

Cristallochimie des composés $A_5Nb_3OF_{18}$ ($A = K, Rb$)

A.I. Agulyansky et J. Ravez*

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

(Reçu le 1 mars 1993; accepté le 1 mai 1993)

Abstract

The two compounds $A_5Nb_3OF_{18}$ ($A = K, Rb$) have been prepared by a new method. Crystals have been obtained after dissolution in HF solution and then precipitation. Their thermal and chemical stabilities have been determined. Hydrolysis leads firstly to A_2NbOF_5 and then to $A_5Nb_3O_3F_{14}$. Thermal decomposition leads to the mixture of A_2NbF_7 and $ANbOF_4$. The temperature dependence of the unit cell parameters indicates a phase transition at 490 K for $Rb_5Nb_3OF_{18}$ which corresponds to a strong decrease of spontaneous polarization on heating.

Résumé

Un nouveau mode de préparation des deux composés $A_5Nb_3OF_{18}$ ($A = K, Rb$) a été mis au point. Des cristaux ont été obtenus par précipitation après dissolution dans une solution de HF. Les stabilités chimique et thermique ont été déterminées. L'hydrolyse conduit tout d'abord à A_2NbOF_5 puis à $A_5Nb_3O_3F_{14}$. La décomposition thermique donne naissance au mélange A_2NbF_7 et $ANbOF_4$. La variation thermique des paramètres cristallins a permis de mettre en évidence, dans le cas de $Rb_5Nb_3OF_{18}$, une transition de phase à 490 K qui correspond vraisemblablement à une chute de la polarisation spontanée lors de la chauffe.

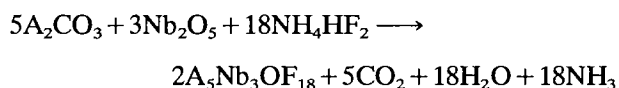
Introduction

Les deux composés $K_5Nb_3OF_{18}$ et $Rb_5Nb_3OF_{18}$ cristallisent dans le système quadratique avec le groupe d'espace $I4cm$; le réseau cristallin comprend des entités isolées NbF_7 , des atomes alcalins A ($A = K, Rb$) et des chaînes, selon l'axe polaire Oz d'octaèdres NbO_2F_4 liés par les sommets par mise en commun d'un atome d'oxygène [1]. La non centrosymétrie avait été vérifiée grâce à un test de doublage de fréquence sur poudre [2]. Les auteurs antérieurs mentionnaient que ces composés étaient affiliés à la famille ferroélectrique $A_5M_3X_{19}$ de type $Pb_5W_3O_9F_{10}$ ou $Pb_5Cr_3F_{19}$ [3, 4]. Ils annonçaient une température de Curie de 598 et 608 K pour $K_5Nb_3OF_{18}$ et $Rb_5Nb_3OF_{18}$ respectivement, mais signalaient le caractère irréversible partiel voire total de la transition [5].

Le but du présent travail se situe dans le cadre de l'étude des oxyfluorures ferroélectriques [6]. Il vise d'une part à optimiser le mode de préparation des composés $A_5Nb_3OF_{18}$, d'autre part à déterminer leurs stabilités chimique et thermique en s'appuyant sur des études radiocristallographiques en température.

Préparation

Les auteurs antérieurs préparaient les cristaux de $A_5Nb_3OF_{18}$ par précipitation, en ajoutant à une solution aqueuse de HF (40%) contenant du niobium ($[Nb] = 3,20 \text{ mol l}^{-1}$ et $[F] = 27,1 \text{ mol l}^{-1}$), de la poudre de AF ($A = K, Rb$) dans un rapport molaire $A/Nb = 2$ [7]. Une nouvelle méthode de préparation a été mise au point en vue, entre autres, d'éviter l'utilisation des fluorures AF très hygroscopiques et difficiles à obtenir purs. Il s'agit de fluoruration *in situ*, grâce à l'action de NH_4HF_2 (Fluka, >99%) sur le mélange de A_2CO_3 (Aldrich, >99,9%) et de Nb_2O_5 (Prolabo, >99,5%) selon la réaction:



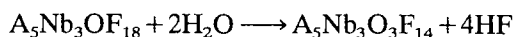
La réaction est effectuée à température voisine de 570 K en creuset de carbone vitreux. La fin de la réaction est contrôlée par l'arrêt de dégagement de NH_3 , à l'aide d'un réactif Nessler. La majorité de la poudre obtenue est dissoute à environ 335 K dans une solution de HF à 13% ou à 30% dans le cas respectivement du potassium ou du rubidium. Le liquide est

*Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

ensuite filtré, toujours à chaud, puis refroidi à 290 K. Il apparaît alors un précipité composé de cristallites dont la taille peut augmenter lorsque la vitesse de refroidissement diminue. Les cristaux peuvent atteindre des dimensions voisines de $1,5 \times 1,5 \times 4$ mm³. Après décantation, les cristaux sont séchés à 395 K sous vide, puis mis sous oxygène sec; les échantillons sont conservés en dessiccateur. Le spectre de diffraction X de la poudre obtenue par broyage des cristallites est identique à celui des auteurs antérieurs [7].

Stabilité chimique

Le composé est naturellement d'autant plus hydrolysable que la granulométrie est plus fine et que la température est plus élevée. L'hydrolyse totale (quelques heures à $T > 550$ K) conduit au composé très peu hydrolysable $A_5Nb_3O_3F_{14}$, selon la réaction:

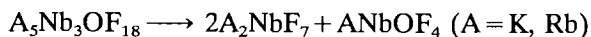


Une hydrolyse ménagée (quelques minutes à $T < 550$ K) donne naissance tout d'abord, dans une étape intermédiaire, à un mélange de A_2NbOF_5 ($A=K, Rb$) et probablement de $A_3Nb_2OF_{11}$:



Ces résultats nouveaux expliquent d'une part la non réversibilité des expériences des auteurs antérieurs, d'autre part leur méconnaissance de l'origine de cette anomalie; ils supposaient en effet que l'absence de $A_5Nb_3O_3F_{14}$ excluait toute hydrolyse [5, 8].

Par ailleurs la stabilité thermique de $A_5Nb_3OF_{18}$ a été suivie sous gaz sec et en tube d'or scellé sous oxygène sec, c'est-à-dire en excluant toute hydrolyse. Au-delà de 600 K il apparaît des raies d'impuretés correspondant au mélange des composés très stables A_2NbF_7 et $ANbOF_4$. Pour un temps de chauffe supérieur à 15 h, toujours à $T > 600$ K, la décomposition est totale:



Variation thermique des paramètres cristallins

Les composés $A_5Nb_3OF_{18}$ cristallisent à température ambiante avec le groupe d'espace $I4cm$ et les paramètres: $a = 14,941(6)$ Å, $c = 7,718(3)$ Å ($K_5Nb_3OF_{18}$); et $a = 15,491(6)$ Å, $c = 7,759(3)$ Å ($Rb_5Nb_3OF_{18}$).

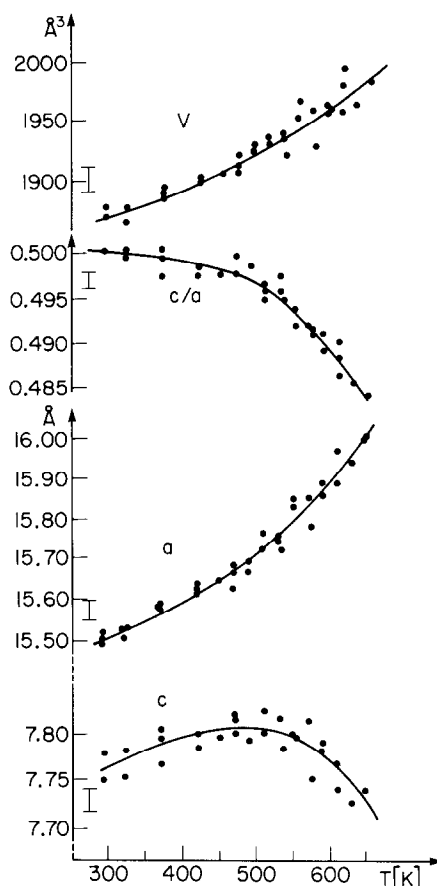


Fig. 1. Variations thermiques des paramètres cristallins a et c , du rapport c/a et du volume V de la maille élémentaire.

L'évolution thermique des paramètres a et c a été suivie sous gaz sec de 300 à 650 K; les expériences de quelques minutes seulement au-delà de 600 K limitent la décomposition. La Fig. 1 montre les variations de a , de c , de c/a et du volume V de la maille élémentaire pour $Rb_5Nb_3OF_{18}$. Il apparaît une seule anomalie à environ 490 K: à cette température, a et V augmentent plus fortement et c et c/a présentent un maximum. Ces variations sont totalement réversibles. Dans le cas de $K_5Nb_3OF_{18}$, a augmente et c croît à partir de 300 K puis décroît ensuite. Cette évolution est comparable à celle observée pour $Rb_5Nb_3OF_{18}$; elle est cependant plus diffuse ce qui ne permet pas de déterminer ici la température de l'anomalie.

Discussion

L'anomalie détectée à 490 K pour $Rb_5Nb_3OF_{18}$ correspond bien à une transition de phase; en effet des

études en cours ont permis de la confirmer par plusieurs méthodes: spectroscopie Raman, microcalorimétrie, mesures diélectriques, optiques et de thermocourant [9, 10]. L'évolution des paramètres cristallins, en particulier les diminutions de c et de c/a , montre qu'elle correspond à un aplatissement des octaèdres selon l'axe polaire Oz donc vraisemblablement à une chute de la polarisation spontanée P_s . En effet, cet aplatissement limite les déplacements Δz de l'atome de niobium hors du centre des octaèdres provoquant simultanément une chute de Δz et de P_s en accord avec la relation empirique de Abrahams *et al.*, i.e. $P_s \sim 2,6 \Delta z C m^{-2}$ [11].

Les auteurs antérieurs n'avaient pas détecté cette transition à 490 K. En revanche, ils annonçaient une transition à 590 K, ils signalaient cependant son caractère non réversible [5]. Deux expériences ayant été effectuées à l'air, il est probable que si cette transition existe, elle favorise comme c'est souvent le cas, l'hydrolyse et la décomposition. Lors du refroidissement, les échantillons étudiés comportaient vraisemblablement un mélange des produits de décomposition et du reliquat du composé de départ.

Bibliographie

- 1 A.I. Agulyansky, V.E. Zavodnick, V.Y. Kuznetsov, S.Yu. Stefanovitch, D.V. Tsikaeva et V.T. Kalinnikov, *Neorg. Mater.*, 27 (1991) 1055.
- 2 A.I. Agulyansky, S.Yu. Stefanovich, D.V. Tsikaeva et V.T. Kalinnikov, *Neorg. Mater.*, 27 (1991) 380.
- 3 S.C. Abrahams, P. Marsh et J. Ravez, *J. Chem. Phys.*, 87 (1987) 6012.
- 4 S.C. Abrahams, J. Albertsson, C. Svensson et J. Ravez, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 46 (1990) 497.
- 5 N.V. Sidorov, V.M. Mitrofanov, S.Yu. Stefanovich, A.F. Gutzol et V.T. Kalinnikov, *Neorg. Mater.*, 28 (1992) 1096.
- 6 J. Ravez, *Rev. Chim. Miner.*, 23 (1986) 460.
- 7 D.V. Tsikaeva, S.D. Nikitina, A.I. Agulyansky et V.T. Kalinnikov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 34 (1989) 3046.
- 8 R.L. Davidovich, T.A. Kaidalova, T.F. Levchishina et V.I. Sergienko, *Atlas*, Nauka, Moska, 1972.
- 9 A.I. Agulyansky, R. Cavagnat, M. Couzi et J. Ravez, *Phys. Stat. Solidi*, 138 (1993) 327.
- 10 A.I. Agulyansky et J. Ravez, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 30 (1993) 673.
- 11 S.C. Abrahams, S.K. Kurtz et P.B. Jamieson, *Phys. Rev.*, 172 (1968) 551.