

## Influence de Divers Types de Substitutions Cationiques Sur Les Propriétés Diélectriques de Niobates de Structure "Bronzes Oxygénés de Tungstène Quadratiques"

MICHEL POUCHARD, JEAN-PIERRE CHAMINADE, ANNIE PERRON, JEAN RAVEZ ET PAUL HAGENMULLER

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

Received May 16, 1974

The value of the ferroelectric Curie temperature in compounds with the "tetragonal tungsten bronze structure" is related to the steric effect of large alkali or alkaline-earth cations in the lattice tunnels, to the covalency of the transition element-oxygen bonds, and to the introduction of  $\text{Li}^+$  ions, which due to their small size are able to occupy the nine coordination sites of the structure anisotropically.

La valeur des températures de Curie ferroélectriques dans les composés de structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques" est reliée à l'effet stérique dans les tunnels du réseau des gros cations alcalins et alcalino-terreux, à la covalence des liaisons élément de transition-oxygène, à l'introduction d'ions  $\text{Li}^+$  susceptibles d'occuper de manière anisotrope les sites de coordination 9 au sein de la structure.

Au cours des dernières années l'attention s'est portée sur un ensemble de niobates de formule  $\text{A}_2\text{BNb}_5\text{O}_{15}$  et de structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques," dont le plus connu est  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ , en raison de leurs applications comme matériaux ferroélectriques et d'optique non linéaire (1 à 16).

La Fig. 1 donne la projection sur le plan (001) de la structure idéalisée de ces phases. Le réseau est formé d'octaèdres ( $\text{NbO}_6$ ) liés par des sommets communs qui laissent entre eux des cavités de trois types,  $\text{A}_1$ ,  $\text{A}_2$  et C, caractérisées respectivement par les coordinences 12, 15 et 9. Juxtaposées les unes au-dessus des autres dans la direction Oz, ces cavités forment de véritables tunnels de sections carrée, pentagonale et triangulaire où viennent s'insérer les gros ions métalliques.

Nous nous sommes proposés dans ce travail d'expliquer l'influence de quelques

substitutions cationiques sur les propriétés diélectriques:

- substitutions au sein des sites  $\text{A}_1$  et  $\text{A}_2$ .
- introduction d'ions lithium en site C.
- remplacement du niobium par le tantale.

### Rappels Sur Les Propriétés Cristallographiques et Diélectriques

L'étude des compositions  $\text{ABCNb}_5\text{O}_{15}$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{B} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{C} = \text{Na}, \text{K}$ ) avait permis d'isoler neuf composés de structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques" (17). Ils étaient caractérisés par l'occupation totale des sites  $\text{A}_1$  et  $\text{A}_2$ , la formule structurale étant  $(\text{A}_1)_2(\text{A}_2)_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ . Ils comportaient tous des transitions ferroélectrique-paraélectrique. Le Tableau I donne les symétries et les températures de Curie ferroélectriques.

L'étude du remplacement du niobium par le tantale avait été effectuée sur les quatre

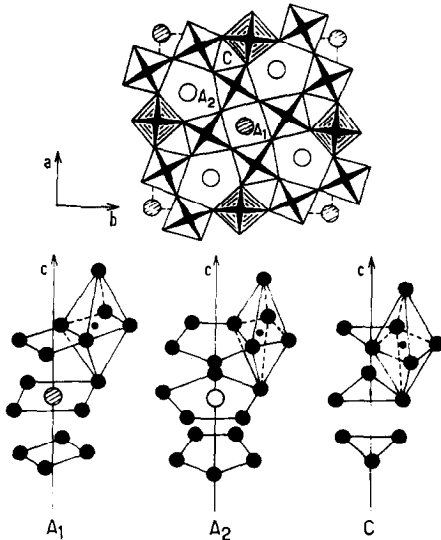


FIG. 1. Projection de la structure de type "bronze oxygénés de tungstène quadratiques." Tunnels anioniques au sein du réseau.

niobates  $A_2BNb_5O_{15}$  ( $A = \text{Sr, Ba}$ ;  $B = \text{Na, K}$ ) (18, 19). Les quatre tantalates avaient été isolés, ils comportaient les mêmes struc-

tures. Quatre solutions solides de formule  $A_2BNb_{5(1-x)}Ta_{5x}O_{15}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) avaient été mises en évidence. L'étude de la variation des paramètres cristallins de la maille quadratique élémentaire, en fonction du taux de substitution en tantale  $x$ , conduisait dans tous les cas à une augmentation légère du paramètre  $a$  et à une diminution plus sensible du paramètre  $c$  (18, 19). Toutes ces phases comportaient des transitions ferroélectrique-paraélectrique. L'évolution des températures de Curie en fonction de la composition pour les quatre systèmes étudiés est représentée aux Figs. 2 et 3. Les températures de Curie diminuaient avec l'augmentation du taux en tantale.

L'étude du système  $BaNb_2O_6\text{-LiNbO}_3$  avait permis d'étudier l'influence du lithium qui était susceptible d'occuper les sites C. Une solution solide de formule  $Ba_xLi_{5-2x}Nb_5O_{15}$  ( $2.03 \leq x \leq 2.20$  à  $1300^\circ\text{C}$ ) de structure "bronze oxygénés de tungstène quadratiques" avait été isolée. Les paramètres correspondant à la maille quadratique augmentaient avec  $x$ , résultat imputable au

TABLEAU I

SYMETRIE, PARAMETRES DES MAILLES ELEMENTAIRES QUADRATIQUES À 300 K ET TEMPERATURES DE CURIE DES COMPOSES  $ABCNb_5O_{15}$

Phases	Système à 300K	Paramètres de la maille quadratique	Températures de Curie (K)
$\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	orth.	$a = 12.347 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $c = 3.895 \pm 0.002 \text{ \AA}$	$539 \pm 10$
$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	orth.	$a = 12.465 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $c = 3.955 \pm 0.002 \text{ \AA}$	$853 \pm 10$
$\text{BaSrNaNb}_5\text{O}_{15}$	quadr.	$a = 12.443 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $c = 3.945 \pm 0.003 \text{ \AA}$	$547 \pm 7$
$\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$	quadr.	$a = 12.470 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $c = 3.937 \pm 0.002 \text{ \AA}$	$437 \pm 7$
$\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$	quadr.	$a = 12.540 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $c = 4.019 \pm 0.002 \text{ \AA}$	$668 \pm 10$
$\text{BaSrKNb}_5\text{O}_{15}$	quadr.	$a = 12.520 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $c = 3.975 \pm 0.003 \text{ \AA}$	$551 \pm 15$
$\text{BaCaNaNb}_5\text{O}_{15}$	orth.	$a = 12.421 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $c = 3.920 \pm 0.003 \text{ \AA}$	$598 \pm 10$
$\text{SrCaKNb}_5\text{O}_{15}$	orth.	$a = 12.389 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $c = 3.917 \pm 0.003 \text{ \AA}$	$546 \pm 10$
$\text{BaCaKNb}_5\text{O}_{15}$	quadr.	$a = 12.442 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $c = 3.954 \pm 0.003 \text{ \AA}$	$539 \pm 10$

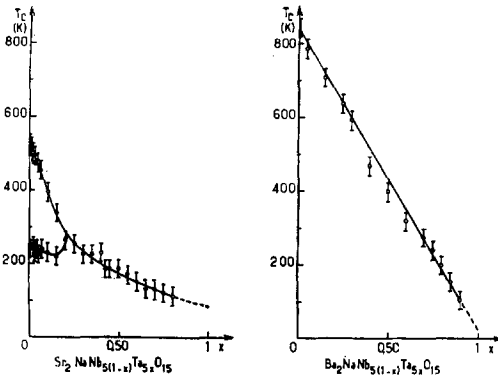


FIG. 2. Variation des températures de Curie en fonction de la composition.

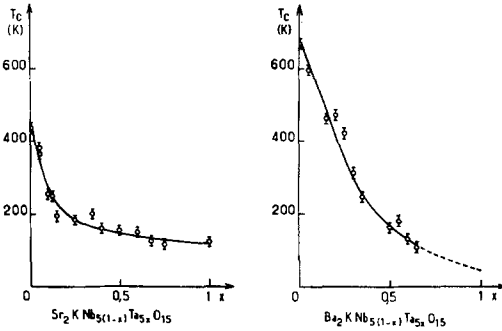


FIG. 3. Variation des températures de Curie en fonction de la composition.

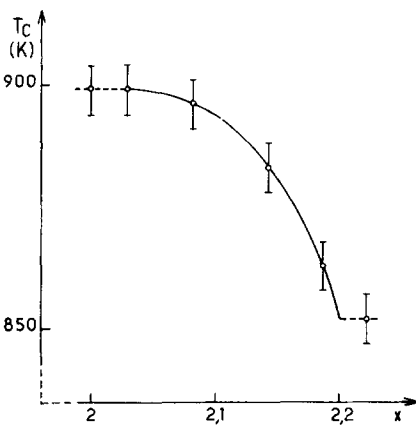


FIG. 4. Variation des températures de Curie en fonction de la composition pour les phases  $Ba_xLi_{5-2x}Nb_5O_{15}$ .

remplacement des ions  $Li^+$  par des ions  $Ba^{2+}$  plus volumineux (20).

L'étude du système homologue du tantale avait mis en évidence une solution solide homologue de formule  $Ba_xLi_{5-2x}Ta_5O_{15}$  pour  $2.02 \leq x < 2.50$ . L'évolution des paramètres cristallins était semblable à celle du système relatif au niobium:  $a$  et  $c$  augmentant avec  $x$ .

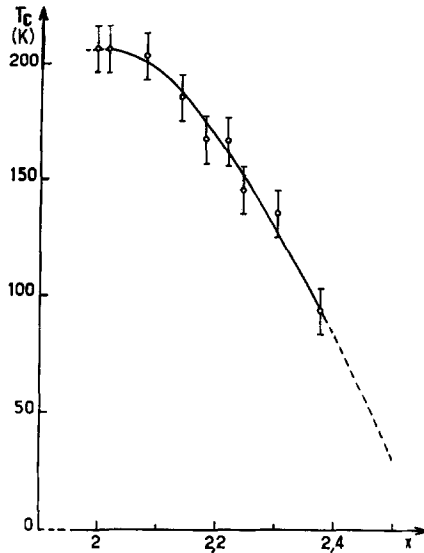


FIG. 5. Variation des températures de Curie en fonction de la composition pour les phases  $Ba_xLi_{5-2x}Ta_5O_{15}$ .

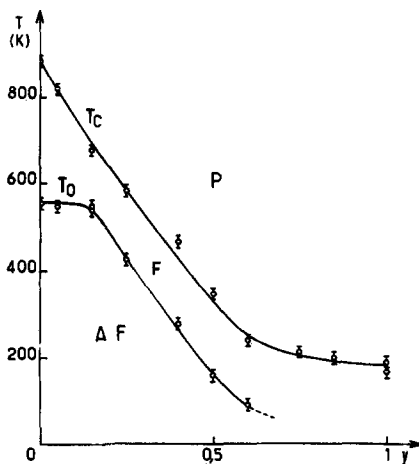


FIG. 6. Variation de  $T_0$  et  $T_c$  pour les phases  $Ba_{2.143}Li_{0.714}Nb_{5(1-y)}Ta_5O_{15}$ .

Toutes ces phases présentaient des transitions ferroélectrique-paraélectrique. Les Figs. 4 et 5 donnent la variation des températures de Curie en fonction de la composition pour les phases  $Ba_xLi_{5-2x}Nb_5O_{15}$  et  $Ba_xLi_{5-2x}Ta_5O_{15}$ .

Le remplacement du niobium par le tantale avait alors été envisagé pour le niobate correspondant au rapport  $BaNb_2O_6/LiNbO_3 = 3$ , donc à la formulation  $Ba_{2.143}Li_{0.714}Nb_5O_{15}$ . Une solution solide de formule  $Ba_{2.143}Li_{0.714}Nb_{5(1-y)}Ta_yO_{15}$ , de même structure que les phases précédentes, avait été isolée.

L'étude diélectrique avait permis de mettre en évidence deux types de transitions, aux températures  $T_0$  et  $T_c$ , respectivement de types antiferroélectrique-ferroélectrique et ferroélectrique-paraélectrique (20). La Fig. 6 donne la variation de  $T_0$  et de  $T_c$  en fonction du taux de substitution en tantale. Les températures de transition diminuent avec  $y$ , mais de manière non monotone.

### Discussion des Résultats Obtenus

On peut classer les matériaux ferroélectriques de formule  $A_xMO_3$ , dont le réseau est constitué d'octaèdres  $MO_6$ , en deux catégories:

— dans la première catégorie le cation A est responsable de la distorsion et de la polarisation électrique. C'est le cas par exemple de cations volumineux possédant un doublet non engagé dont la localisation anisotrope dans le réseau provoque l'apparition d'un dipôle électrique. Citons par exemple les dérivés du plomb +II ou du bismuth +III tels que  $PbTiO_3$  ou  $BiFeO_3$  (21).

C'est le cas également de petits cations tels le lithium très au large dans les cavités du réseau iono-covalent  $MO_3$  et dont les déplacements anisotropes sont aussi à l'origine des propriétés ferroélectriques. Citons  $LiNbO_3$  et  $LiTaO_3$  (21) dont les structures dérivent de celle de l'ilménite.

— dans la seconde catégorie le cation M est responsable de la distorsion de l'octaèdre  $MO_6$  et entraîne l'apparition éventuelle de propriétés ferroélectriques. C'est le cas de matériaux tels que  $BaTiO_3$ ,  $KNbO_3$  ou  $NaNbO_3$  (21).

En fait, cette classification en deux catégories est quelque peu arbitraire dans la mesure où les deux mécanismes peuvent contribuer simultanément à l'apparition d'une polarisation spontanée.

Récemment divers auteurs ont proposé des relations liant les propriétés ferroélectriques des matériaux à leurs caractères structuraux, notamment aux distorsions du réseau de la phase ferroélectrique.

En 1968, S. C. Abrahams, S. K. Kurtz et P. B. Jamieson (22), étudiant les déplacements atomiques  $\Delta z$  des cations au sein des réseaux des phases ferroélectriques, ont proposé deux relations empiriques liant cette grandeur à la température de Curie et à la polarisation spontanée  $P_s$  du matériau:

$$T_c = (2.00 \pm 0.09) \cdot 10^4 \cdot \Delta z^2 \text{ (en K)} \quad (1)$$

$$P_s = (258 \pm 9) \cdot \Delta z \text{ (en } \mu\text{C cm}^{-2}\text{)} \quad (2)$$

L'année suivante, E. A. Giess, B. A. Scott, G. Burns, D. F. O'Kane et A. Segmüller (13), étudiant un grand nombre de phases dérivées du niobate double  $Ba_2NaNb_5O_{15}$ , ont proposé pour ce type structural une relation simple liant la déformation de l'octaèdre  $NbO_6$  à la température de Curie:

$$T_c = f(\sqrt{10} \cdot c_0/a_0) \quad (3)$$

$c_0$  et  $a_0$  étant les paramètres de la maille quadratique unitaire. Le rapport  $\sqrt{10} \cdot c_0/a_0$  correspond en fait au rapport des axes de l'octaèdre.

J. B. Goodenough et J. A. Kafalas (23) dans une étude générale des composés  $A^+M^{5+}O_3$ , ont proposé pour la distance moyenne M-O une valeur critique  $\delta_c$  au-delà de laquelle apparaissent des distorsions ferroélectriques; cette distance critique correspondrait sensiblement à la distance cation-anion caractérisant le passage de la coordination octaédrique à la coordination tétraédrique. Elle serait ainsi voisine de 1.96 Å dans le cas des oxydes.

Si les relations de S. C. Abrahams et al. qui s'appuient sur une connaissance précise des distances interatomiques au sein du réseau, semblent parfaitement fondées, il n'en est pas de même pour celle de E. A. Giess et al., où le rapport  $\sqrt{10} \cdot c_0/a_0$  qui est

déterminé à température ambiante, est critique dans la mesure où  $c_0$  et  $a_0$  varient très sensiblement avec  $T$ . D'autre part son champ d'application semble exclure les surstructures orthorhombiques dans lesquelles le doublement du paramètre  $c_0$  résulte d'un basculement alterné des octaédres ( $\text{NbO}_6$ ),  $c_0$  ne représentant plus alors la hauteur de l'octaèdre. Ces remarques expliquent les nombreuses exceptions auxquelles la relation de E. A. Giess et al. donne lieu.

L'ensemble des relations précédentes met en jeu essentiellement des facteurs stériques pour justifier l'existence et l'importance des propriétés ferroélectriques des matériaux. Ceux-ci ne permettent pas cependant de comprendre totalement les mécanismes liant les propriétés structurales aux propriétés ferroélectriques. Les orbitales  $p$  de l'oxygène sont susceptibles en effet de donner avec les orbitales vides  $t_{2g}$  de l'élément de transition des liaisons covalentes de type  $\pi$ , qui entraînent un raccourcissement de la distance métal-oxygène. Il apparaît une succession de distances M-O alternativement courtes et longues dans une direction de l'espace qui devient alors un axe polaire. On peut d'ailleurs constater en s'appuyant sur de nombreux exemples antérieurs que cette alternance de liaisons courtes et longues entraîne un allongement moyen de la distance M-O (21). L'importance des liaisons  $\pi$  dépend de l'élément M et de l'environnement de l'oxygène dans le réseau :

—cette formation sera d'autant plus aisée que les potentiels d'ionisation du métal seront plus élevés. Ainsi la liaison Nb-O sera-t-elle plus covalente que la liaison Ta-O.

—l'environnement de l'oxygène par les cations A est de 4 dans un réseau perovskite, il est de 2 et de 3 dans la structure "bronze oxygéné de tungstène quadratique", propriété qui est favorable à une disponibilité plus grande des orbitales  $2p$  de l'oxygène.

L'examen de la Fig. 7a où nous considérons les deux atomes de niobium distincts Nb(I) et Nb(II) de la maille "bronze oxygéné de tungstène quadratique" illustre cette remarque. Dans la phase  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  par exemple, la distance Nb(I)-O(I) la plus

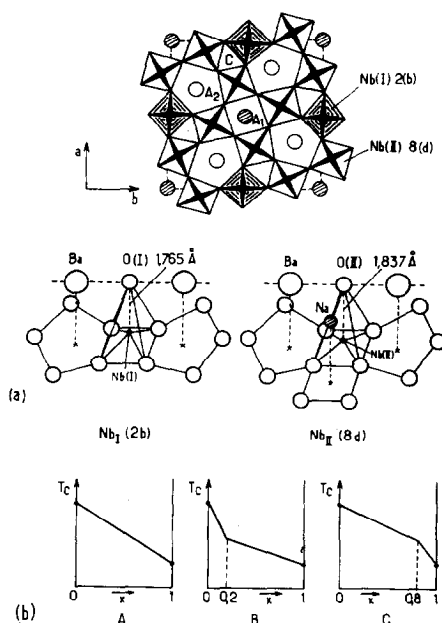


FIG. 7. Sites cristallographiques du niobium dans la structure "bronze oxygéné de tungstène". Evolutions possibles de la température de Curie avec  $x$ .

courte est de 1.765 Å lorsque l'oxygène O(I) n'est entouré que par deux atomes de baryum, alors que celle relative à Nb(II) atteint 1.837 Å, O(II) étant entouré simultanément de deux atomes de baryum et d'un atome de sodium (24).

Nous allons passer en revue les résultats précédemment décrits à la lumière de ce double effet stérique et de liaison. Nous joindrons pour plus de clarté quelques données extraites de travaux antérieurs, comme celles relatives au système  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_{5(1-x)}\text{Ta}_{5x}\text{O}_{15}$ , étudié par T. Fukuda (25) et caractérisé par l'occupation totale des sites  $A_1$ ,  $A_2$  et C.

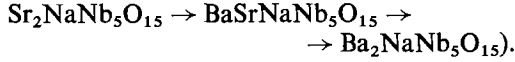
### 1. Phases de Type $\text{ABCNb}_5\text{O}_{15}$

L'étude des phases  $\text{ABCNb}_5\text{O}_{15}$  avait montré que la taille des ions alcalins et alcalino-terreux insérés dans les tunnels à sections pentagonale et carrée du réseau  $\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  pouvait jouer un rôle important :

—d'une part pour la stabilité de ces phases. C'est ainsi que les compositions  $(\text{Ca}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15})$ ,  $(\text{SrCaNaNb}_5\text{O}_{15})$  et  $(\text{Ca}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15})$  ne conduisent pas à des phases de type "bronze

oxygénés de tungstène quadratiques”, même au voisinage des températures de fusion.

—d’autre part pour les propriétés diélectriques. En règle générale la température de Curie croît avec la taille des cations alcalino-terreux en site  $A_1$  (par exemple:



Elle augmente également avec la différence de taille entre cations situés en sites  $A_1$  et  $A_2$  (par exemple:  $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15} \rightarrow \text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ;  $\text{Ba}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15} \rightarrow \text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ).

La Fig. 8 montre l’évolution du volume de la maille élémentaire quadratique avec la moyenne des rayons ioniques des cations A, B et C insérés (17). Cette figure montre clairement que la présence simultanée de baryum et de sodium provoque un accroissement relatif du volume de la maille; en d’autres termes l’atome de sodium comporte un volume anormalement élevé, ce qui suggère une occupation anisotrope de son site. Il est intéressant de noter que c’est précisément la phase  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  qui possède la température de Curie la plus élevée pour les phases  $\text{ABCNb}_5\text{O}_{15}$  ( $T_c = 843$  K).

Nous avons tenté d’appliquer à ces phases la relation de E. A. Giess. La Fig. 9 où nous avons tracé en pointillé la droite de E. A. Giess et al. obtenue à partir de solu-

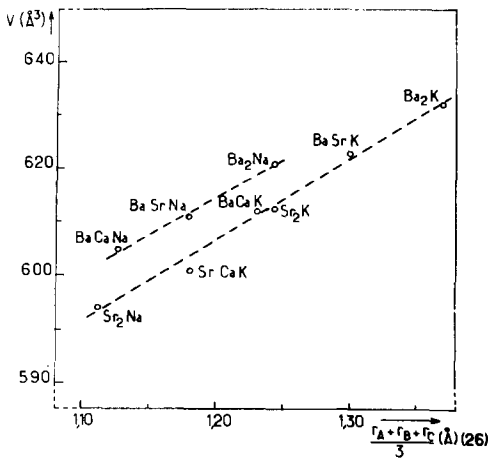


FIG. 8. Evolution du volume de la maille élémentaire quadratique avec la moyenne des rayons ioniques des cations A, B, C insérés pour les phases  $\text{ABCNb}_5\text{O}_{15}$ .

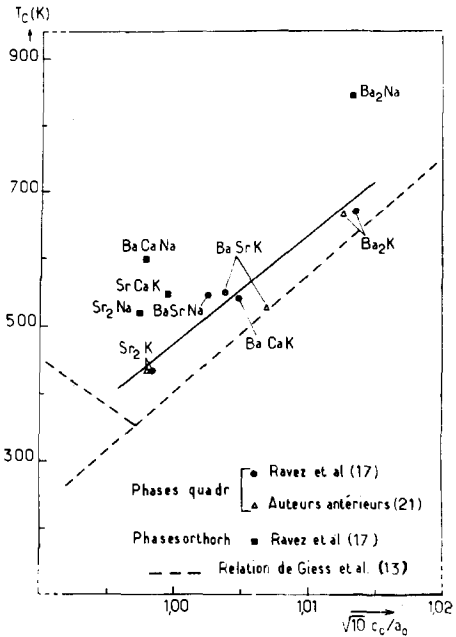


FIG. 9. Variation de la température de Curie en fonction de  $\sqrt{10}(C_0/a_0)$  dans le cas des phases  $\text{ABCNb}_5\text{O}_{15}$ .

tions solides de formules  $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{Ba}_{2-x}\text{Pb}_x\text{KNb}_5\text{O}_{15}$  et  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{K}_{1-x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  et d’axe polaire parallèle à  $c_0$ , montre que cette relation est sensiblement vérifiée, à une constante près, pour l’ensemble des phases quadratiques. Les phases de symétrie orthorhombique s’en écartent en revanche assez nettement.

Ce résultat suppose que dans nos phases quadratiques  $\text{ABCNb}_5\text{O}_{15}$  l’axe polaire est bien parallèle à  $c_0$  et que les variations de  $T_c$  découlent d’un même mécanisme, dans lequel l’effet stérique des gros cations serait prédominant.

## 2. Substitution Niobium-Tantale au Sein des Phases $A_2\text{BNb}_5\text{O}_{15}$ ( $A = \text{Sr}, \text{Ba}$ ; $B = \text{Na}, \text{K}$ )

A partir des données cristallographiques et diélectriques relatives aux phases  $A_2\text{BNb}_5(1-x)\text{Ta}_x\text{O}_{15}$  ( $A = \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $B = \text{Na}, \text{K}$ ), nous avons tracé à la Fig. 10 les courbes expérimentales  $T_c = f(\sqrt{10}c_0/a_0)$ . Nous y avons joint la droite obtenue par E. A. Giess et al., ainsi que celle tracée par T. Fukuda

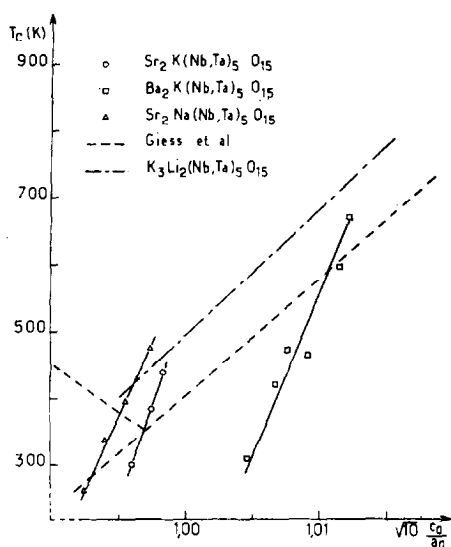


FIG. 10. Variation de la température de Curie en fonction de  $\sqrt{10}(c_0/a_0)$  dans le cas des solutions solides niobates tantalates.

(25) pour  $K_3Li_2(Nb, Ta)_5O_{15}$  qui lui est sensiblement parallèle. Les valeurs relatives aux phases  $Ba_2Na(Nb, Ta)_5O_{15}$  ne permettent pas de tracer de droite  $T_c = f(\sqrt{10}c_0/a_0)$  vraisemblablement en raison de la symétrie orthorhombique. Nous observons une variation sensiblement linéaire de  $T_c$  avec  $\sqrt{10}c_0/a_0$  pour les phases  $A_2B(Nb, Ta)_5O_{15}$  lorsque les couples de cations sont Sr + K, Ba + K et Sr + Na. Les segments parallèles obtenus, de pente positive, laissent supposer que l'axe polaire reste parallèle à  $c_0$ . Cependant les pentes sont très différentes de celle de la Fig. 9 et de celle proposée par E. A. Giess et al.

Cette remarque suppose que le mécanisme de la distorsion ferroélectrique est très différent de celui décrit précédemment.

En fait dans les phases étudiées ici, les gros cations insérés sont toujours présents, seul varie le taux de substitution niobium-tantale. D'autre part les "rayons ioniques" du tantale +V et du niobium +V sont identiques ( $r_{Ta^{5+}}$  en coordination 6 = 0.64 Å,  $r_{Nb^{5+}}$  en coordination 6 = 0.64 Å (26)). Le rôle stérique de cette substitution ne peut donc être retenu. En revanche une diminution du caractère covalent des liaisons métal-oxygène en particulier celle de type  $\pi$ , rend parfaitement

compte de l'évolution observée. Ce résultat est conforme avec la covalence décroissante, généralement observée pour les éléments V A (V, Nb, Ta). La distorsion due à la liaison  $\pi$  est plus faible pour les composés du tantale que pour ceux du niobium. L'agitation thermique nécessaire pour rendre équiprobables les déplacements du tantale dans toutes les directions hors du centre de gravité de l'octaèdre  $TaO_6$  est donc plus faible également. Dans ces conditions la transition ferroélectrique  $\rightleftharpoons$  paraélectrique apparaît à température beaucoup plus basse pour les tantalates que pour les niobates.

Il est intéressant de plus de noter que certaines courbes  $T_c = f(x)$  comportent des cassures pour  $x \simeq 0.2$  (Figs 2, 3 et 6). La décroissance de la température de Curie est plus forte pour une faible taux de substitution  $x$ .

Nous avons rassemblé au Tableau II les pentes à l'origine des courbes  $T_c = f(x)$  pour les phases  $A_2BNb_{5(1-x)}Ta_{5x}O_{15}$  envisagées, ainsi que celle relative au couple Ba + Li.

Nous avons déjà mentionné que les structures de type "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques" peuvent comporter deux types de sites pour les atomes Nb ou Ta au sein des octaèdres: les sites 2(b) et les sites 8(d). Nous avons déjà remarqué que la distorsion due à la liaison covalente est plus forte en site 2(b) qu'en site 8(d) (Fig. 7a) (24, 27 et 28).

Trois types d'évolution peuvent être envisagés pour la température de transition avec  $x$ , nous les avons représentés à la Fig. 7b.

Une répartition statistique des atomes de tantale dans les deux sites possibles entraîne une évolution continue de  $T_c$  avec  $x$  (A). Une

TABLEAU II

PENTES A L'ORIGINE DES COURBES  $T_c = f(x)$  POUR LES SERIES  $A_2BNb_{5(1-x)}Ta_{5x}O_{15}$  ET  $Ba_{2.143}Li_{0.714}Nb_{5(1-y)}Ta_{5y}O_{15}$

Phases	A =	Sr	Sr	Ba	Ba	Ba
	B =	Na	K	Na	K	Li
$\frac{\Delta T_c}{\Delta x}$ (°/%)		12.5	16	9	12.5	11

évolution de type *A* a été observée pour la série  $Ba_2NaNb_{5(1-x)}Ta_{5x}O_{15}$  (Fig. 3).

Une répartition préférentielle en sites 2(*b*) ou 8(*d*) conduit respectivement aux courbes de types B et C de la Fig. 7b. Il semble donc que dans les systèmes  $Sr_2Na(Nb, Ta)_5O_{15}$ ,  $Sr_2K(Nb, Ta)_5O_{15}$  et  $Ba_2K(Nb, Ta)_5O_{15}$ , les atomes de tantale se placent préférentiellement en site 2(*b*) entraînant une évolution du point de Curie de type B. La variation de la température  $T_c$  observée pour  $Ba_{2.143}Li_{0.714}(Nb, Ta)_5O_{15}$  pour laquelle apparaît une cassure vers  $x=0.6$  semble intermédiaire entre les évolutions de types A et B.

### 3. Phases $K_3Li_2Nb_{5(1-x)}Ta_{5x}O_{15}$

Dans une étude récente T. Fukuda a étudié les propriétés cristallographiques et diélectriques des solutions solides  $K_3Li_2Nb_{5(1-x)}Ta_{5x}O_{15}$  et a constaté qu'elles suivaient à une constante près une relation de E. A. Giess et al.

La pente beaucoup plus faible qui caractérise pour cette série les variations de  $T_c$  avec  $\sqrt{10c_0/a_0}$  est donc différente de celles que nous avons nous-mêmes observées pour les phases  $A_2BNb_{5(1-x)}Ta_{5x}O_{15}$  (Fig. 10). On peut penser que les distorsions ferroélectriques ont une origine différente. Nous constatons également que la variation de  $T_c$  avec  $x$  est beaucoup plus faible  $\Delta T_c/\Delta x \simeq 6^\circ/\%$ . Dans ces conditions le rôle de la substitution niobium-tantale semble amoindri.

Ces remarques suggèrent que le lithium, situé au sein des tunnels de section triangulaire de  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ , est à l'origine de la distorsion. Les distances Li-O, calculées en supposant que le lithium qui occupe les sites de coordinence 9 se trouve au centre de ces polyèdres anioniques, seraient de l'ordre de 2.25 à 2.40 Å, valeurs nettement supérieures à la somme des rayons ioniques ( $r_{O^{2-}} + r_{Li^+} = 2.14$  Å) (26). On peut donc penser que ces atomes de lithium quittent aisément le centre des polyèdres anioniques, entraînant ainsi une distorsion ferroélectrique. Ce déplacement permettrait d'expliquer la valeur élevée de  $T_c$  pour  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$  (703 K), bien que la présence d'atomes de lithium en sites triangulaires affaiblisse les

liaisons  $\pi$  (M-O) en mobilisant davantage les orbitales *p* de l'oxygène.

### 4. Phases $Ba_xLi_{5-2x}M_5O_{15}$ ( $M = Nb, Ta$ ) et $Ba_{2.143}Li_{0.714}Nb_{5(1-y)}Ta_{5y}O_{15}$

L'étude des propriétés diélectriques des phases  $Ba_xLi_{5-2x}M_5O_{15}$  et  $Ba_{2.143}Li_{0.714}(Nb, Ta)_5O_{15}$  a montré que la phase ferroélectrique se transformait à plus basse température en une phase antiferroélectrique.

Le paramètre  $\sqrt{10c_0/a_0}$  mesuré à température ambiante correspond dans l'ensemble à cette phase antiferroélectrique, il exclut donc l'étude et l'interprétation éventuelles d'une courbe  $T_c = f(\sqrt{10c_0/a_0})$ .

L'examen des Figs. 4 et 5 montre toutefois que  $T_c$  diminue avec  $x$  pour les phases  $Ba_xLi_{5-2x}M_5O_{15}$  ( $M = Nb$  ou  $Ta$ ). La diminution du taux de lithium au profit de celui du baryum, qui se traduit globalement par un accroissement en lacunes cationiques serait favorable, s'il était prépondérant, à un renforcement de la liaison  $\pi$  (M-O) donc à un accroissement de  $T_c$ . Or c'est l'inverse que nous observons. Il semble donc que la contribution du lithium lui-même à la distorsion ferroélectrique est ici encore prépondérante, le lithium occupant une position anisotrope au sein des sites triangulaires de coordinence 9. La disparition progressive du lithium expliquerait alors l'abaissement du point de Curie.

L'étude de la substitution niobium-tantale au sein des phases  $Ba_{2.143}Li_{0.714}Nb_{5(1-y)}Ta_{5y}O_{15}$  conduit également à une diminution de  $T_c$ . La pente à l'origine est de l'ordre de 11%. Cette valeur plus proche de celles qui caractérisent les phases  $A_2B(Nb, Ta)_5O_{15}$  que de celle de  $K_3Li_2(Nb, Ta)_5O_{15}$ , suggère que la diminution de la covalence du niobium au tantale est le paramètre prépondérant, les atomes de lithium jouant cependant un rôle non négligeable dans la distorsion ferroélectrique, comme le laisse supposer la valeur encore très élevée de la température de Curie de  $Ba_{2.143}Li_{0.714}Ta_5O_{15}$  ( $T_c = 185$  K) par rapport à celles généralement mesurées pour les tantalates.

Ce travail a donc permis de montrer que les distorsions ferroélectriques dans les com-



posés de type "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques" étaient dues :

—à l'effet stérique des gros cations présents en site  $A_1$  et  $A_2$ .

—au rôle particulier des liaisons  $\pi$  (M—O) (M = Nb, Ta).

—à l'influence du lithium qui distord les sites triangulaires de coordinence 9.

### Bibliographie

1. D. F. O'KANE, E. A. GIESS, G. BURNS, ET B. A. SCOTT, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **12**, 1079 (1967).
2. J. E. GEUSIC, H. J. LEVINSTEIN, J. J. RUBIN, S. SINGH, ET L. G. VAN UITERT, *Appl. Phys. Lett.* **11**, 269 (1967).
3. J. E. GEUSIC, H. J. LEVINSTEIN, S. SINGH, R. C. SMITH, ET L. G. VAN UITERT, *Appl. Phys. Lett.* **12**, 308 (1968).
4. E. A. GIESS, G. BURNS, D. F. O'KANE, ET A. W. SMITH, *Appl. Phys. Lett.* **11**, 233 (1967).
5. L. G. VAN UITERT, H. J. LEVINSTEIN, J. J. RUBIN, C. D. CAPIO, E. F. DEARBON, ET W. A. BONNER, *Mat. Res. Bull.* **3**, 47 (1968).
6. L. G. VAN UITERT, J. J. RUBIN, ET W. A. BONNER, *IEEE J. Quantum Elect.* **10**, 622 (1968).
7. J. R. CARRUTHERS ET M. GRASSO, *Mat. Res. Bull.* **4**, 413 (1969).
8. B. A. SCOTT, E. A. GIESS, ET D. F. O'KANE, *Mat. Res. Bull.* **4**, 107 (1969).
9. G. BURNS ET D. F. O'KANE, *Phys. Lett.* **11**, 776 (1969).
10. G. BURNS, E. A. GIESS, D. F. O'KANE, B. A. SCOTT, ET A. W. SMITH, *J. Appl. Phys.* **40**, 901 (1969).
11. L. G. VAN UITERT, J. J. RUBIN, W. H. GRODKIEWICZ, ET W. A. BONNER, *Mat. Res. Bull.* **4**, 63 (1969).
12. G. A. SMOLENSKII, N. N. KRAINIK, V. A. ISUPOV I. E. MYL'NIKOVA, N. V. PLOTNIKOVA, ET CH'ANG WANG-THIAU, *Izv. Akad. Nauk USSR Ser. Fiz.* **33**, 1123 (1969).
13. E. A. GIESS, B. A. SCOTT, G. BURNS, D. F. O'KANE, ET A. SEGMÜLLER, *J. Amer. Cer. Soc.* **52**, 279 (1969).
14. G. BURNS, E. A. GIESS, D. F. O'KANE, B. A. SCOTT, ET A. W. SMITH, *J. Phys. Soc. Jap.* **28**, 153 (1970).
15. F. W. AINGER, W. P. BICKLEY, ET G. V. SMITH, *Proc. Brit. Cer. Soc.* **18**, 221 (1970).
16. E. A. GIESS, B. A. SCOTT, G. BURNS, A. W. SMITH, B. L. OLSON, ET D. F. O'KANE, *Mat. Res. Bull.* **5**, 109 (1970).
17. J. RAVEZ, J. P. BUDIN, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **5**, 239 (1972).
18. J. RAVEZ, A. PERRON, ET J. P. CHAMINADE, *C.R. Acad. Sci.* **274**, 1450 (1972).
19. J. C. CHAMINADE, A. PERRON, J. RAVEZ ET P. HAGENMULLER *Bull. Soc. Chim. Fr.* **10**, 3751 (1972).
20. J. RAVEZ, A. PERRON, J. P. CHAMINADE, P. HAGENMULLER, ET L. RIVOALLAN (*J. Solid State Chem.* **10**, 274 (1974).
21. T. MITSUI, "Ferro- et Antiferroelectric Substances" Landolt-Börnstein, Vol. 3, Ed. Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1969.
22. S. C. ABRAHAMS, S. K. KURTZ, ET P. B. JAMIESON, *Phys. Rev.* **172**, 551 (1968).
23. J. B. GOODENOUGH ET J. A. KAFALAS, *J. Solid State Chem.* **6**, 493 (1973).
24. P. B. JAMIESON, S. C. ABRAHAMS, ET J. L. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.* **50**, 4352 (1969).
25. T. FUKUDA, *Jap. J. Appl. Phys.* **9**, 559 (1970).
26. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Cryst.* **25**, 925 (1969).
27. P. B. JAMIESON, S. C. ABRAHAMS, ET J. L. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.* **48**, 5048 (1968).
28. P. B. JAMIESON ET S. C. ABRAHAMS, *Acta Cryst.* **B24**, 984 (1968).