, le cristal est uniaxe négatif. L'axe lent du cristal est donc perpendiculaire à l'axe optique.

IV-B-2- Etude en fonction de la température

Les mesures sont effectuées, à l'aide d'un microscope polarisant LEITZ ORTHOLUX II POL, perpendiculairement à une plaquette cristalline orientée selon le plan (110) (10). La figure 9 représente l'évolution thermique de la biréfringence $\Delta n = n_e - n_o$, pour $\lambda = 543$ nm, entre 100 et 600 K et sous courant d'azote sec. L'échantillon utilisé pour ces mesures est parallélépipédique et a pour dimensions $0,2 \times 0,2 \times 0,008$ mm³. Cette figure montre une forte variation de Δn , accompagnée d'une inversion du signe optique, pour la transition de phase à basse température.

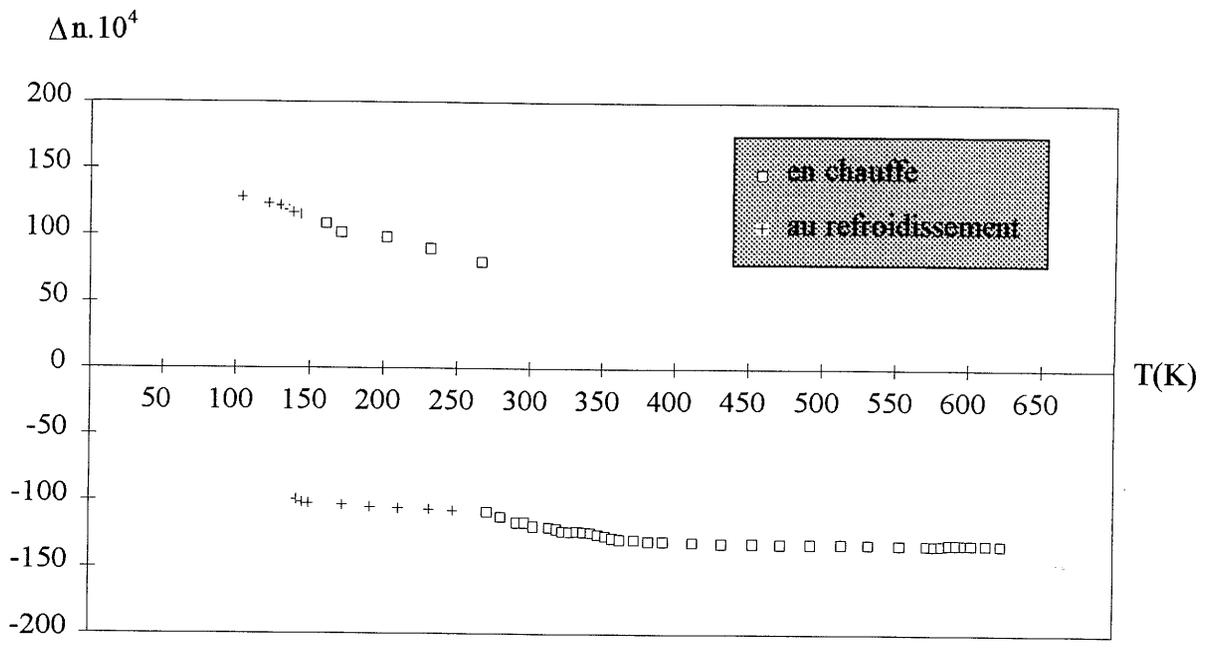


Fig. 9: Variation thermique de la biréfringence pour $Pb_5Al_3F_{19}$

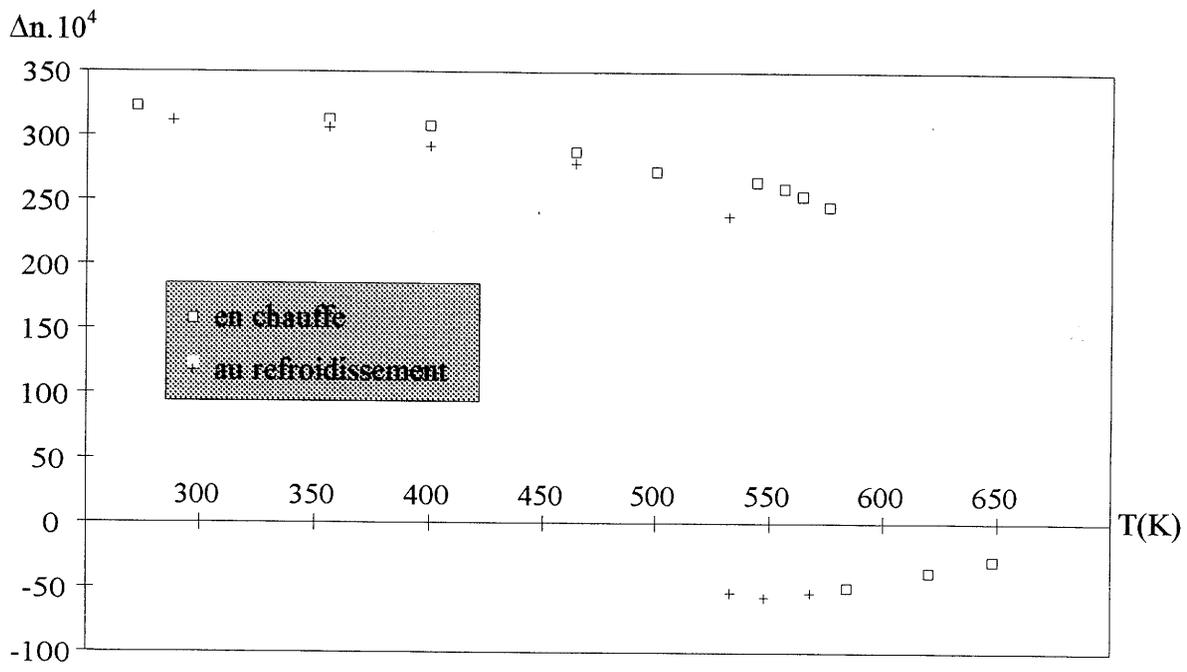


Fig. 10: Variation thermique de la biréfringence pour $Pb_5Cr_3F_{19}$

Cette transition s'accompagne aussi d'une forte hystérèse thermique d'environ 160 K. De plus, les deux phases IV et V coexistent sur une vingtaine de degrés Celsius. Ces résultats impliquent un caractère fortement du premier ordre pour cette transition. Ce changement de signe optique est comparable à celui observé antérieurement pour $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$ à $T_C = 555$ K (figure 10). En dessous de T_C , la structure cristalline du composé du chrome avait révélé son caractère ferroélectrique (11). Ceci nous conduit, par analogie à supposer a priori que la phase basse température du fluoaluminate de plomb est elle aussi ferroélectrique (12, 13). Par ailleurs, d'autres variations de biréfringence plus faibles et sans changement de signe optique apparaissent à 315 et à 350 K en chauffe ; elles correspondent vraisemblablement aux deux transitions IV-III et III-II. Les figures 11 a et b et 12 montrent des agrandissements de ces variations thermiques de Δn .

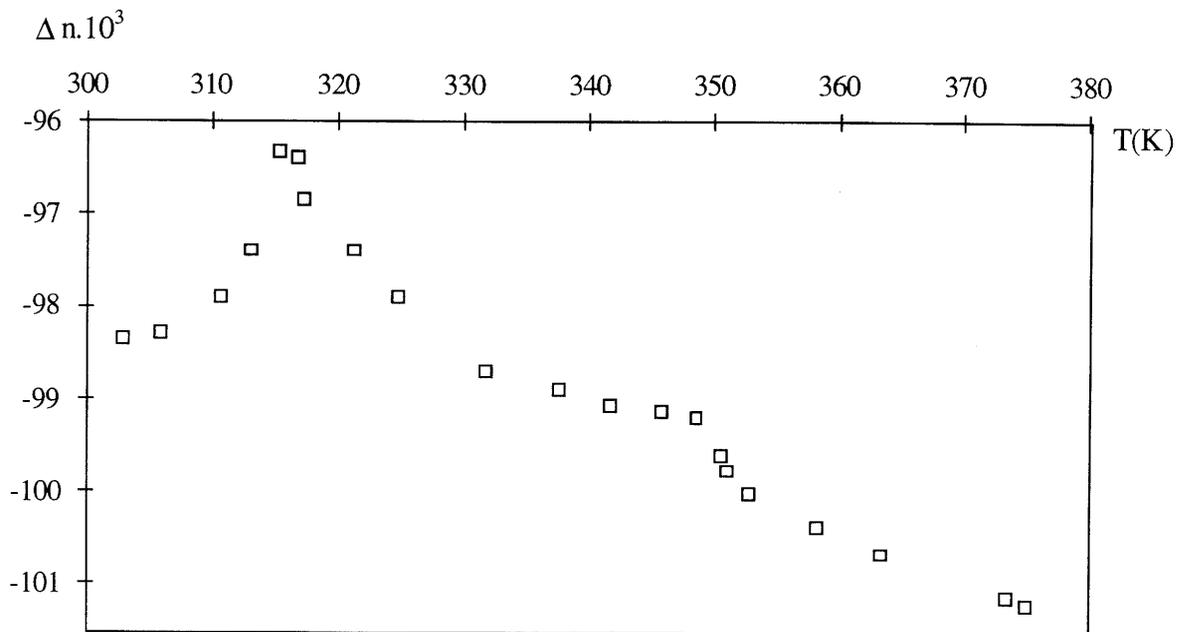


Fig. 11a Variation thermique de la biréfringence (en chauffe)

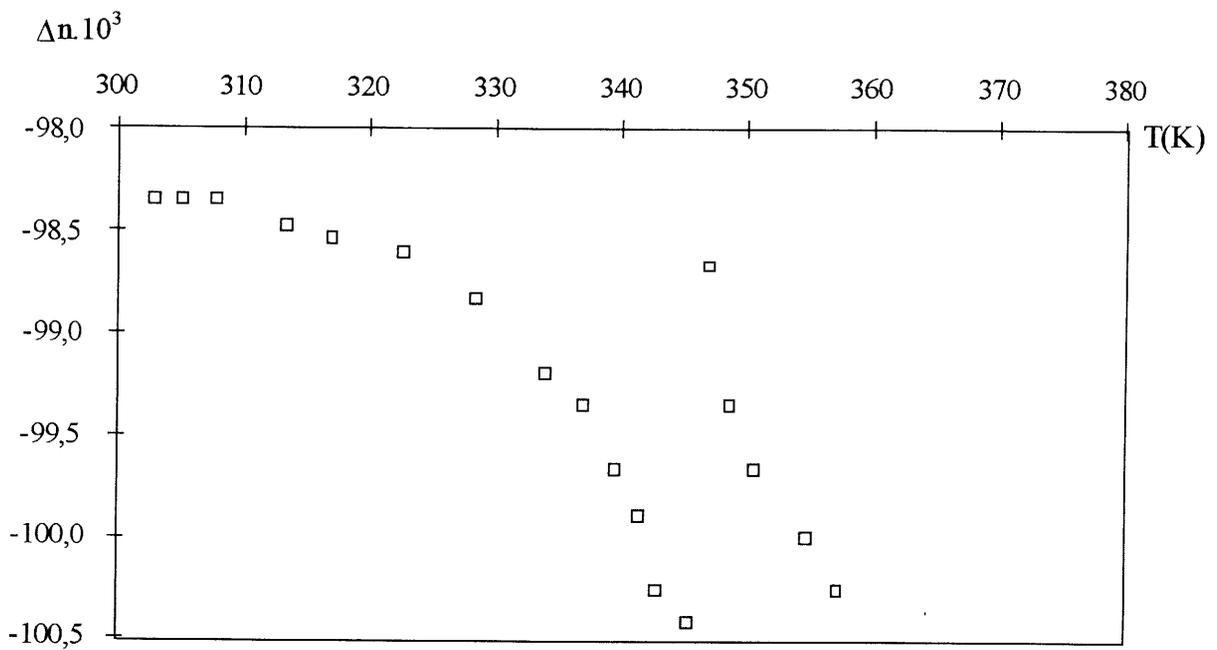


Fig. 11b Variation thermique de la biréfringence (au refroidissement)

De plus, des macles internes (domaines ferroélastiques) apparaissent de manière bornée entre ces deux températures imposant l'idée de l'existence de deux transitions de phases accompagnées à chaque fois d'un changement de système cristallin.

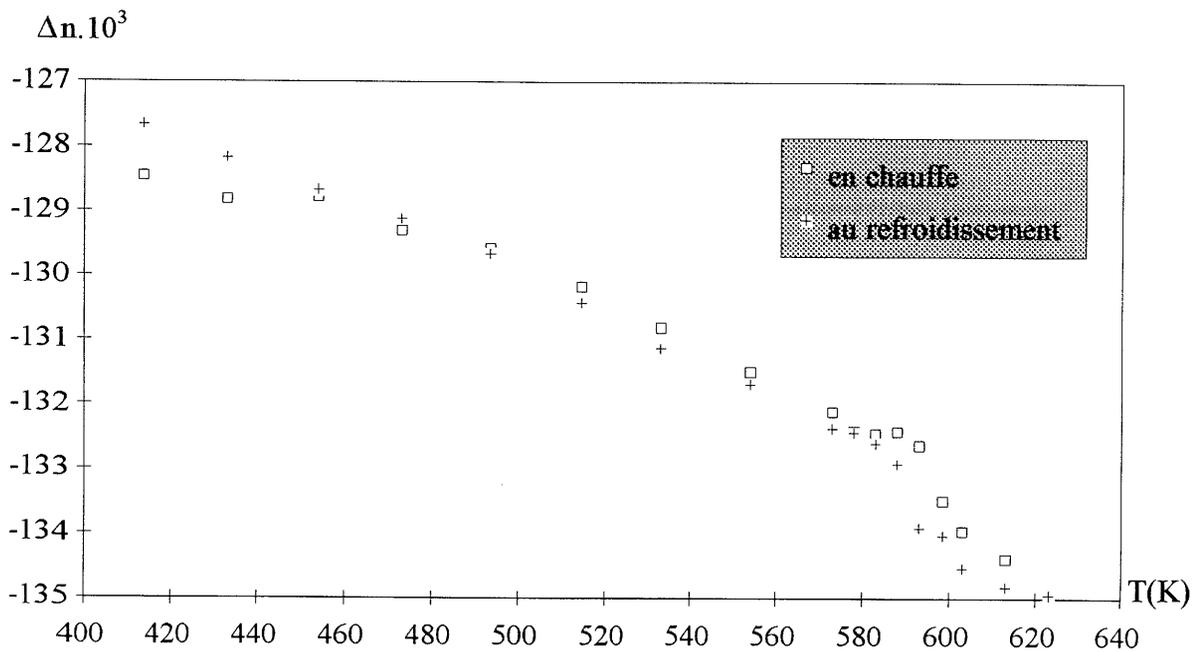


Fig. 12: Variation thermique de la biréfringence

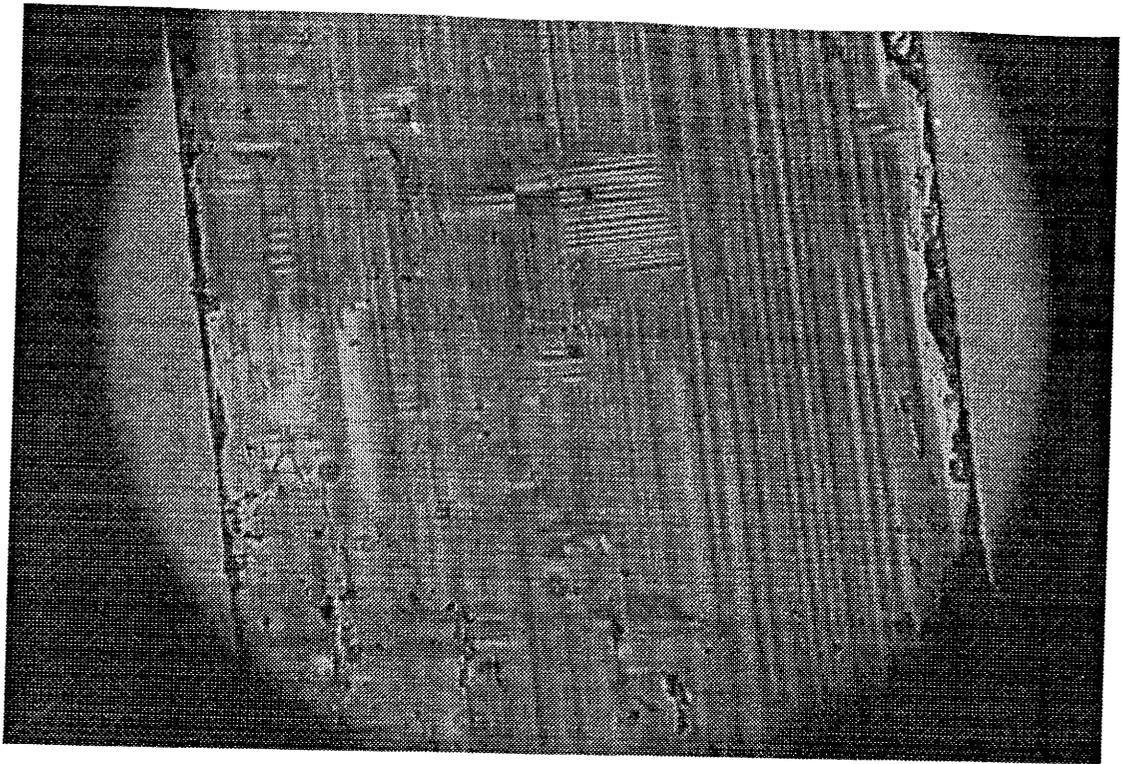
Par ailleurs, une nouvelle anomalie a priori inattendue apparaît à plus haute température (figure 12). La reproductibilité et la réversibilité de ce phénomène impliquent l'existence d'une transition de phase et non pas d'un effet dû à une hydrolyse à haute température. De plus, comme nous le verrons plus loin, des études de détermination des groupes spatiaux, effectuées en parallèle, nous ont permis de conclure à l'existence d'une phase de structure différente à plus haute température. Ceci conforte encore l'hypothèse que l'anomalie observée à $T \sim 590$ K est bien due à une transition de phase.

IV-B-3- Visualisation des parois de domaines ferroélastiques

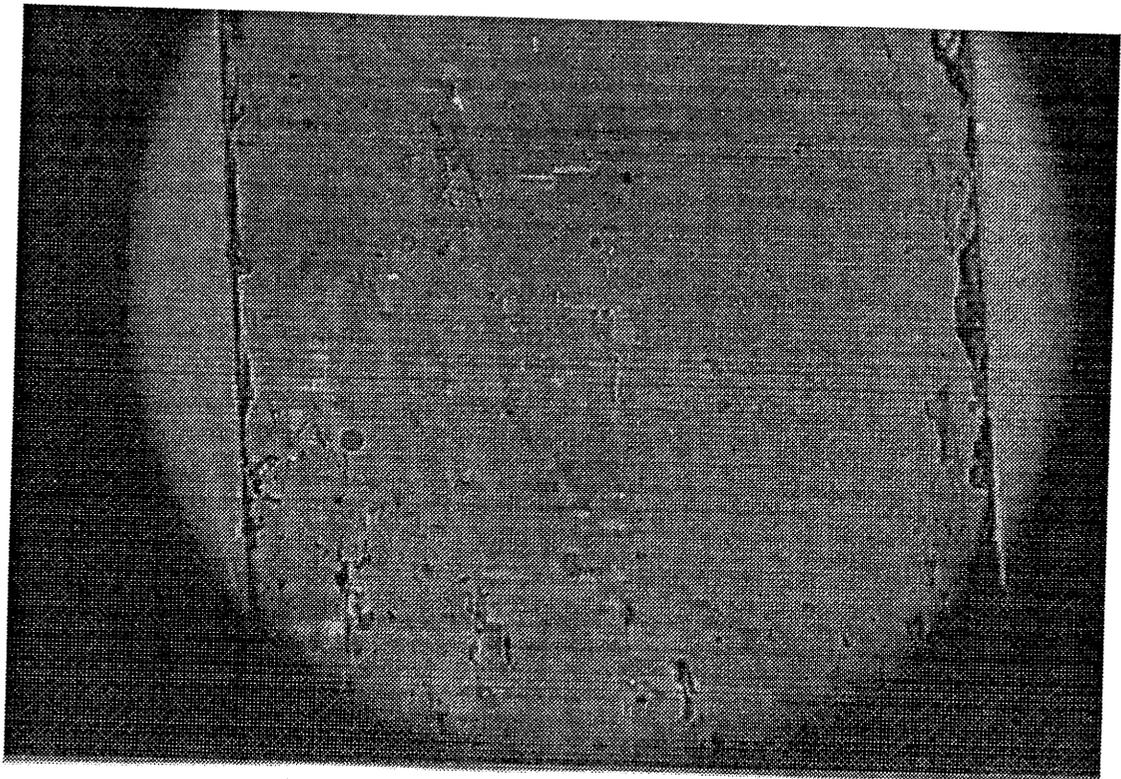
Les parois de domaines ferroélastiques sont visualisées entre 315 et 350 K en chauffe et entre 350 et 305 K au refroidissement. Il existe deux types d'orientations pour ces parois (figure 13):

- * la majorité d'entre elles sont orientées selon l'axe cristallographique c
- * quelques-unes se forment par petites régions et sont perpendiculaires aux précédentes.

Les parois de domaines sont dues à la libération de contraintes dues à des défauts cristallins. Elles se forment d'ailleurs toutes à partir de petites fissures. L'épaisseur d'un domaine est évaluée en moyenne à $2 \mu\text{m}$.



(a) $T = 330 \text{ K}$



(b) $T = 300 \text{ K}$

Fig. 13- Cristal de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ orienté selon (110)

(a) Apparition des parois de domaines (b) Disparition des parois de domaines

IV-C- MICROCALORIMETRIE

Nous avons réalisé deux types d'études thermiques.

- Microcalorimétrie soit sur poudre, soit sur monocristaux

Cette expérience permet de mettre en évidence les transitions du premier ordre. L'échantillon subit des cycles de chauffe et de refroidissement avec une vitesse de $4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. L'intégration de la surface du pic correspondant à la transition permet de calculer les variations d'enthalpie et d'entropie mises en jeu au cours de la transition (figures 14a et 14b).

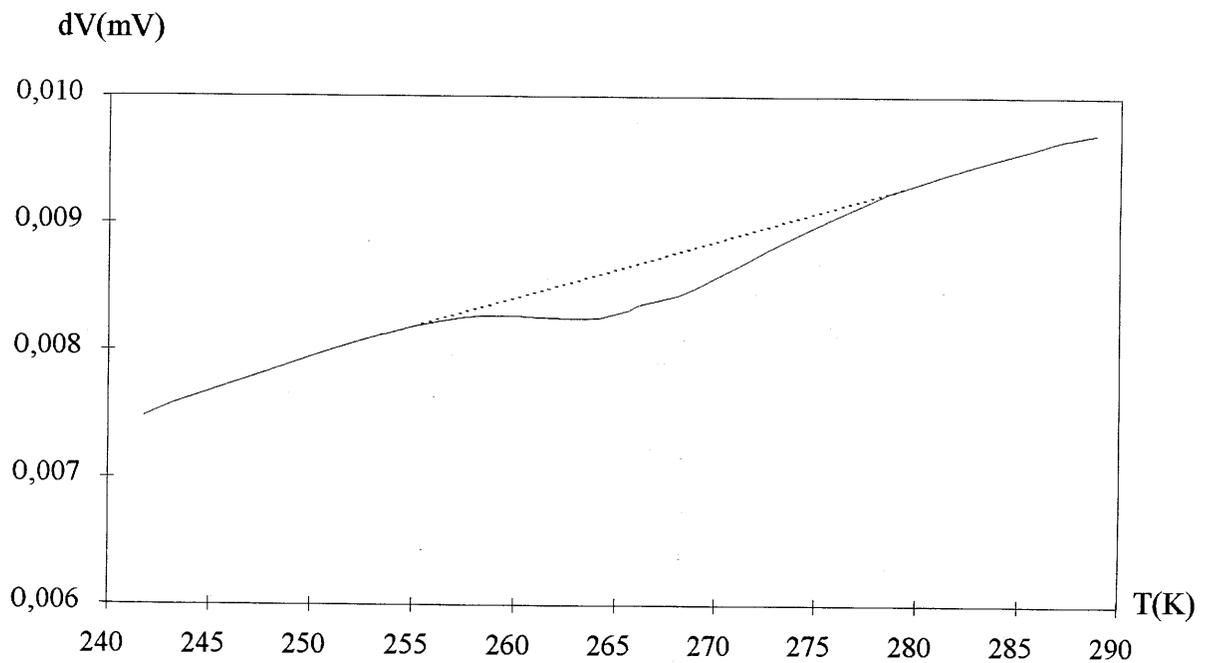


Fig. 14a: Transition V-IV observée en microcalorimétrie (en chauffe)

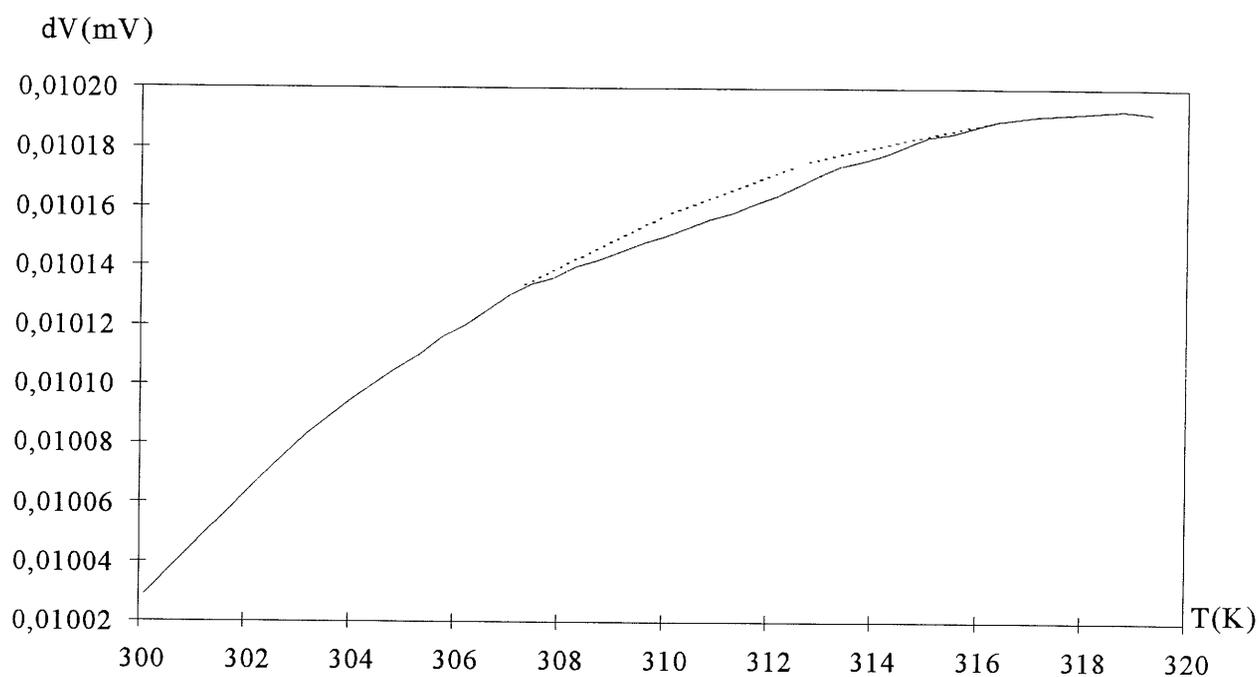


Fig. 14b: Transition IV-III observée en microcalorimétrie (en chauffe)

- Mesure de la capacité calorifique C_p sur monocristaux

Ce type d'expérience permet d'observer les transitions du second ordre. Ici encore, nous enregistrons les variations de tension et de température au cours du temps. Pour calculer la valeur de C_p , nous utilisons un étalon, le saphir, qui ne présente pas de transition de phase dans le domaine de température étudié (figure 15).

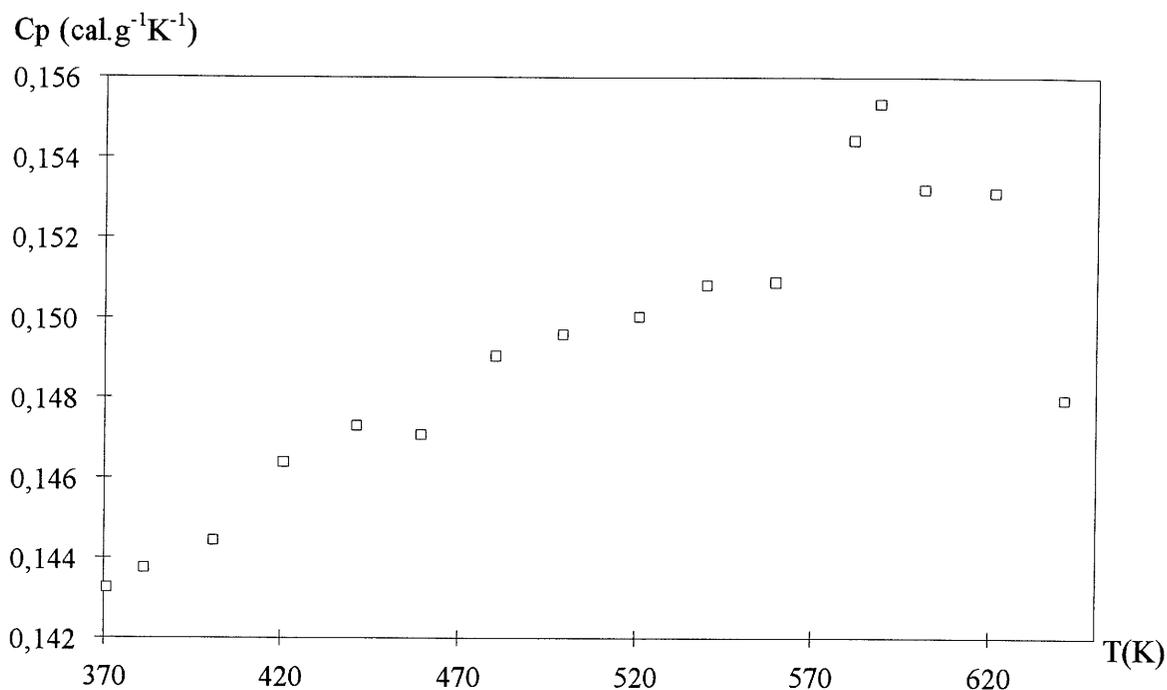


Fig. 15 Variation thermique de la capacité calorifique (en chauffe)

Les transitions $V \rightarrow IV$ et $IV \rightarrow III$ sont observées par microcalorimétrie à 110 et 310 K au refroidissement et à 260 et 320 K en chauffe (nous remarquons encore la très forte hystérèse à la transition V-IV). Par contre, un pic à plus haute température apparaît par mesure de la capacité calorifique à 585 K en chauffe. L'expérience au refroidissement n'a pu être effectuée. Nous avons regroupé les résultats obtenus dans le tableau suivant:

Tableau IV-1: Capacité calorifique et variation d'enthalpie mesurées au cours des transitions

T_{tr} (K) chauffe	T_{tr} (K) refroidissement	C_p (cal.g ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)
260 (10)	110 (10)	non mesuré	10500 (300)
320 (10)	310 (5)	non mesuré	200 (20)
-	-	non mesuré	non observé
585 (5)	-	0,154	non observé

IV-D- ETUDES DIELECTRIQUES

Ces études sont réalisées sur cristaux orientés selon (001) ou selon (100). Les expériences sont effectuées sous hélium grâce à deux cellules :

- * cellule "basse température" (100-400 K)
- * cellule "haute température" (300-1000 K)

Les valeurs de la constante diélectrique ϵ_r pour les cristaux orientés selon (001) sont beaucoup plus élevés que celles des cristaux orientés selon (100). Sur la figure 16, le pic observé à $T \sim 595 \pm 10$ K ne présente pas de décalage vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente (figure 16). Dans le cas d'un relaxeur ferroélectrique, la courbe aurait présentée un tel décalage du pic. Donc, ce phénomène observé n'est pas caractéristique d'un relaxeur ferroélectrique. Ce maximum de permittivité est reproductible et réversible (figure 17). Il apparaît en outre un maximum de moindre importance à environ 450 K. Une mesure diélectrique a été effectuée par ailleurs sur une céramique frittée pendant deux heures à 823 K en tube d'or

scellé sous azote sec. La variation thermique de ϵ_r' présente elle les deux anomalies observées sur monocristal.

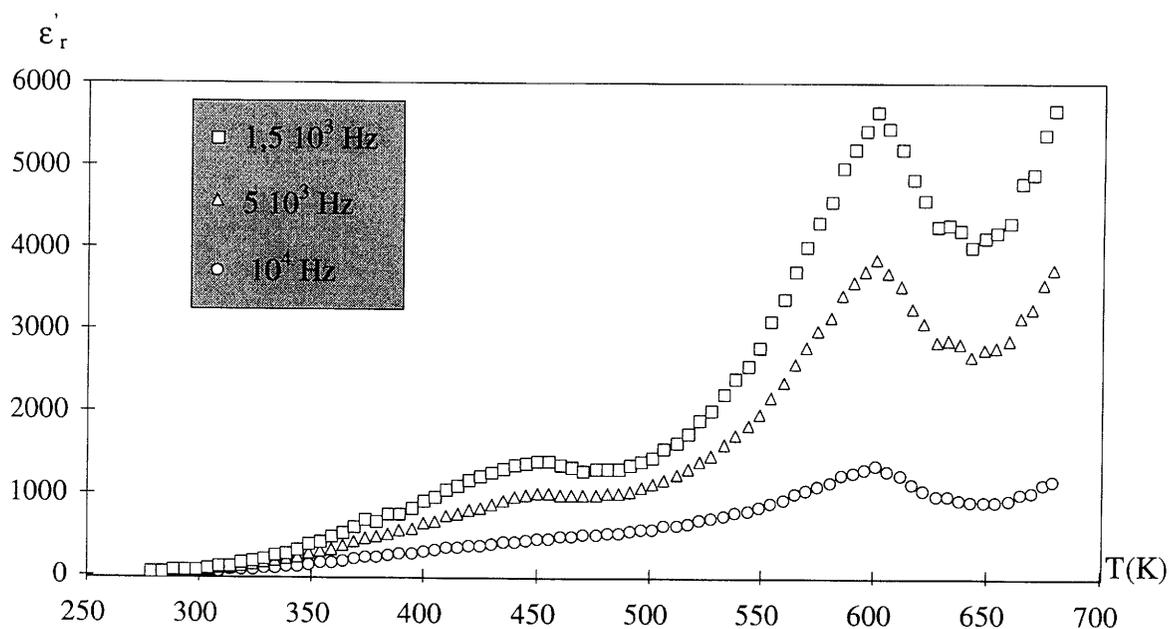


Fig. 16: Variations thermiques de la constante diélectrique sur un cristal orienté (001) en chauffe

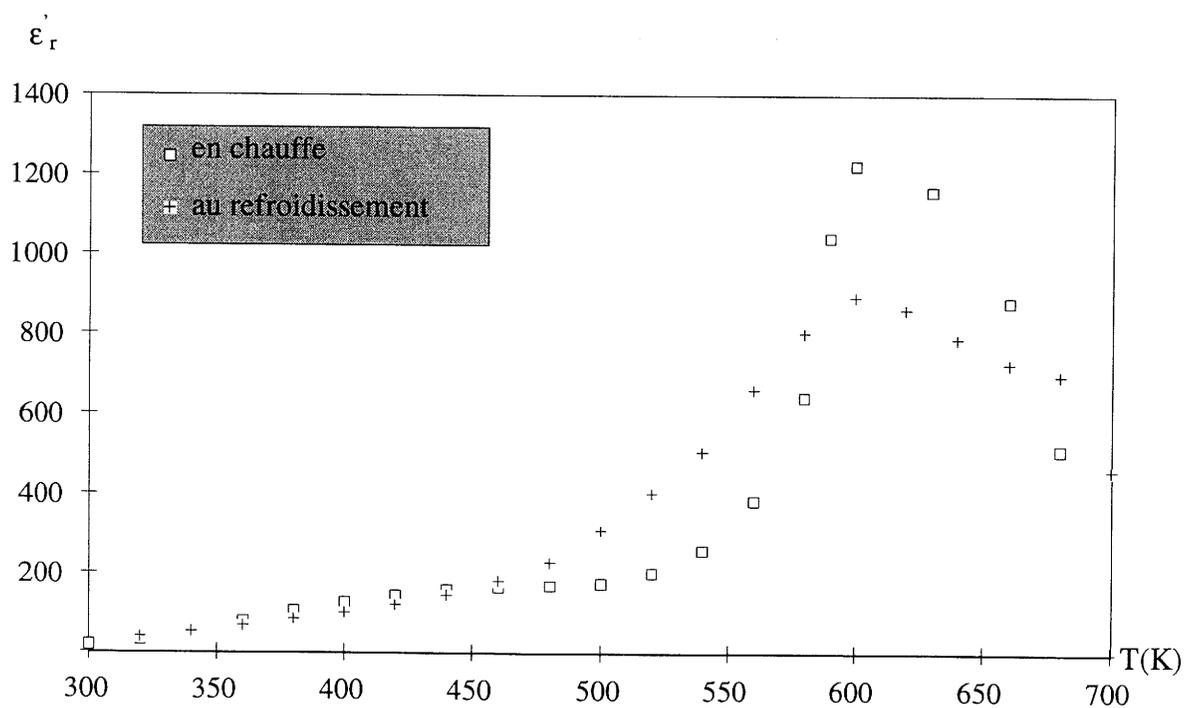


Fig. 17: Variations thermiques de la constante diélectrique sur un cristal orienté (001) à 10^4 Hz

L'anomalie à 595 K correspond bien à une transition de phase comme nous l'avions annoncé précédemment. Une étude par diffraction X sur cristal en température permettrait de confirmer cette hypothèse. Celle à 450 K pourrait provenir soit ici encore d'une transition de phase, soit d'un effet dû à de la conductivité ionique vraisemblablement de l'ion F. Une étude structurale sur monocristal à 508 K a montré que la phase stable à cette température est identique à celle existant à 370 K excluant ainsi la présence d'une transition à 450 K. Des études par spectroscopie d'impédance complexe sur monocristal ont mis en évidence une relaxation de conductivité à moyenne fréquence, entre 10^3 et 10^5 Hz environ selon la température (figure 18); c'est elle qui est vraisemblablement responsable de l'anomalie observée à 450 K.

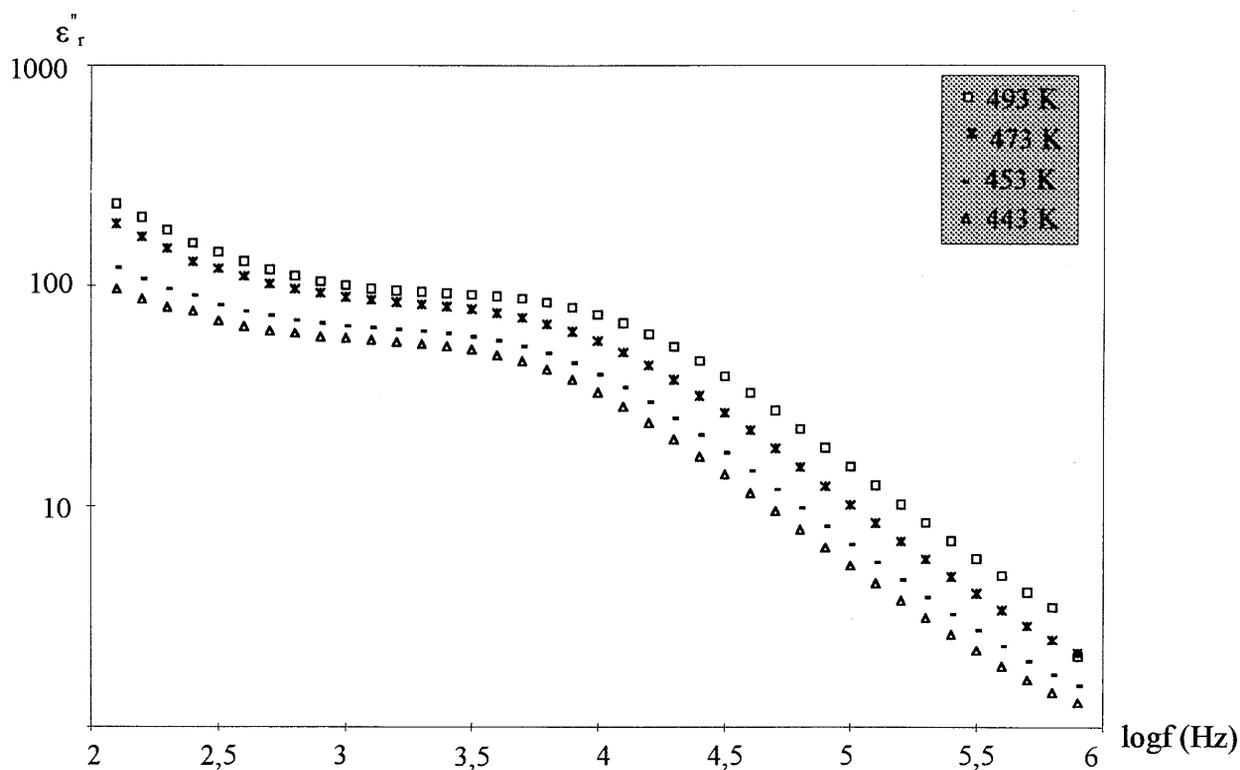


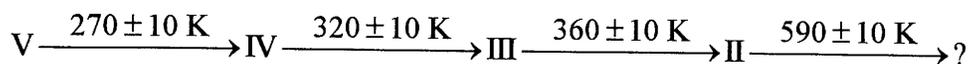
Fig. 18: Variation de la constante diélectrique relative imaginaire en fonction de la fréquence

IV-E- DISCUSSION

Les études physicochimiques effectuées sur poudre ou sur monocristal de composition $Pb_5Al_3F_{19}$ ont montré l'existence de plusieurs anomalies reproductibles et réversibles et correspondant ou non à des transitions de phases. Le tableau suivant résume l'ensemble des résultats obtenus en chauffe (les températures sont données en K):

Méthode utilisée	V	IV	III	II
Diffraction X sur poudre	260	320	360	
Diffraction X sur cristal	270	320	350	
Variation de Δn	269	315	360	590
structure en domaines		315	360	
microcalorimétrie	260	320	365	585
mesure diélectrique sur poudre				450 580
mesure diélectrique sur cristal				450 595

Puisque l'anomalie à 450 K ne correspond pas à un changement de phase, la séquence des transitions observées (en chauffe) est donc la suivante:



La nature des anomalies reliées aux trois plus basse température ne fait aucun doute; il s'agit de transitions de phases du composé $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ ($\text{V} \rightarrow \text{IV} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{II}$). Comme nous l'avons signalé antérieurement la phase II n'est pas le super groupe des trois phases V, IV et III; elle ne correspond qu'à la phase paraélastique relative à la phase ferroélastique III.

L'anomalie à 590 K est reproductible et réversible. Ceci implique qu'il ne s'agit pas d'une décomposition par hydrolyse plus ou moins partielle du composé, mais bien d'un effet physique. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées quant à la nature de cette anomalie, elle pourrait correspondre à:

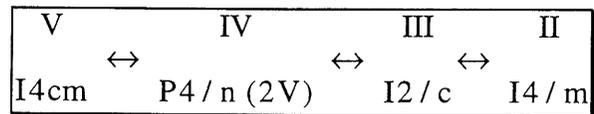
- * l'apparition de la phase prototype I,
- * l'apparition d'une nouvelle phase de structure plus ou moins différente mais de même composition; la transition serait éventuellement de type reconstructif,
- * une décomposition en deux fluorures de composition $\text{Pb}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ et $\text{Pb}_9\text{Al}_2\text{F}_{24}$; un tel type de décomposition avait déjà été annoncé antérieurement pour le composé $\text{Ba}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ (14).

La suite du travail va ainsi consister non seulement à déterminer les structures cristallines des phases V, IV, III et II en vue de relier propriétés physiques et distorsions cristallographiques mais également à déterminer la structure cristalline ou au moins le groupe ponctuel à haute température (~ 650 K) en vue de préciser la nature des anomalies observées 590 K.

CHAPITRE V

INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE SUR LES TRANSITIONS DE PHASES

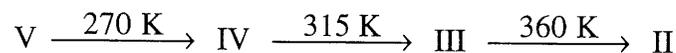
La séquence de transitions mise en évidence pour $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ de 90 à 400 K est la suivante :



Les transitions $\text{V} \rightarrow \text{IV}$, $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ et $\text{III} \rightarrow \text{II}$ sont du premier ordre. En effet, les deux premières transitions citées s'effectuent en outre avec hystérèse thermique. La transition $\text{III} \rightarrow \text{II}$, bien que s'effectuant sans hystérèse thermique apparente, est du premier ordre car il n'existe pas de relation de groupe à sous-groupe, l'axe monoclinique étant selon l'axe cristallographique b et non selon l'axe c qui deviendrait ainsi naturellement l'axe 4 de la phase quadratique II. Nous supposons que la phase prototype I cristalliserait avec un super groupe de toutes les autres phases.

V-A- SEQUENCE DE TRANSITIONS POUR DES POUDRES DE GRANULOMETRIES DIFFERENTES

La poudre de granulométrie supérieure à $5\mu\text{m}$ possède la même séquence de transitions que les monocristaux:



Par contre, un résultat très inattendu apparaît pour une poudre de granulométrie faible ($\phi_g < 1\mu\text{m}$): une seule phase (vraisemblablement la phase II) subsiste de 20 à 400 K. Les méthodes classiques d'étude de position et de largeur de raies de diffraction des rayons X

n'ont pu être effectuées dans notre cas. En effet, à θ élevé, le diffractogramme devient trop complexe pour séparer les raies de diffraction. Un affinement Rietveld a donc été envisagé à température ambiante en vue de confirmer la stabilité de la phase II dans tout le domaine de température envisagé.

V-B- ETUDE RIETVELD DE LA POUDRE A GRAINS FINS A 295 K

Le diffractogramme a été enregistré à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips à température ambiante. D'après les clichés de Guinier relatifs aux deux types de granulométrie, nous supposons que la phase II devenait stable à température ambiante lorsque la granulométrie devenait inférieure à $1\ \mu\text{m}$ (15). Nous avons donc pris comme hypothèse de départ les résultats obtenus sur monocristal à 370 K et présentés au chapitre IX. Les résultats obtenus ici sont regroupés dans le tableau V-1. Les paramètres affinés pour obtenir ces résultats sont les paramètres de maille a et c , les paramètres de largeurs à mi-hauteur u , v et w , le zéro, les paramètres de profil pseudo-Voigt, les coordonnées atomiques des atomes de plomb. Le tableau V-2 regroupe les positions atomiques des atomes de plomb. Le nombre d'observations indépendantes étant faible, le nombre de paramètres affinaibles doit être réduit aux atomes les plus lourds dont la contribution aux facteurs de structure est prépondérante.

Tableau V-1: Conditions expérimentales et résultats de l'affinement Rietveld à 295 K

* Valeurs hors bruits de fond

	RX
Système cristallin	Quadratique
Groupe d'espace	I4/m
Paramètres de maille (Å)	$a = 14,231(9); c = 7,219(5)$
Longueur d'onde	Cu $K_{\alpha 1,2}$ ($K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1} = 0,5$)
Domaine angulaire	$5^\circ < 2\theta < 70^\circ$
Pas angulaire	0,02°
Nbre de réflexions	179
Nbre de paramètres affinés	15
R_p (%)	12,5*
R_{wp} (%)	15,4*
R_B (%)	4,9

Tableau V-2: Coordonnées atomiques des atomes de plomb à 295 K

Atomes	x	y	z
Pb1	0,0854(3)	-0,2394(3)	0
Pb2	-0,0599(3)	-0,2167(3)	0,5
Pb3	0	0,5	0,25

La figure 19 représente les diffractogrammes expérimental et calculé. Leur bon accord est en faveur incontestable de l'existence de la phase II à 295 K pour une poudre à très petits grains.

Ce phénomène d'abaissement de température de transition de phase par diminution de granulométrie a déjà été observé par exemple pour le composé BaTiO_3 . La symétrie de BaTiO_3 ($\phi_g < 0,5 \mu\text{m}$) est cubique à 295 K bien que la transition quadratique-cubique se produise à $T_C \sim 400 \text{ K}$ sur cristal ou céramique à gros grains (16). Pour ce composé, une étude de la transition de phases quadratique-cubique en fonction de la taille des grains effectuée par J. C. Niepce montre un abaissement de l'enthalpie de la transition lorsque la granulométrie diminue. Une étude similaire a été entreprise pour notre composé. Malheureusement, la méthode classiquement utilisée pour différencier les effets de surface et de distorsion de réseau (Williamson et Hall) n'a pu être effectuée. En effet, à θ élevé, le diffractogramme devient trop complexe pour séparer les raies de diffraction.

L'affinement Rietveld effectué sur la poudre à petits grains n'a pas tenu compte d'un éventuel effet de distorsion du réseau. Pour prendre en compte un tel phénomène, il aurait fallu utiliser des paramètres de profil des raies de diffraction variable avec l'angle θ . Or, le programme utilisé (Fullprof) ne le permet pas. Cependant, compte-tenu du bon accord entre les profils calculés et expérimentaux quel que soit l'angle θ , il est probable, comme pour BaTiO_3 , qu'il s'agit d'un effet de surface dont l'influence devient prépondérante lorsque les grains sont très petits.

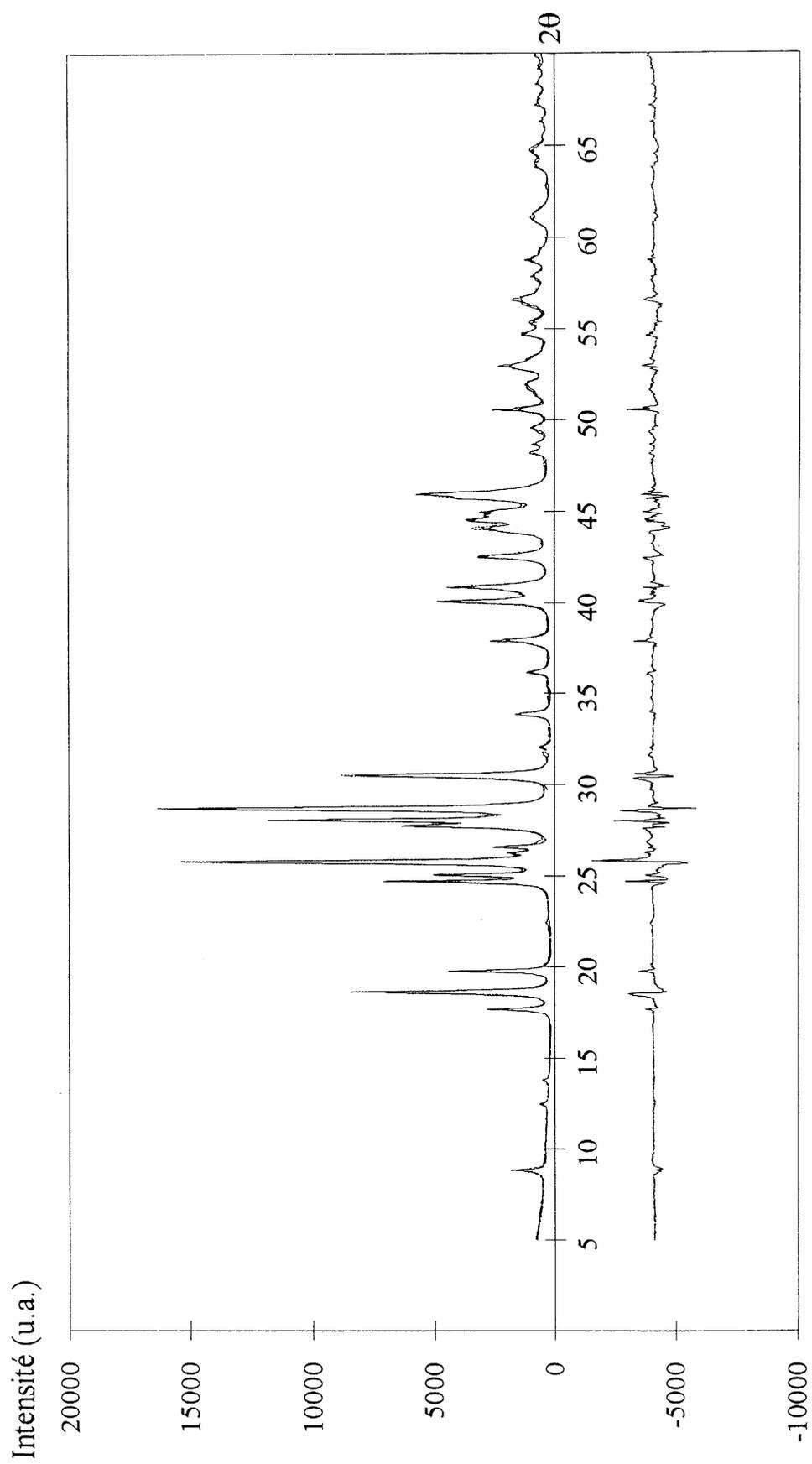


Fig19: Diffractogrammes de la poudre "fine" à 295 K calculé (pointillés) et observé (trait continu)

CHAPITRE VI

ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE V

A 160 K

L'étude sur monocristaux a été effectuée au Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline. Les mesures cristallographiques ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius équipé du système cryogénique à jet d'azote décrit précédemment (cf chap 2 §B-3) à 160 K.

VI-A- DETERMINATION DE LA STRUCTURE

Le monocristal utilisé a été rendu sphérique par usure mécanique pour optimiser la correction d'absorption ($\mu = 56,36 \text{ mm}^{-1}$). Son rayon est de 0,275 mm. Dans le référentiel cristallin retenu, toutes les réflexions observées $I(hkl) > 3\sigma(I)$ obéissent à la condition $h+k+l = 2n$; de plus celles appartenant au plan $(h0l)$ ne sont observées que si leurs indices h et l sont pairs ($h = 2n, l = 2n$). Ces conditions d'existence sont compatibles avec l'un des trois groupes spatiaux suivants:

$$* \quad \overline{I4cm}, \overline{I4c2}, \overline{I4/mcm}$$

Les statistiques portant sur les modules des facteurs de structure normalisées

$$\langle |E(hkl)|^2 \rangle = \frac{\langle |F(hkl)|^2 \rangle}{\langle |F(hkl)|^2 \rangle} \text{ et les mesures physiques (pyroélectricité, piézoélectricité),}$$

indiquent que le groupe d'espace est polaire. $\overline{I4/mcm}$ étant centrosymétrique, $\overline{I4c2}$ étant non polaire, le groupe d'espace de la phase V est $\overline{I4cm}$ qui est polaire. Les paramètres de maille affinés par méthode des moindres carrés sont:

$$a = 14,07(2) \text{ \AA} ; c = 7,30(1) \text{ \AA}$$

VI-B- AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Etant donné que la structure est isotype de celle de $Pb_5Cr_3F_{19}$ à température ambiante, nous avons pris comme hypothèse de départ les positions atomiques connues de cette structure. L'affinement à l'aide du programme CRYSTALS s'effectue en matrice complète (8). Les facteurs de diffusion atomique considérés lors de l'affinement correspondent à ceux des Tables Internationales de Cristallographie pour les ions Pb^{2+} , Al^{3+} et F^- avec prise en compte de la diffusion anormale (17). Le facteur de reliabilité R est égal à 0,085 en considérant des vibrations thermiques selon un modèle isotrope pour tous les atomes et diminue jusqu'à 0,053 pour des vibrations anisotropes.

Le modèle de vibration choisi est soit isotrope, soit anisotrope. Dans le cas du modèle isotrope la contribution thermique Θ_{iso} au facteur de structure est exprimée en fonction d'un

paramètre scalaire $B(\text{Å}^2)$: $\Theta_{iso} = \exp\left[-B \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right]$. Dans le cas du modèle anisotrope, elle

s'exprime en fonction des termes $U_{ij}(\text{Å}^2)$ d'un tenseur symétrique de rang 2:

$$\Theta_{aniso} = \exp\left[-2\pi^2\left(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*\right)\right]$$

L'approximation isotrope faite du tenseur U souvent utilisée à titre comparatif s'exprime sous

la forme suivante: $B_{eq} = \frac{8\pi^2}{3} \sum_i U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$.

La coordonnée z de l'atome de plomb Pb1 a été fixée arbitrairement à zéro afin de définir la position de l'origine de la maille cristalline dans ce groupe polaire. De plus, une correction d'extinction a été effectuée.

Le tableau VI-1 regroupe toutes les conditions de mesure de la structure à 160 K et le tableau VI-2 les résultats de l'affinement. L'enregistrement des mesures a tout d'abord été effectué sur la moitié de l'espace réciproque jusqu'à $\theta = 30^\circ$ et déterminé la structure

cristalline correspondante. A partir de là, nous avons calculé les intensités théoriques des réflexions contenues dans le domaine angulaire $30 < \theta < 45^\circ$. Nous avons sélectionné ensuite les réflexions possédant les intensités théoriques les plus fortes afin d'en mesurer les intensités expérimentales. De plus, lors du calcul du facteur R_{int} , nous tenons pas compte des réflexions faibles ayant un angle θ supérieur à 20° . Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique anisotrope obtenus sont présentées dans les tableaux VI-3 et VI-4. Le tableau VI-5 regroupe les distances interatomiques.

Nous constatons quelques anomalies:

- * la valeur de l'agitation thermique de l'atome Pb2 est supérieure à celle de l'atome Pb1. De plus, un résidu électronique important ($-6 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$) apparaît autour de cet atome. L'affinement sur le facteur d'occupation de l'atome de Pb2 n'a conduit à aucune variation significative.
- * de même, la valeur de l'agitation thermique de l'atome F7 demeure élevée en comparaison de celle des autres atomes de fluor.

La valeur élevée du coefficient d'extinction g est probablement due à une détérioration partielle du cristal au cours de la transition de phase IV-V (création de fissures internes donc, perte de cristallinité). Cette détérioration partielle expliquerait aussi l'élargissement des raies de diffraction conduisant à une grande incertitude sur les paramètres de maille.

Tableau VI-1: Caractéristiques cristallographiques et conditions d'enregistrement des données pour $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ à 160 K

Système cristallin	quadratique
Paramètres de maille	$a = 14,07(2) \text{ \AA}$
	$c = 7,30(1) \text{ \AA}$

	$V = 1445(3) \text{ \AA}^3$
Groupe d'espace	$I4cm$
Radiation utilisée	Mo K_{α} ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$)
$\theta_{\min}, \theta_{\max}$	$0, 45^{\circ}$
Angle de balayage en ω ($^{\circ}$)	$3,0+2,5\text{tg}\theta$
Mode de balayage	ω
Gamme de mesures	$-28 \leq h \leq +28$
	$0 \leq k \leq +28$
	$0 \leq l \leq +16$
Réflexions mesurées	4180
indépendantes	832 dont 741 observées ($I > 3\sigma$)
utilisées pour l'affinement	656
R_{int}	0,077
Nombres de paramètres affinés	71
Correction d'absorption(modèle sphérique)	$T_{\min}; T_{\max} = 0,0009; 0,0246$

Tableau VI-2: Résultat d'affinement de la structure à 160 K

R; R_w ; S	0,053; 0,048; 1,07
$\Delta\rho_{\min}; \Delta\rho_{\max}(\text{e}\text{\AA}^{-3})$ résidu électronique	-6; 5
Paramètre d'extinction secondaire g	31(3)

Tableau VI-3: Coordonnées atomiques de Pb₅Al₃F₁₉ à 160 K

*Coordonnée bloquée

Atomes	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
Pb1	0,42602(4)	0,27489(4)	0*	0,87
Pb2	0	0,5	0,1350(3)	1,42
Al1	0,1628(4)	0,3372(4)	-0,021(2)	0,63
Al2	0	0	0,188(2)	0,71
F1	0,1140(10)	0,2478(9)	-0,174(2)	1,34
F2	0,1970(10)	0,4294(8)	0,142(2)	1,10
F3	-0,0540(10)	0,1175(6)	0,673(2)	1,26
F4	0,2479(7)	0,2521(7)	0,069(3)	1,18
F5	0,3835(8)	0,1165(8)	0,021(4)	0,79
F6	0,0761(6)	0,4239(6)	-0,097(3)	1,26
F7	0	0	0,438(2)	2,13

Table VI-4: Coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes à 160 K (\AA^2)

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb1	0,0112(2)	0,0074(2)	0,0158(2)	0,0013(4)	0,0002(5)	-0,0010(2)
Pb2	0,0231(5)	0,0231(5)	0,0170(6)	0,0000	0,0000	-0,0140(8)
A11	0,008(2)	0,008(2)	0,009(5)	0,002(2)	-0,002(2)	-0,002(2)
A12	0,005(2)	0,005(2)	0,027(5)	0,0000	0,0000	0,0000
F1	0,018(6)	0,017(6)	0,032(9)	0,010(6)	-0,011(6)	-0,010(5)
F2	0,018(5)	0,015(5)	0,012(5)	-0,005(6)	0,001(5)	-0,004(4)
F3	0,017(6)	0,015(6)	0,026(9)	-0,003(6)	-0,003(6)	0,008(4)
F4	0,009(3)	0,009(3)	0,05(1)	-0,005(7)	-0,005(7)	-0,000(4)
F5	0,006(3)	0,006(3)	0,03(1)	-0,005(8)	-0,005(8)	-0,000(4)
F6	0,012(4)	0,012(4)	0,04(1)	-0,003(7)	-0,003(7)	0,003(6)
F7	0,03(1)	0,03(1)	0,02(1)	0,0000	0,0000	0,0000

Tableau VI-5: Distances interatomiques (\AA) à 160 K

Pb1 - F5	2,31(1)	Pb2 - F6	2,27(2)
- F1 ₁	2,47(1)	- F6 ₈	2,27(2)
- F2 ₂	2,53(1)	- F5 ₉	2,46(2)
- F4	2,59(1)	- F5 ₁₀	2,46(2)
- F3 ₃	2,66(2)	- F6 ₁₁	2,48(2)
- F3 ₄	2,77(2)	- F6 ₁₂	2,48(2)
- F2 ₅	2,84(1)	- F2	2,96(1)
- F3 ₆	2,87(2)	- F2 ₈	2,96(1)

- F1 ₇	2,97(1)	- F2 ₁₃	2,96(1)
		- F2 ₁₄	2,96(1)
A11 - F2	1,82(1)	A12 - F7 ₁₆	1,825(7)
- F2 ₁₃	1,82(1)	- F7	1,825(7)
- F1 ₁₃	1,82(1)	- F3 ₁₆	1,82(1)
- F1	1,82(1)	- F3 ₁₇	1,82(1)
- F4	1,82(1)	- F3 ₁₈	1,82(1)
- F6	1,81(1)	- F3 ₁₉	1,82(1)

Codes de symétrie:

- | | | |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1. 1/2-x, 1/2-y, z+1/2 | 2. 1-y,x,z | 3. 1/2-x, 1/2-y, z-1/2 |
| 4. 1/2-y, 1/2+x, z-1/2 | 5. y, x, z-1/2 | 6. x+1/2, 1/2-y, z-1 |
| 7. 1/2+x, 1/2-y, z | 8. -x, 1-y, z | 9. -y, x, z |
| 10. y, 1-x, z | 11. y-1/2, 1/2-x, z+1/2 | 12. 1/2-y, 1/2+x, z+1/2 |
| 13. 1/2-y, 1/2-x, z | 14. y-1/2, x+1/2, z | 15. y+1/2, x+1/2, z |
| 16. -y, -x, z-1/2 | 17. y, x, z-1/2 | 18. x, -y, z-1/2 |
| 19. -x, y, z-1/2 | | |

VI-C- COMPARAISON DES STRUCTURES DE LA PHASE V ET DE LA PHASE FERROELECTRIQUE DE $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$

La phase V est constituée de chaînes d'octaèdres AlF_6 lié par les sommets, d'octaèdres AlF_6 isolés ainsi que de polyèdres complexes formés d'atomes de plomb et de fluor (18). Tous les atomes d'aluminium sont décalés dans le même sens par rapport au plan de l'octaèdre de ce fait, cette phase est structurellement ferroélectrique. La distance moyenne Al-F est de 1,818(4) Å pour les octaèdres isolés et de 1,822(6) Å pour les chaînes d'octaèdres. Nous constatons que les écarts entre les distances Al-F dans les deux types d'octaèdre sont identiques à la précision des mesures près. Cette structure est isotype avec celle de $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$ à 295 K. Dans le Tableau VI-6, nous avons regroupé les différences en Å entre ces deux structures isotypes. Les déplacements atomiques maximaux entre les deux structures sont de 0,17 Å selon z et de 0,08 Å selon x ou y. Nous constatons en outre une rotation de 5° des octaèdres isolés dans le plan (110) et une rotation de 2,5° des octaèdres liés par les sommets dans le plan (001). Ces différences sont probablement dues à:

- * des interactions dipôle-dipôle différentes entre le doublet électronique libre de Pb^{2+} et le moment de spin des électrons $3d^n$ pour l'octaèdre M^{3+}F_6 avec $\text{M} = \text{Al}$ ($n = 0$) et Cr ($n = 5$)

- * la différence de taille entre Al^{3+} et Cr^{3+} ($r_{\text{Al}^{3+}} = 0,535$ Å; $r_{\text{Cr}^{3+}} = 0,615$ Å en coordinence 6)

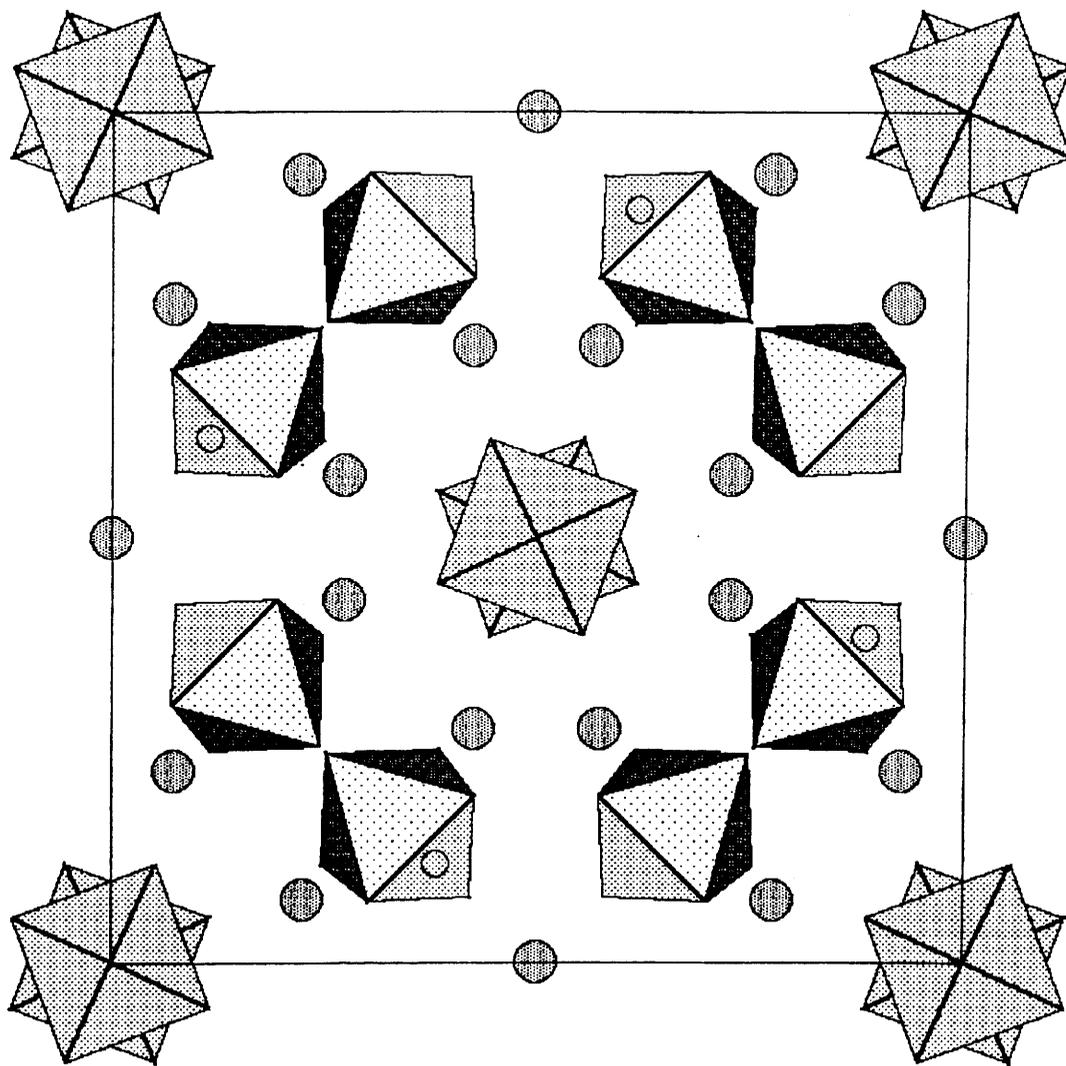
- * l'écart entre la température de la détermination structurale et T_C : 125 K et 262 K (Cr)

Les figures 20 et 21 représentent les projections de la maille cristalline respectivement selon c et selon b .

Tableau VI-6: Différences en Å entre les coordonnées atomiques de $\text{Pb}_5\text{Cr}_3\text{F}_{19}$ ferroélectrique (295 K) et $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ (160 K).

$$\langle a \rangle = 14,227 \text{ \AA} \quad \langle c \rangle = 7,354 \text{ \AA}$$

Atomes	$a \Delta x$	$a \Delta y$	$c \Delta z$
Pb1	0,005	-0,031	0
Pb2	0	0	0,116
Cr1,Al1	0,006	-0,006	0,076
Cr2,Al2	0	0	-0,060
F1	-0,078	-0,014	0,010
F2	0,020	0,021	0,172
F3	-0,041	-0,031	0,107
F4	0,063	-0,063	-0,088
F5	0,030	-0,030	-0,018
F6	-0,058	0,058	0,011
F7	0	0	-0,042



● Pb

○ F

Fig. 20: Projection de la maille cristalline de la phase V selon [001]

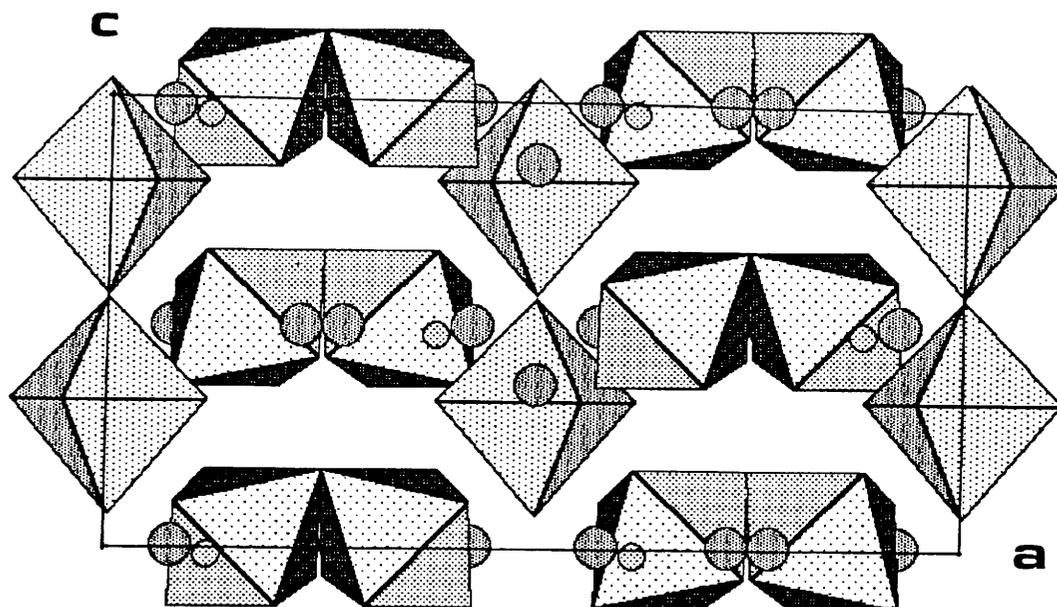


Fig 21: Projection de la maille cristalline de la phase V selon [010]

VI-D- CARACTERE FERROELECTRIQUE DE LA PHASE $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ STABLE A 160 K

D'après la géométrie du polyèdre de coordination d'un ion possédant un doublet libre, il est possible de prévoir la position de ce doublet (19). Dans cette structure, les atomes de fluor forment un prisme droit à base triangulaire. La figure 22 nous montre ces deux polyèdres avec la visualisation schématique du doublet libre du plomb. L'atome Pb1 est situé près de la base inférieure (formée par F4, F1 ($1/2-x$, $1/2-y$, $z+1/2$), F5), le doublet électronique $6(\text{sp})^2$ de Pb^{2+} occupe sensiblement le centre du prisme. La base supérieure est formée par F1 ($1/2+x$, $1/2-y$, z), F3 ($1/2-y$, $1/2+x$, $z-1/2$), F3 ($1/2-x$, $1/2-y$, $z-1/2$). Trois autres atomes de fluor F2 ($1-y$, x , z), F3 ($x+1/2$, $y-1/2$, $z-1$) et F2 (y , x , $z-1/2$) sont à proximité du centre de trois faces du prisme. Les atomes de fluor F2, F2 ($-x$, $1-y$, z), F2 ($1/2-y$, $1/2-x$, z), F2 ($y-1/2$, $1/2+x$, z), F5 (y , $1-x$, z), F5 ($-y$, x , z), F6 ($y-1/2$, $x+1/2$, $z+1/2$), F6($1/2-y$, $x+1/2$, $z+1/2$) forment un cube et les atomes F6, F6 ($-x$, $1-y$, z) sont proches du centre de deux de ces faces. Le doublet se trouve à l'opposé des deux atomes de fluor F6 situés à proximité du milieu de deux des faces. Le réseau cristallin est composé de deux types d'octaèdres:

- * ceux qui sont liés par un sommet formant ainsi des chaînes selon c
- * ceux qui sont isolés

La position excentrée des atomes d'aluminium à l'intérieur des octaèdres nous permet de confirmer le caractère structuralement ferroélectrique du composé: en effet, ces derniers sont tous décalés dans un même sens par rapport au centre de l'octaèdre; La direction de ce décalage étant l'axe cristallographique polaire c .

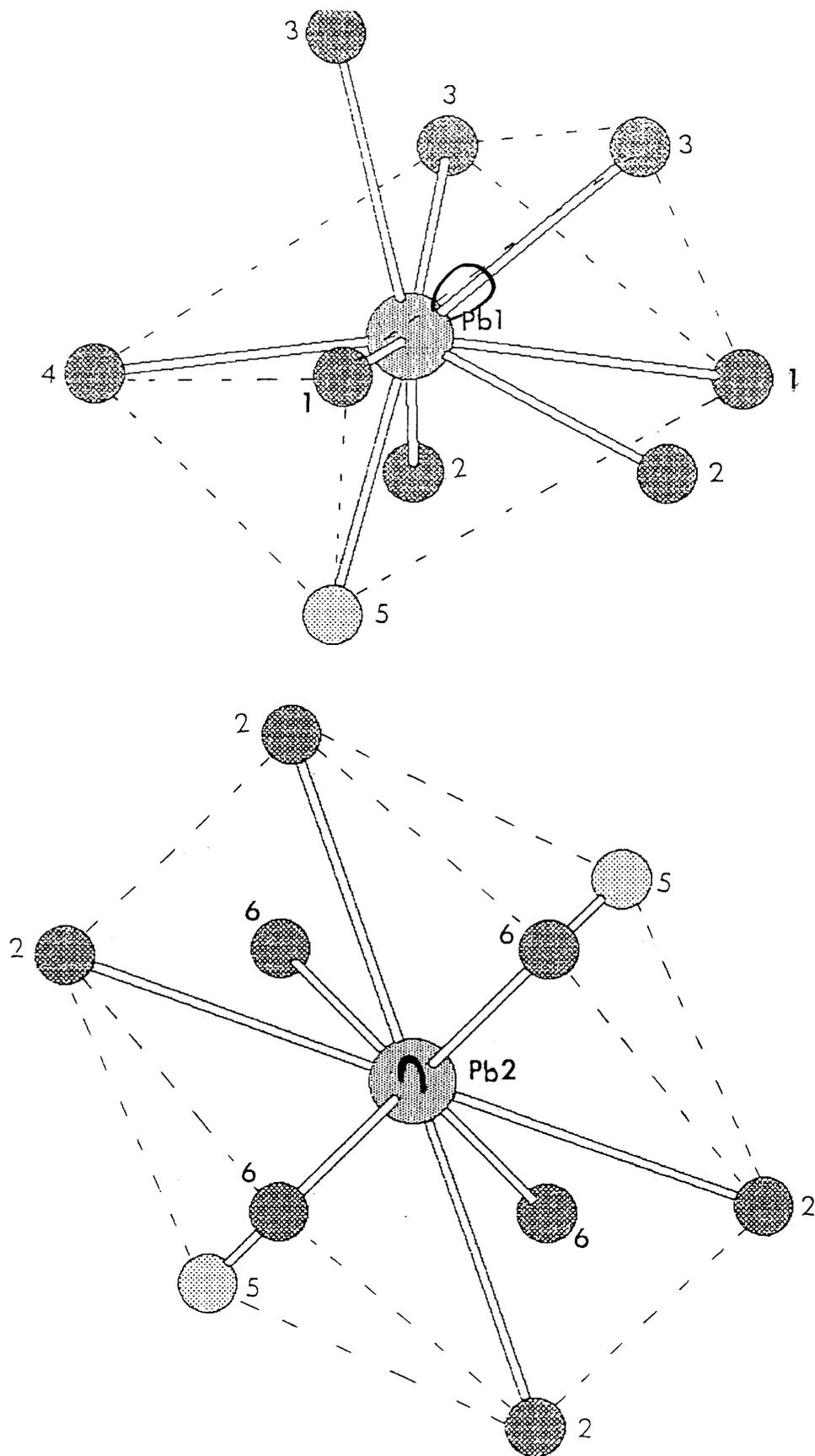


Fig. 22: Projection selon c des polyèdres de coordination fluorés des atomes de plomb de la phase V (le doublet libre $6(sp)^2$ de l'ion Pb^{2+} est schématisé)

CHAPITRE VII

ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE IV

A 298 K

VII-A- RAPPEL DE LA STRUCTURE

L'étude structurale de cette phase étant déjà connue, nous avons uniquement vérifié que les cristaux avaient la bonne composition en faisant un affinement de la structure précédemment déterminée (13, 15). Les paramètres de maille a' et c' de cette phase à 295 K sont les suivants:

$$a' \approx a \times \sqrt{2} \quad a' = 20,174(4) \text{ \AA}$$

$$c' \approx c \quad c' = 7,221(3) \text{ \AA}$$

où a et c sont les paramètres de maille de la phase V. Ce changement conduit à une rotation des axes a de 45° dans le plan (xOy) et à un doublement de volume de la maille élémentaire (figure 23).

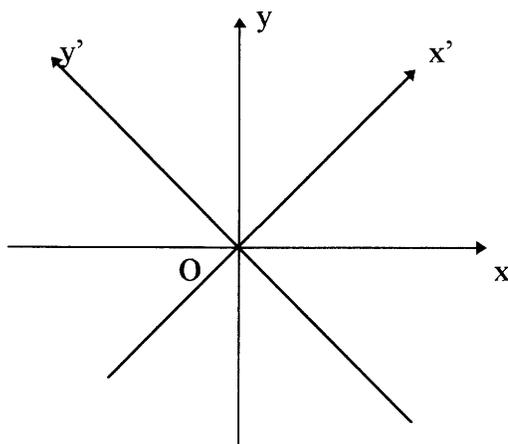


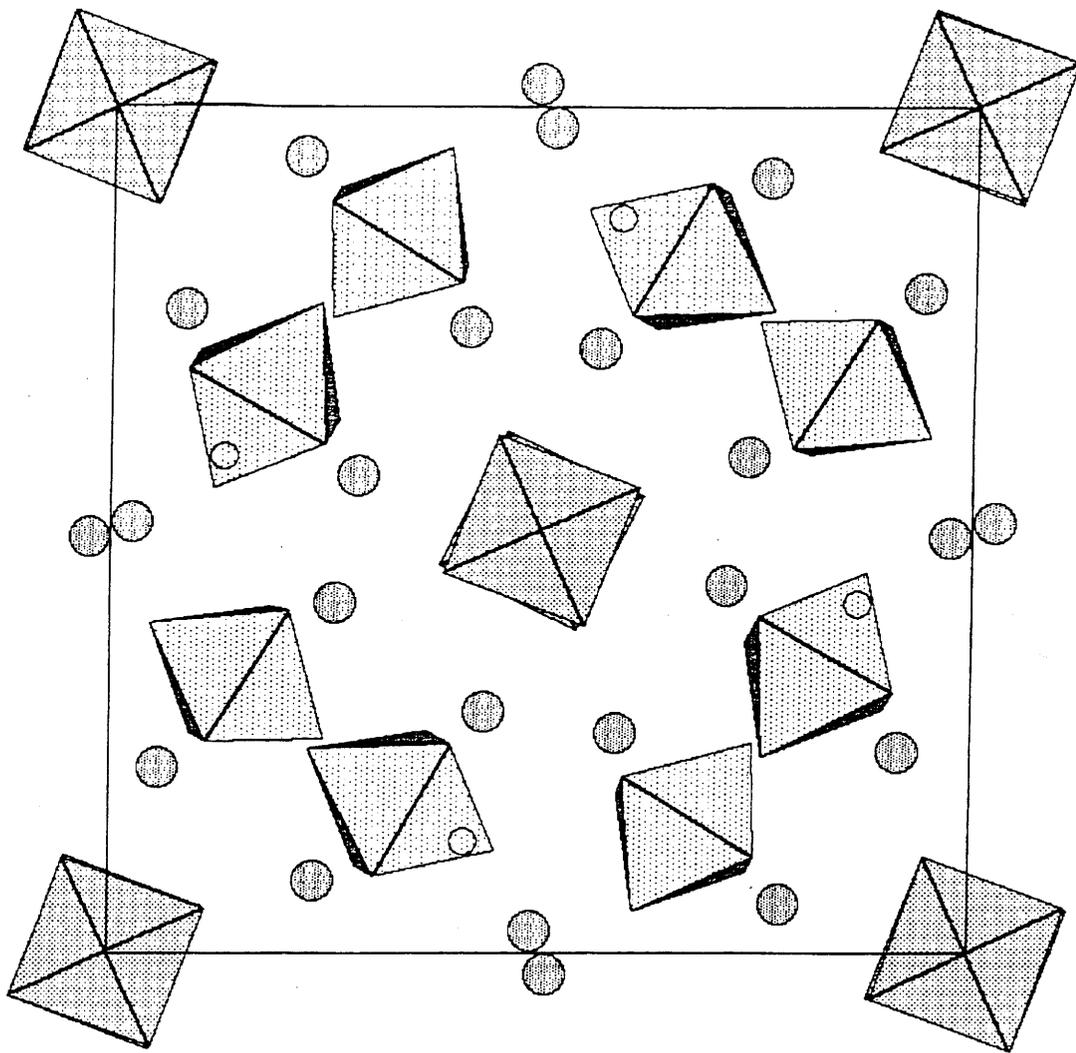
Fig. 23: Schématisation du changement de repère
(xOy repère de la phase V, $x'Oy'$ repère de la phase IV)

Un rappel des coordonnées atomiques dans la maille réelle est donnée dans le tableau VII-1. Les figures 24 et 25 représentent les projections selon l'axe c et selon l'axe a de la phase V.

Tableau VII-1: Coordonnées atomiques à 298 K

*Coordonnées bloquées, **Valeurs moyennes

Atomes	x	y	z	B_{iso}/B_{eq} (Å^2)
Pb1	0,1735(1)	0,0866(1)	0,0089(5)	1,74(12)
Pb2	0,1103(1)	0,1742(1)	0,5036(4)	1,20(10)
Pb3	0,1700(1)	0,8890(1)	0,0008(5)	1,17(11)
Pb4	0,9117(1)	0,1721(1)	0,4958(5)	1,40(10)
Pb5	0,9932(2)	0,9859(2)	0,2350(9)	3,57(13)
Al1	0,2500	0,2500	0,2382(70)	0,81(10)**
Al2	0,2500	0,2500	0,7575(104)	0,81(10)**
Al3	0,2500	0,7500	0,2437(46)	0,81(10)**
Al4	0,0066(8)	0,1668(9)	0,0055(32)	0,81(10)**
Al5	0,8350(10)	0,0103(9)	0,4919(29)	0,81(10)**
F1	0,2500	0,2500	0,0000*	2,16(11)**
F2	0,2500	0,2500	0,5000*	2,16(11)**
F3	0,2154(15)	0,1699(17)	0,2324(64)	2,16(11)**
F4	0,7805(15)	0,8311(16)	0,2443(70)	2,16(11)**
F5	0,2500	0,7500	0,0000	2,16(11)**
F6	0,8344(16)	0,2167(16)	0,2221(60)	2,16(11)**
F7	0,1657(16)	0,7824(16)	0,2343(69)	2,16(11)**
F8	0,7500	0,2500	0,5000	2,16(11)**
F9	0,0708(19)	0,1730(18)	0,8458(61)	2,16(11)**
F10	0,9496(17)	0,1377(18)	0,8413(55)	2,16(11)**
F11	0,9430(18)	0,1473(19)	0,1574(72)	2,16(11)**
F12	0,0672(17)	0,1943(17)	0,1677(56)	2,16(11)**
F13	0,9870(16)	0,2536(16)	0,9815(77)	2,16(11)**
F14	0,0285(18)	0,0794(19)	0,0436(52)	2,16(11)**
F15	0,9208(18)	0,0351(17)	0,5002(70)	2,16(11)**
F16	0,8564(17)	0,9475(17)	0,3156(54)	2,16(11)**
F17	0,8426(17)	0,9437(18)	0,6774(55)	2,16(11)**
F18	0,8126(15)	0,0718(19)	0,6757(65)	2,16(11)**
F19	0,8325(16)	0,0733(16)	0,3172(59)	2,16(11)**
F20	0,7505(17)	0,9910(17)	0,4570(73)	2,16(11)**
F21	0,8964(19)	0,0229(20)	-0,0123(60)	2,16(11)**
F22	0,0188(19)	0,1048(19)	0,5130(70)	2,16(11)**



● Pb

○ F

Fig. 24: Projection de la maille de la phase IV rapportée aux dimensions de celle de la maille élémentaire de la phase V selon [001].

La vraie projection de la phase IV serait deux fois plus grande et orientée à 45°

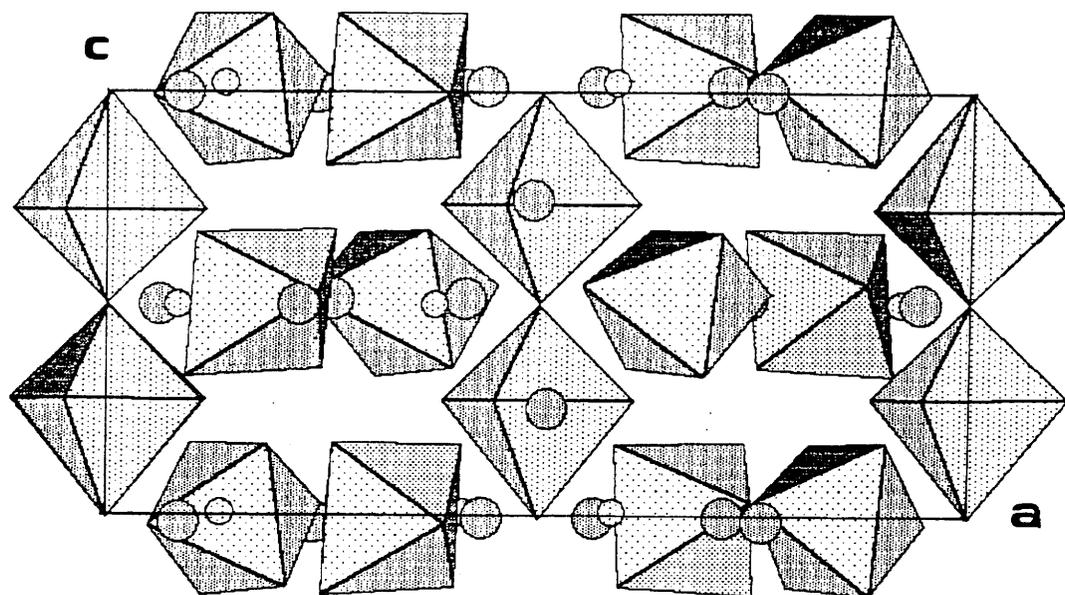


Fig 25: Projection de la maille de la phase IV rapportée aux dimensions de celle de la maille élémentaire de la phase V selon [010]

VII-B- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Comme pour la phase V, il existe deux types d'octaèdres (octaèdres de chaînes développées selon c , octaèdres isolés). Dans les chaînes d'octaèdres, un octaèdre sur deux a effectué une rotation de 45° . Les atomes d'aluminium sont pour moitié décalés de $+\Delta z$ et pour moitié décalés de $-\Delta z$. Ces déplacements antipolaires impliquent que la phase IV est antiferroélectrique: ceci est d'ailleurs en bon accord avec le doublement du volume de la maille élémentaire de la phase IV par rapport aux phases voisines. Les polyèdres de coordination du plomb sont représentés à la figure 26. Les atomes de fluor F14 ($y, 1/2-x, z$), F16 ($x, y, z-1$), F1, F12, F4 et F21 forment un prisme droit à base triangulaire dont l'atome Pb1 se situe proche d'une base (F4, F12 et F1). Le doublet libre $6(sp)^2$ de Pb1 est donc dans la direction opposée à cette base. Deux autres atomes de fluor F13 et F17 sont proches du centre de deux faces du trapèze. De même, l'atome Pb2 est entouré par un prisme droit à base triangulaire formé par F17 ($1/2-y, x, z-1$), F16 ($1/2-y, x, z-1$), F4 ($1/2-y, x, z$), F1 ($1/2-y, x, z-1$), F20 ($x, y, z-1$) et F22 et deux autres fluor F12 ($x, y, z-1$) et F9 sont presque au centre de deux des faces. Le doublet se trouve dans la direction de la base formée par les atomes F22, F17 et F16. Les atomes de fluor F11 ($-y, x-1/2, -z$), F10 ($-y, x-1/2, -z$), F19, F7, F6 ($-y, x-1/2, -z$), F6, F7 ($y+1/2, -x, -z$), F18 forment un cube autour de Pb3 tandis que deux autres fluor F21 et F13 sont peu éloignés du centre de deux des faces. La direction du doublet est celle du centre de l'arête formée par F6 ($-y, x-1/2, -z$) et F7. Les atomes F11, F19, F15 ($y+1/2, -x, 1-z$), F20 ($y+1/2, -x, -z$), F7 ($y+1/2, -x, 1-z$) et F10 ($x, y, z-1$) forment un prisme droit à base triangulaire avec l'atome Pb4 situé proche d'une base et deux fluor F6 et F22 ($x, y, 1+z$) presque au centre de deux faces du prisme: son doublet étant dirigé vers la base formée par F20, F10 et F7. L'atome Pb5 possède un environnement cubique formé par F22, F21 ($y+1/2, -x, -z$), F21 ($1/2-y, x, z$), F15 ($y+1/2, -x, -z$), F15 ($1/2-y, x, z-1$), F14 ($1-x, -y, -z$), F14 et F16 ($1/2-y, x, z-1$). Un autre atome de fluor F10 est proche d'une des faces et le doublet libre est dans la direction opposée.

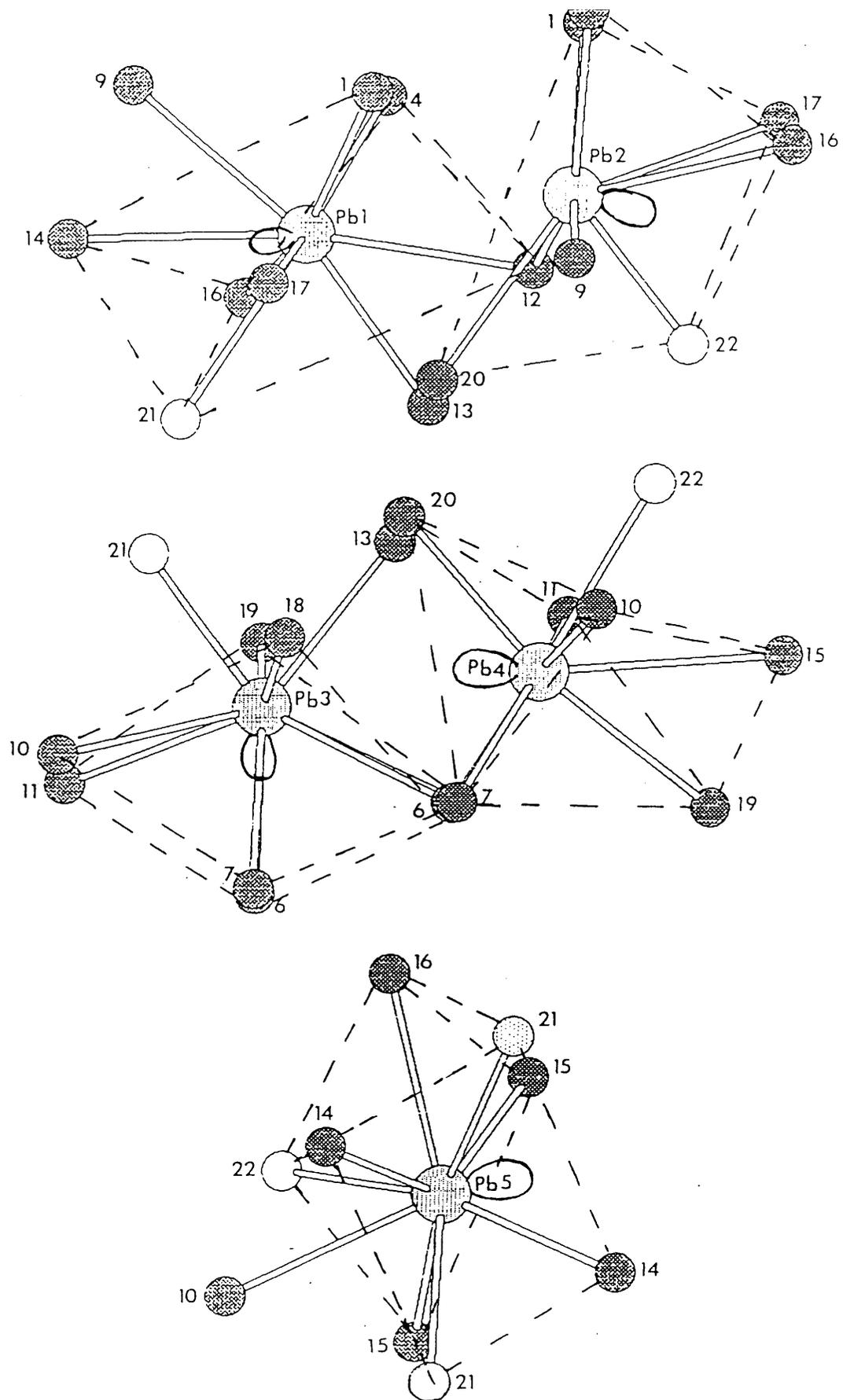


Fig. 26: Projection selon c des polyèdres fluorés de coordination des atomes de plomb de la phase IV (le doublet libre $6(sp)^2$ de l'ion Pb^{2+} est schématisé)

CHAPITRE VIII
ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE II
A 370 K

VIII-A- DETERMINATION DE LA STRUCTURE

La détermination du groupe d'espace à 370 K (phase II) s'est faite en plusieurs étapes. Compte tenu du référentiel cristallin choisi, seule l'extinction correspondant au mode centré ($h+k+l = 2n + 1$ pour hkl) a été constatée sur les clichés de Weissenberg. L'examen des réflexions observées nous a conduit à un groupe de symétrie ponctuel 4 ou $4/m$. L'analyse statistique des facteurs de structure normalisés suggère un caractère centrosymétrique pour cette structure. Ce caractère centrosymétrique a été confirmé par des mesures physiques (cf chap. XI). Nous en avons déduit que le groupe d'espace est $I4/m$. L'hypothèse de départ a été calculée à partir des coordonnées atomiques de la phase antiferroélectrique et en utilisant les nouveaux éléments de symétrie qui apparaissent. Les paramètres de maille affinés par méthode des moindres carrés sont:

$$a = 14,285(7) \text{ \AA}; c = 7,227(3) \text{ \AA}$$

Les facteurs de diffusion de Pb^{2+} , Al^{3+} , F^- utilisés au cours de l'affinement correspondent à ceux des Tables Internationales de Cristallographie (20). Le facteur d'accord R est égal à 0,053 pour des vibrations thermiques anisotropes attribuées aux atomes de plomb et isotropes aux autres atomes. Les tableaux VIII-1 et VIII-2 présentent les conditions d'enregistrement des mesures à 370 K au diffractomètre automatique et les résultats de l'affinement. Comme pour la phase V, l'enregistrement des intensités diffractées a été effectué en deux étapes:

- * enregistrement de la moitié de l'espace réciproque jusqu'à θ égal à 30°
- * enregistrement de réflexions observées pour des angles θ compris entre 30 et 55° calculé à partir d'un modèle structural obtenu lors d'un premier affinement.

De plus, lors de l'affinement, nous ne tenons pas compte des réflexions faibles ayant un angle θ supérieur à 20° . Les tableaux VIII-3, VIII-4 et VIII-5 regroupent les coordonnées

atomiques, les coefficients d'agitation thermique anisotrope et les distances interatomiques. Les valeurs élevées des coefficients d'agitation thermique anisotrope de l'atome de plomb Pb3 conduisent à envisager un écart positionnel statistique probable autour de la valeur $x = 0$, $y = 0,5$ dans le plan ab . Toutefois, la faible valeur de cet écart ne permet pas de différencier des positions statistiques discrètes lors de l'affinement.

Tableau VIII-1: Caractéristiques cristallographiques et conditions d'enregistrement des données pour Pb₅Al₃F₁₉ à 370 K

Système cristallin	quadratique		
Paramètres de maille	$a = 14,285(7) \text{ \AA}$		
	$c = 7,227(3) \text{ \AA}$		
	$V = 1474(3) \text{ \AA}^3$		
Groupe d'espace	I4/m		
Radiation	Mo K _α		
θ_{\min} , θ_{\max}	0, 55°		
Angle de balayage (°)	2+2,9tg θ		
Mode de balayage	ω/θ		
Gamme de mesures	$-33 \leq h \leq +33$		
	$-20 \leq k \leq +33$		
	$0 \leq l \leq +16$		
Réflexions mesurées	5787		
indépendantes	1715 dont 1314 observées ($I > 3\sigma$)		
utilisées pour l'affinement	1115		
R _{int}	0,065		
Correction d'absorption(modèle sphérique)	T _{min} ;	T _{max}	= 0,0009; 0,0185

Tableau VIII-2: Résultat d'affinement de la structure à 370 K

Nombres de paramètres	51
R; Rw; S	0,053; 0,058; 1,12
$\Delta\rho_{\min}; \Delta\rho_{\max}$ ($e\text{\AA}^{-3}$) résidu électronique	-6; 5

Tableau VIII-3: Coordonnées atomiques de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ à 370 K

* Valeurs moyennes

Atomes	x	y	z	$B_{\text{eq}}/B_{\text{iso}}$ (\AA^2)
Pb1	0,08474(4)	-0,23970(6)	0	1,42
Pb2	-0,06116(6)	-0,21768(5)	0,5	1,03
Pb3	0	0,5	0,25	5,68
Al1	0,1581(4)	0,3255(4)	0	0,95*
Al2	0	0	0,246(1)	0,95*
F1	0	0	0	3,00*
F2	0	0	0,5	3,00*
F3	0,3854(9)	0,4500(8)	0,246(2)	3,00*
F4	0,2001(9)	0,4076(9)	0,173(2)	3,00*
F5	0,3921(9)	0,2494(9)	0,670(2)	3,00*
F6	0,2630(10)	0,2610(10)	0	3,00*
F7	0,4530(10)	0,1120(10)	0,5	3,00*
F8	0,4170(10)	0,1250(10)	0	3,00*

Tableau VIII-4: Coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes à 370 K (\AA^2)

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb1	0,030(2)	0,020(1)	0,011(5)	0,000	0,000	0,006(2)
Pb2	0,021(3)	0,013(2)	0,010(6)	0,000	0,000	-0,005(5)
Pb3	0,122(2)	0,122(2)	0,025(4)	0,000	0,000	0,000

Tableau VIII-5: Distances interatomiques (\AA) à 370 K

Pb1 - F4 ₁	2,52(1)	Pb2 - F8 ₇	2,27(1)
- F4 ₂	2,52(1)	- F5 ₅	2,52(1)
- F6 ₃	2,54(1)	- F5 ₆	2,52(1)
- F8 ₃	2,60(1)	- F6 ₇	2,53(1)
- F3 ₁	2,61(1)	- F4 ₈	2,78(1)
- F3 ₂	2,61(1)	- F4 ₂	2,78(1)
- F7 ₄	2,83(1)	- F3 ₈	2,80(1)
- F5 ₄	3,02(1)	- F3 ₂	2,80(1)
- F5 ₅	3,02(1)		
Pb3 - F7 ₉	2,51(1)		
- F7 ₁₀	2,51(1)		
- F7 ₁₁	2,51(1)		
- F7 ₁₂	2,51(1)		
- F8 ₉	2,80(1)		
- F8 ₁₃	2,80(1)		
- F8 ₁₄	2,80(1)		

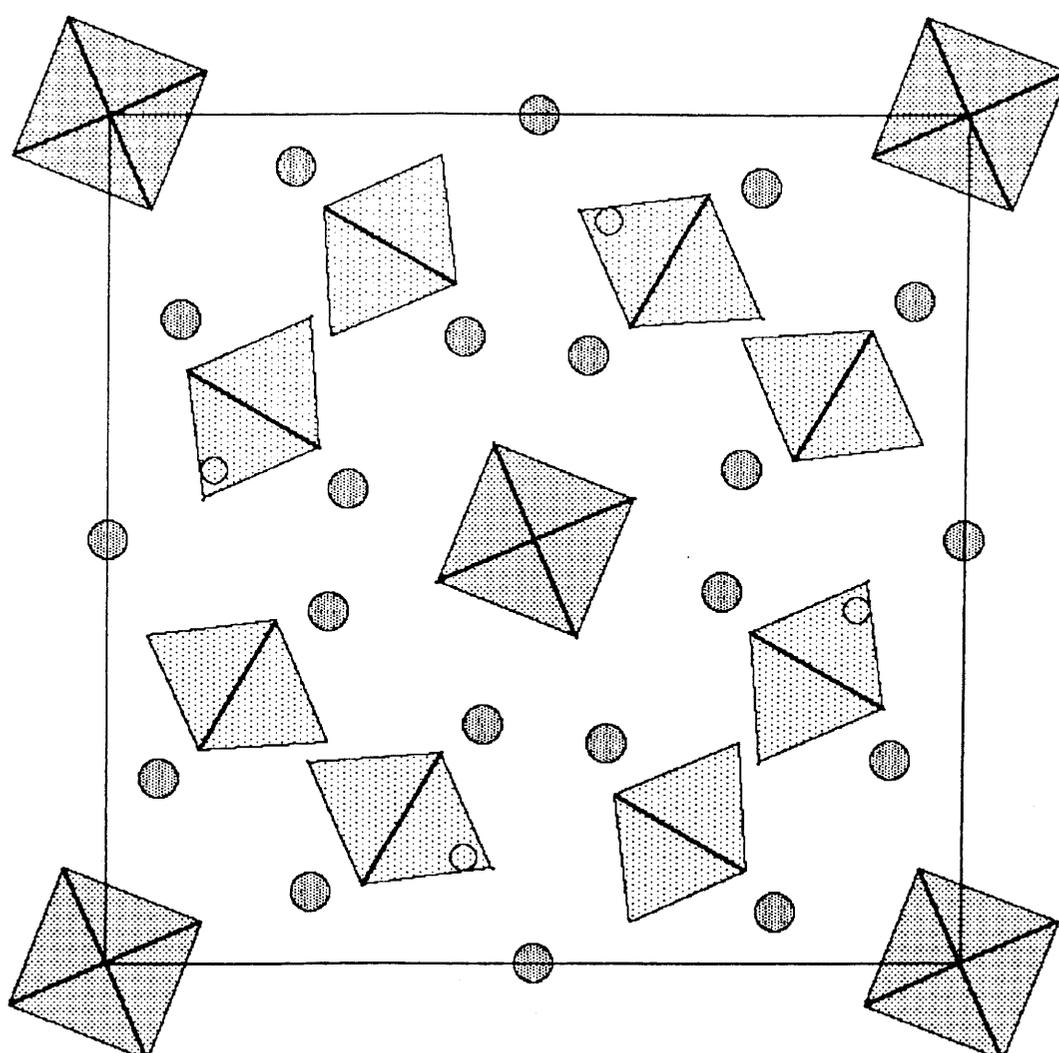
- F8 ₁₅	2,80(1)		
Al1 - F4 ₁₆	1,82(1)	Al2 - F2	1,84(2)
- F4	1,82(1)	- F1	1,78(2)
- F7 ₉	1,82(1)	- F3 ₉	1,79(2)
- F5 ₉	1,82(2)	- F3 ₂	1,79(2)
- F6 ₁₆	1,76(2)	- F3 ₁₇	1,79(2)
- F6	1,76(2)	- F3 ₁₈	1,79(2)

Codes de symétrie:

- | | | |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1. 1/2-y, x-1/2, z-1/2 | 2. 1/2-y, x-1/2, 1/2-z | 3. y, -x, -z |
| 4. x-1/2, y-1/2, 1/2-z | 5. x-1/2, y-1/2, z-1/2 | 6. x-1/2, y-1/2, 3/2-z |
| 7. x-1/2, y-1/2, z+1/2 | 8. 1/2-y, x-1/2, z+1/2 | 9. 1/2-x, 1/2-y, 1/2-z |
| 10. 1/2-x, 1/2-y, z-1/2 | 11. y, 1-x, z | 12. y, 1-x, 1-z |
| 13. x-1/2, y+1/2, 1/2-z | 14. x-1/2, y+1/2, z+1/2 | 15. 1/2-x, 1/2-y, z+1/2 |
| 16. x, y, -z | 17. x+1/2, y+1/2, 1/2-z | 18. x-1/2, y-1/2, 1/2-z |

VIII-B- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

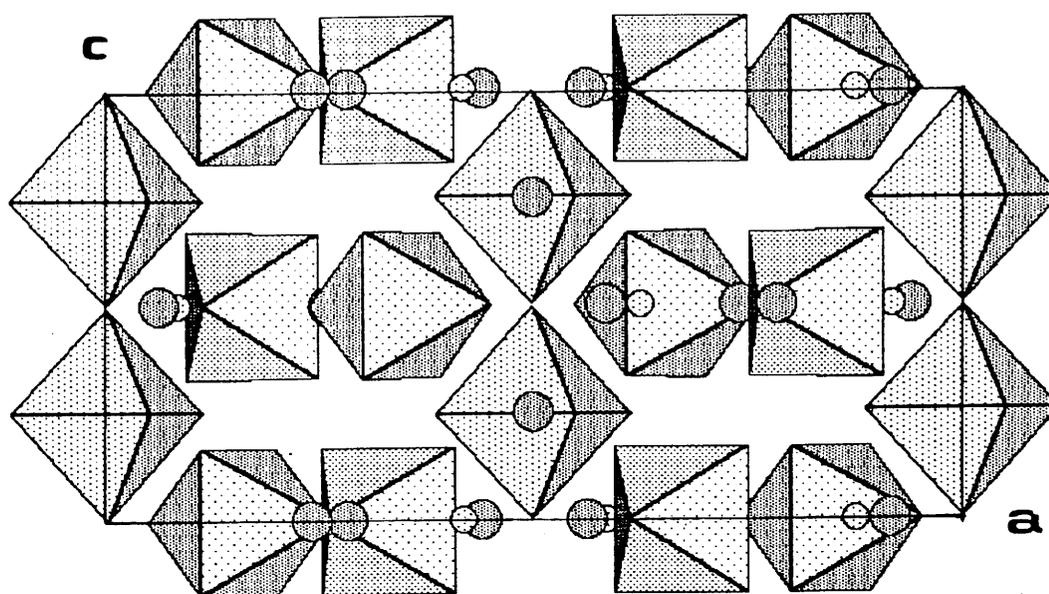
Comme pour la phase V, la phase II est constituée de chaînes d'octaèdres liés par les sommets, d'octaèdres isolés ainsi que de polyèdres complexes formés d'atomes de plomb et de fluor (21). La distance moyenne Al-F pour les octaèdres isolés est égale à 1,79(3) Å et à 1,80(2) Å pour les chaînes d'octaèdres. Les distances interatomiques sont donc identiques dans les deux cas. Les figures 27 et 28 représentent les projections de la maille cristalline respectivement selon *c* et selon *b*.



● Pb

○ F

Fig. 27: Projection de la maille cristalline de la phase II selon [001]



⊙ Pb

○ F

Fig. 28: Projection de la maille cristalline de la phase II selon [010]

Les atomes de plomb ont des coordinences différentes:

- * neuf pour Pb1: distance moyenne Pb1-F = 2,70(30) Å
- * huit pour Pb2: distance moyenne Pb2-F = 2,63(36) Å
- * huit pour Pb3: distance moyenne Pb3-F = 2,69(15) Å

Le polyèdre formé autour de Pb1 est un prisme trigonal distordu: la base inférieure étant formée par F3 (1/2-y, x-1/2, z-1/2), F3 (1/2-y, x-1/2, 1/2-z), F6 (y, -x, -z) et la base supérieure par F5 (x-1/2, y-1/2, 1/2-z), F7 (x-1/2, y-1/2, 1/2-z), F5 (x-1/2, y-1/2, z-1/2) avec F4 (1/2-y, x-1/2, z-1/2), F4 (1/2-y, x-1/2, 1/2-z) proches du milieu de deux faces et F8 (y, -x, -z) au voisinage du centre d'une arête. Le doublet libre $6(sp)^2$ de ce plomb est dans la direction de la base inférieure. Pb2F₈ représente aussi un prisme droit à base triangulaire. La base inférieure est constituée des atomes de fluor F6 (x-1/2, y-1/2, z+1/2), F5 (x-1/2, y-1/2, z-1/2), F3 (1/2-y, x-1/2, z+1/2) et la base supérieure par F3 (1/2-y, x-1/2, 1/2-z), F4 (1/2-y, x-1/2, 1/2-z), F5 (x-1/2, y-1/2, 3/2-z) avec F4 (1/2-y, x-1/2, z+1/2), F8 (x-1/2, y-1/2, 3/2-z) peu éloignés du centre de deux faces du prisme. Pour ce cation Pb²⁺, son doublet se situe dans la direction de la base supérieure. Et enfin, Pb3F₈ représente tout simplement un cube dont les bases sont formées par deux F7 et deux F8, l'atome de plomb occupant le plan diagonal du cube et son doublet se dirigeant vers la face inférieure. La figure 29 représente ces trois polyèdres de coordination autour des atomes de plomb. Les atomes d'aluminium étant tous au centre des octaèdres, la polarisation spontanée est nulle. La phase II n'est donc ni ferroélectrique, ni antiferroélectrique.

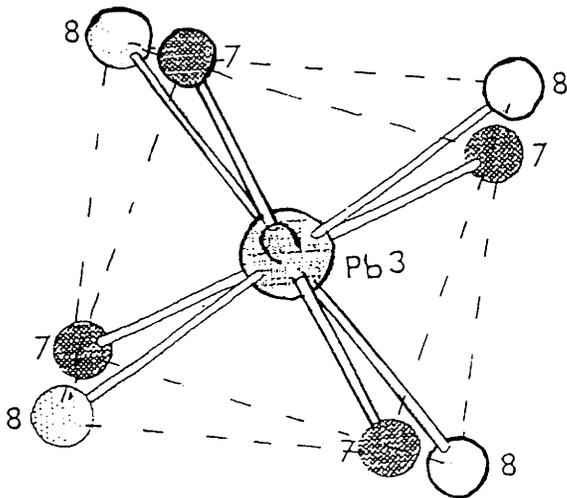
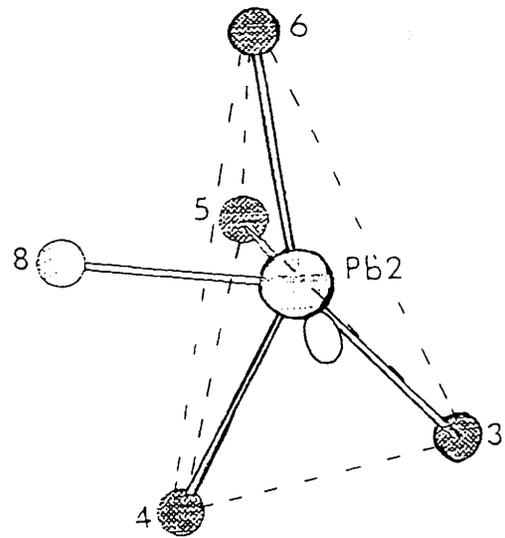
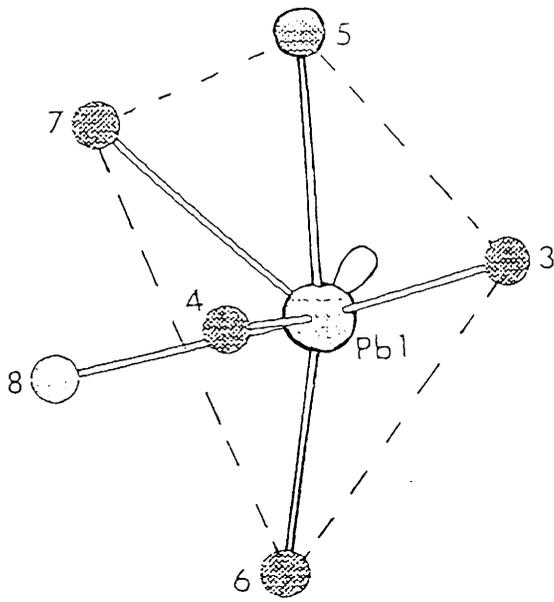


Fig. 29: Projection selon c des polyèdres de coordination fluorés des atomes de plomb de la phase II (le doublet libre $6(sp)^2$ de l'ion Pb^{2+} est schématisé)

CHAPITRE IX

ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE HAUTE TEMPERATURE A 650 K

IX-A- DETERMINATION STRUCTURALE

L'étude structurale de la phase haute température a été réalisée à l'Institut des Matériaux de Nantes en collaboration avec Y. Piffard. En raison de difficultés liées aux conditions opératoires, cette étude est incomplète et peu précise. Elle permet néanmoins de mettre en évidence des modifications structurales significatives.

IX-A-1- Conditions opératoires

Un cristal sphérique de 0,2 mm de diamètre a été sélectionné. Il a été collé à l'aide d'un ciment réfractaire à l'extrémité d'une tige de quartz. Le diffractomètre automatique utilisé est de type ENRAF-NONIUS CAD4. Il est équipé d'un dispositif utilisant un jet d'azote sec pour chauffer le cristal. Ce dernier est placé à moins de deux millimètres de l'extrémité de la buse cylindrique amenant le gaz chaud. Le diffractomètre n'étant pas équipé du dispositif permettant d'effectuer des clichés de Bragg oscillant suivant les axes principaux, la recherche d'éventuelles taches de surstructures n'a pu être effectuée. Les paramètres de maille reportés dans le tableau IX-1 sont donc ceux déduits de la procédure automatique préliminaire.

L'enregistrement des intensités a été entrepris dans une portion du réseau réciproque permettant d'envisager une bonne analyse de la symétrie de Laue (Tableau IX-1). Les principales informations relatives aux données cristallographiques, aux conditions d'enregistrement puis d'affinement sont données dans le tableau IX-1. Au cours de l'enregistrement, la mesure périodique de l'intensité de réflexions de référence a permis de mettre en évidence une dégradation du cristal dans les conditions de la mesure. Des tentatives réalisées avec d'autres cristaux ont montré que cette dégradation pouvait intervenir en quelques heures. Dans le cas de cette étude, nous avons cependant pu mesurer 3077 réflexions avant que la perte d'intensité des réflexions de référence, supérieure à 15%, nous impose

d'interrompre l'enregistrement. C'est à partir de cette collecte incomplète et de qualité limitée, que la détermination de la structure a été cependant entreprise.

Tableau IX-1: Caractéristiques cristallographiques et conditions d'enregistrement des données pour $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ à 650 K

Système cristallin	quadratique
Paramètres de maille	$a = 14,37(7) \text{ \AA}$
	$c = 7,27(14) \text{ \AA}$
	$V = 1502 \text{ \AA}^3$
Groupe d'espace	$I4/m$
Radiation	Mo K_α
Gamme de mesure	$-20 \leq h \leq 20$
	$-1 \leq k \leq 20$
	$-1 \leq l \leq 10$
Réflexions mesurées	3077
observées	1359 ($I/\sigma(I) = 0,33$)
utilisées	339
Correction d'absorption (modèle sphérique)	$T_{\min}; T_{\max} = 0,0428; 0,1876$

Tableau X-2: Résultat d'affinement de la structure à 650 K

Nombres de paramètres	48
R; R_w	0,109; 0,152
$\Delta\rho_{\min}; \Delta\rho_{\max}$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$) résidu électronique	-2; 2

IX-A-2- Traitement des données et affinement de la structure

Les intensités mesurées ont été traitées à l'aide de la chaîne de programme MOLEN distribuée par NONIUS. L'analyse des intensités corrigées des phénomènes de Lorentz, de polarisation et de l'absorption montre clairement que le groupe de Laue est $4/m$ comme pour la phase II et les conditions d'extinction invitent à retenir le groupe d'espace $I4/m$.

Une première tentative d'affinement global de la structure a été réalisée en introduisant toutes les positions atomiques ainsi que leurs facteurs d'agitation thermique isotrope. Au terme de cette essai, il apparaît que:

- * l'atome Pb3 en position 4d présente une agitation thermique environ trois fois plus grande que celle des atomes Pb1 et Pb2

- * l'atome F1 en position 2a présente une agitation thermique si élevée que la présence de fluor à l'origine doit être exclue.

Le fait de permettre à l'atome Pb3 d'occuper statistiquement une position 16i au voisinage de la position 4d ramène son facteur d'agitation thermique à une valeur voisine de celles obtenues pour Pb1 et Pb2 et améliore l'affinement. A ce stade, une synthèse de Fourier différence fait apparaître un résidu électronique significatif sur une position voisine de 0,12;0,92;0. L'introduction de fluor sur cette position, avec un taux d'occupation de 50%, conduit à un affinement convenable (abaissement de R et R_w et facteur d'agitation thermique convenable). A ce niveau, il convient de remarquer que le nombre d'atomes de fluor introduits par maille élémentaire est trop élevé. Pour le ramener à la valeur voulue nous avons choisi d'affiner le taux d'occupation des positions F6 et F7 (qui présentait des facteurs d'agitation thermique les plus élevés) en les contraignant à avoir une somme fixe calculée à partir de la formulation chimique du composé. Au terme de cet affinement, certes peu précis, il apparaît clairement que:

* l'atome Pb3 occupe maintenant statistiquement une position située au voisinage de la position 4d

* la répartition du fluor a subit des modifications importantes qui pourraient traduire une "mise en mouvement" du fluor.

Les résultats de l'affinement, les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique anisotrope obtenus sont présentés dans les tableaux IX-2, IX-3 et IX-4. Le tableau IX-5 regroupe les distances interatomiques.

Tableau IX-3: Coordonnées atomiques de Pb₅Al₃F₁₉ à 650 K

Atomes	Mult.	Position	x	y	z	B _{iso} /B _{eq} (Å ²)
Pb1	1	8h	0,0854(5)	0,7620(5)	0	2,79(15)
Pb2	1	8h	0,9378(4)	0,7825(4)	0,5	2,18(13)
Pb3	0,25	16i	-0,0035(32)	0,4755(8)	0,2560(55)	2,84(44)
Al1	1	8h	0,1603(28)	0,3302(27)	0	1,84(77)
Al2	1	4e	0	0	0,241(12)	1,25(92)
F1	0,5	8h	0,121(15)	0,917(15)	0	5(5)
F2	1	2b	0	0	0,5	2(3)
F3	1	16i	0,3841(42)	0,4590(42)	0,254(12)	3(2)
F4	1	16i	0,2072(45)	0,4093(43)	0,173(14)	4(2)
F5	1	16i	0,3943(54)	0,2447(52)	0,669(16)	6(2)
F6	0,93(12)	8h	0,2704(82)	0,2767(83)	0	6(2)
F7	0,82(12)	8h	0,4251(97)	0,1039(94)	0,5	6(2)
F8	1	8h	0,4110(58)	0,1283(56)	0	3(2)

Tableau IX-4: Coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes à 650 K (\AA^2)

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb1	0,054(3)	0,043(3)	0,009(9)	0	0	0,014(3)
Pb2	0,042(3)	0,028(2)	0,013(8)	0	0	-0,006(3)

Tableau IX-5: Distances interatomiques (\AA) à 650 K

Pb1 - F1	2,3(2)	Pb2 - F8 ₅	2,25(8)
- F4 ₁	2,53(8)	- F6 ₅	2,4(1)
- F4 ₂	2,53(8)	- F5 ₆	2,54(9)
- F8 ₃	2,56(8)	- F5 ₇	2,54(9)
- F3 ₁	2,6(7)	- F4 ₈	2,75(8)
- F3 ₂	2,6(7)	- F4 ₉	2,75(8)
- F6 ₃	2,8(1)	- F3 ₈	2,76(7)
- F1 ₄	2,9(1)	- F3 ₉	2,76(7)
Pb3 - F7 ₁₀	2,4(1)		
- F7 ₁₁	2,5(1)		
- F8 ₁₂	2,67(7)		
- F7 ₁₃	2,75(9)		
- F8 ₁₀	2,75(8)		
- F7 ₁₄	2,8(1)		
- F4 ₁₅	2,95(7)		
Al1 - F7 ₁₆	1,6(1)	Al2 - F2	1,84(2)
- F6	1,8(1)	- F3 ₁₁	1,77(7)
- F5 ₁₁	1,8(1)	- F3 ₁₈	1,77(7)

- F5 ₁₆	1,8(1)	- F3 ₁₉	1,77(7)
- F4	1,81(9)	- F3 ₂₀	1,77(7)
- F4 ₁₇	1,81(9)	- F1 ₂₁	2,7(2)

Codes de symétrie:

1. 1/2-y, x+1/2, z-1/2	2. 1/2-y, x+1/2, 1/2-z	3. y, 1-x, z
4. y-1, 1-x, z	5. x+1/2, y+1/2, z+1/2	6. x+1/2, y+1/2, z-1/2
7. x+1/2, y+1/2, 3/2-z	8. 3/2-y, x-1/2, z-1/2	9. 3/2-y, x-1/2, 1/2-z
10. -y, x, z	11. 1/2-x, 1/2-y, 1/2-z	12. 1/2-x, 1/2-y, z+1/2
13. y, 1-x, z	14. x-1/2, y+1/2, z-1/2	15. y-1/2, 1/2-x, 1/2-z
16. 1/2-x, 1/2-y, z-1/2	17. x, y, -z	18. x-1/2, y-1/2, 1/2-z
19. x-1/2, 1/2-y, 1/2-z	20. 1/2-x, y-1/2, 1/2-z	21. x, y-1, z

IX-B- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Les figures 30 et 31 représentent respectivement les projections selon *c* et selon *b*. Les octaèdres isolés demeurent avec une distance moyenne de 1,8(1) Å. Le déplacement de l'atome F1 semble indiquer la disparition des chaînes d'octaèdres; ceci implique que l'aluminium Al2 possède un environnement pentagonal au lieu d'une coordinence octaédrique pour les autres structures. Des mesures plus complètes ainsi qu'une étude de RMN de l'aluminium permettraient de confirmer ce changement de coordination pour cet ion.

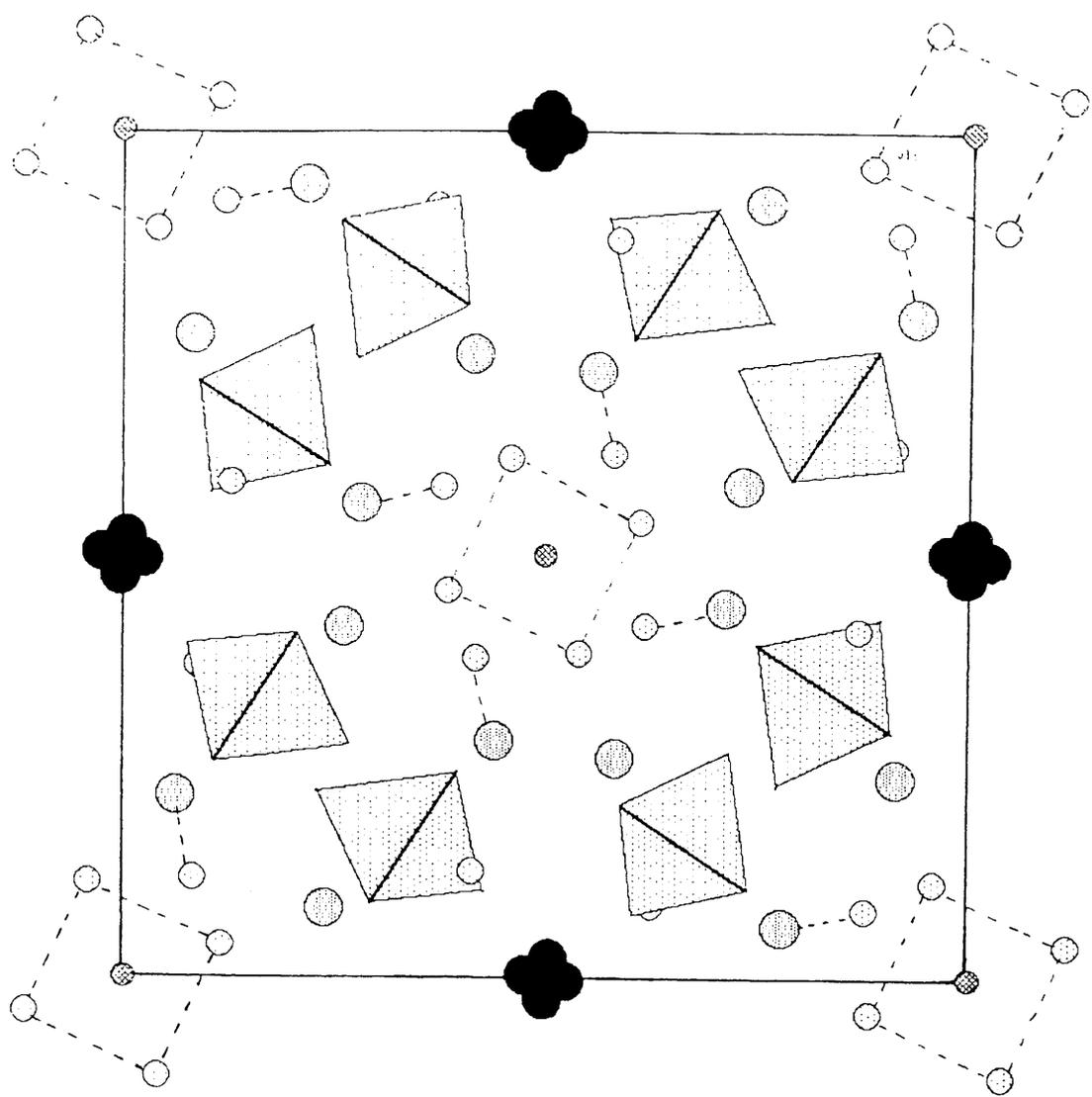
Les polyèdres de coordination sont les suivants (figure 32):

* le plomb Pb1 est en coordinence huit; six atomes de fluor forment un prisme trigonal dont la base inférieure est formée de F4 (1/2-y, x+1/2, 1/2-z), F4 (1/2-y, x+1/2, z-1/2) et F6 (y, 1-x, z) et la base supérieure est composée de F1, F3 (1/2-y, x+1/2, 1/2-z)

et F3 ($1/2-y$, $x+1/2$, $z-1/2$). Les deux autres fluor F8 (y , $1-x$, z) et F1 ($y-1$, $1-x$, z) sont proches du milieu des deux faces. Le doublet libre $6(sp)^2$ de cet ion est dirigé vers le milieu de la base supérieure.

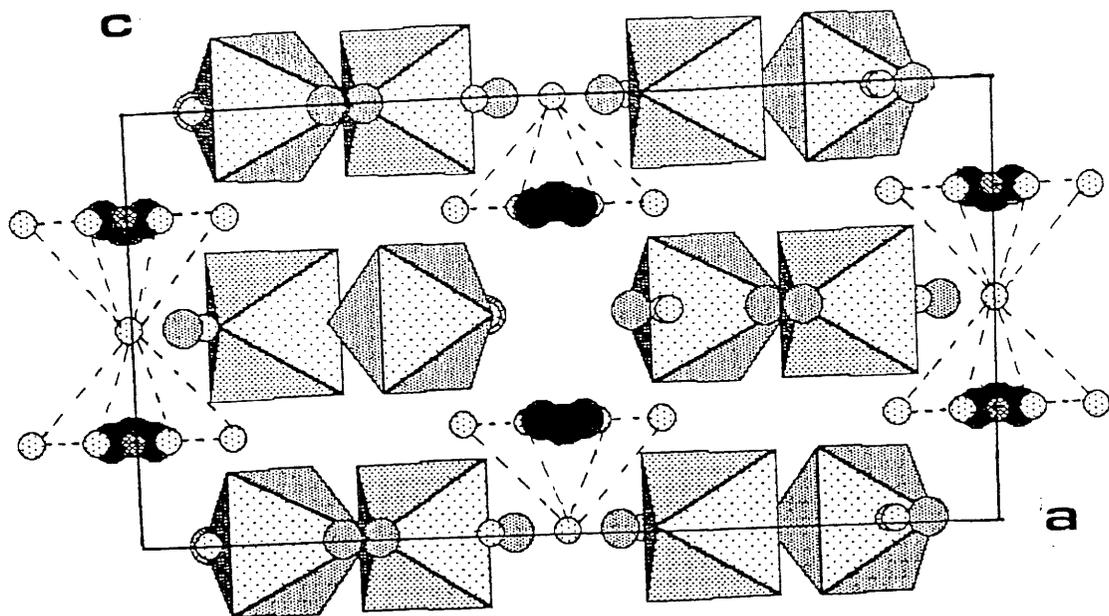
* Pb2 est entouré par huit atomes de fluor; six d'entre eux F3 ($3/2-y$, $x-1/2$, $z-1/2$), F4 ($3/2-y$, $x-1/2$, $z-1/2$), F5 ($x+1/2$, $y+1/2$, $z-1/2$), F3 ($3/2-y$, $x-1/2$, $1/2-z$), F4 ($3/2-y$, $x-1/2$, $1/2-z$) et F5 ($x+1/2$, $y+1/2$, $z+1/2$) forment un prisme à base triangulaire avec les atomes F6 ($x+1/2$, $y+1/2$, $z+1/2$) et F8 ($x+1/2$, $y+1/2$, $z+1/2$) proches du milieu de deux faces. Son doublet est orienté vers le milieu de l'arête F3 ($3/2-y$, $x-1/2$, $1/2-z$) - F3 ($3/2-y$, $x-1/2$, $z-1/2$).

* le plomb Pb3 est en coordinence neuf. Les fluor F7 ($-y$, x , z), F7 ($1/2-x$, $1/2-y$, $1/2-z$), F7 (y , $1-x$, z), F7 ($x-1/2$, $y+1/2$, $z-1/2$), F8 ($-y$, x , z) et F8 ($1/2-x$, $1/2-y$, $z+1/2$) forment un prisme trigonal avec F4 ($y-1/2$, $1/2-x$, $1/2-z$) voisin du milieu d'une des faces. Le doublet est orienté vers le centre l'arête F7 (y , $1-x$, z)-F7 ($x-1/2$, $y+1/2$, $z-1/2$).



- Pb en position statistique (25%)
- Pb
- F

Fig. 30: Projection de la maille cristalline de la phase haute température selon [001]



- Pb en position statistique (25%)
- Pb
- F

Fig. 31: Projection de la maille cristalline de la phase haute température selon [010]

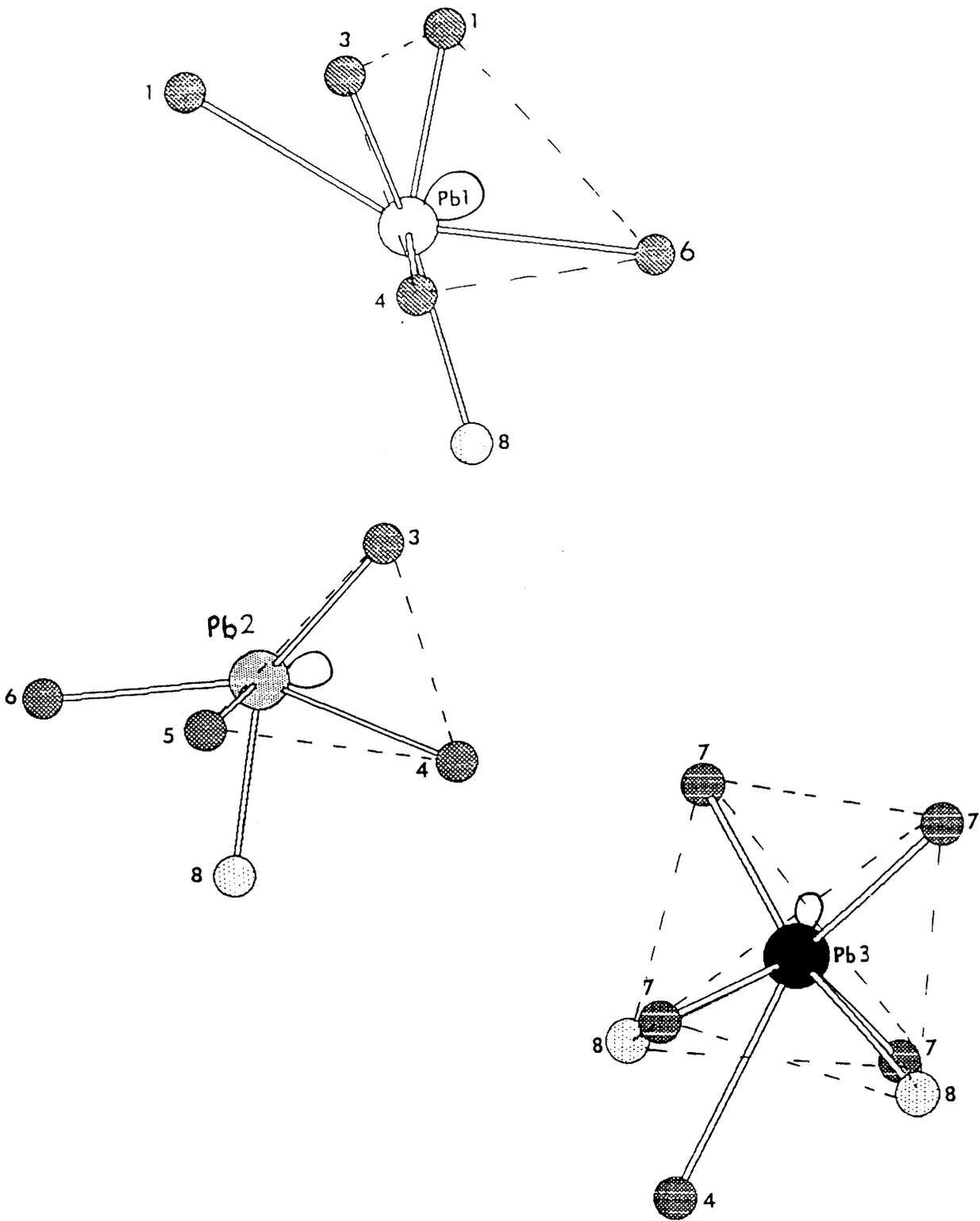


Fig. 32: Projection selon c des polyèdres de coordination des atomes de plomb de la phase haute température (le doublet libre $6(sp)^2$ est schématisé)

CHAPITRE X

ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE III

A 330 K

L'étude de cette phase n'a pu être menée à bien sur monocristal en raison de la présence de macles internes (domaines ferroélastiques). Ces divers domaines correspondent à différentes orientations de la maille cristalline; la structure déterminée à partir d'un tel cristal correspondrait donc à une structure moyenne entre les différents domaines. Le seul moyen de connaître la structure cristalline de cette phase était le traitement par méthode de Rietveld.

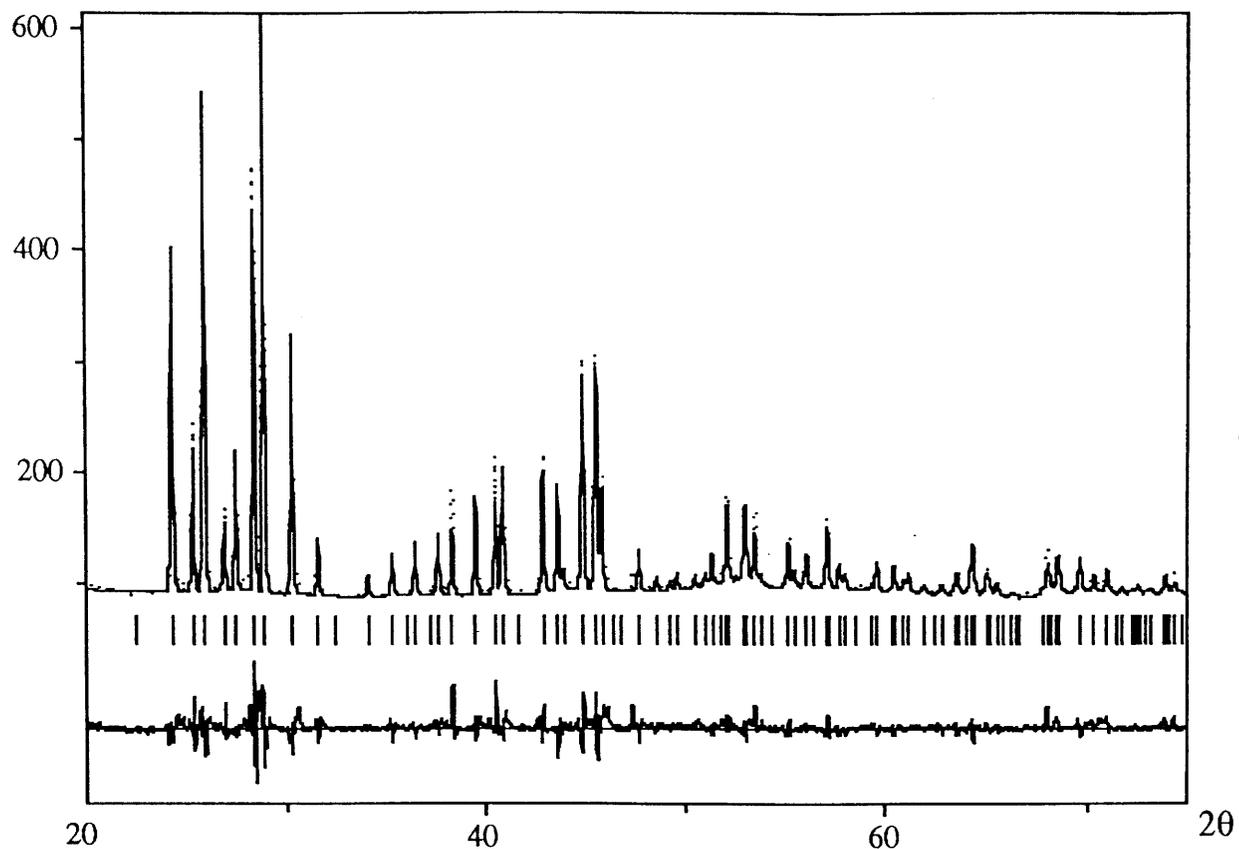
X-A- ETUDES RIETVELD PRELIMINAIRES

Afin de tester l'efficacité de la démarche, nous avons effectué dans un premier temps des affinements "Rietveld" sur les phases déjà caractérisées sur monocristal afin de nous donner ensuite un point de repère sur la validité de la résolution structurale de la phase monoclinique.

X-A-1- Phase ferroélectrique

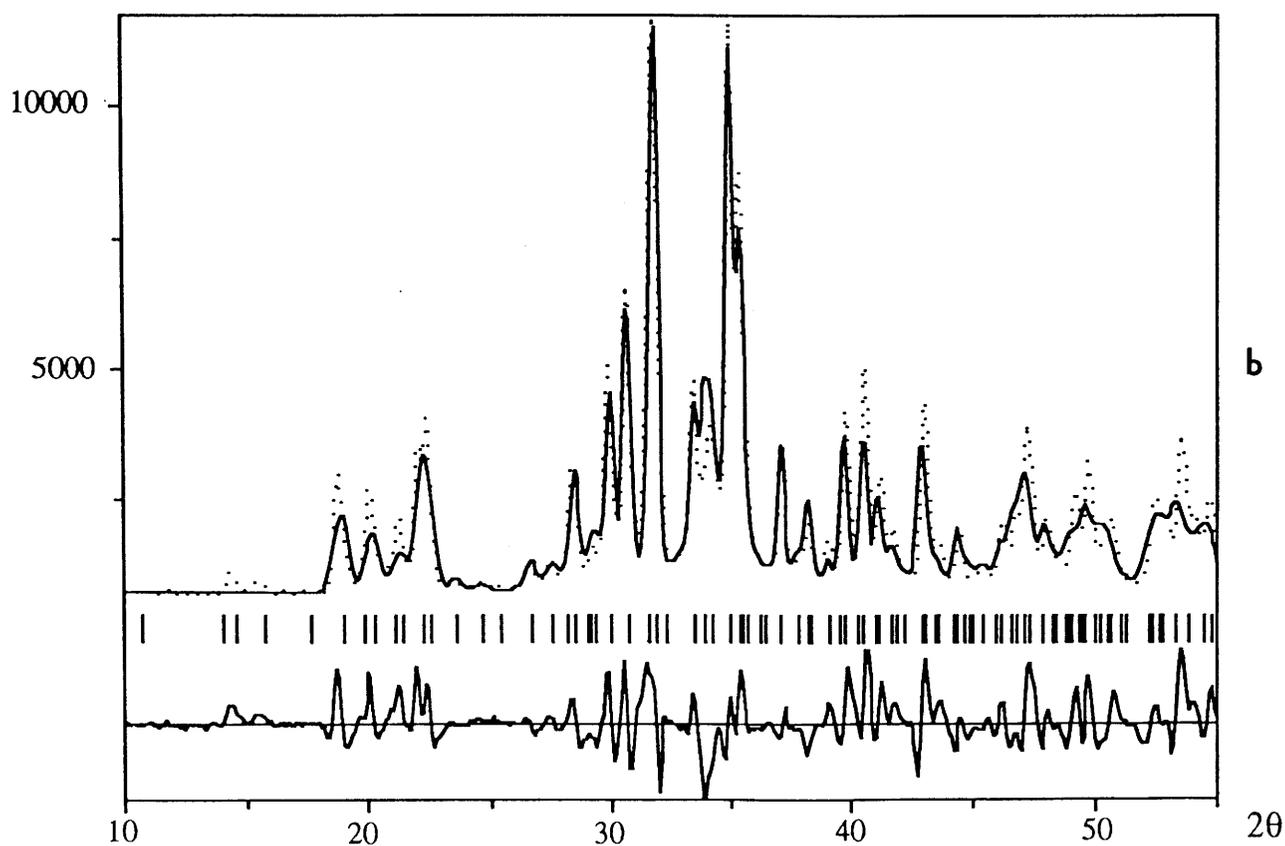
Les résultats obtenus sur la base de données structurales de monocristaux de même composition sont regroupés dans le tableau X-1. Les figures 33a et 33b représentent les diffractogrammes obtenus sur poudre respectivement par diffraction des rayons X et par diffraction neutronique.

Intensité (u.a)



a

Intensité (u.a.)



b

Fig. 33a: Diffractogrammes de rayons X à 50 K

33b: Diffractogrammes neutronique à 5 K

observé (pointillés) et calculé (trait continu)

Tableau X-1: Conditions expérimentales et résultats de l'affinement Rietveld de la phase V

* Valeurs hors bruit de fond

	RX	Neutrons
Système cristallin	Quadratique	Quadratique
Groupe d'espace	I4cm	I4cm
Paramètres de maille (Å)	$a = 14,09(2) ; c = 7,34(2)$	$a = 14,04(3) ; c = 7,36(2)$
Température (K)	50	5
Longueur d'onde	1,5406 Å	1,2100 Å
Domaine angulaire	$20^\circ < 2\theta < 75^\circ$	$10^\circ < 2\theta < 55^\circ$
Pas angulaire	0,025°	0,01°
Nbre de réflexions	126	115
Nbre de paramètres affinés	14	12
R_p (%)	19,9*	30,5*
R_{wp} (%)	18,2*	33,3*
R_B (%)	9,3	16,4

Les facteurs de reliabilité demeurent élevés. Ceci peut s'expliquer pour plusieurs raisons:

* la présence de silicium, utilisé comme étalon, dans l'échantillon, dans le cas des diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X, perturbe certaines raies de diffraction. De plus, l'affinement Rietveld devient plus complexe: affinement simultané des deux phases en présence (silicium et $Pb_5Al_3F_{19}$).

* le programme utilisé ne permet pas de réaliser de corrections d'absorption qui s'avèreraient nécessaire dans le cas d'une géométrie Guinier.

* nous avons vu dans le chapitre V que lorsque la poudre $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ possédait des grains inférieurs à 1 μm , la phase paraélastique était stable de 77 jusqu'à 400 K. Or, les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X ou par diffraction neutronique n'ont pas été réalisés à partir de poudres tamisées. Donc, nous pensons que les échantillons des phases ferroélectrique, antiferroélectrique et ferroélastique contenaient encore une certaine quantité de phase paraélastique.

* le nombre de paramètres ajustables est important par rapport aux nombres de données dans les deux cas. De ce fait, nous sommes à la limite des possibilités du traitement et nous ne pouvons libérer tout les paramètres simultanément. En effet, l'affinement simultané de tous les paramètres conduit à des distances interatomiques aluminium-fluor aberrantes. Nous avons donc optimisé les seules coordonnées atomiques des atomes de plomb ainsi que leurs facteurs d'agitation thermique isotrope.

Tableau X-2: Coordonnées atomiques des atomes de plomb

* Valeur fixée

atomes	x	y	z
Pb1	0	0,5	0,145(1)
Pb2	0,4265(2)	0,2741(2)	0*

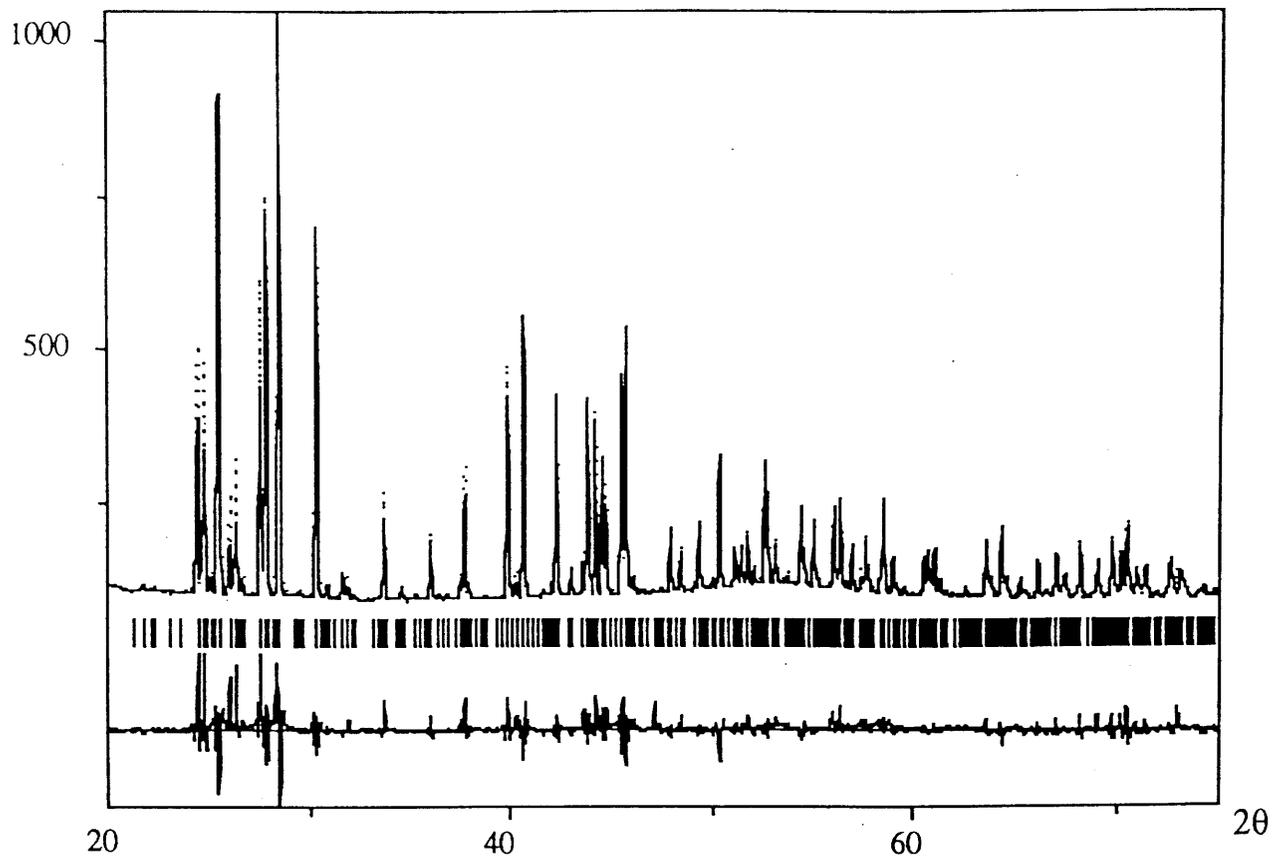
Ces résultats comparés à ceux obtenus sur monocristal (cf Tableau VI-3), malgré les valeurs élevées des facteurs de reliabilité, montrent que la poudre et les cristaux sont identiques car les coordonnées atomiques des atomes de plomb sont comparables dans les deux cas. De ce

fait, l'étude structurale de la phase III ne pouvant être envisagée sur cristal à cause de domaines ferroélastiques, pourra être effectuée sur poudre par la méthode Rietveld.

X-A-2- Phase antiferroélectrique

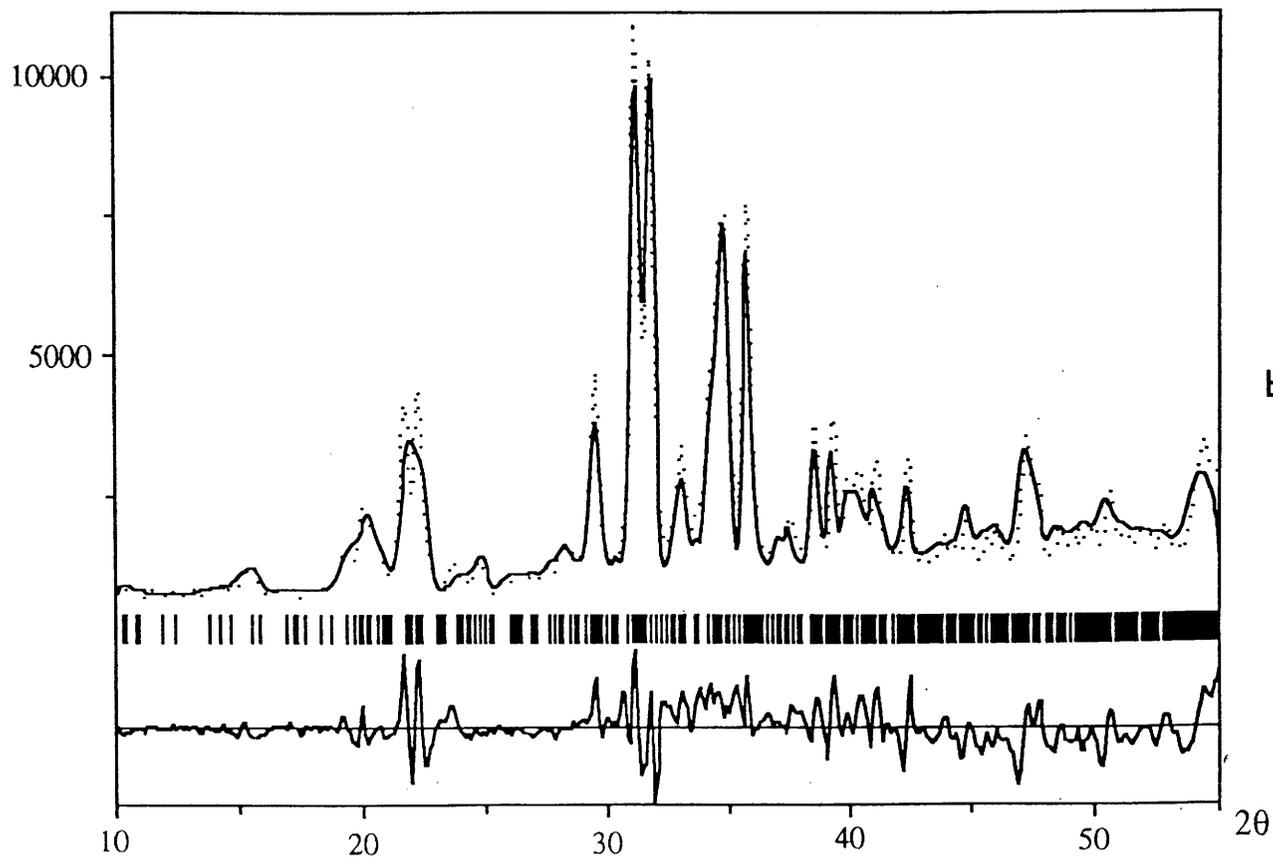
Les diffractogrammes obtenus par diffractions X et neutronique sont représentés respectivement sur les figures 34a et 34b. Les résultats des affinements sont regroupés dans le tableau suivant.

Intensité (u.a.)



a

Intensité (u.a.)



b

Fig. 34a: Diffractogrammes de rayons X à 300 K

34b: Diffractogrammes neutronique à 300 K
observé (pointillés) et calculé (trait continu)

Tableau X-3: Conditions expérimentales et résultats de l'affinement Rietveld de la phase IV

* Valeurs hors bruit de fond

	RX	Neutrons
Système cristallin	Quadratique	Quadratique
Groupe d'espace	P4/n	P4/n
Paramètres de maille (Å)	$a = 20,139(2) ; c = 7,213(1)$	$a = 20,114(5) ; c = 7,201(3)$
Température (K)	300	300
Longueur d'onde	1,5406 Å	1,2100 Å
Domaine angulaire	$20^\circ < 2\theta < 75^\circ$	$10^\circ < 2\theta < 55^\circ$
Pas angulaire	0,025°	0,01°
Nbre de réflexions	837	436
Nbre de paramètres affinés	29	27
R_p (%)	22,3*	26,4*
R_{wp} (%)	21,9*	28,2*
R_B (%)	13,4	17,6

De même, nous observons des valeurs élevées des facteurs de reliabilité. Ceci est dû aux mêmes problèmes que ceux évoqués au paragraphe précédent. Le modèle affiné correspond au modèle obtenu sur monocristal (cf Tableau VII-3). Les variations des coordonnées atomiques des atomes de plomb ne sont pas significatives. Les autres atomes ont été fixés pour les raisons évoquées précédemment.

Tableau X-4: Coordonnées atomiques des atomes de plomb

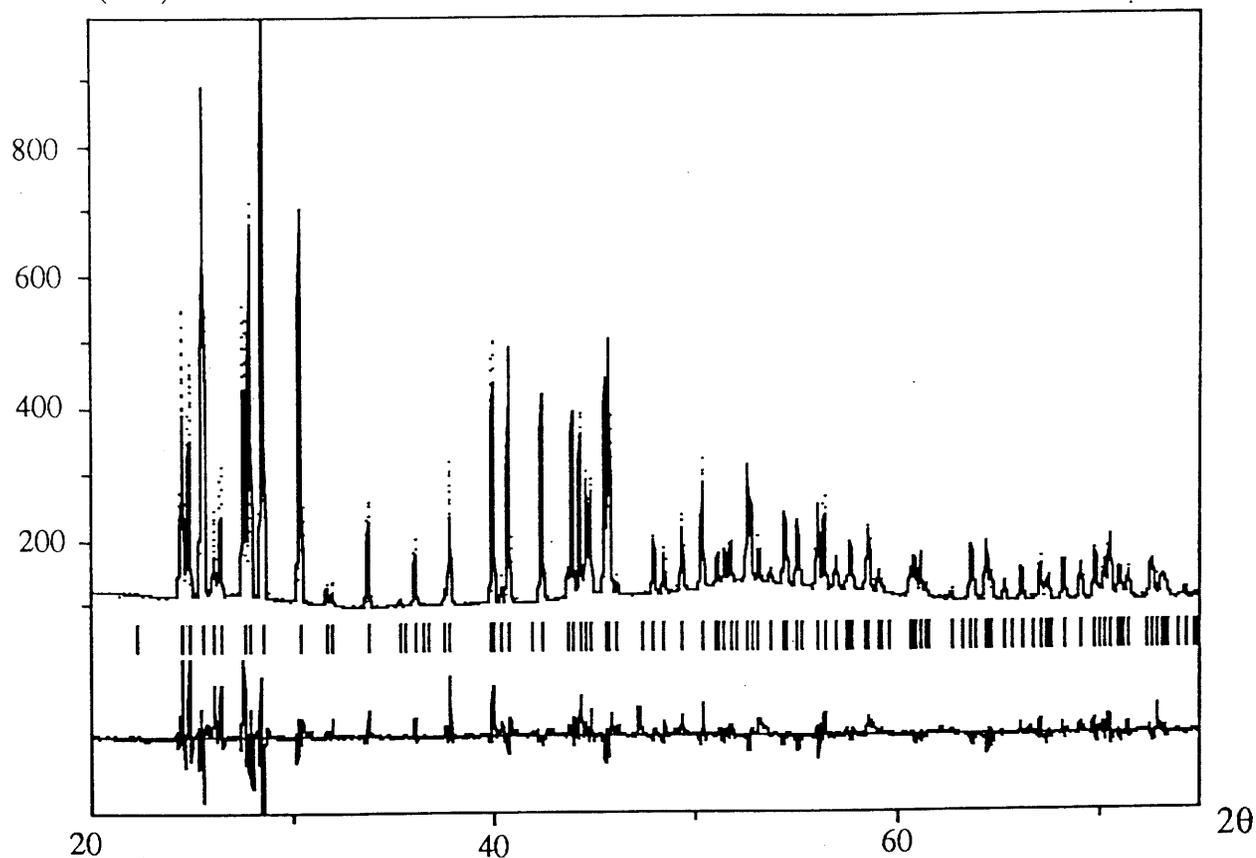
atomes	x	y	z
Pb1	0,180(3)	0,079(2)	0,013(7)
Pb2	0,105(2)	0,175(2)	0,505(7)
Pb3	0,159(3)	0,902(3)	0,023(7)
Pb4	0,897(2)	0,187(3)	0,496(5)
Pb5	0,989(3)	0,990(3)	0,241(7)

X-A-3- Phase paraélastique

A 360 K, la symétrie demeure quadratique mais le groupe d'espace devient $I4/m$. Les résultats de cet affinement sont reportés dans le tableau ci-dessous. Le diffractogramme obtenu à 360 K correspond à la figure 35a pour la diffraction des rayons X et à la figure 35b pour la diffraction neutronique. Les positions atomiques de départ pour l'affinement sont celles obtenues par diffraction X sur monocristal. Seules les coordonnées atomiques des atomes de plomb ont été affinées ainsi que les facteurs d'agitation anisotropes. Dans ce cas aussi, les variations des coordonnées atomiques des atomes de plomb par rapport à celles déterminées sur monocristal ne sont pas significatives (cf Tableau VIII-3).

Les résultats obtenus pour les phases antiferroélectrique et paraélastique confirment la remarque précédente sur la phase ferroélectrique : les déterminations structurales sur poudre conduisent à des positions atomiques tout à fait significatives bien que les facteurs de reliabilité demeurent relativement élevés.

Intensité (u.a.)



Intensité (u.a.)

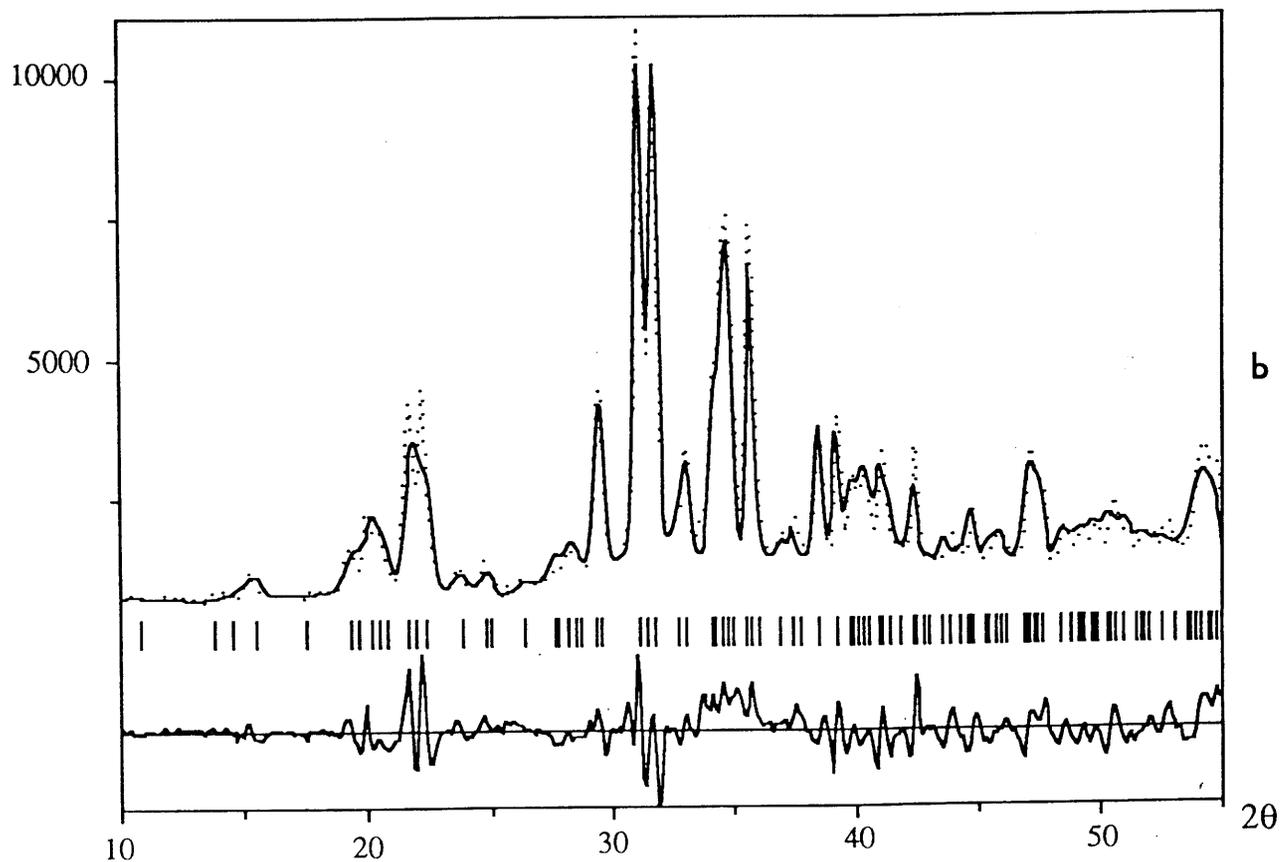


Fig. 35a: Diffractogrammes de rayons X à 360 K

35b: Diffractogrammes neutronique à 360 K

observé (pointillés) et calculé (trait continu)

Tableau X-5: Conditions expérimentales et résultats de l'affinement Rietveld de la phase II

* Valeurs hors bruit de fond

	RX	Neutrons
Système cristallin	Quadratique	Quadratique
Groupe d'espace	I4/m	I4/m
Paramètres de maille (Å)	$a = 14,248(2); c = 7,219(2)$	$a = 14,227(3); c = 7,209(2)$
Température (K)	360	360
Longueur d'onde	1,5406 Å	1,2100 Å
Domaine angulaire	$20^\circ < 2\theta < 75^\circ$	$10^\circ < 2\theta < 55^\circ$
Pas angulaire	0,025°	0,01°
Nbre de réflexions	210	117
Nbre de paramètres affinés	14	12
R_p (%)	19,8*	27,4*
R_{wp} (%)	20,9*	27,1*
R_B (%)	12,7	16,5

Tableau X-6: Coordonnées atomiques des atomes de plomb

atomes	x	y	z
Pb1	0,0867(6)	-0,2410(6)	0
Pb2	-0,0568(6)	-0,2190(7)	0,5
Pb3	0	0,5	0,25

X-B- DETERMINATION STRUCTURALE DE LA PHASE FERROELASTIQUE A 330 K

L'apparition des domaines ferroélastiques correspond à un changement de système cristallin. L'observation du dédoublement de certaines raies de diffraction comme la raie 222 et le non dédoublement de certaines autres, nous a conduit à un groupe d'espace monoclinique avec l'axe 2 selon l'axe cristallographique b . De plus, la phase prototype la plus probable étant $I4/mcm$, le groupe d'espace le plus vraisemblable de la phase ferroélastique est $I2/c$ (non conventionnel mais cohérent avec les phases quadratiques) avec l'axe 2 selon l'axe cristallographique b et avec pour paramètres de maille: $a \sim 14,226 \text{ \AA}$, $b \sim 14,234 \text{ \AA}$, $c \sim 7,212 \text{ \AA}$ et $\beta \sim 90,4^\circ$ à 330 K. L'affinement Rietveld a été effectué avec le groupe d'espace conventionnel équivalent $C2/c$ et avec pour paramètres de maille $a = 15,989(2) \text{ \AA}$, $b = 14,234(1) \text{ \AA}$, $c = 7,212(1) \text{ \AA}$ et $\beta = 117,2(2)^\circ$. Ce groupe d'espace est confirmé lorsque nous effectuons un "profil matching" (affinement du profil des raies à partir des paramètres de maille et du groupe d'espace), le facteur de reliabilité R_p est abaissé à 0,121. La détermination du groupe de symétrie permet de prévoir les modes d'élongation, donc les directions des déplacements atomiques au cours de la transition II-III. Nous avons regroupé dans le tableau X-7 les coordonnées atomiques de la phase antiferroélectrique dans la maille $I2/c$ et dans le tableau X-8 les résultats expérimentaux.

Ce sont les deux possibilités de décalage des ions Pb^{2+} ($Pb3$) qui sont certainement à l'origine des deux états ferroélastiques de cette phase. Pour des raisons de symétrie, les atomes de fluor F2 et F3 devraient être a priori situés sur des éléments de symétrie. Ces positions sont cependant relativement éloignées de celles des phases II et IV qui sont voisines. La transition III-II est de type ferroélastique-paraélastique: elle se produit avec changement de système cristallin et la phase II, quoique n'étant pas la phase prototype I, présente cependant le même système

crystallin (quadratique) que celle-ci. De plus, la transition III-II est progressive: les paramètres a et b deviennent égaux et l'angle β tend vers 90° au fur et à mesure que la température s'élève vers celle de la transition III-II. Ces résultats nous amènent à envisager une position statistique de ces atomes de fluor de part et d'autre des éléments de symétrie. En effet, s'il semble exclu que la transition progressive corresponde à une rotation brutale des octaèdres il est possible d'envisager que le taux d'occupation des atomes de fluor évolue progressivement lorsque la température s'élève. Cette situation s'accompagnerait vraisemblablement d'une occupation statistique des autres atomes de fluor (F5, F6, F7, F8, F9, F10 et F11).

Les facteurs de reliabilité ne sont cependant pas modifiés que les affinements soient réalisés avec l'une ou l'autre des hypothèses. L'impossibilité de confirmer quel est le modèle est lié au fait que nous n'avons pas un nombre suffisant de données pour affiner les positions des atomes de fluor et d'aluminium. Il n'en reste pas moins vrai que l'occupation statistique correspond à une solution beaucoup plus logique dans le cadre de la séquence de transition observée, en particulier la transition III-II.

Tableau X-7: Coordonnées atomiques de la phase III à 330 K

* Valeurs fixées

Atomes	Occ.	x	y	z	B _{iso} (Å ²)
Pb1	1	0,2637	-0,4197	0,0055	1,98
Pb2	1	0,0653	-0,2222	0,0027	0,89
Pb3	0,5	0	0,4767	0,25	2,07
Al1	1	0,1581*	0,3255*	0,0052*	0,81*
Al2	0,5	0	0	0,25	0,81*
F1	0,5	0	0	0	2,16*
F2	0,5	0,8769*	0,054*	0,2662*	2,16*
F3	0,5	0,054*	0,8834*	0,7662*	2,16*
F3	0,5	0,8769*	0,054*	0,7662*	2,16*
F4	0,5	0,054*	0,8834*	0,2662*	2,16*
F5	1	0,2101*	0,4034*	0,1755*	2,16*
F6	1	0,1768*	0,4118*	-0,1820*	2,16*
F7	1	0,2590*	0,2643*	-0,0342*	2,16*
F8	1	0,3996*	0,2448*	0,6715*	2,16*
F9	1	0,3890*	0,2539*	-0,6731*	2,16*
F10	1	0,4530*	0,1072*	0,5075*	2,16*
F11	1	0,4170*	0,1250*	0,0474*	2,16*

Tableau X-8: Conditions expérimentales et résultats de l'affinement Rietveld de la phase III

* Valeurs hors bruit de fond; (1) conventionnel, (2) non conventionnel

Système cristallin	RX	
	Monoclinique	
Groupe d'espace	C2/c ⁽¹⁾	I2/c ⁽²⁾
Paramètres de maille <i>a</i> (Å)	15,989(2)	14,226(2)
<i>b</i> (Å)	14,234(1)	14,234(1)
<i>c</i> (Å)	7,212(1)	7,212(1)
β (°)	117,2(2)	90,4(2)
Température (K)	330	
Longueur d'onde	1,5406 Å	
Domaine angulaire	20° < 2 θ < 75°	
Pas angulaire	0,025°	
Nbre de réflexions	399	
Nbre de paramètres affinés	21	
R_p (%)	24,6*	
R_{wp} (%)	24,6*	
R_B (%)	17,0	

La figure 36 représente le diffractogramme de rayons X. Les projections de la maille cristalline centrée respectivement selon *c* et selon *b* sont représentées sur les figures 37 et 38.

Intensité (u.a.)

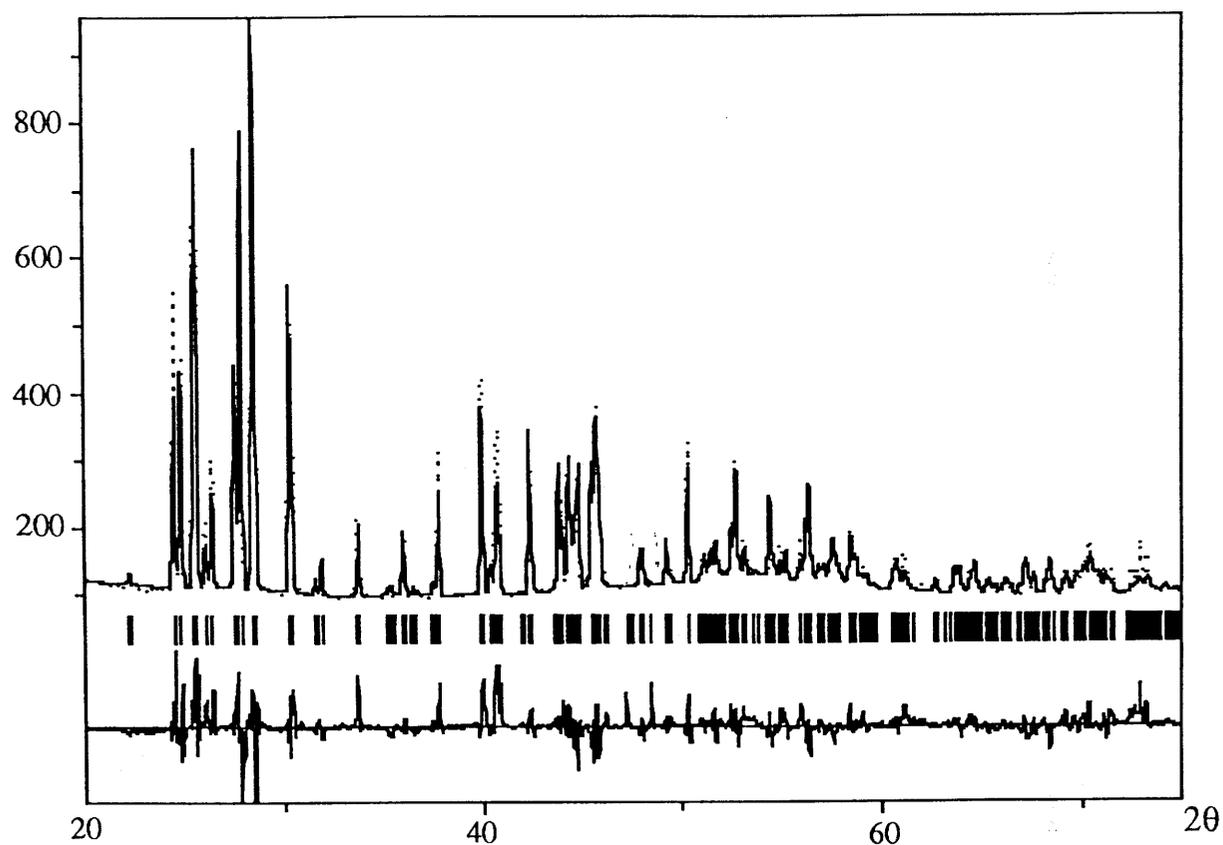
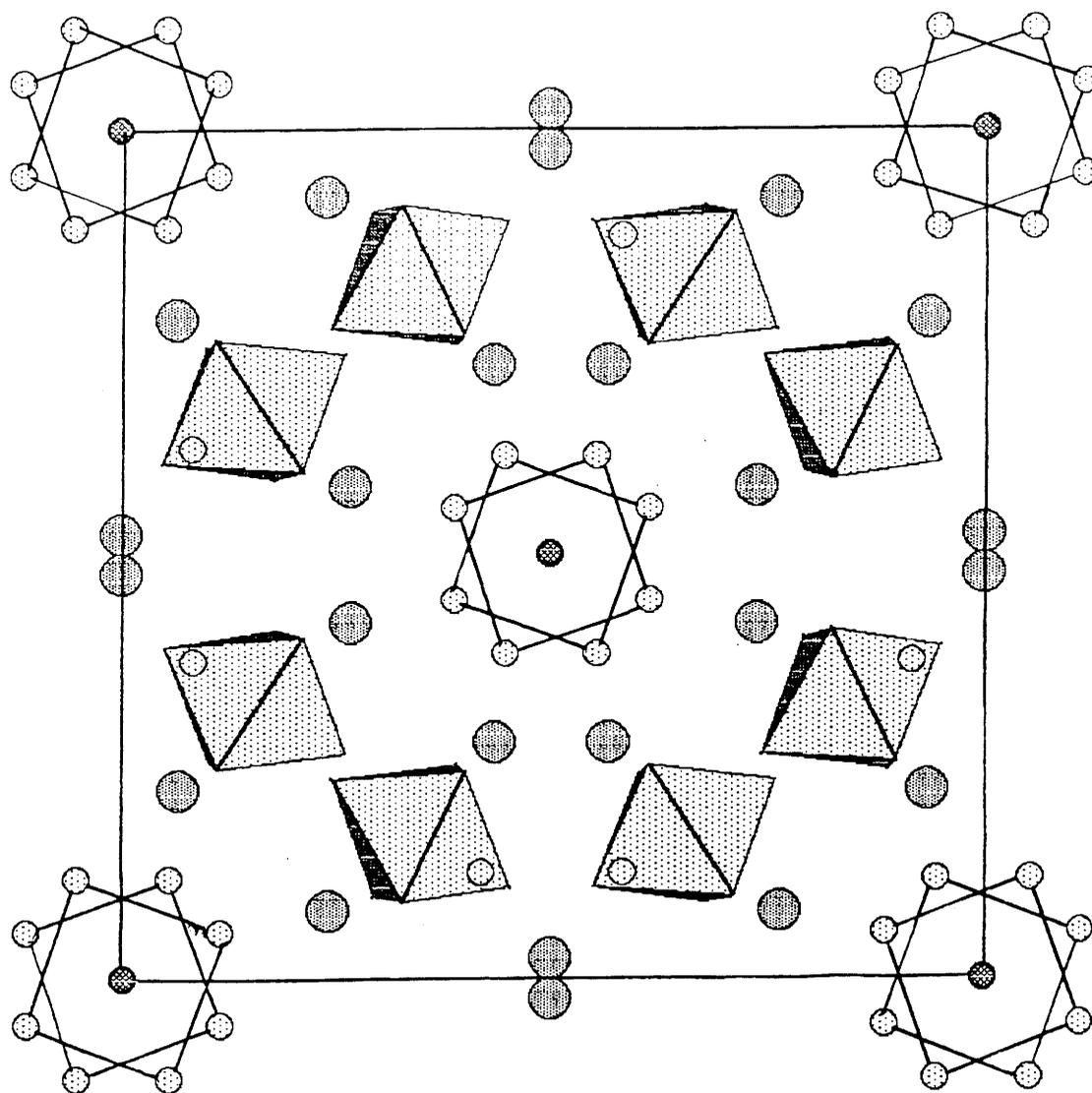


Fig. 36: Diffractogrammes de rayons X à 330 K
observé (pointillés) et calculé (trait continu)



● Pb

○ F

Fig. 37: Projection de la maille cristalline centrée de la phase III selon [001]

Les atomes de fluor des chaînes d'octaèdres sont en position statistique

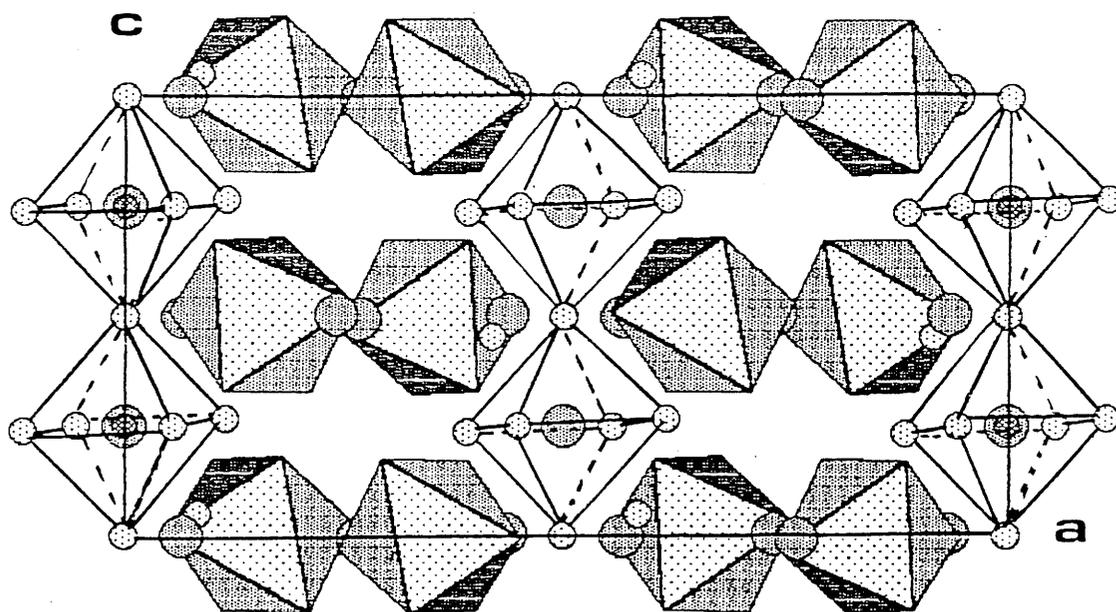


Fig. 38: Projection de la maille cristalline centrée de la phase III selon [010]

CHAPITRE XI

RELATION STRUCTURE-PROPRIETES

FERROIQUES DANS $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$

XI-A- PHASE FERROELECTRIQUE

La phase basse température est structuralement ferroélectrique. Cette propriété a été confortée par des études de thermocourant et piézoélectrique.

XI-A-1 Mesures pyroélectriques

Les mesures de thermocourant ont été réalisées sur un monocristal orienté selon [001]. Ce dernier est placé dans une enceinte métallique sous hélium. La surface de l'échantillon est égale à $1,23 \text{ mm}^2$ et son épaisseur à $0,14 \text{ mm}$. Le composé est ensuite refroidi lentement jusqu'à 77 K puis chauffé avec une vitesse de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. De nombreuses impulsions de signe positif ou négatif sont observées à partir de 120 K au refroidissement et ces dernières disparaissent vers 270 K en chauffe (figure 39). Ces impulsions de signes différents peuvent être attribuées à la présence de domaines ferroélectriques au sein du cristal non polarisé. Malgré l'application d'un champ électrique de $700 \text{ kV}\cdot\text{m}^{-1}$ lors du refroidissement entre 120 et 80 K , l'échantillon n'a pu être polarisé. Cela peut s'expliquer par le fait que le champ coercitif est très élevé. Ce dernier s'annule à T_C , croît fortement lorsque la température diminue à partir de T_C . Or, il existe ici une différence de température importante ($> 850 \text{ K}$) entre la température de Curie T_C et la température d'application du champ de polarisation. Ces mesures pyroélectriques nous ont permis cependant de confirmer que la phase basse température est polaire et donc non centrosymétrique.

XII-A-2- Mesures piézoélectriques

Le cristal utilisé pour l'expérience a pour dimensions $2,9 \times 4,2 \times 2 \text{ mm}^3$. Nous mesurons son impédance en fonction de la fréquence à l'aide d'un pont d'impédance piloté par un ordinateur. L'échantillon est refroidi progressivement jusqu'à 98 K .

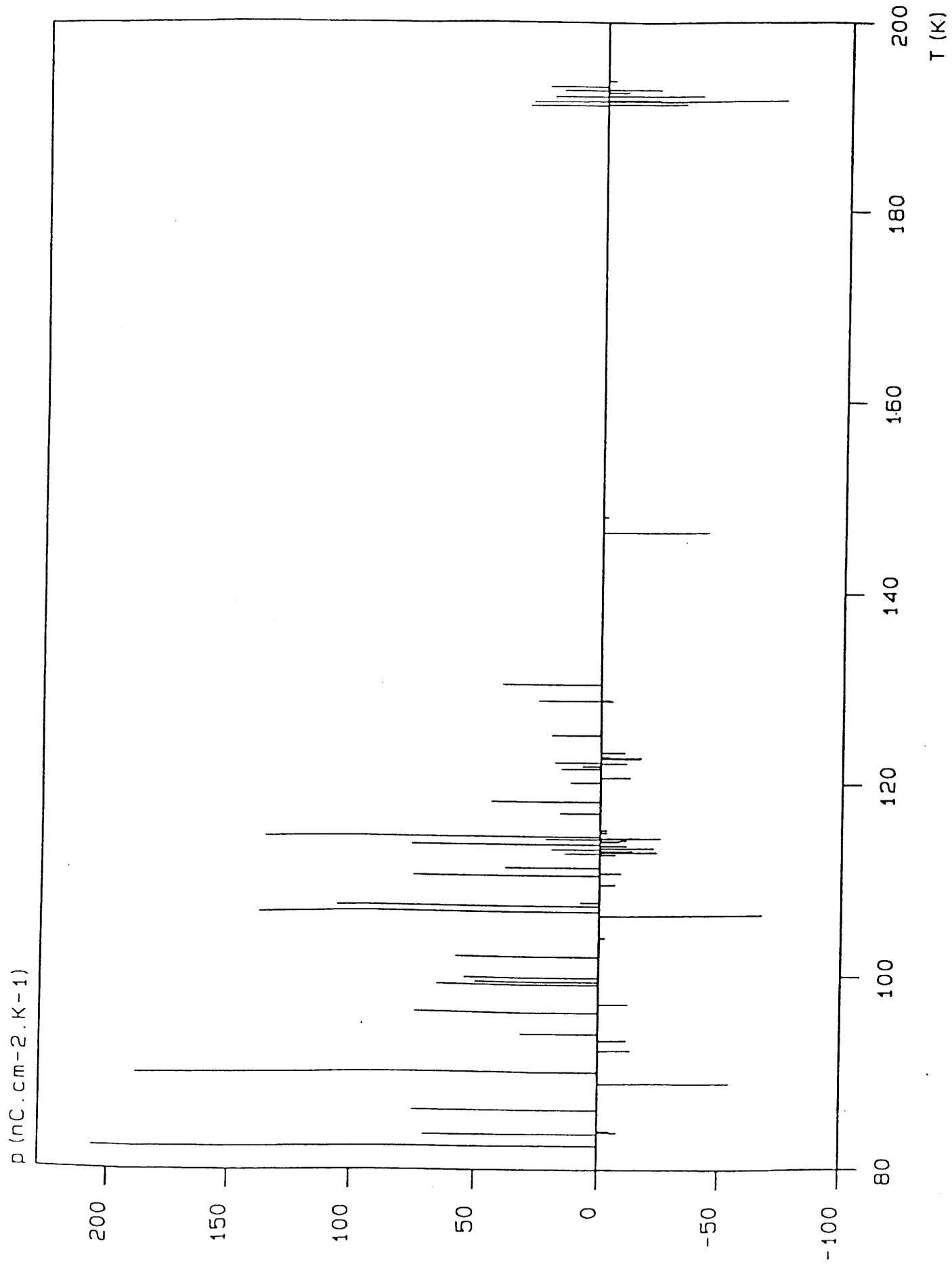


Fig. 39: Variation thermique du coefficient pyroélectrique p d'un cristal

Nous observons alors de nombreuses résonances qui sont reproductibles entre 650 et 1200 kHz à 98 K alors qu'elles sont inexistantes à 295 K (figure 39). Une de ces résonances correspondant à un mode de compression selon Oz a été isolée à 1197 kHz comme le montre le cercle d'admittance (figure 40). Le facteur de qualité mécanique $Q_m = \frac{|X|}{R}$, où X est la réactance ou la partie imaginaire de l'impédance et R la résistance ou la partie réelle de l'impédance, a pu être calculé à partir de l'expression $Q_m = 1/2\pi.R.C.f_r \sim 423$ (20). Dans le circuit piézoélectrique équivalent utilisé, les valeurs suivantes ont été déterminées: $R = 7,86 \cdot 10^6 \Omega$, $C = 4.00 \cdot 10^{-17}$ F et $f_r = 1197$ kHz.

XI-B- PHASE ANTIFERROELECTRIQUE

En raison des positions des atomes d'aluminium à l'intérieur des octaèdres, la structure de la phase IV est structurellement antiferroélectrique. L'absence de signaux pyroélectrique et piézoélectrique semble bien en accord avec le caractère centrosymétrique de la structure (en supposant que ces signaux ne soient pas trop faibles pour être détectés).

XI-C- PHASE FERROELASTIQUE

Nous avons pu visualiser au microscope en lumière polarisée les parois de domaines ferroélastiques entre 320 et 360 K en chauffe, région d'existence de la phase III. Cette dernière est donc bien ferroélastique. Le groupe d'espace centrosymétrique exclût l'association des propriétés ferroélastique et ferroélectrique.

XI-C- PHASE PARAELASTIQUE

L'absence de signaux pyroélectrique et piézoélectrique semble bien en accord avec le caractère centrosymétrique de la structure (en supposant que ces signaux ne soient pas trop faibles pour être détectés).

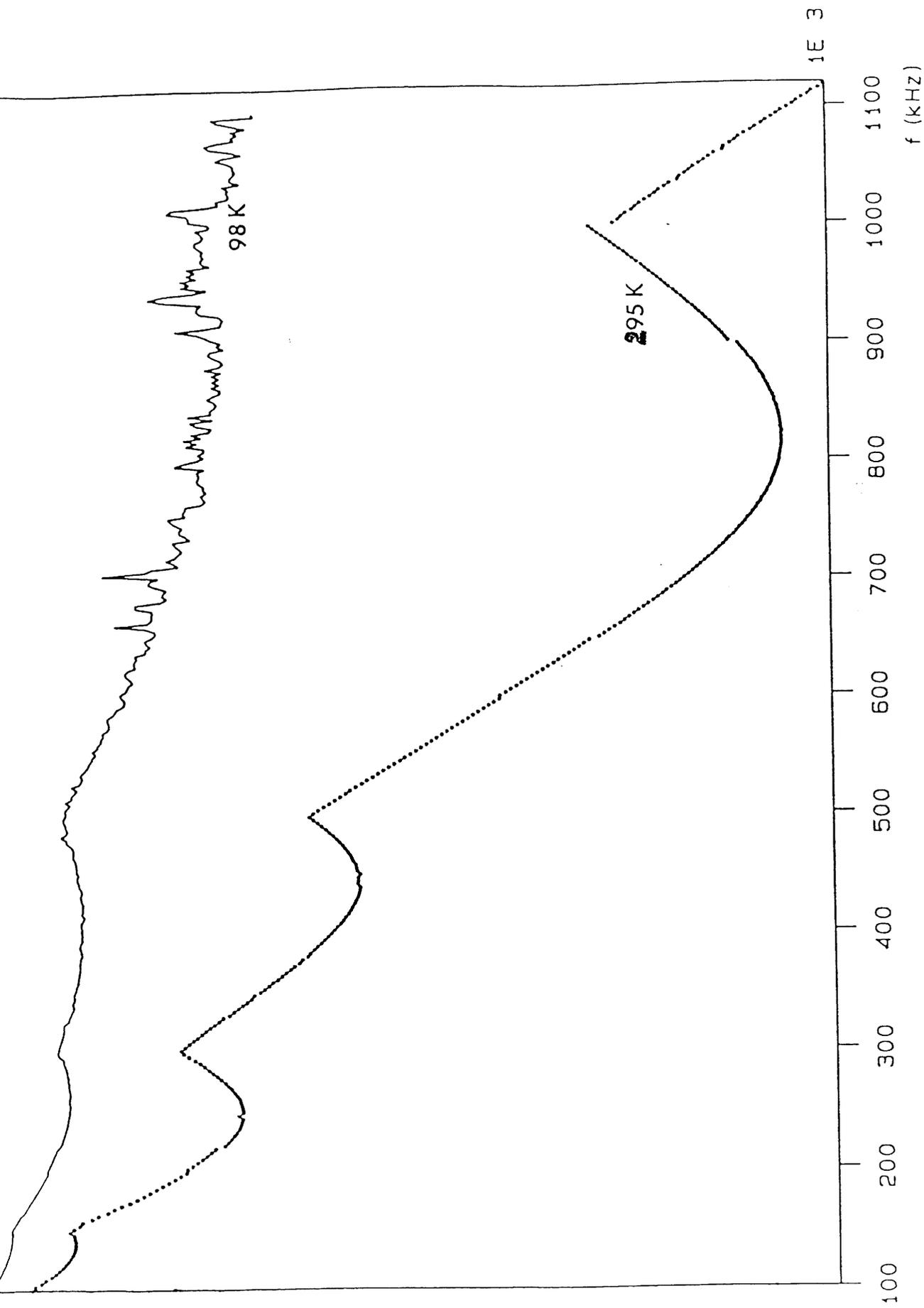


Fig. 40: Variation de la conductance en fonction de la fréquence selon [001]

pour un cristal $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ à 295 K et à 98 K (phase ferroélectrique)

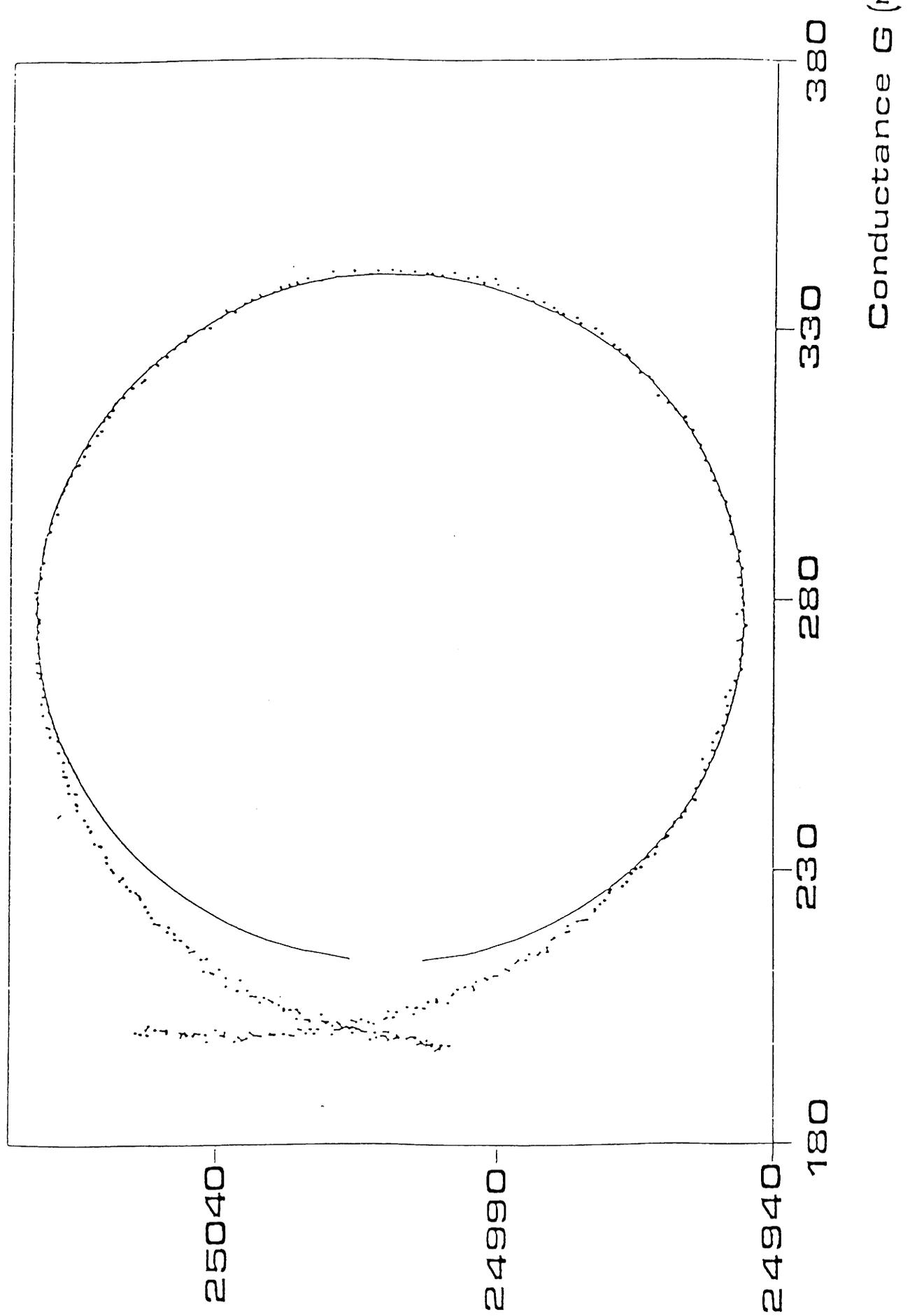


Fig. 41: Cercle d'admittance pour le mode de compression [001] dans

de 41 V à 0.0 V. Points expérimentaux et calculés

CHAPITRE XII

DISCUSSION GENERALE

Les composés $Pb_5M_3F_{19}$ ($M = Ti, V, Cr, Fe, Ga$) présentent une transition ferroélectrique-paraélectrique due en particulier à la présence de l'ion Pb^{2+} et de son doublet $6(sp)^2$ qui lui confère un environnement non sphérique provoquant des distorsions octaédriques. C'est l'association de l'ion Pb^{2+} et de la faible taille de l'ion Al^{3+} qui donne naissance aux nombreuses distorsions cristallographiques génératrices de phases nouvelles pour $Pb_5Al_3F_{19}$. La séquence de transition du fluoaluminate de plomb est très originale (figure 42).

La ferroélectricité est de type displacif: ce sont les déplacements des atomes d'aluminium hors du centre des octaèdres de fluor et dans le même sens qui sont à l'origine de la polarisation spontanée de la phase V. De tels déplacements lorsqu'ils deviennent antipolaires conduisent à l'apparition de la phase IV antiferroélectrique. La transition V-IV résulte non seulement des déplacements discontinus des ions Al^{3+} donnant naissance à la phase IV mais également à des décalages des atomes Pb_3 qui ne sont plus alignés selon c et de la rotation d'un octaèdre sur deux dans les chaînes qui se développent le long de c . Ces modifications brutales et très importantes provoquent une transition fortement du premier ordre, s'accompagnant d'une hystérèse thermique inhabituellement élevée (~ 160 K), d'un saut brutal des paramètres cristallins, d'une inversion du signe de la biréfringence, d'un doublement du volume de la maille et d'une rotation de 45° de celle-ci. Ce sont les deux possibilités de décalage des ions Pb^{2+} situés à la côte $\frac{1}{4}$ (Pb_3) de part et d'autre de l'axe Ox qui sont à l'origine de l'apparition des domaines ferroélastiques de la phase III. La transition IV-III est également du premier ordre (de manière nettement moins marquée cependant que dans le cas de la transition V-IV); l'apparition brutale de la déformation spontanée $e_s = \frac{1}{2} \cos\beta$ à cette transition constitue une confirmation (figure 43).

$I4cm$ 270 K $P4/n$ $I2/c$ 360 K $I4/m$ 590 K $I4/mcm$
 V_0 \rightarrow $2V_0$ V_0 V_0 V_0 V_0
ferroélectrique antiferroélectrique ferroélastique paraélastique paraélectrique
 V 140 K IV 305 K 360 K II 590 K α
 \rightarrow \leftarrow \rightarrow \leftarrow \rightarrow \leftarrow \rightarrow \leftarrow
I (phase virtuelle)

Fig. 42: Séquence de transition de phases de $Pb_3Al_3F_{19}$

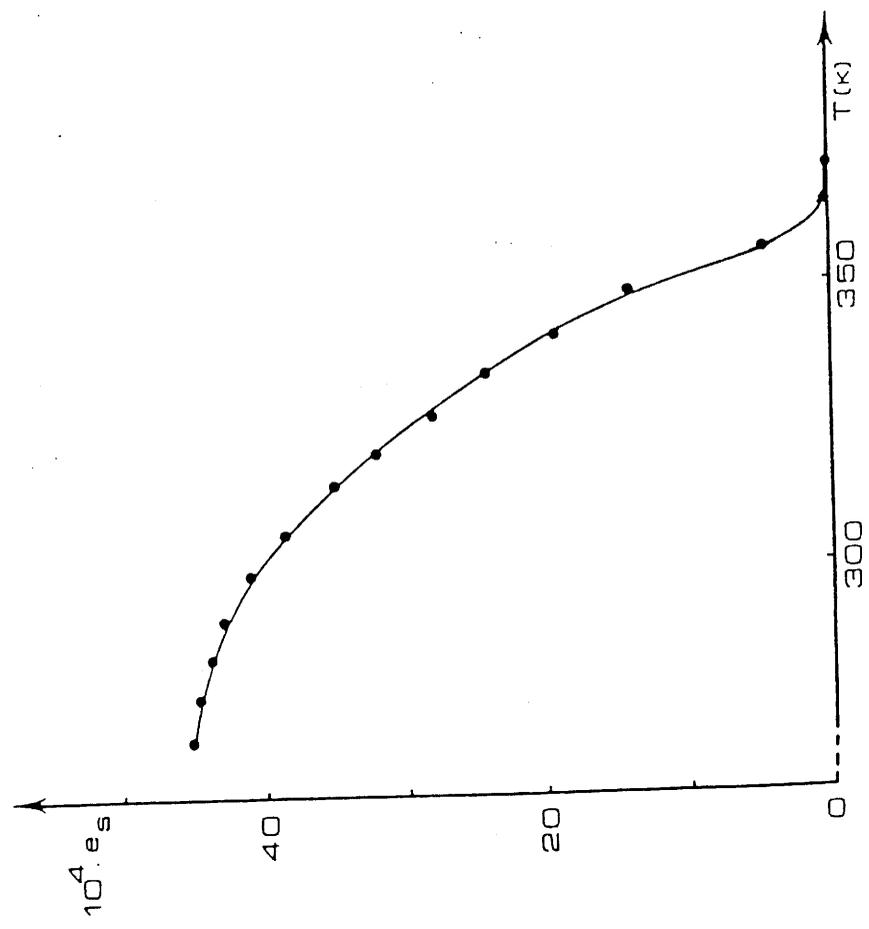


Fig. 43: Variation thermique de la déformation spontanée

La décroissance progressive de ϵ_s lorsque la température croît conduit à la phase paraélastique II. Le groupe d'espace de cette phase II n'est cependant pas le super groupe de celui des phases V, IV et III. La phase prototype qui serait aussi la phase paraélectrique (celle-ci n'étant aucune des phases IV, III et II) devrait apparaître à haute température. Quoiqu'elle n'ait pu être mise en évidence jusqu'à $T = 650$ K, elle existe cependant de manière virtuelle et cristalliserait avec le groupe d'espace $I4/mcm$. Un tel comportement bien que rare n'est pas nouveau, citons par exemple les phases ferroélectriques $BaMF_4$ ($M = Al, Ti, V, Cr, Ga$) et $Ca_2Nb_2O_7$ pour lesquelles la température de fusion survient avant la température de Curie, en raison des fortes distorsions structurales (tout comme pour la phase V de $Pb_5Al_3F_{19}$). Les transitions V-IV et IV-III sont des transitions dites impropres en raison du doublement ou du dédoublement du volume de la maille.

Cet ensemble déjà très riche, est encore agrémenté par l'apparition à 590 K d'une nouvelle phase (α) de structure proche mais possédant cependant un environnement différent au niveau des chaînes d'octaèdres de celui des phases V, IV, III, II et I: en effet, l'un des atomes de fluor de la chaîne (F1) semble s'éloigner de l'environnement de l'ion Al^{3+} (Al2) pour se rapprocher de celui de l'ion Pb^{2+} (Pb1). La transition II- α se matérialise par des effets thermique et de biréfringence et surtout par un maximum de permittivité ϵ_r (toute anomalie diélectrique peut être le signe d'une transformation indépendamment de toute considération de ferroélectricité). Les deux transitions V-IV et II- α sont plus ou moins proches du type restructuratif en raison des modifications importantes qui les accompagnent. En effet, une transition restructurative s'effectue avec d'importants déplacements atomiques.

Les propriétés diélectriques qui caractérisent habituellement une phase ferroélectrique ou antiferroélectrique n'ont pu être mises en évidence. Un maximum de permittivité ϵ_r apparaît généralement à la température de Curie T_C correspondant à une transition ferroélectrique-paraélectrique ou antiferroélectrique-paraélectrique. Dans le cas de $Pb_5Al_3F_{19}$, la phase

paraélectrique n'étant que virtuelle, de telles transitions ne se produisent pas excluant ainsi la présence du maximum de ϵ'_r (23). Par ailleurs, les positions atomiques de la phase V et les réponses pyroélectriques à basse température sont en parfait accord pour des propriétés ferroélectriques. Un cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique n'a cependant pas pu être visualisé. En effet, la température de Curie ferroélectrique très élevée (phase paraélectrique virtuelle) implique un champ coercitif E_C très élevé à basse température. C'est donc la valeur de E_C supérieure à celle du champ de craquage qui empêche la mise en évidence de la non linéarité P-E.

La figure 44 représente de façon schématique les différences entre les diverses phases.

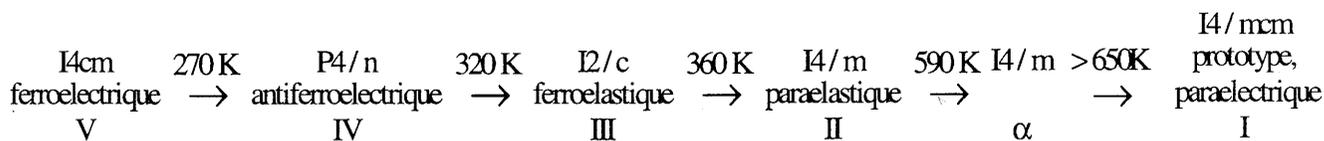
phase V	phase IV	phase III	phase II	phase α
$a = 14,07(2) \text{ \AA}$ $c = 7,30(1) \text{ \AA}$	$a\sqrt{2} = 14,265(4) \text{ \AA}$ $c = 7,221(3) \text{ \AA}$	$a = 14,226(2) \text{ \AA}$ $b = 14,234(1) \text{ \AA}$ $c = 7,212(1) \text{ \AA}$ $\beta = 90,4^\circ$	$a = 14,285(7) \text{ \AA}$ $c = 7,227(3) \text{ \AA}$	$a = 14,37(7) \text{ \AA}$ $c = 7,27(14) \text{ \AA}$
I4cm polaire non centrosym.	P4/n	I2/c	I4/m	I4/m
centrosymétrique	centrosymétrique	centrosymétrique	centrosymétrique	centrosymétrique
				position statistique 25 %
				Disparition des chaînes d'octaèdres

Fig. 44: Schématisation des différences entre les diverses phases

CONCLUSION

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la prédiction, de la préparation et de la caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques. Il s'agit ici de l'étude des phases de composition $Pb_5Al_3F_{19}$ et dont le réseau cristallin comporte des octaèdres soit isolés, soit liés par les sommets formant ainsi des chaînes qui se développent parallèlement à l'axe c de la maille prototype quadratique. L'association de l'ion Pb^{2+} possédant un doublet $6(sp)^2$ et de l'ion Al^{3+} de petite taille provoque des distorsions cristallographiques diverses donnant naissance à six phases différentes. Les différentes transitions ont été caractérisées sur poudre, céramique et monocristal à l'aide de nombreuses méthodes: diffractions des rayons X et neutronique, microcalorimétrie, mesures optique, diélectrique, piézoélectrique et pyroélectrique.

La séquence de transition a été mise en évidence:



Les transitions V-IV, IV-III, III-II sont du premier ordre. La phase prototype I n'est que virtuelle; c'est cependant celle dont le groupe spatial est un super groupe de ceux des phases V, IV, III et II. La phase α possède une structure voisine mais comportant cependant un environnement différent de certains atomes d'aluminium. La transition V-IV s'effectue avec une hystérèse thermique très importante ($\sim 160\text{ K}$) en raison de son caractère très fortement du premier ordre; il se produit également une variation brusque des paramètres cristallins et une inversion du signe de la biréfringence. La transition III-II correspond à une diminution progressive de la déformation spontanée monoclinique $e_s = \frac{1}{2} \cos\beta$; la phase III est en effet la seule dont le système cristallin n'est pas quadratique. Elle possède de ce fait des propriétés ferroélastiques matérialisées par l'observation d'une structure en domaines au microscope

optique en lumière polarisée. Des études piézoélectrique et pyroélectrique ont montré que la phase V est non centrosymétrique, polaire et ferroélectrique.

L'origine des diverses propriétés a été déterminée grâce à des études fines sur monocristal pour les phases V, IV et II et sur poudre pour la phase III en raison des macles internes provenant des domaines ferroélastiques. La ferroélectricité de la phase quadratique V est de type displacif: les ions Al^{3+} sont déplacés dans le même sens hors du centre des octaèdres; le facteur d'accord a été abaissé à $R = 0,053$. La phase quadratique antiferroélectrique IV comporte des déplacements antipolaires des ions Al^{3+} ; le volume de la maille est doublé et elle est orientée à 45° de celle de la maille de la phase V. Le facteur de confiance a été abaissé à $R = 0,058$. Des rotations brutales d'octaèdres de 45° expliquent en partie que la transition V-IV soit fortement du premier ordre. La structure monoclinique de la phase III déterminée sur poudre par méthode Rietveld conduit à un résultat moins précis mais permet cependant de décrire l'origine de la ferroélasticité; il s'agit des deux possibilités de la position particulière du plomb Pb3 de part et d'autre de l'axe a . La phase quadratique paraélastique II est centrosymétrique et correspond à la perte des déformations mécaniques qui existaient dans la phase III; le facteur de reliabilité a été abaissé à $R = 0,053$. Les ions Al^{3+} sont au centre des octaèdres pour les phases III et II. La structure α n'a été résolue que de manière partielle en raison d'une hydrolyse qui s'est produite à haute température avant la fin de l'enregistrement complet des données cristallographiques. Elle est cependant suffisamment précise pour montrer que la transition II- α est proche du type restructuratif avec disparition de chaînes d'octaèdres au profit d'un environnement pentagonal pour l'aluminium Al2; le sixième fluor se plaçant dans l'environnement du plomb avoisinant Pb1.

Ce travail très original a permis de relier les propriétés physiques aux distorsions structurales. Des substitutions cationiques sont envisageables afin de moduler les températures de transition en vue d'amener les propriétés désirées dans une gamme de température

appropriée. Le but final est l'utilisation de tels matériaux pour des applications électrooptique ou ferroélectrique-ferroélastique en raison en particulier de la bonne transparence des matériaux fluorés.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) I.S. Zheludev, *Solid State Physics*, **26**, Ed. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (1971).
- (2) J. Sapriel, *Phys. Rev.*, **12**, 5128 (1975).
- (3) S.C. Abrahams, S.K. Kurtz & P.B. Jamieson, *Phys. Rev.*, **172**, 551 (1968).
- (4) P.B. Jamieson, S.C. Abrahams & J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **50**, 4352 (1969).
- (5) J. Ihringer, J. Ravez & S. C. Abrahams, *Z. Kryst.*, **209**, 853 (1994).
- (6) H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- (7) J. K. Maichle, J. Ihringer & W. Prandl, *J. Appl. Cryst.*, **21**, 22 (1988).
- (8) D. J. Watkin, J. R. Carruthers & P. W. Betteridge, *CRYSTALS user guide*. Chemical Crystallography Laboratory, Univ. of Oxford (1985).
- (9) L.V. Moulton & R. Fiegelson, *J. Mater. Res.*, **6**, 2188 (1991).
- (10) S. Sarraute & J. Ravez (en cours de rédaction)

- (11) S. Arquis-Canouet, J. Ravez & S.C. Abrahams, *J. Appl. Cryst.*, 374 (1986).
- (12) S. C. Abrahams, J. Albertsson, C. Svensson & J. Ravez, *Acta Cryst.* **B46**, 497 (1990).
- (13) V. Andriamampianina, P. Gravereau, J. Ravez, J. Ihringer & S. C. Abrahams, *Acta Cryst.*, **B50**, 135 (1994).
- (14) A. de Kozak, M. Samouël, J. Renaudin & G. Ferey, *Z. anorg. allg. Chem.*, **613**, 98 (1992).
- (15) Thèse V. Andriamampianina, Université Bordeaux I, Juillet 1992.
- (16) J.C. Niepce, communication privée.
- (17) D. T. Cromer, *International Tables for X-Ray Crystallography, Vol IV, Table 2.3.1*, Birmingham, Kynoch Press (present distributor Academic Publishers).
- (18) S. Sarraute, J. Ravez, R. Von der Mühl, G. Bravic, S.C. Abrahams & R. Fiegelson, *Acta Cryst.* **B**, 1995(soumise).
- (19) J. Galy, G. Meunier, S. Andersson et A. Åström, *Solid State Chem.*, **13**, 142 (1975).

(20) D. T. Cromer & J. T. Waber, *International Tables for X-Ray Crystallography, Vol IV, Table 2.2 A*, Birmingham, Kynoch Press (present distributor Academic Publishers).

(21) S. Sarraute, J. Ravez, G. Bravic, D. Chasseau & S.C. Abrahams, *Acta Cryst.* **C51**, 1995, 1731.

(22) D. A. Berlincourt, D. R. Curran & H. Jaffe, *Physical Acoustics*, 170, Ed W.P. Mason Academic, New York (1964).

(23) J.C. Toledano, communication privée.

LEGENDE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Fig. 1: Cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique (P-E)

Fig. 2: Variations thermiques de P_s et de $1/\epsilon_r'$, hystérèse des courbes d'A.T.D. dans le cas d'une transition du premier ou du second ordre.

Fig. 3: Projection du réseau d'octaèdres d'un bronze quadratique de tungstène

Fig.4: Chambre de Weissenberg équipée d'un dispositif chauffant

Fig. 5: CAD-4 Enraf-Nonius équipée d'un système cryogénique

Fig. 6: Microscope polarisant et ses accessoires

Fig. 7: Cellules et ponts de mesures diélectriques

Fig. 8: Variation thermique des paramètres de maille a et c

Fig. 9: Variation thermique de la biréfringence pour $Pb_5Al_3F_{19}$

Fig. 10: Variation thermique de la biréfringence pour $Pb_5Cr_3F_{19}$

Fig. 11a: Variation thermique de la biréfringence (en chauffe)

Fig. 11b: Variation thermique de la biréfringence (au refroidissement)

Fig. 12: Variation thermique de la biréfringence

Fig. 13: Cristal de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ orienté (110). (a) Disparition des parois de domaines. (b) Apparition de ces parois de domaines

Fig. 14a: Transition V-IV observée en microcalorimétrie (en chauffe)

Fig. 14b: Transition IV-III observée en microcalorimétrie (en chauffe)

Fig. 15: Variation thermique de la capacité calorifique

Fig. 16: Variation thermique de la constante diélectrique sur un cristal orienté (001)

Fig. 17: Variation thermique de la constante diélectrique sur un cristal orienté (001) à 10^4 Hz

Fig. 18: Variation de la constante diélectrique relative imaginaire en fonction de la fréquence

Fig. 19: Diffractogrammes de la poudre "fine" à 295 K: calculé (pointillés) et observé (trait continu)

Fig. 20: Projection de la maille cristalline de la phase V selon [001]

Fig. 21: Projection de la maille cristalline de la phase V selon [010]

Fig. 22: Projection selon c des polyèdres fluorés de coordination des atomes de plomb de la phase IV (le doublet libre $6(sp)^2$ de l'ion Pb^{2+} est schématisé)

Fig. 23: Schématisation du changement de repère pour le passage de la phase V à la phase IV

Fig. 24: Projection de la maille de la phase IV rapportée aux dimensions de celles de la maille élémentaire de la phase V selon $[001]$. La vraie projection de la phase IV serait deux fois plus grande et orientée à 45°

Fig. 25: Projection de la maille de la phase IV rapportée aux dimensions de celles de la maille élémentaire de la phase V selon $[010]$

Fig. 26: Projection selon c des polyèdres fluorés de coordination des atomes de plomb de la phase V (le doublet libre $6(sp)^2$ de l'ion Pb^{2+} est schématisé)

Fig. 27: Projection de la maille cristalline de la phase II selon $[001]$

Fig. 28: Projection de la maille cristalline de la phase II selon $[010]$

Fig. 29: Projection selon c des polyèdres fluorés de coordination des atomes de plomb de la phase II (le doublet libre $6(sp)^2$ de l'ion Pb^{2+} est schématisé)

Fig. 30: Projection de la maille cristalline de la phase haute température selon $[001]$

Fig. 31: Projection de la maille cristalline de la phase haute température selon [010]

Fig. 32: Projection selon c des polyèdres fluorés de coordination des atomes de plomb de la phase haute température (le doublet libre $6(sp)^2$ de l'ion Pb^{2+} est schématisé)

Fig. 33a: Diffractogrammes de rayons X à 5 K

Fig. 33b: Diffractogrammes neutronique à 5 K

Fig. 34a: Diffractogrammes de rayons X à 300 K

Fig. 34b: Diffractogrammes neutronique à 300 K

Fig. 35a: Diffractogrammes de rayons X à 360 K

Fig. 35b: Diffractogrammes neutronique à 360 K

Fig. 36: Diffractogrammes de rayons X à 330 K

Fig. 37: Projection de la maille cristalline de la phase III selon [001]

Fig. 38: Projection de la maille cristalline de la phase III selon [010]

Fig. 39: Variation thermique du coefficient pyroélectrique p d'un cristal de $Pb_5Al_3F_{19}$ orienté selon [001] en chauffe

Fig. 40: Variation de la conductance en fonction de la fréquence selon [001] pour un cristal de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ à 295 K et à 98 K au refroidissement (phase ferroélectrique)

Fig. 41: Cercle d'admittance pour le mode de compression [001] dans $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ à 98 K. observé (pointillés) et calculé (trait continu)

Fig. 42: Séquence de transitions de phases de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$

Fig. 43: Variation thermique de la déformation spontanée

Fig. 44: Schématisation des différences entre les diverses phases de $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$

Tableau IV-1 Capacité calorifique et variation d'enthalpie mesurée au cours des transitions

Tableau V-1: Caractéristiques expérimentales et résultats de l'affinement Rietveld à 295 K

Tableau V-2: Coordonnées atomiques des atomes de plomb à 295 K

Tableau VI-1: Caractéristiques cristallographiques et conditions d'enregistrement des données pour $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ à 160 K

Tableau VI-2: Résultat d'affinement de la structure à 160 K

Tableau VI-3: Coordonnées atomiques à 160 K

Tableau VI-4: Coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes à 160 K(\AA^2)

Tableau VI-5: Distances interatomiques (\AA) à 160 K

Tableau VII-1: Coordonnées atomiques à 298 K

Tableau VIII-1: Caractéristiques cristallographiques et conditions d'enregistrement des données pour $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ à 370 K

Tableau VIII-2: Résultat d'affinement de la structure à 370 K

Tableau VIII-3: Coordonnées atomiques à 370 K

Tableau VIII-4: Coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes à 370 K(\AA^2)

Tableau VIII-5: Distances interatomiques (\AA) à 370 K

Tableau IX-1: Caractéristiques cristallographiques et conditions d'enregistrement des données pour $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ à 650 K

Tableau IX-2: Résultat d'affinement de la structure à 650 K

Tableau IX-3: Coordonnées atomiques à 650 K

Tableau IX-4: Coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes à 650 K(\AA^2)

Tableau IX-5: Distances interatomiques (Å) à 650 K

Tableau X-1: Conditions expérimentales et résultats de l'affinement Rietveld de la phase V

Tableau X-2: Coordonnées atomiques des atomes de plomb à 50 et à 5 K

Tableau X-3: Conditions expérimentales et résultats de l'affinement Rietveld de la phase IV

Tableau X-4: Coordonnées atomiques des atomes de plomb à 300 K

Tableau X-5: Conditions expérimentales et résultats de l'affinement Rietveld de la phase II

Tableau X-6: Coordonnées atomiques des atomes de plomb à 360 K

Tableau X-7: Coordonnées atomiques de la phase III à 330 K

Tableau X-8: Distances interatomiques à 330 K

Tableau X-9: Conditions expérimentales et résultats de l'affinement Rietveld de la phase III

