

## Influence de la Substitution Tungstène–Niobium sur les Propriétés Cristallographiques et Diélectriques de la Solution Solide de Compositions Limites $\text{Ba}_{2.50-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ( $0,23 \leq x \leq 0,60$ ). Le Système $\text{BaNb}_2\text{O}_6-(\text{NaNbO}_3)_2-(\text{WO}_3)_2$ à $1050^\circ\text{C}$

JEAN-MAURICE REAU, BRAHIM ELOUADI, JEAN RAVEZ, ET PAUL HAGENMULLER

*Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence*

Received October 8, 1974

L'étude de l'influence de la substitution tungstène–niobium sur les propriétés cristallographiques et diélectriques de la solution solide de compositions limites  $\text{Ba}_{1,90}\text{Na}_{1,20}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  et  $\text{Ba}_{2,27}\text{Na}_{0,46}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  a permis de mettre en évidence un vaste domaine de solution solide bidimensionnel de structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques" au sein du système  $\text{BaNb}_2\text{O}_6-(\text{NaNbO}_3)_2-(\text{WO}_3)_2$ . L'introduction du tungstène diminue la distorsion de la maille cristalline et entraîne un abaissement sensible de la température de Curie ferroélectrique  $T_c$ . Des transitions séparant deux domaines, de symétries orthorhombique et quadratique, ont été mises en évidence à des températures inférieures à  $T_c$ .

The substitution of niobium by tungsten carried out in order to study its influence on the crystallographic and dielectric properties of the solid solution  $\text{Ba}_{1,90}\text{Na}_{1,20}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ – $\text{Ba}_{2,27}\text{Na}_{0,46}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  creates a large bidimensional homogeneity range of a tetragonal tungsten bronze type phase in the system  $\text{BaNb}_2\text{O}_6-(\text{NaNbO}_3)_2-(\text{WO}_3)_2$ . The presence of tungsten decreases the distortion of the lattice as well as the ferroelectric Curie temperature. A transition from orthorhombic to tetragonal symmetry has been determined below Curie point.

Le niobate de baryum et de sodium  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  comporte une structure "bronzes oxygénés de tungstène" de type Magnéli; à température ambiante il cristallise avec une symétrie orthorhombique et devient quadratique au-dessus de  $260^\circ\text{C}$  (1). La Fig. 1 représente la projection sur le plan  $xOy$  des mailles orthorhombique et quadratique. Le passage de l'une à l'autre s'effectue au moyen des transformations:  $a_{\text{orth}} \cong b_{\text{orth}} \cong (2)^{1/2} a_{\text{quadr}}$  et  $c_{\text{orth}} \cong 2c_{\text{quadr}}$ . Les ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  occupent respectivement les sites  $A_1$  dans les tunnels à section pentagonale et  $A_2$  dans ceux à section carrée, les sites  $C$  sont vacants (Fig. 1). Scott, Giess, et O'Kane (2)

ont montré que  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  est une composition particulière d'une solution solide de structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques" comportant un large domaine d'existence dont les compositions limites à  $1050^\circ\text{C}$  sont  $\text{Ba}_{1,90}\text{Na}_{1,20}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  et  $\text{Ba}_{2,27}\text{Na}_{0,46}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ . La composition  $\text{Ba}_{1,90}\text{Na}_{1,20}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  correspond à un nombre d'atomes de baryum et de sodium par maille supérieur à 6, donc à l'occupation partielle des sites  $C$  par des atomes de sodium supplémentaires. En revanche pour la composition  $\text{Ba}_{2,27}\text{Na}_{0,46}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  les sites  $A_1$  et  $A_2$  ne sont que partiellement remplis laissant ainsi apparaître une proportion de lacunes égale à 9%. Cette

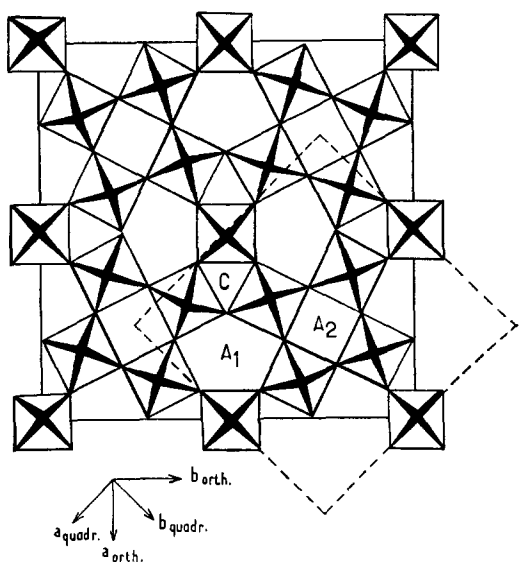


FIG. 1. Projection sur le plan  $xy$  du réseau des octaèdres  $\text{NbO}_6$  des mailles orthorhombique et quadratique de  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ .

dernière phase présente des anomalies diélectriques. Par abaissement de la température apparaissent les séquences de transition suivantes :

Phase paraélectrique — phase ferroélectrique  
 quadratique quadratique

$T_e$   
 — phase ferroélectrique  
 orthorhombique

La température de Curie  $T_C$  varie faiblement, de  $580^\circ\text{C}$  pour  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  à  $510^\circ\text{C}$  pour  $\text{Ba}_{2.22}\text{Na}_{0.56}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  (2). En revanche la valeur de la température de transition  $T_e$  est pratiquement constante pour toutes les compositions ( $T_e = 270 \pm 10^\circ\text{C}$ ) (3). Récemment certains auteurs ont attribué des propriétés ferroélastiques à la solution solide en-dessous de  $T_e$  (4, 5).

Dans un mémoire récent nous avons étudié l'influence du remplacement du niobium par le molybdène ou le tungstène dans les phases  $A_2\text{BNb}_5\text{O}_{15}$  ( $A = \text{Sr, Ba}$ ;  $B = \text{Na, K}$ ) (6). Nous avons mis en évidence six solutions solides de structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques" de formules

$\text{Sr}_{2-x}\text{Na}_{1+x}\text{Nb}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{15}$  ( $0 \leq x \leq 0.15$  pour  $M = \text{Mo}$  et  $0 \leq x \leq 0.50$  pour  $M = \text{W}$ )  
 $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_{1+x}\text{Nb}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{15}$  ( $0 \leq x \leq 1$  pour  $M = \text{Mo, W}$ ) et  $\text{Ba}_{2-x}\text{Na}_{1+x}\text{Nb}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{15}$  ( $0 \leq x \leq 0.50$  pour  $M = \text{Mo}$  et  $0 \leq x \leq 1.25$  pour  $M = \text{W}$ ). La diminution de la température de Curie  $T_C$  observée lorsque le taux de substitution  $x$  augmente pouvait être due à l'introduction du molybdène et du tungstène, mais également à la variation des rapports  $\text{Sr}/\text{Na}$ ,  $\text{Sr}/\text{K}$  ou  $\text{Ba}/\text{Na}$ . Nous avons montré toutefois que la chute de  $T_C$  était liée à une moindre distorsion des octaèdres  $\text{TO}_6$  ( $T = \text{Nb, Mo, W}$ ) au fur et à mesure de l'évolution des couples cationiques  $(\text{Sr}_2\text{Na})$ ,  $(\text{Sr}_2\text{K})$  ou  $(\text{Ba}_2\text{Na})$  vers les couples  $(\text{SrNa}_2)$ ,  $(\text{SrK}_2)$  ou  $(\text{BaNa}_2)$ .

Pour lever l'ambiguïté que comportait ce type de substitution couplée, nous avons entrepris de remplacer le niobium par le tungstène au sein de la solution solide de compositions limites  $\text{Ba}_{1.90}\text{Na}_{1.20}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  et  $\text{Ba}_{2.27}\text{Na}_{0.46}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ . Notre but était de comparer les propriétés diélectriques de phases de compositions différentes, mais comportant soit des taux en tungstène identiques, soit une même valeur du rapport  $\text{Ba}/\text{Na}$ .

Les compositions ainsi envisagées appartiennent au système  $\text{BaNb}_2\text{O}_6\text{-(NaNbO}_3)_2\text{-(WO}_3)_2$ . Les compositions  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ ,  $(\text{NaNbO}_3)_2$  et  $(\text{WO}_3)_2$  sont matérialisées respectivement par les sommets  $A$ ,  $B$  et  $C$  d'un triangle équilatéral (Fig. 2). Ce mode de représentation est rigoureux et commode: (1) Toute verticale est le lieu des points correspondant à la substitution couplée,  $\text{Nb}^{5+} + \text{Ba}^{2+} = \text{W}^{6+} + \text{Na}^+$ ; (2) pour toute horizontale,  $\text{Nb}^{5+} + \text{Na}^+ = \text{W}^{6+} + \square$ ; (3) pour toute parallèle à  $AB$ ,  $2\text{Na}^+ = \text{Ba}^{2+} + \square$ ; et (4) pour toute parallèle à  $AC$ ,  $\text{Nb}^{5+} + 1/2\text{Ba}^{2+} = \text{W}^{6+} + \square$ .

Les réactions de préparation ont été effectuées en creuset de platine sous oxygène à  $1050^\circ\text{C}$  pendant 15 hr à partir de mélanges de niobates alcalin et alcalino-terreux et d'oxyde  $\text{WO}_3$ . Des recuits de 24 hr sont réalisés après broyage à la même température. Toutes les chauffe sont suivies de refroidissements lents afin d'obtenir les variétés stables à température ambiante.

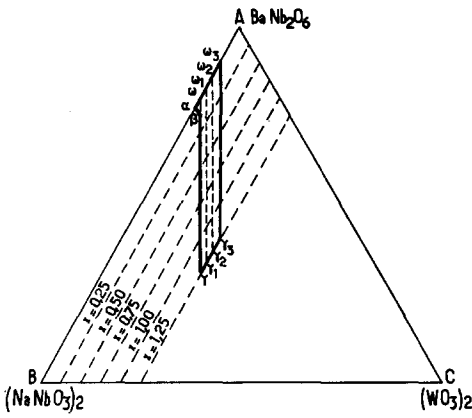
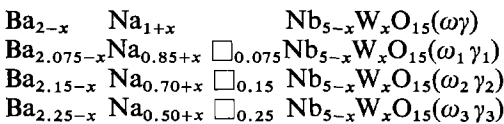


FIG. 2. Le système  $BaNb_2O_6-(NaNbO_3)_2-(WO_3)_2$  à  $1050^\circ C$ .

Une solution solide comportant un large domaine d'existence bidimensionnel a été mise en évidence (Fig. 2). Ce domaine se présente sous la forme d'un parallélogramme  $\omega\gamma\gamma_3\omega_3$  et d'un petit triangle  $\omega\alpha\beta$ . Les limites du parallélogramme sont d'une part le côté  $AB$  et une parallèle à  $AB$  correspondant à la valeur  $\frac{1}{3}$  du rapport  $W/Nb$ , d'autre part les deux verticales  $\omega\gamma$  et  $\omega_3\gamma_3$  correspondant respectivement à la saturation des sites  $A_1$  et  $A_2$  et à la présence en  $A_1$  et  $A_2$  de 9% de lacunes. Le domaine  $\omega\alpha\beta$  caractérise des compositions pour lesquelles les sites  $A_1$  et  $A_2$  étant complètement remplis, quelques atomes de sodium supplémentaires se placent en  $C$ . Ce domaine est très petit : comme l'avaient remarqué B. A. Scott et al. (2), les sites triangulaires ne sont pas suffisamment grands pour accueillir des concentrations appréciables d'ions plus gros que le lithium.

L'évolution des propriétés cristallographiques et diélectriques à l'intérieur du domaine  $\omega\gamma\gamma_3\omega_3$  a été étudiée le long de quatre segments correspondant aux compositions suivantes :



où le paramètre  $x$  ( $0 \leq x \leq 1.25$ ) est défini en fonction du rapport  $W/Nb = r$  par la relation  $x = 5r/1 + r$ .

La distorsion orthorhombique observée à  $20^\circ C$  pour la solution solide  $Ba_{1.90}Na_{1.20}Nb_5O_{15}-Ba_{2.27}Na_{0.46}Nb_5O_{15}$  ne pouvant pas être mise en évidence par diffraction sur poudre, les spectres X relatifs aux diverses compositions ont été indexés dans le système quadratique.

La variation des paramètres des quatre séries étudiées en fonction de la composition est représentée à la Fig. 3. Les paramètres  $a$  et  $c$  diminuent de manière sensible avec le taux en tungstène, le baryum ( $r_{Ba^{2+}} = 1.34 \text{ \AA}$ ) et le niobium ( $r_{Nb^{5+}} = 0.69 \text{ \AA}$ ) étant remplacés respectivement par le sodium ( $r_{Na^+} = 0.97 \text{ \AA}$ ) et le tungstène ( $r_{W^{6+}} = 0.62 \text{ \AA}$ ) (7) de rayons ioniques plus petits. En revanche pour les compositions présentant des taux en tungstène identiques ( $x$  constant), le remplacement de deux atomes de sodium par un atome de baryum lié à l'apparition d'une lacune affecte peu les paramètres cristallins qui ne diminuent que faiblement.

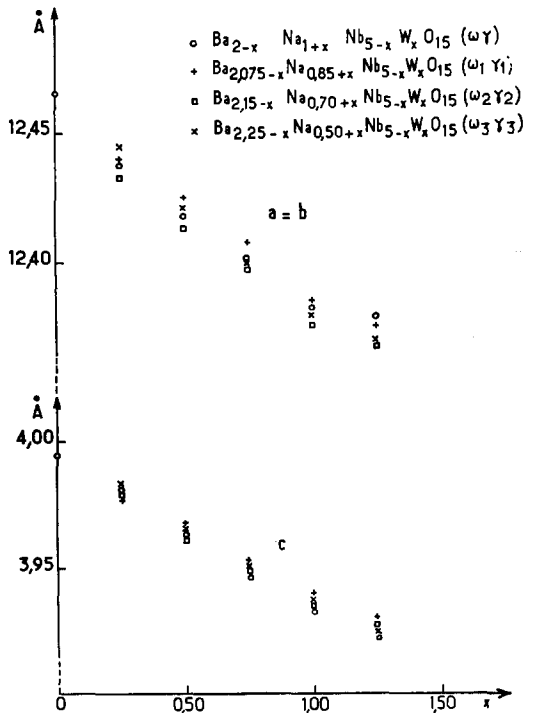


FIG. 3. Variation des paramètres des mailles élémentaires quadratiques en fonction de la composition.

Les mesures de constantes diélectriques relatives réelles  $\epsilon_r'$  et de facteurs relatifs de pertes  $\epsilon_r''$  ont été effectuées pour les mêmes segments à l'aide des ponts de capacité Général Radio de types 716 C et 1680.

Les échantillons se présentent sous forme de pastilles frittées à 1050°C. Les électrodes sont obtenues par dépôt sur les faces circulaires d'une fine couche d'or par l'intermédiaire d'une laque.

Pour chaque valeur de  $x$  il apparaît deux maxima de  $\epsilon_r'$  en fonction de la température, à la fréquence de 1 kHz, impliquant comme pour la solution solide Ba<sub>1.90</sub>Na<sub>1.20</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>-Ba<sub>2.27</sub>Na<sub>0.46</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> la présence de deux transitions: la première à  $T_e$  séparant deux domaines de symétries orthorhombique et quadratique, la seconde à  $T_C$  correspondant au passage de la variété ferroélectrique quadratique à la variété paraélectrique également quadratique. Des cycles d'hystérésis ont été mis en évidence à des températures inférieures à  $T_C$  par la méthode de Sawyer et Tower (8). Mais le frittage nettement insuffisant des céramiques et les valeurs trop élevées des champs coercitifs (9) ne nous ont pas permis de déterminer les valeurs de la polarisation spontanée.

Pour nous assurer de la nature des transitions observées à haute température, nous avons étudié également la variation de  $\epsilon_r'$  à diverses températures en fonction de la fréquence. La Fig. 4 prise à titre d'exemple montre que, lorsque la fréquence augmente les maxima de haute température de  $\epsilon_r'$  subsistent, mais les valeurs relatives de  $\epsilon_r'_{max}$  diminuent et la température correspondante s'accroît légèrement. Ce résultat est significatif pour une transition ferroélectrique — paraélectrique (10).

La Fig. 5 représente la variation des températures de transition en fonction de la composition. La température de Curie  $T_C$  diminue de manière sensible avec le taux en tungstène. En revanche les températures de Curie des compositions comportant un même taux en tungstène mais correspondant à des valeurs différentes du rapport Ba/Na sont très voisines ( $\Delta T_{Cmax} \approx 30^\circ C$ ). La Fig. 6 qui représente la variation de  $T_C$  en fonction du rapport Ba/Na confirme ce résultat:

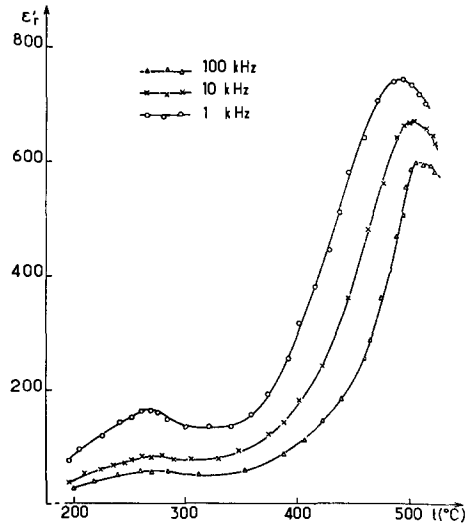


FIG. 4. Variation de  $\epsilon_r'$  en fonction de la température à diverses fréquences pour la composition Ba<sub>1.825</sub>-Na<sub>1.10</sub>Nb<sub>4.75</sub>W<sub>0.25</sub>O<sub>15</sub>.

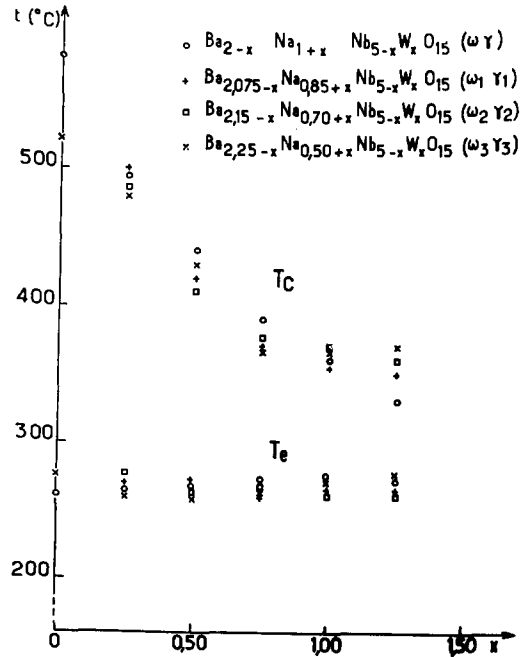


FIG. 5. Variation des températures de transition en fonction de la composition:  $T_C$ , température de Curie;  $T_e$ , température de la transition orthorhombique  $\rightarrow$  quadratique ( $\Delta T_C = \Delta T_e = \pm 10^\circ C$ ).

à  $x=0.25$  par exemple, correspond une variation importante du rapport Ba/Na (de 1.40 à 2.66), mais une différence très faible

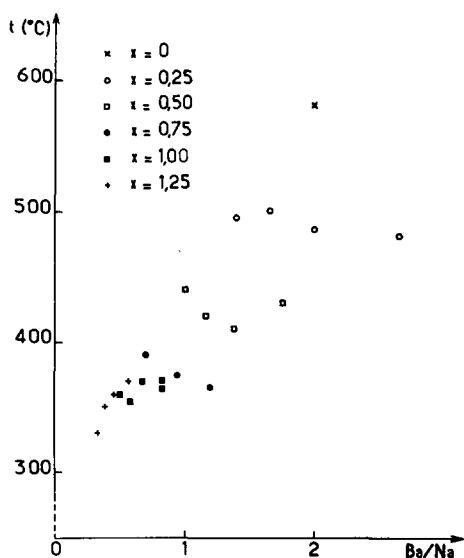


FIG. 6. Variation de la température de Curie en fonction du rapport Ba/Na ( $\Delta T_C = \pm 10^\circ\text{C}$ ).

des températures de Curie ( $\Delta T_C \approx 20^\circ\text{C}$ ). En revanche  $\Delta T_C$  peut dépasser  $100^\circ$  pour des rapports Ba/Na identiques, mais des taux de substitution différents ( $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ :  $T_C = 580^\circ\text{C}$ ; et  $\text{Ba}_{1,90}\text{Na}_{0,95}\text{Nb}_{4,75}\text{W}_{0,25}\text{O}_{15}$ :  $T_C = 485^\circ\text{C}$ ). Il semble donc que la diminution de la température de Curie observée au fur et à mesure de l'augmentation du taux de substitution soit due préférentiellement à l'introduction du tungstène.

Giess et al. (11) ont montré que pour le réseau des bronzes de tungstène quadratiques  $(10)^{1/2} c/a$  représente le rapport de la hauteur ( $c$ ) d'un motif perovskite à la longueur de son arête  $[a(10)^{1/2}]$ .  $(10)^{1/2} c/a$  correspond ainsi au rapport des distances niobium-niobium parallèlement et perpendiculairement à l'axe  $c$ . Les octaèdres  $\text{NbO}_6$  ne sont pas tous équivalents, de sorte que cette valeur ne peut représenter qu'une moyenne des distorsions des octaèdres individuels. Nous avons porté sur la Fig. 7 la variation en fonction de la composition du rapport axial  $(10)^{1/2} c/a$  mesuré à  $20^\circ\text{C}$ . Il apparaît que l'octaèdre  $\text{TO}_6$  ( $T = \text{Nb}, \text{W}$ ) est d'autant moins distordu que le taux en tungstène présent est plus élevé. D'autre part les phases comportant un même taux en tungstène,

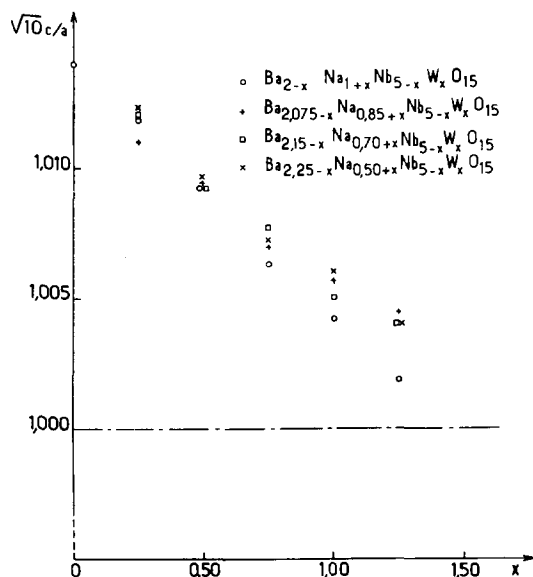


FIG. 7. Variation du rapport axial  $(10)^{1/2} c/a$  mesuré à  $20^\circ\text{C}$  en fonction de la composition.

mais correspondant à des rapports Ba/Na différents présentent des valeurs voisines du rapport  $(10)^{1/2} c/a$ . Il semble donc que c'est l'introduction du tungstène qui entraîne à la fois une moindre distorsion de la maille

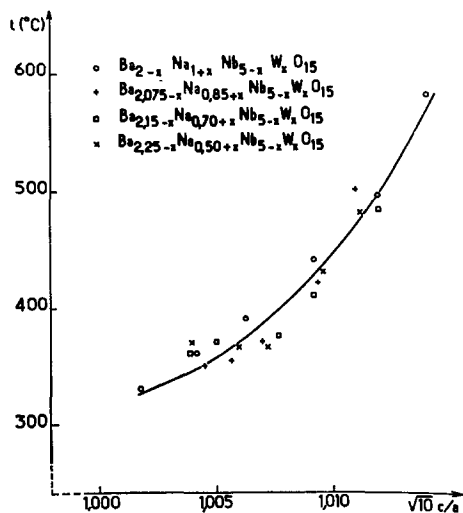


FIG. 8. Variation de la température de Curie en fonction du rapport axial  $(10)^{1/2} c/a$  mesuré à  $20^\circ\text{C}$  ( $\Delta T_C = \pm 10^\circ\text{C}$ ).

cristalline et une chute sensible de la température de Curie. La variation de la température de Curie en fonction du rapport axial  $(10)^{1/2}c/a$  mesuré à  $20^\circ\text{C}$  (Fig. 8) a la même allure que celle obtenue par Giess et al. (11) pour la solution solide  $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}\text{-Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ .

La Fig. 5 montre par ailleurs que la température de transition  $T_e$  est pratiquement constante ( $T_e = 270 \pm 10^\circ\text{C}$ ) dans tous le domaine de la solution solide; elle ne semble donc pas être influencée par l'importance de la distorsion structurale de la phase quadratique. Ce résultat permet d'affirmer en tout cas que la symétrie de la solution solide reste orthorhombique en-dessous de  $T_e$ .

### Bibliographie

1. J. J. RUBIN, L. G. VAN UITERT, ET H. J. LEVINSTEIN, *J. Cryst. Growth*, **1**, 315 (1967).
2. B. A. SCOTT, E. A. GIESS, ET D. F. O'KANE, *Mater. Res. Bull.* **4**, 107 (1969).
3. A. A. BALLMAN, J. R. CARRUTHERS, ET M. M. O'BRYAN, *J. Cryst. Growth* **6**, 184 (1970).
4. E. T. KEVE ET S. C. ABRAHAMS, *Ferroelectrics* **1**, 243 (1970).
5. S. C. ABRAHAMS, *Mater. Res. Bull.* **6**, 881 (1971).
6. B. ELOUADI, J. M. REAU, ET J. RAVEZ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **3**, 467 (1975).
7. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Cryst.* **25**, 925 (1969).
8. C. B. SAWYER ET C. H. TOWER, *Phys. Rev.* **35**, 269 (1930).
9. I. CAMLIBEL, *J. Appl. Phys.* **40**, 1690 (1969).
10. G. A. SMOLENSKII, *Seignettoélectricité et anti-seignettoélectricité*, Edition Scientifique, Section de Leningrad **9**, 259 (1971).
11. E. A. GIESS, B. A. SCOTT, G. BURNS, D. F. O'KANE, ET A. SEGMÜLLER, *J. Amer. Ceram. Soc.* **52**, No. 5, 276 (1969).