



HAL
open science

Influence de la substitution du fluor à l'oxygène sur les propriétés ferroélectriques de composés de structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques"

Jean Ravez, Michelle Dabadie

► **To cite this version:**

Jean Ravez, Michelle Dabadie. Influence de la substitution du fluor à l'oxygène sur les propriétés ferroélectriques de composés de structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques". *Revue de Chimie Minerale*, 1973, 10, pp.765-771. hal-00126376

HAL Id: hal-00126376

<https://hal.science/hal-00126376>

Submitted on 24 Apr 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.

**Influence de la substitution du fluor à l'oxygène
sur les propriétés ferroélectriques
de composés de structure
« bronzes oxygénés de tungstène quadratiques »**

par

Jean RAVEZ et Michelle DABADIE

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S., 451, cours de la Libération, 33405 Talence, France.

RÉSUMÉ. — Le remplacement de l'oxygène par le fluor dans les phases $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ et $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ entraîne, quelles que soient les substitutions cationiques envisagées : une chute de la température de Curie ferroélectrique T_c et une augmentation de la valeur de la constante diélectrique à la température T_c pour un faible taux de substitution.

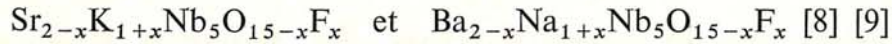
**Influence of the oxygen substitution by fluorine
on the ferroelectric properties of compounds
with tetragonal tungsten bronzes structure.**

ABSTRACT. — The substitution in the $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ and $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ phases, whatever the corresponding cationic substitution, decreases the ferroelectric Curie temperature but increases the value of the dielectric constant, at the Curie temperature for a small substitution rate.

Au cours des dernières années, l'attention s'est portée sur un ensemble de phases de formule $\text{ABCNb}_5\text{O}_{15}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $B = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $C = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$) de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » pour leurs applications en ferroélectricité et en optique non linéaire

pour la génération en particulier de l'harmonique à 0,53 μ à partir de la raie excitatrice à 1,06 μ ([1] à [7]).

L'influence de la substitution du fluor à l'oxygène sur les propriétés ferroélectriques de ces diverses phases a été récemment déterminée lors de l'étude des solutions solides

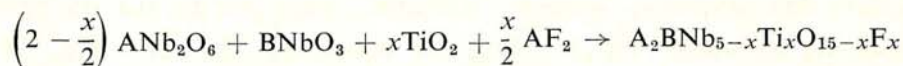


le remplacement de l'oxygène par le fluor entraîne une diminution importante des températures de Curie T_c et une élévation de la constante diélectrique pour un faible taux de substitution. Il faut formuler cependant une remarque : les matériaux étudiés sont caractérisés non seulement par le remplacement de l'oxygène par le fluor, mais aussi par le passage des couples cationiques (Sr_2K) et (Ba_2Na) à (SrK_2) et (BaNa_2), passage qui pourrait également être cause de la diminution de T_c . Cette dernière hypothèse semble vérifiée par des études récentes réalisées sur le système $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ - $\text{SrK}_2\text{Nb}_4\text{WO}_{15}$: la température de Curie décroît dans ce cas également lors du remplacement du couple (Sr_2K) par le couple (SrK_2) remplacement qui coïncide, il est vrai, avec la substitution Nb^{5+} par W^{6+} de taille inférieure et de charge supérieure ($r_{\text{Nb}^{5+}} = 0,64 \text{ \AA}$; $r_{\text{W}^{6+}} = 0,58 \text{ \AA}$) ([10] à [12]).

Afin de nous assurer si le remplacement de l'oxygène par le fluor était la seule cause de la chute de T_c , nous avons étudié des solutions solides $\text{Sr}_2\text{KNb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15-x}\text{F}_x$ et $\text{Ba}_2\text{NaNb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15-x}\text{F}_x$ dans lesquelles les couples ($\text{M}_2^{2+}\text{M}^+$) sont conservés lors du passage de l'oxyde à l'oxyfluorure, le remplacement progressif de Nb^{5+} par Ti^{4+} compensant la perte de charge anionique. L'ion Ti^{4+} , de taille légèrement inférieure à celle de Nb^{5+} ($r_{\text{Nb}^{5+}} = 0,64 \text{ \AA}$; $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,60 \text{ \AA}$), ne devrait pas entraîner de diminution importante de T_c : à titre d'exemple, signalons le passage de la phase $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ ($T_c = 164^\circ \text{C}$) à $\text{Sr}_3\text{Nb}_4\text{TiO}_{15}$ ($T_c = 130^\circ \text{C}$) qui n'entraîne pour T_c qu'une baisse d'une trentaine de degrés.

1. SYNTHÈSE ET ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les préparations sont effectuées en tubes de platine scellés sous argon, à 1 150° C, pendant 15 h à partir des niobates alcalins et alcalino-terreux, de TiO_2 et des fluorures alcalino-terreux :



(A = Sr, Ba; B = Na, K). Nous avons limité l'étude à l'intervalle de composition $0 \leq x \leq 1$.

Nous avons mis en évidence une solution solide continue dans le cas du couple (Sr₂K); dans le second cas, il apparaît également une solution solide mais celle-ci comporte une limite supérieure dès $x = 0,50$. La figure 1 donne la variation des paramètres des mailles quadratiques en fonction de x . Dans le cas de la phase (Sr₂K) a reste pratiquement constant et c décroît légèrement [12]. Dans le cas de (Ba₂Na), a et c diminuent simultanément.

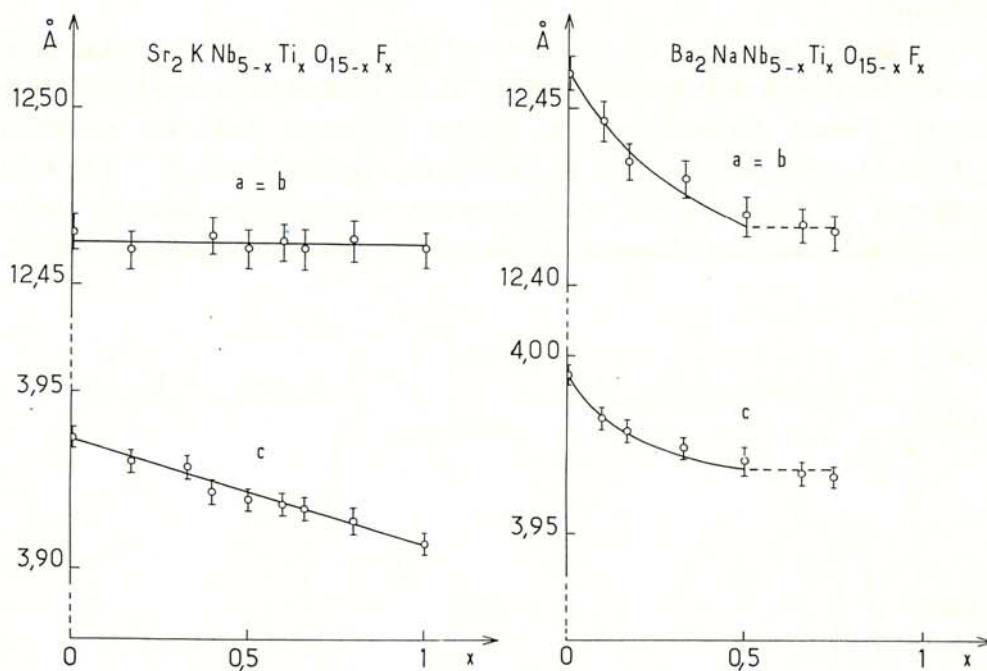


Fig. 1. — Variation des paramètres des mailles élémentaires quadratiques en fonction de la composition.

2. ÉTUDE DIÉLECTRIQUE

La constante diélectrique réelle ϵ' des phases obtenues est déterminée à l'aide du pont de capacité General Radio type 716 *c*; toutes les manipulations sont faites sous hélium. Les échantillons, pastilles de 6 à 10 mm de diamètre et de 1 mm environ d'épaisseur, sont frittés à 1 200° C en tubes de platine scellés sous argon. Les électrodes sont obtenues en déposant sur les faces circulaires une fine couche d'argent par l'intermédiaire d'une laque. Les mesures sont effectuées de 100 à 900 K.

Nous avons d'abord étudié les variations de ϵ' en fonction de la température, à la fréquence de 1 kHz, pour diverses valeurs de x . Dans le cas du couple (Sr₂K) des maxima apparaissent à température décroissante quand x passe de 0 à 0,8; lorsque $x > 0,8$, la capacité croît quand la tempé-

rature diminue, ce qui laisse présager que des pics subsistent à basse température, mais notre appareillage ne nous permettant pas de travailler au-dessous de 100 K, ceux-ci n'ont pu être mis en évidence. Dans le cas du couple (Ba₂Na), pour x variant de 0 à 0,5, des maxima de ϵ' apparaissent à température décroissante; pour $x > 0,50$, la température des maxima observés reste constante, mais leur intensité décroît lorsque x augmente : ce résultat est significatif d'un domaine polyphasé, il recoupe bien l'étude radiocristallographique.

Pour des faibles taux de substitution en fluor, les valeurs maximales de ϵ' croissent pour diminuer ensuite (fig. 2). Ce résultat avait déjà été observé lors de l'étude diélectrique des phases obtenues dans les systèmes Sr₂KNb₅O₁₅-SrK₂Nb₅O₁₄F et Ba₂NaNb₅O₁₅-BaNa₂Nb₅O₁₄F : il semble significatif du rôle joué par la substitution oxygène-fluor dans les ferroélectriques de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » [8] [9].

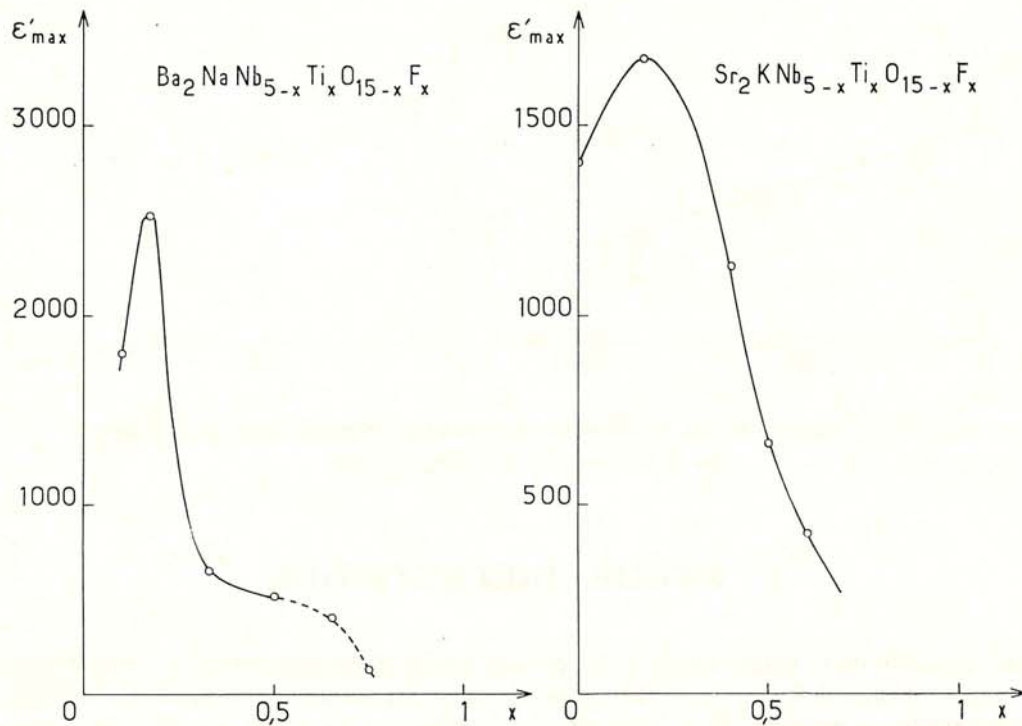


Fig. 2. — Variation de ϵ'_{\max} en fonction de la composition (fréquence 1 kHz).

Afin de nous assurer de la présence de transitions ferroélectriques \rightarrow paraélectriques aux maxima observés pour ϵ' , nous avons également étudié la variation de ϵ' à diverses températures en fonction de la fréquence. La figure 3 montre que, lorsque la fréquence augmente, les maxima de ϵ' subsistent,

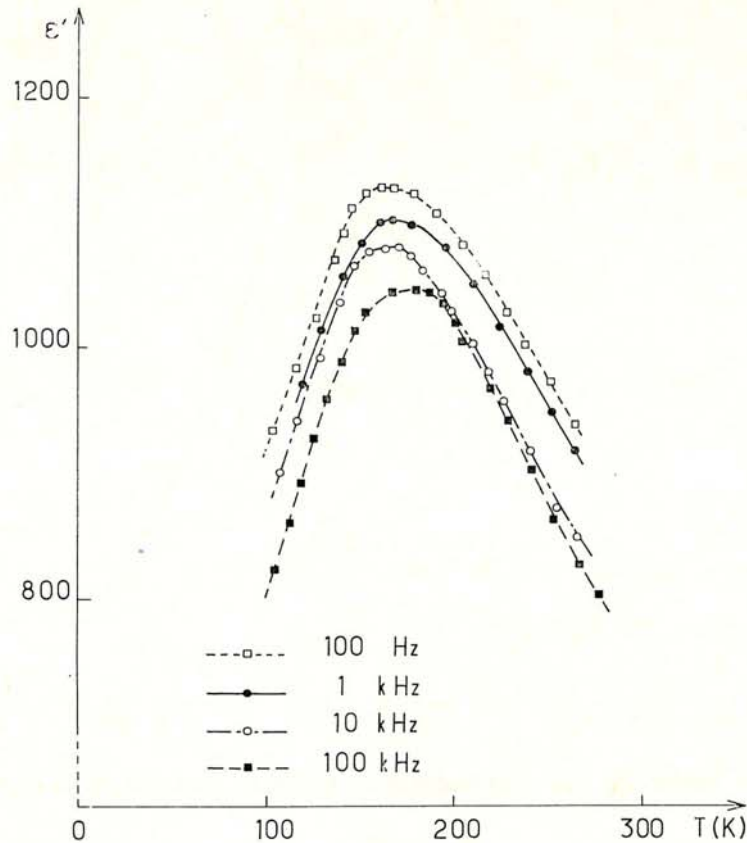


Fig. 3. — Variation de ϵ' en fonction de la température à diverses fréquences pour la composition $\text{Sr}_2\text{KNb}_{4,60}\text{Ti}_{0,40}\text{O}_{14,60}\text{F}_{0,40}$.

mais les valeurs relatives de ϵ'_{max} diminuent. La température correspondante ne se déplace que très légèrement vers les températures croissantes. Ces résultats excluent des phénomènes de relaxation dipolaire, ils caractérisent bien des transitions ferroélectriques \rightarrow paraélectriques [13] [14].

La figure 4 montre, comme nous l'avons signalé ci-dessus, que la température de Curie décroît lorsque le taux en fluor augmente; celle de $\text{Sr}_2\text{KNb}_4\text{TiO}_{14}\text{F}$ a pu être déterminée par extrapolation :

$$T_c(\text{Sr}_2\text{KNb}_4\text{TiO}_{14}\text{F}) = 80 \pm 15 \text{ K}$$

3. DISCUSSION

Le tableau I permet de comparer l'influence, sur les températures de Curie des diverses substitutions réalisées à partir de $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$.

Nous avons choisi cette phase, car on peut penser que les ions Sr^{2+} et K^+ sont répartis statistiquement entre les sites (4c) et (2a) du réseau cristallin.

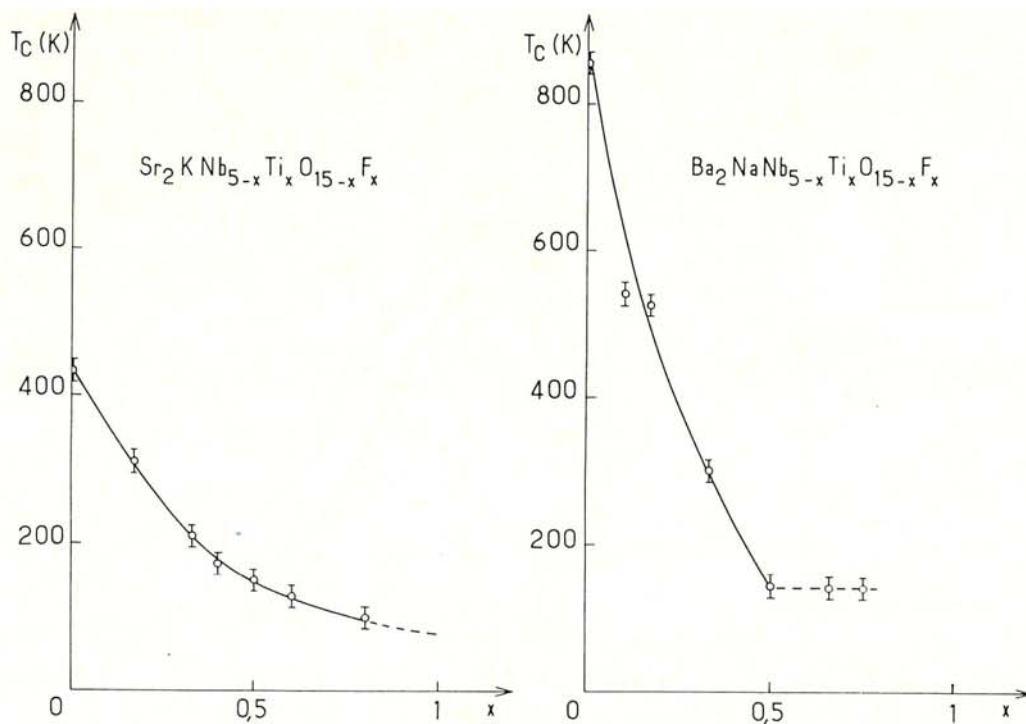


Fig. 4. — Variations des températures de Curie en fonction de la composition.

TABLEAU I

Phases	T_c (K)	Réactions de substitution	ΔT_c (K) (± 20 K)
$\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$	437		
↓	↓	$\text{Sr}^{2+} + \text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{K}^+ + \text{W}^{6+}$	99
$\text{SrK}_2\text{Nb}_4\text{WO}_{15}$	338		
$\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$	437		
↓	↓	$\text{K}^+ + \text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$	34
$\text{Sr}_3\text{Nb}_4\text{TiO}_{15}$	403		
$\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$	437		
↓	↓	$\text{Sr}^{2+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{K}^+ + \text{F}^-$	342
$\text{SrK}_2\text{Nb}_5\text{O}_{14}\text{F}$	95		
$\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$	437		
↓	↓	$\text{Nb}^{5+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{F}^-$	357
$\text{Sr}_2\text{KNb}_4\text{TiO}_{14}\text{F}$	30		

Toutes les substitutions cationiques ($\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{K}^+$; $\text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{W}^{6+}$), ($\text{K}^+ \rightarrow \text{Sr}^{2+}$; $\text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$) semblent entraîner une baisse relativement faible de T_c ($\Delta T_c < 100^\circ \text{C}$). En revanche, le remplacement de l'oxygène par le fluor couplé à l'une de ces diverses substitutions cationiques qui assurent la neutralité électrique, donne des chutes de T_c importantes ($\Delta T > 340^\circ \text{C}$). Il est donc raisonnable de penser que la substitution du fluor à l'oxygène est la principale motivation de baisse de T_c .

4. CONCLUSIONS

L'étude radiocristallographique des phases $\text{Sr}_2\text{KNb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15-x}\text{F}_x$ et $\text{Ba}_2\text{NaNb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15-x}\text{F}_x$ a permis de mettre en évidence deux solutions solides pour $0 \leq x \leq 1$ dans le premier cas, et pour $0 \leq x \leq 0,5$ dans le second cas. Toutes les phases possèdent la structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » : la variation des paramètres de la maille cristalline à 20° C a été déterminée.

Ces phases sont ferroélectriques. Les températures de Curie diminuent lorsqu'on passe de l'oxyde à l'oxyfluorure.

Une discussion portant sur plusieurs exemples significatifs semble montrer que la substitution du fluor à l'oxygène entraîne une chute de T_c indépendamment du mécanisme de substitution cationique exigé par la neutralité électrique.

L'expérience montre, d'autre part, que les valeurs des constantes diélectriques observées aux températures de Curie passent par un maximum pour un faible taux de substitution oxygène-fluor.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. A. SCOTT, E. A., GIESS et D. F. O'KANE, *Mat. Res. Bull.*, t. 4, 1969, p. 107.
- [2] L. G. VAN UITERT, J. J. RUBIN et W. A. BONNER, *I. E. E. J. Quantum Electron*, QE4, 1Q, 1968, p. 622.
- [3] L. G. VAN UITERT, J. J. RUBIN, W. M. GRODKIEWICZ et W. A. BONNER, *Mat. Res. Bull.*, t. 4, 1969, p. 63.
- [4] E. A. GIESS, B. A. SCOTT, G. BURNS, D. F. O'KANE et A. SEGMULLER, *J. Amer. Cer. Soc.*, t. 52, 1969, p. 276.
- [5] J. E. GEUSIC, H. J. LEVINSTEIN, S. SINGH, R. C. SMITH et L. G. VAN UITERT, *Appl. Phys. Lett.*, t. 12, 1968, p. 306.
- [6] J. RAVEZ, J. P. BUDIN et P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, t. 5, 1972, p. 239.
- [7] J. RAVEZ, J. GRANNEC, J. PORTIER et P. HAGENMULLER, *C. R. Acad. Sc.*, t. 276, 1973, p. 77.
- [8] J. RAVEZ, D. TOURNEUR et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, t. 7, 1972, p. 473.
- [9] J. RAVEZ, D. TOURNEUR, J. GRANNEC et P. HAGENMULLER, *Z. anorg. allg. Chem.* (en cours de parution).
- [10] J. M. REAU, Communication privée.
- [11] T. IKEDA, T. HARAGUCHI, Y. ONODERA et T. SAITO, *Jap. J. Appl. Phys.*, t. 10, 1971, p. 987.
- [12] R. D. SHANNON et C. T. PREWITT, *Acta Cryst.*, t. 25, 1969, p. 925.
- [13] G. A. SMOLENSKII, *Seignettoélectricité et antiseignettoélectricité*, édition scientifique, section de Léninegrad, 1971.
- [14] I. HATTA, *J. Phys. Soc. Japan*, t. 24, 1968, p. 1043.