

Sur de Nouveaux Composés Oxyfluorés des Terres Rares de Structure Pyrochlore

JEAN GRANNEC, HUGUES BAUDRY, JEAN RAVEZ, ET
JOSIK PORTIER

*Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I,
associé au CNRS, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France*

Received July 6, 1973

The action of NaF on rare earth oxides with the columbite or aeschynite structure leads to pyrochlore-type phases of formula $\text{NaTTiNbO}_6\text{F}$ ($T = \text{Y, Ce, } \dots, \text{Yb}$). On the other hand, the substitution of cadmium by a rare earth and of oxygen by fluorine in $\text{T}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ gives isostructural phases of formula $\text{CdTTi}_2\text{O}_6\text{F}$ ($T = \text{Y, Nd} \dots \text{Yb}$). The dielectric properties of the solid solutions between both phases and $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ characterize ferroelectric-paraelectric transitions. The substitution of oxygen by fluorine brings about a decrease in the Curie temperature, but a very small substitution rate increases the dielectric constant and the spontaneous polarization.

L'action de NaF sur des oxydes de terres rares de structure columbite ou aeschynite mène à des phases de formule $\text{NaTTiNbO}_6\text{F}$ et de type pyrochlore ($T = \text{Y, Ce, } \dots, \text{Yb}$). Des phases de même structure et de formule $\text{CdTTi}_2\text{O}_6\text{F}$ ($T = \text{Y, Nd, } \dots, \text{Yb}$) ont été obtenues par substitution du cadmium aux terres rares dans les oxydes $\text{T}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Les propriétés diélectriques des solutions solides entre ces phases et $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ révèlent l'existence de transitions ferroélectriques-paraelectriques. Le remplacement de l'oxygène par le fluor entraîne une diminution des températures de Curie, mais de très faibles taux de substitution provoquent une augmentation de la constante diélectrique et de la polarisation spontanée.

Introduction

L'action de WO_3 sur les ferrites TFeO_3 avait permis récemment à Salmon, Baudry, Grannec et Le Flem d'isoler les phases TFeWO_6 ($T = \text{Y, Sm, } \dots, \text{Tm}$) de structure aeschynite, variété orthorhombique de CaTa_2O_6 , dans les sites octaédriques de laquelle les ions Fe^{3+} et W^{6+} étaient distribués de manière ordonnée (1). En revanche les phases homologues TTiNbO_6 ($T = \text{Y, lanthanides}$) ne comportent la structure aeschynite que lorsque $T = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$, avec d'ailleurs une répartition statistique des ions Ti^{4+} et Nb^{5+} , mais sont de structure columbite quand les terres rares sont de petite taille (2-4).

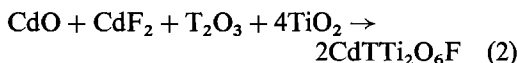
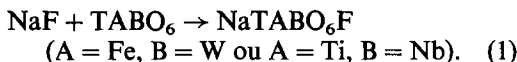
Nous avons étudié l'action du fluorure de sodium sur ces divers composés, en vue d'obtenir des phases oxyfluorées du formule

NaTABO_6F ($T = \text{Y, lanthanides}$; $A = \text{Fe, B = W}$ ou $A = \text{Ti, B = Nb}$) homologues du pyrochlore $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$. Nous avons entrepris également le remplacement du sodium par le cadmium dans $\text{NaTTiNbO}_6\text{F}$, grâce à la substitution couplée $\text{Cd}^{2+} + \text{Ti}^{4+} = \text{Na}^+ + \text{Nb}^{5+}$. On pouvait espérer que d'éventuelles solutions solides entre $\text{NaTTiNbO}_6\text{F}$ ou $\text{CdTTi}_2\text{O}_6\text{F}$ et $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ qui est ferroélectrique comporteraient des propriétés ferroélectriques.

I. Préparation et Etude Radiocristallographique

Les préparations sont effectuées en tubes scellés d'or sous oxygène sec à des tempéra-

tures comprises entre 900 et 950°C, pendant quinze heures, suivant les réactions :



Des recuits de vingt-quatre heures après broyage sont ensuite réalisés en tubes scellés de platine vers 1050°C. Dans un premier temps seules les terres rares de petite ou de grande taille ont été utilisées. Les résultats s'étant alors avérés positifs, ils ont été confirmés pour des terres rares de taille moyenne.

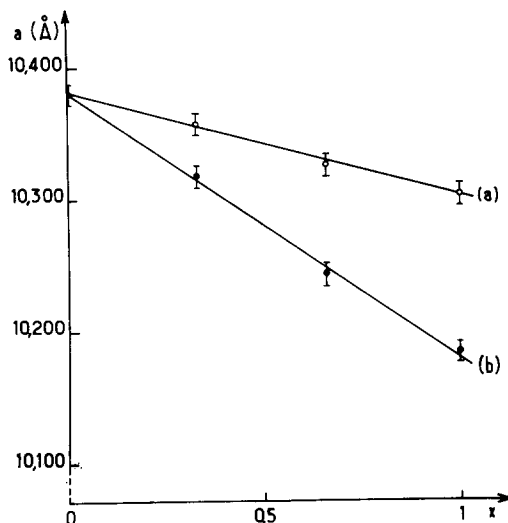
L'étude radiocristallographique des produits obtenus a permis ainsi de caractériser des phases de type pyrochlore et de formules :

$\text{NaTTiNbO}_6\text{F}$ ($\text{T} = \text{Y}, \text{Ce}, \dots, \text{Yb}$) à partir de phases tant de type columbite que de type aeschynite, dans lesquelles les cations sont distribués statistiquement dans les sites octaédriques.

$\text{CdTTi}_2\text{O}_6\text{F}$ ($\text{T} = \text{Y}, \text{Nd}, \dots, \text{Yb}$).

Nous n'avons pu mettre en évidence aucune phase de type pyrochlore lorsque $\text{A} = \text{Fe}$ et $\text{B} = \text{W}$, c'est-à-dire lorsque la répartition des cations est ordonnée.

Deux séries de pyrochlores ont donc été mises en évidence pour toutes les terres rares comprises entre le néodyme et l'ytterbium. L'introduction de deux terres rares plus volumineuses dans le cas du sodium semble due à la présence en coordinence 6 du niobium ($r_{\text{Nb}^{5+}} = 0,64 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,60 \text{ \AA}$) (5) qui entraîne une légère dilatation du réseau. Les paramètres des diverses phases obtenues figurent au tableau I.



(a) $\text{Cd}_{2-2x}\text{Na}_x\text{Gd}_x\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7-x}\text{F}_x$
(b) $\text{Cd}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Nb}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_{7-x}\text{F}_x$

FIG. 1. Evolution des paramètres des solutions solides étudiées.

Les densités expérimentales et calculées sont en bon accord pour un nombre de motifs par maille égal à huit.

II. Etude Diélectrique

Une étude diélectrique a été effectuée dans un premier temps sur $\text{NaGdTiNbO}_6\text{F}$ et $\text{CdGdTi}_2\text{O}_6\text{F}$; les échantillons se présentent sous forme de pastilles de 6 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur environ, préalablement frittées à 1150°C en tubes de platine scellés sous oxygène sec. Les électrodes sont fixées sur les faces circulaires par dépôt d'une fine couche d'argent obtenue à partir d'une laque. Les

TABLEAU I

Phases	$a(\pm 0.008 \text{ \AA})$	Phases	$a(\pm 0.008 \text{ \AA})$
$\text{NaYTiNbO}_6\text{F}$	10.262	$\text{CdYTi}_2\text{O}_6\text{F}$	10.140
$\text{NaCeTiNbO}_6\text{F}$	10.374	—	—
$\text{NaPrTiNbO}_6\text{F}$	10.365	—	—
$\text{NaNdTiNbO}_6\text{F}$	10.347	$\text{CdNdTi}_2\text{O}_6\text{F}$	10.240
$\text{NaEuTiNbO}_6\text{F}$	10.309	$\text{CdEuTi}_2\text{O}_6\text{F}$	10.198
$\text{NaGdTiNbO}_6\text{F}$	10.304	$\text{CdGdTi}_2\text{O}_6\text{F}$	10.184
$\text{NaYbTiNbO}_6\text{F}$	10.255	$\text{CdYbTi}_2\text{O}_6\text{F}$	10.119

constantes diélectriques relatives réelles ϵ' , ont été déterminées à l'aide d'un pont automatique de capacité Général Radio type 1680. Les manipulations ont été réalisées sous atmosphère d'hélium.

Nous n'avons pu mettre en évidence de maximum pour ϵ' , en fonction de la température. Nous avons constaté toutefois que ϵ' augmentait de façon anormale lorsque la température décroît de 300 à 100 K. Ce phénomène laissait présager l'existence à température plus basse de maxima susceptibles de correspondre à des transitions ferro-électriques-paraélectriques. L'existence d'une telle transition dans le cas de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($T_c = 185 \pm 3$ K) (6) nous a donc conduits à étudier les propriétés diélectriques des solutions solides $\text{Cd}_{2-2x}\text{Na}_x\text{Gd}_x\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7-x}\text{F}_x$ (de compositions limites $\text{NaGdTiNbO}_6\text{F}$ et

$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) et $\text{Cd}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Nb}_{2-2x}\text{Ti}_{2x}\text{O}_{7-x}\text{F}_x$ (de compositions limites $\text{CdGdTi}_2\text{O}_6\text{F}$ et $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$). L'étude radiocristallographique a montré en effet l'existence, pour les deux séries, de solutions solides continues; la Fig. 1 représente la variation des paramètres avec la composition.

Les résultats des mesures diélectriques effectuées dans les deux cas sont comparables; nous donnons à la Fig. 2 ceux relatifs aux composés contenant du sodium pour une fréquence de 1 kHz. Des maxima apparaissent pour les variations de ϵ' , en fonction de la température. Nous constatons que lorsque le taux en fluor augmente la valeur de ϵ'_{max} commence à croître pour passer par un maximum pour $x \simeq 0.03$ (Fig. 3).

Afin de nous assurer que les maxima étaient effectivement dus à des transitions

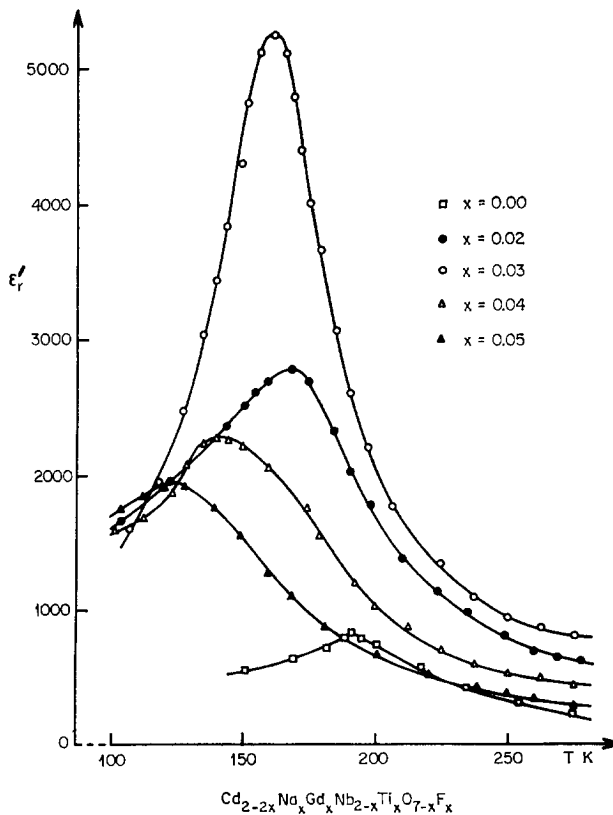


FIG. 2. Variation de ϵ' , en fonction de la température (1 kHz).

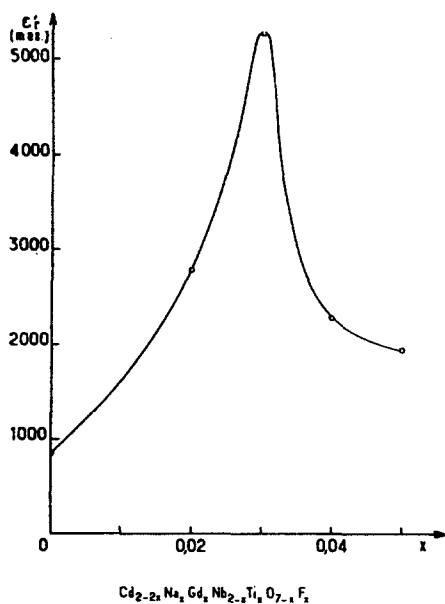


FIG. 3. Variation de $\epsilon'_{r,max}$ en fonction de x (1 kHz).

ferroélectriques–paraélectriques, nous avons étudié les variations de $\epsilon'_r(T)$ à diverses fréquences, ainsi que celles de la polarisation en fonction du champ électrique par la méthode de C. B. Sawyer et C. H. Tower (7).

Les résultats relatifs à l'étude en fréquence sont illustrés par la Fig. 4. Lorsque la fréquence augmente, les maxima de ϵ'_r continuent à apparaître, mais leurs valeurs diminuent faiblement et la température correspondante croît légèrement.

Nous avons mis en évidence des cycles d'hystérésis pour diverses températures inférieures aux températures de transition (Fig. 5). La Fig. 6 donne l'évolution de la polarisation spontanée à saturation P_s en fonction de la température pour diverses compositions. Nous constatons que, lorsque le taux en fluor croît, la valeur de P_s augmente jusqu'à la composition $x \approx 0.03$, pour diminuer ensuite (Fig. 7). A notre connaissance ce phénomène est inédit. Il n'avait pu être mis en évidence en particulier lors des études antérieures effectuées sur des matériaux de structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques": les cycles d'hystérésis obtenus pour ces derniers ne permettaient pas de déterminer les valeurs de P_s à cause de champs

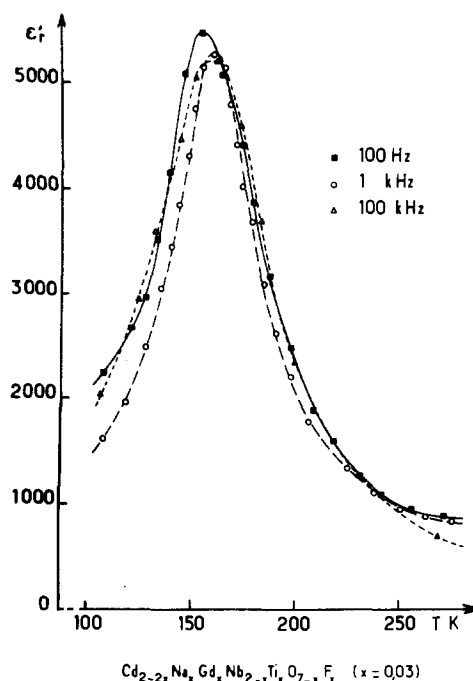
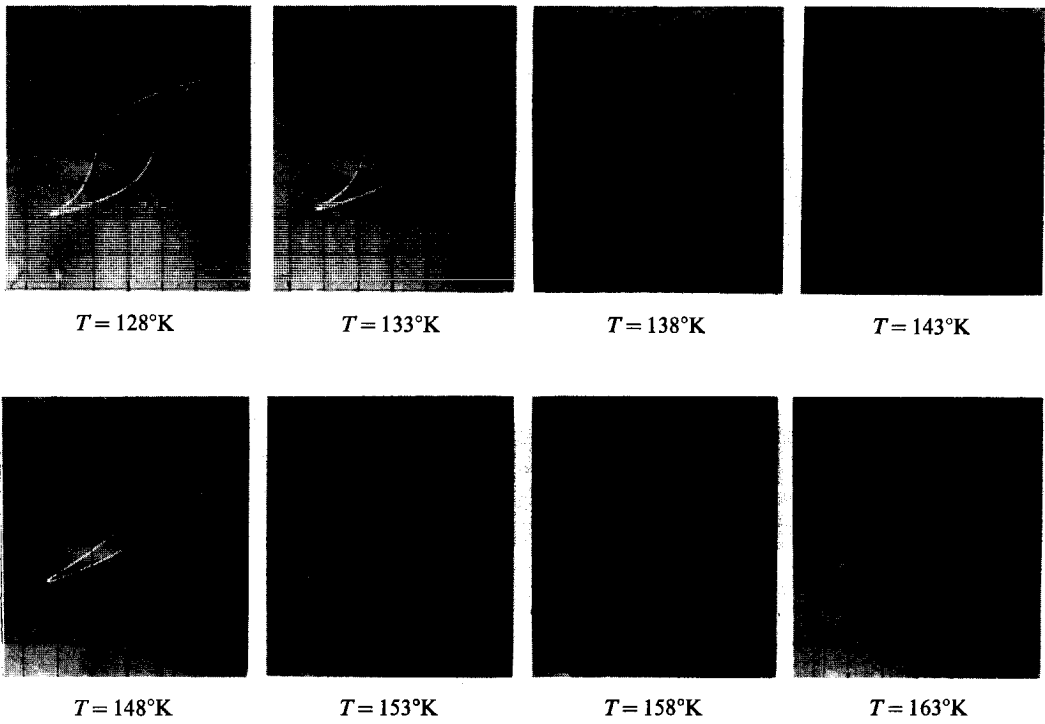


FIG. 4. Evolution thermique de ϵ'_r pour diverses fréquences.

coercitifs trop importants et de faibles tensions de claquage (8–10).

L'examen des Fig. 3 et 7 laisse apparaître des valeurs de $\epsilon'_{r,max}$ et de P_s optimales pour la même composition $x \approx 0.03$. Cette relation n'est pas inattendue, les valeurs des constantes diélectriques relatives réelles et des polarisations spontanées sont liées l'une et l'autre en effet à la taille des domaines ferroélectriques (11, 12).

Cet ensemble de résultats permet de conclure sans ambiguïté à la présence de transitions ferroélectriques–paraélectriques. La Fig. 8 montre les variations des températures de Curie T_c en fonction du taux de fluor pour les deux solutions solides; nous constatons que ces températures diminuent rapidement lorsque le taux en fluor croît; l'appareillage dont nous disposions ne permettait pas de déterminer les températures de Curie pour $x > 0.05$. Compte tenu de ce faible taux de substitution nous n'avons pu déterminer par extrapolation les valeurs de T_c pour $\text{NaGdTiNbO}_6\text{F}$ et $\text{CdGdTi}_2\text{O}_6\text{F}$.



$\text{Cd}_{2-x}\text{Na}_x\text{Gd}_x\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7-x}\text{F}_x$ ($x = 0.03$) ($1 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, 50 Hz)

FIG. 5. Evolution des cycles d'hystérésis en fonction de la température.

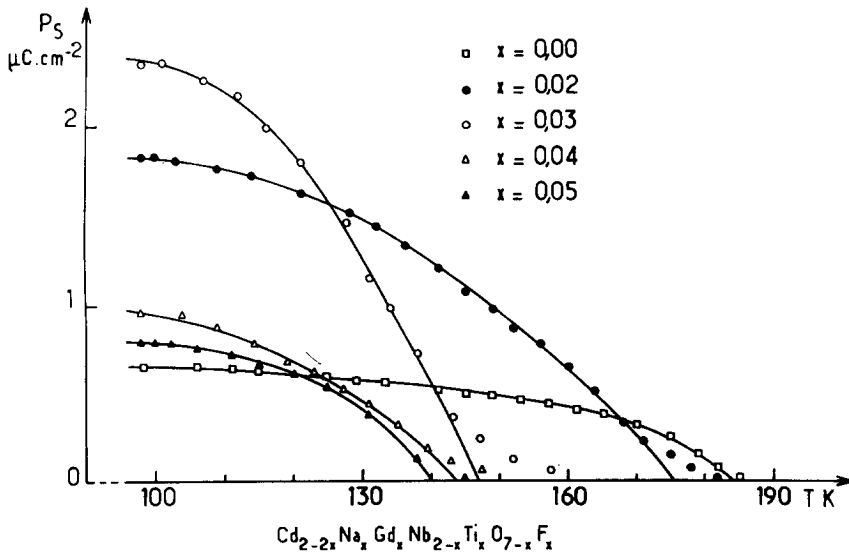


FIG. 6. Evolution de P_s avec la température pour diverses compositions (1.6 kV cm^{-1} , 50 Hz).

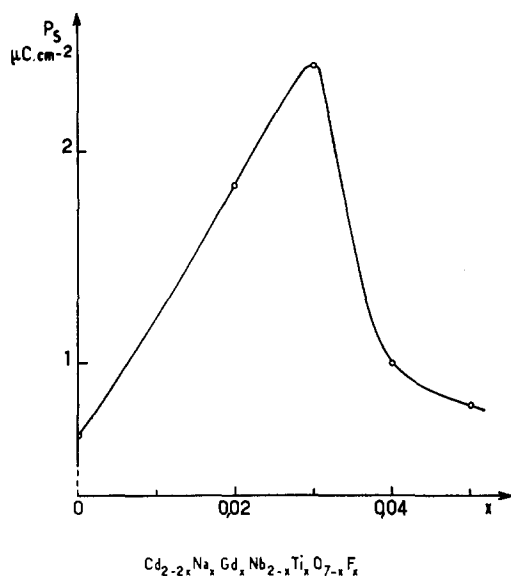


FIG. 7. Variation de P_s extrapolée à 0 K en fonction de x (1.6 kV cm^{-1} , 50 Hz).

Les variations de T_c en fonction de x sont du même ordre, quelle que soit celle des deux substitutions cationiques envisagées. On est donc tenté d'attribuer essentiellement l'évolution des propriétés ferroélectriques au remplacement de l'oxygène par le fluor. Ce résultat recoupe ceux obtenus antérieurement

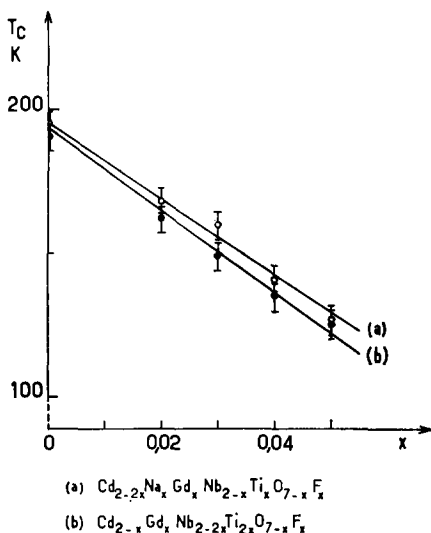


FIG. 8. Variation des températures de Curie en fonction de x .

pour la substitution du fluor à l'oxygène dans des composés de structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques" (10).

Conclusions

L'action de NaF sur des oxydes de terres rares de structure columbite et aeschynite a donc permis d'isoler des phases de structure pyrochlore de formule $\text{NaTtTiNbO}_6\text{F}$ ($T = \text{Y, Ce, } \dots, \text{Yb}$). Le remplacement du sodium par le cadmium et du niobium par le titane a conduit de même aux phases $\text{CdTTi}_2\text{O}_6\text{F}$ ($T = \text{Y, Nd, } \dots, \text{Yb}$).

L'étude diélectrique des solutions solides $\text{Cd}_{2-2x}\text{Na}_x\text{Gd}_x\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7-x}\text{F}_x$ et $\text{Cd}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Nb}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_{7-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.05$) a montré que ces phases étaient ferroélectriques. La température de Curie décroît lorsque le taux en fluor augmente.

Un résultat inédit a été obtenu : l'introduction de très faibles quantités de fluor provoque une augmentation parallèle de la constante diélectrique relative réelle à la température de Curie et de la polarisation spontanée.

Bibliographie

1. R. SALMON, H. BAUDRY, J. GRANNEC ET G. LÉ FLEM, *Rev. Chim. Min.* (en cours de parution).
2. D. FAUQUIER ET M. GASPERIN, *Bull. Soc. Minéral. Cristallogr.* **93**, 258 (1970).
3. G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 1122 (1966).
4. A. I. KOMKOV, M. P. BELOPOLSKI, S. G. CHERNORUK ET D. A. KOPALOV, *Dokl. Akad. SSSR* **147**, 687 (1962).
5. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. B* **25**, 925 (1969).
6. F. JONA, G. SHIRANE ET R. PEPINSKY, *Phys. Rev.* **98**, 903 (1955).
7. C. B. SAWYER ET C. H. TOWER, *Phys. Rev.* **35**, 269 (1930).
8. J. RAVEZ, D. TOURNEUR ET P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* **7**, 473 (1972).
9. J. RAVEZ, D. TOURNEUR, J. GRANNEC ET P. HAGENMULLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (en cours de parution).
10. J. RAVEZ ET M. DABADIE, *Rev. Chim. Min.* (en cours de parution).
11. A. LE TRAON, Thèse Doctorat d'Etat, Université de Rennes (1966).
12. L. GOULPEAU, Thèse Doctorat d'Etat, Université de Rennes (1970).