

Received: March 28, 1984; accepted: April 25, 1984

INFLUENCE DE L'AJOUT DE BaLiF₃ SUR LES PROPRIETES CRISTALLO-
GRAPHIQUES ET DIELECTRIQUES DE BaTiO₃

A. BENZIADA-TAIBI, J. RAVEZ et P. HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I
351, cours de la Libération - 33405 Talence (France)

SUMMARY

The study of the BaTiO₃-BaLiF₃ system in platinum-sealed tubes has allowed one to determine the influence of the addition of BaLiF₃ on the crystallographic and dielectric properties of BaTiO₃. The ferroelectric Curie temperature decreases as the rate of substitution increases.

A ceramic with a composition Ba(Ti_{0.965}Li_{0.035})O_{2.895}F_{0.105} has a Curie temperature T_c close to 280 K. The corresponding maximum of the permittivity ε'_{r max.} at T_c increases from 1000 to 5600 when the sintering temperature rises from 850 to 1300°C. This enhancement has been compared with that observed for a ceramic sintered from BaTiO₃ and LiF at 930°C (ε'_{r max.} > 6000). It appears that the sintering process in that case cannot be due mainly to formation of a solid solution between BaTiO₃ and BaLiF₃.

INTRODUCTION

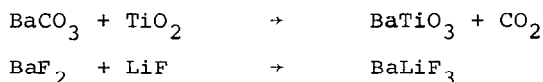
Les condensateurs multicouches sont constitués d'un empilement de couches diélectriques céramiques séparées par des électrodes internes, l'ensemble étant cofritté à la même température. Les diélectriques actuellement utilisés sont à base de BaTiO₃ (t_{fritt.} ≈ 1400°C) et comportent des électrodes en palladium. L'accroissement du prix des métaux précieux est à l'origine de l'évolution actuelle de la technologie des condensateurs : mise au point de nouveaux diélectriques à basse tempé-

rature de frittage ($t_{\text{fritt.}} \approx 900^\circ\text{C}$) permettant d'utiliser comme électrodes des métaux ou des alliages de prix de revient beaucoup plus modeste.

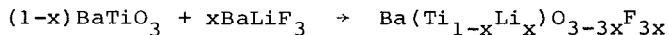
Des études récentes ont montré que des ajouts de LiF provoquaient un abaissement simultané de la température de frittage de 1400 à 930°C et de la température de Curie de 393 à 283 K [1 à 5]. Certains auteurs ont émis l'hypothèse que ces chutes de température pouvaient résulter de la formation intermédiaire de fluorure BaLiF₃, ce dernier réagissant ensuite sur BaTiO₃. Nous nous sommes proposé ici de vérifier cette hypothèse en étudiant l'influence de l'ajout de BaLiF₃ sur les propriétés cristallographiques et diélectriques de BaTiO₃. La seule donnée bibliographique concernait l'annonce d'une solution solide possible entre BaTiO₃ et BaLiF₃ en raison de l'abaissement de la température de Curie de 393 à 313 K pour une addition de 10 % en moles de BaLiF₃ [6].

CRISTALLOCHIMIE

Les deux composés BaTiO₃ et BaLiF₃ sont préparés au préalable à 900 et 650°C respectivement :



Les composés intermédiaires sont synthétisés ensuite à partir de BaTiO₃ et de BaLiF₃ par traitements thermiques successifs entrecoupés de broyages :



Les pesées, mélanges et broyages sont tous effectués en boîte à gants sèche. Les traitements thermiques (excepté celui relatif à la préparation de BaTiO₃) sont réalisés en tubes de platine scellés sous oxygène sec, après dégazage préalable à 120°C. Contrairement aux auteurs antérieurs qui travaillaient à l'air, nous avons voulu ainsi prévenir tout risque d'hydrolyse à haute température. La composition des échantillons est contrôlée par comparaison de la masse précise des tubes scellés avant et après réaction.

Une solution solide de structure dérivée de celle de la pérovskite a été mise en évidence. Nous verrons plus loin qu'il est très difficile de préciser si cette solution solide est ou non absolument continue lorsque x varie de 0 à 1. La distorsion quadratique qui existe à température ambiante pour BaTiO_3 disparaît lorsque x croît, elle s'annule par $x = 0,035 \pm 0,005$. La symétrie est cubique pour $0,035 < x < 1$. Aucune variation du paramètre ne peut être décelée entre la composition $x = 0,035$ et BaLiF_3 . Il est donc impossible de s'assurer par diffraction X soit de la continuité de la solution solide soit de la coexistence d'une phase oxyfluorée de type pérovskite et de BaLiF_3 . La valeur quasi constante du paramètre de la maille cubique s'explique par le fait que la légère augmentation de taille de Ti^{4+} à Li^+ est compensée par la diminution de rayon ionique de O^{2-} à F^- ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,605 \text{ \AA}$; $r_{\text{Li}^+} = 0,74 \text{ \AA}$; $r_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$; $r_{\text{F}^-} = 1,33 \text{ \AA}$, en coordinence 6 [7]).

L'octaèdre TiO_6 comporte une taille voisine de celle de LiF_6 , cependant la taille plus petite de Ti^{4+} lui permet de s'excentrer hors du centre de gravité de l'octaèdre. Cette remarque, associée à la diminution de la covalence des liaisons M-X (M = Ti, Li ; X = O, F) lorsque l'oxygène est remplacé par le fluor, permet de comprendre la disparition de la distorsion quadratique, d'origine ferroélastique-ferroélectrique, de BaTiO_3 . La déformation spontanée ferroélastique, dont la valeur était $e_s = \frac{c-a}{c+a} \approx 5.10^{-3}$ pour BaTiO_3 à température ambiante, s'annule logiquement pour $x = 0,035$.

ETUDE DIELECTRIQUE

Les mesures diélectriques sont effectuées sur échantillons céramiques. Après un broyage prolongé toujours en boîte à gants sèche la poudre est mise sous forme de pastilles de 8 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur. La température de frittage (toujours en tube scellé de platine sous oxygène sec) varie selon le taux en fluor de 800°C pour BaLiF_3 à 1400°C pour BaTiO_3 . Les compacités maximales sont voisines de 0,95 pour des retraits de 12 % environ. Des électrodes d'argent sont déposées sur les faces circulaires par l'intermédiaire d'une laque. L'étude de la

variation thermique de la permittivité ϵ'_r et du facteur de dissipation $\text{tg}\delta$ a été effectuée dans une cellule étanche sous vide dynamique à travers un piège à azote liquide de 90 à 500 K, à des fréquences comprises entre 10^2 et 10^4 Hz.

Pour chaque composition choisie une étude diélectrique a été effectuée en fonction de la température de frittage mesurée en °C ($t_{\text{fritt.}}$). La figure 1 donne par exemple les résultats obtenus pour la composition $x = 0,035$. La valeur de ϵ'_r croît avec $t_{\text{fritt.}}$. Lorsque $t_{\text{fritt.}} \geq 1250^\circ\text{C}$ les anomalies diélectriques à T_1 et T_2 K provenant des transitions rhomboédrique-orthorhombique et orthorhombique-quadratique, apparaissent en dessous du point de Curie. La température de frittage optimale est ici 1300°C . C'est également pour 1300°C que le retrait est le meilleur (Tableau I). L'élévation apparente de la température de ϵ'_r max. provient du fait que pour de faibles valeurs de $t_{\text{fritt.}}$ le maximum de ϵ'_r correspond à l'enveloppe globale des ϵ'_r relatifs aux trois transitions qui deviennent distinctes lorsque $t_{\text{fritt.}}$ est plus élevée. La valeur la plus forte de ϵ'_r provient bien sûr de la troisième transition, de type quadratique-cubique, à la température de Curie ferroélectrique.

TABLEAU 1

Variation avec la température de frittage du coefficient de retrait, de ϵ'_r max. et de la température de ϵ'_r max. pour des céramiques correspondant à $x = 0,035$.

Temp. de fritt. ($^\circ\text{C}$)	850	950	1100	1200	1250	1300
Coeff. de retrait $\frac{\Delta\phi}{\phi}$	0,050	0,080	0,110	0,115	0,120	0,125
ϵ'_r max. (1 kHz)	1000	1700	2250	4000	4800	5600
Temp. de ϵ'_r max. (K)	255	255	255	265	290	290

La figure 2 donne la variation des températures de transition avec la composition. Pour des compositions proches de BaTiO_3 les trois anomalies diélectriques sont analogues à celles observées pour BaTiO_3 . Lorsque $x > 0,06 \pm 0,01$, il subsiste une seule anomalie de ϵ'_r dans tout le domaine de $t_{\text{fritt.}}$ exploré : la

séquence rhomboédrique-orthorhombique-quadratique-cubique se simplifie, il n'apparaît plus qu'une seule transition de type rhomboédrique-cubique à la température de Curie ferroélectrique

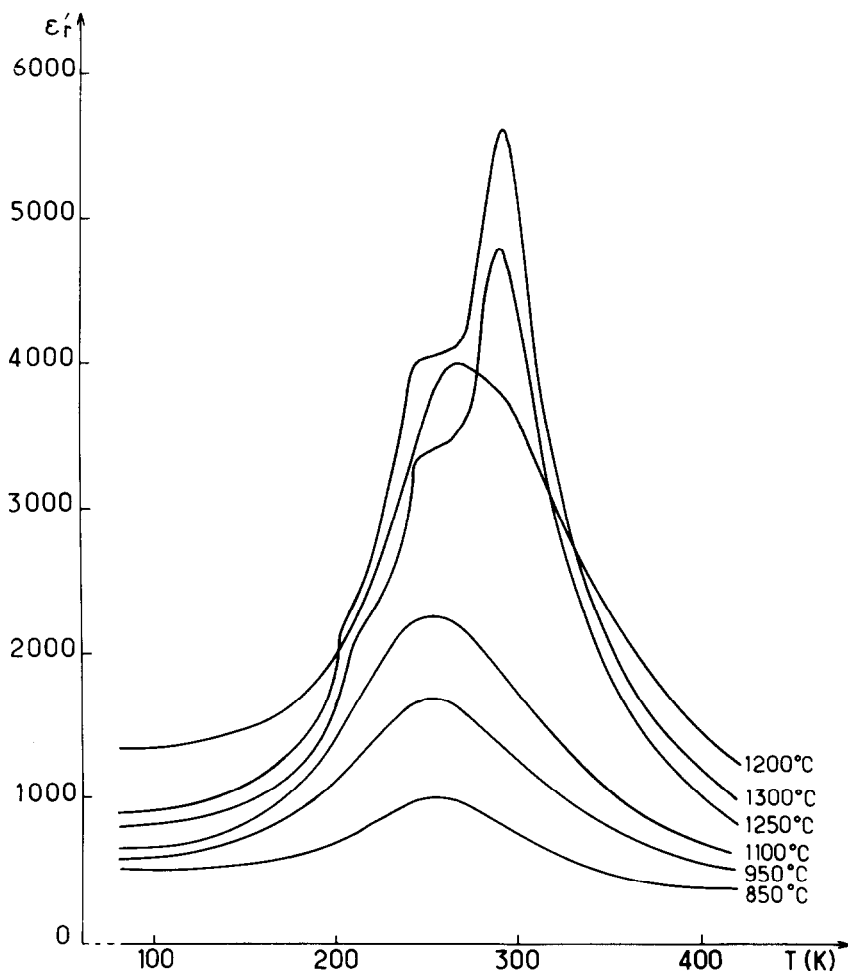


Fig. 1. Variation thermique de ϵ'_r pour des céramiques de composition $x = 0,035$ frittées à diverses températures ($t_{\text{fritt.}} = 850, 950, 1100, 1200, 1250$ et 1300°C) (1 kHz).

La température de Curie décroît avec x (fig. 2), c'est-à-dire lorsque le fluor remplace l'oxygène, ce résultat est en excellent accord avec nos travaux antérieurs [8 à 12]. La valeur de T_2 décroît également, mais de manière moins sensible ; en revanche T_1 augmente avec x .

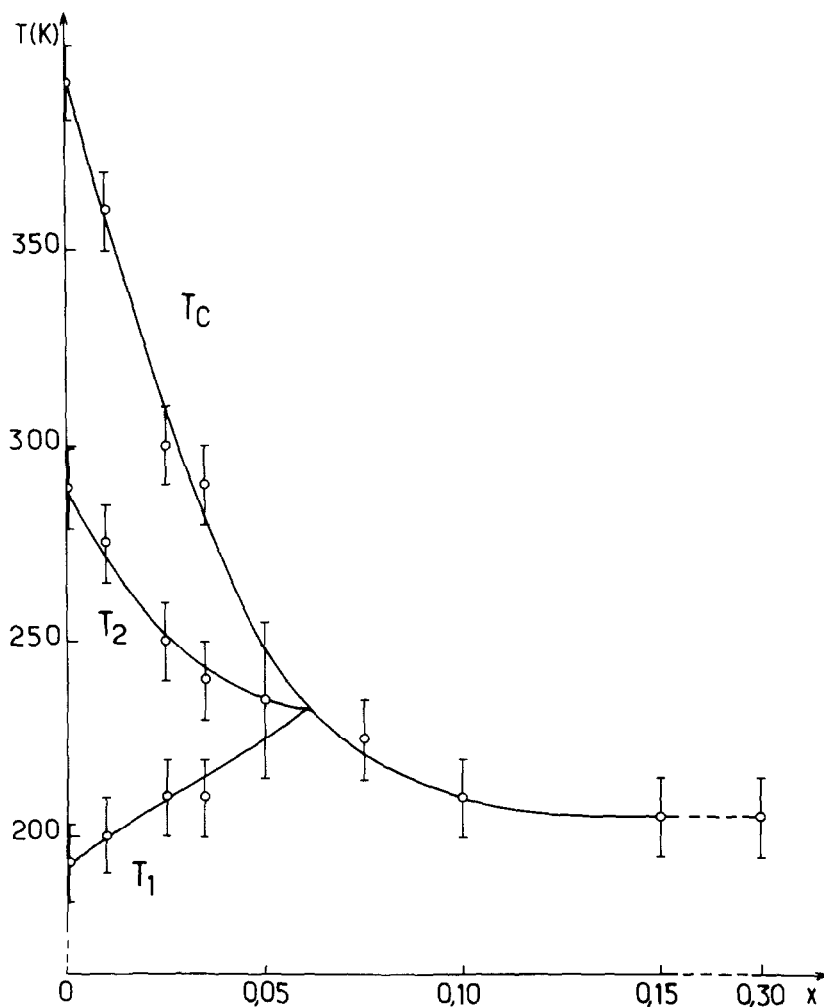


Fig. 2. Variation des températures de transition avec la composition (à la température de frittage optimale).

Une étude diélectrique en fréquence a montré que la permittivité ϵ'_r et les pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ sont relativement stables en fréquence tout au moins jusqu'à 400 K (fig. 3 et 4). Ce phénomène est bien caractéristique de transitions de phases. Par ailleurs contrairement à ϵ'_r , $\text{tg}\delta$ varie peu avec la température de frittage (fig. 5).

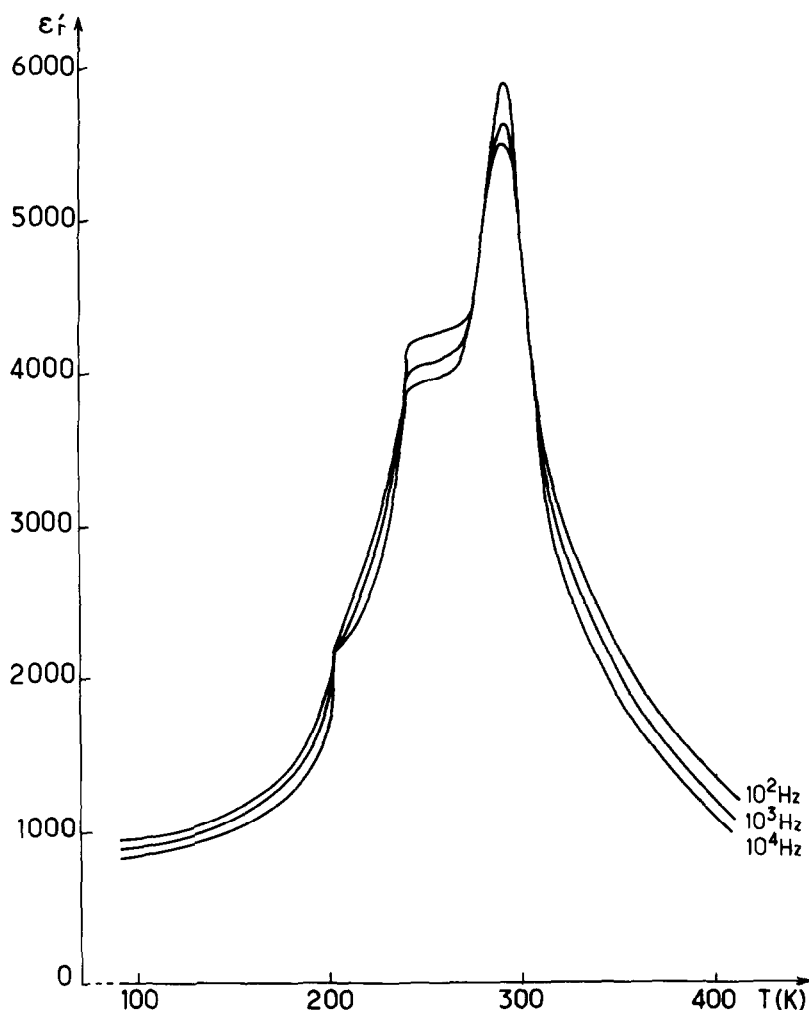


Fig. 3. Variation thermique de ϵ'_r aux trois fréquences 10^2 , 10^3 et 10^4 Hz pour une céramique de composition $x = 0,035$ frittée à 1300°C .

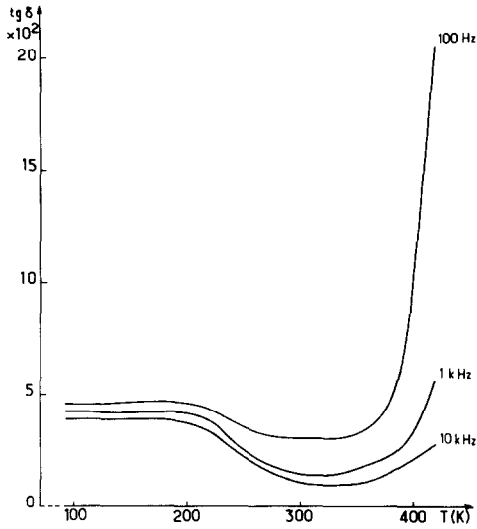


Fig. 4. Variation thermique de $\text{tg } \delta$ aux trois fréquences 10^2 , 10^3 et 10^4 Hz pour une céramique de composition $x = 0,035$ frittée à 1300°C .

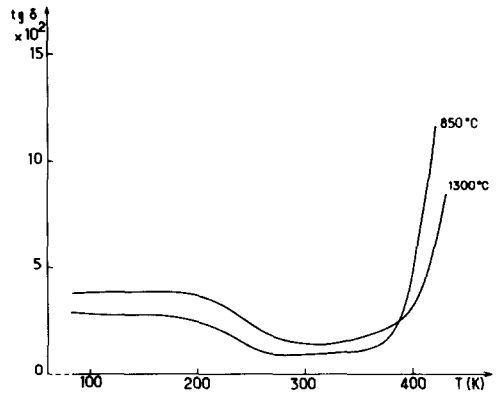


Fig. 5. Variation thermique de $\text{tg } \delta$ pour une céramique de composition $x = 0,035$ frittée à diverses températures.

DISCUSSION

L'étude du système $\text{BaTiO}_3\text{-BaLiF}_3$ a permis de préciser l'influence d'un ajout de BaLiF_3 sur les propriétés cristallographiques et diélectriques de BaTiO_3 , tout au moins pour des compositions $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ voisines de celui-ci. Les valeurs constantes mesurées pour T_C quand $x > 0,10$ et l'impossibilité de trancher par diffraction X ne permettent pas en effet de se prononcer par les techniques utilisées ici sur l'existence ou non d'une solution solide continue. Le remplacement couplé des ions Ti^{4+} et O^{2-} respectivement par Li^+ et F^- entraîne la disparition progressive de la distorsion quadratique de BaTiO_3 . La température de Curie décroît avec x lorsque $x < 0,10$. La substitution oxygène-fluor provoque en outre une décroissance de la température de frittage nécessaire à l'obtention d'un matériau compact.

Les auteurs antérieurs avaient attribué ce phénomène observé lors du frittage de BaTiO_3 (en réalité d'un titanate de baryum comportant un excès en baryum : $\frac{\text{Ba}}{\text{Ti}} = 1,03$) à la formation intermédiaire de BaLiF_3 . Ce dernier réagirait partiellement sur BaTiO_3 pour former une solution solide analogue à celle que nous

avons étudiée ici. BaLiF_3 jouerait ainsi le rôle de fondant aux joints de grains. Cette hypothèse s'appuyait sur le fait que le matériau gardait une structure dérivée de celle de la perovskite et que la chute sensible de la température de Curie pouvait être attribuée à la substitution oxygène-fluor, en accord avec les travaux antérieurs [8 à 12].

Notre travail permet d'avancer dans la compréhension du mécanisme de frittage. Les céramiques frittées à l'air à 930°C à partir de titanate de baryum contenant un excès de baryum ($\frac{\text{Ba}}{\text{Ti}} = 1,03$) et de 16 % en moles de fluorure de lithium possédaient les caractéristiques suivantes : coefficient de retrait $\frac{\Delta\phi}{\phi} \approx 0,15$; $T_C \approx 280 \text{ K}$; $\epsilon'_r(T_C) \approx 5250$ [4]. La formation intermédiaire de BaLiF_3 puis son action sur BaTiO_3 ne peut en aucun cas être l'unique cause de la chute de t_{fritt} . En effet la température de Curie $T_C \approx 280 \text{ K}$ correspond dans le système $\text{BaTiO}_3\text{-BaLiF}_3$ à une composition voisine de $x = 0,035$. Or pour cette composition un frittage à 930°C donne des retraits faibles (de l'ordre de 0,08) et des valeurs de ϵ'_r de l'ordre de 1500. Pour atteindre des valeurs de ϵ'_r supérieures à 5000 et garder pour T_C une valeur voisine de 280 K, un frittage à 1300°C serait nécessaire.

La suite de ce travail consistera à tenter d'expliquer la cause réelle du frittage de BaTiO_3 en présence de LiF à l'air à 930°C .

REFERENCES

- 1 B.E. Walker, R.W. Rice, R.C. Pohanka et J.R. Spann, *Ceram. Bull.*, 55, (1976) 274.
- 2 H.U. Anderson, Communication au "American Ceramic Society Meeting", Cincinnati (1979).
- 3 J.M. Haussonne, Communication au "American Ceramic Society Meeting", Washington (1981).
- 4 A. Beauger, A. Lagrange, C. Houttemane et J. Ravez, Proc. Colloque International sur les Nouvelles Orientations des Composants Passifs, Paris (1982).
- 5 G. Desgardin, P. Bajolet, B. Raveau et J.M. Haussonne, Proc. Colloque International sur les Nouvelles Orientations des Composants Passifs, Paris (1982).

- 6 I.N. Belyaev, S.A. Shilov, Y.I. Goltsov et A.B. Tyrik, *Izv. Akad. Nauk., Ser. Fiz.*, 33, (1969) 1144.
- 7 R.D. Shannon et C.T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B25, (1969) 925.
- 8 J. Ravez, D. Tourneur et P. Hagemuller, *Mat. Res. Bull.*, 7, (1972) 473.
- 9 J. Ravez et M. Dabadie, *Rev. Chim. Minér.*, 10, (1973) 765.
- 10 J. Ravez et P. Hagemuller, *Ferroelectrics*, 14, (1976) 669.
- 11 A. Simon et J. Ravez, *Ferroelectrics*, 24, (1980) 305.
- 12 M. Elaati, J. Ravez, J.P. Doumerc et P. Hagemuller, *Mat. Res. Bull.*, 16, (1981) 105.