

Le Système $Ba_{0.725}Sr_{1.775}Nb_{5-x}Ti_xO_{15-x}F_x$. Explication de l'Accroissement de Permittivité des Céramiques Oxygénées Ferroélectriques pour un Faible Taux de Substitution en Fluor

JEAN RAVEZ, MICHELLE DABADIE, RÉGNAULT VON DER MÜHLL, ET PAUL HAGENMULLER

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

Received June 14, 1975

Le remplacement simultané du niobium par le titane et de l'oxygène par le fluor dans $Ba_{0.725}Sr_{1.775}Nb_5O_{15}$ a permis d'isoler une solution solide continue de formule $Ba_{0.725}Sr_{1.775}Nb_{5-x}Ti_xO_{15-x}F_x$ de structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques." Les divers échantillons présentent des transitions ferroélectrique-paraélectrique. La température de Curie, la polarisation spontanée et la permittivité des monocristaux diminuent avec le taux en fluor. La constante diélectrique des céramiques à la température de Curie croît cependant pour un faible taux de substitution, résultat en liaison avec une élévation de la compacité.

The simultaneous substitution of niobium by titanium and oxygen by fluorine in $Ba_{0.725}Sr_{1.775}Nb_5O_{15}$ leads to a continuous solid solution with the $Ba_{0.725}Sr_{1.775}Nb_{5-x}Ti_xO_{15-x}F_x$ formula and a "tetragonal tungsten bronze" structure. The various compounds show ferroelectric-paraelectric transitions. For single crystals, the Curie temperature, the spontaneous polarisation, and the permittivity decrease with increasing fluorine content. However, for ceramics, the dielectric constant at the Curie point increases at small substitution rates. This result is consistent with the increase of the compacity.

Des travaux récents ont montré que la substitution de l'oxygène par le fluor dans les céramiques ferroélectriques dont les réseaux cristallins comportent des octaèdres oxygénés entraînait non seulement une chute de la température de Curie T_C , mais également une élévation de la permittivité ϵ_r pour un faible taux de substitution (1-5). Ces études ont permis d'obtenir de nouveaux matériaux diélectriques oxyfluorés de hautes performances (6, 7). Parallèlement des mesures effectuées sur des céramiques à champ coercitif faible laissent apparaître un maximum de polarisation spontanée P_s pour un faible taux de substitution (5).

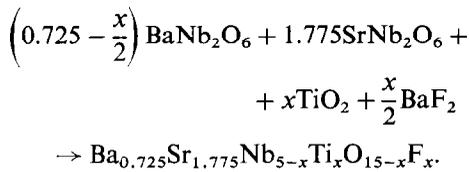
Nous nous sommes proposé d'expliquer ces résultats en étudiant l'influence du remplacement de l'oxygène par le fluor simultanément

sur les propriétés diélectriques de céramiques et de cristaux de composition $Ba_{0.725}Sr_{1.775}Nb_5O_{15}$ cristallisant avec la structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques"; la neutralité électrique est respectée grâce au remplacement de Nb^{5+} par Ti^{4+} . Le rapport $Ba/Sr = 0.408$ a été choisi dans la mesure où il correspond à la composition de la solution solide $Ba_{1-y}Sr_yNb_2O_5$ communément appelée "banastron", dont les cristaux présentent les propriétés pyroélectriques les plus performantes (8).

I. Etude Radiocristallographique

Les synthèses sont effectuées en tubes de platine scellés sous oxygène sec à $1340^\circ C$

pendant 15 heures à partir des niobates de baryum et de strontium, de TiO_2 et de BaF_2 :



Des recuits de 24 heures sont ensuite réalisés à la même température.

Une étude radiocristallographique a permis d'isoler une série de phases de structure "bronzes oxygénés de tungstène quadratiques" et de composition $\text{Ba}_{0.725}\text{Sr}_{1.775}\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15-x}\text{F}_x$ ($0.02 \leq x \leq 1$). Pour $x = 0$, la poudre contient simultanément deux phases, l'une de type bronze, l'autre monoclinique isotype de SrNb_2O_6 (9). L'introduction de très faibles quantités de fluor entraîne la disparition de la phase monoclinique, la limite inférieure annoncée ($x = 0.02$) correspond en fait à la précision de l'identification radiocristallographique. Ce résultat est intéressant: dans la mesure où les cristaux d'oxyde présentent des propriétés pyroélectriques susceptibles d'applications, le dopage en fluor permettrait d'en prévoir l'extension à des céramiques (8).

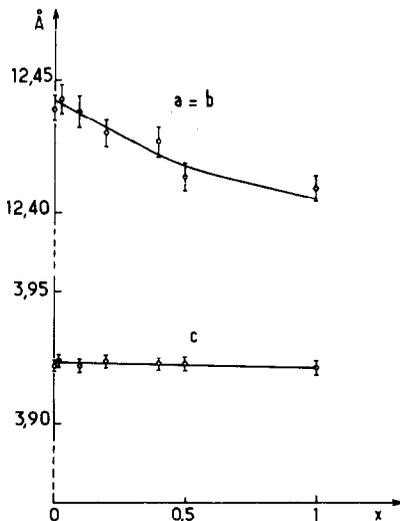


FIG. 1. Variation des paramètres des mailles élémentaires quadratiques en fonction de la composition.

La variation des paramètres des mailles élémentaires quadratiques en fonction de x est donnée à la Fig. 1: a et c diminuent faiblement, résultat en accord avec le remplacement des ions Nb^{5+} ($r_{\text{Nb}^{5+}} = 0.64 \text{ \AA}$) et O^{2-} ($r_{\text{O}^{2-}} = 1.40 \text{ \AA}$) par Ti^{4+} ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.60 \text{ \AA}$) et F^- ($r_{\text{F}^-} = 1.33 \text{ \AA}$) plus petits (10).

II. Etude Diélectrique sur Céramiques

Les échantillons se présentent sous forme de pastilles de 6 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur, frittées à 1340°C en tubes de platine scellés sous oxygène sec.

Des mesures diélectriques réalisées à la fréquence de 1 kHz et pour des températures comprises entre 100 et 500°K ont montré l'existence de maxima de ϵ'_r en fonction de la température pour toutes les compositions envisagées. Les Figs. 2 et 3 montrent que les valeurs de $\epsilon'_{r,\text{max}}$ croissent pour un faible taux de substitution pour diminuer ensuite, mais que la température de Curie décroît régulièrement avec le taux en fluor. Ces résultats sont en accord avec ceux que nous avons signalés antérieurement pour d'autres matériaux: ils sont caractéristiques du remplacement de l'oxygène par le fluor dans les céramiques ferroélectriques (1-5).

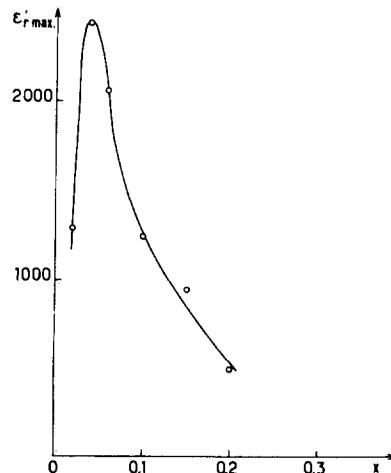


FIG. 2. Variation $\epsilon'_{r,\text{max}}$ en fonction de la composition des céramiques ($f = 1 \text{ KHz}$).

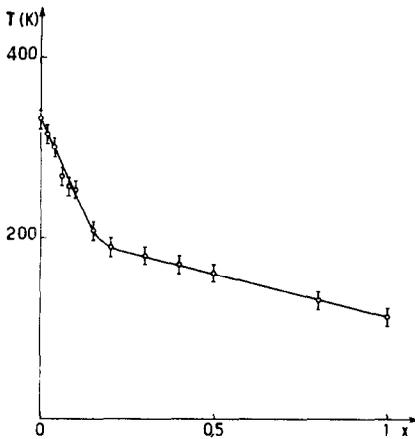


Fig. 3. Variation de la température de Curie en fonction de la composition.

III. Etude Diélectrique sur Cristaux

Les échantillons monocristallins d'oxyfluorures sont obtenus par diffusion à l'état solide: les cristaux d'oxyde préalablement orientés et de dimensions $4 \times 4 \times 0,5$ mm suivant Ox, Oy, et Oz sont enrobés dans des poudres d'oxyfluorures de compositions diverses. Les réactions sont effectuées en tubes de platine scellés sous oxygène à 1150°C pendant un mois.

Quel que soit x ($0 \leq x \leq 0,64$) les cristaux obtenus présentent suivant Oz des maxima de ϵ'_{r3} en fonction de la température. La présence de cycles d'hystérésis à températures inférieures à ces maxima illustre bien l'existence de transitions ferroélectrique-paraoélectrique (Fig. 4).

Si les propriétés vectorielles ou tensorielles telles que la polarisation ou la constante diélectrique varient lorsqu'on passe d'une céramique à un cristal, les propriétés scalaires telles que la température de Curie demeurent inchangées (11); on peut ainsi déterminer la composition des cristaux utilisés par référence à sa variation à la Fig. 3.

La Fig. 5 montre que $\epsilon'_{r3\text{max}}$ est une fonction décroissante du taux en fluor. Ce résultat inédit est en contradiction avec les études antérieures réalisées sur céramiques. Nous verrons plus loin l'origine de cette divergence.

Malgré l'apparition de cycles d'hystérésis (Fig. 4), la valeur élevée des champs coercitifs et les tensions de claquage relativement faibles ($E_{\text{claq}} \approx 20 \text{ kV.cm}^{-1}$) ne permettent pas d'atteindre la polarisation spontanée à saturation. Des mesures de thermocourants ont cependant permis de déterminer les variations de P_S avec la température par intégration du coefficient pyroélectrique. Les valeurs maximales de P_S diminuent avec le taux en fluor (Fig. 6); ce résultat est également en contradiction avec celui obtenu à partir de céramiques (5).

La chute de P_S , en accord avec la diminution de T_C , semble toutefois anormalement rapide si on se réfère à la relation d'Abrahams *et al.* (12): $P_S \approx 1,82 (T_C)^{1/2}$ où T est exprimé en $^\circ\text{K}$ et P_S en $\mu\text{C.cm}^{-2}$.

Deux causes peuvent être envisagées pour cette apparente anomalie: soit l'apparition de défauts ou d'inhomogénéités dans les cristaux au cours de la fluoration, soit le fait que les composés oxyfluorés ne se rangent pas dans

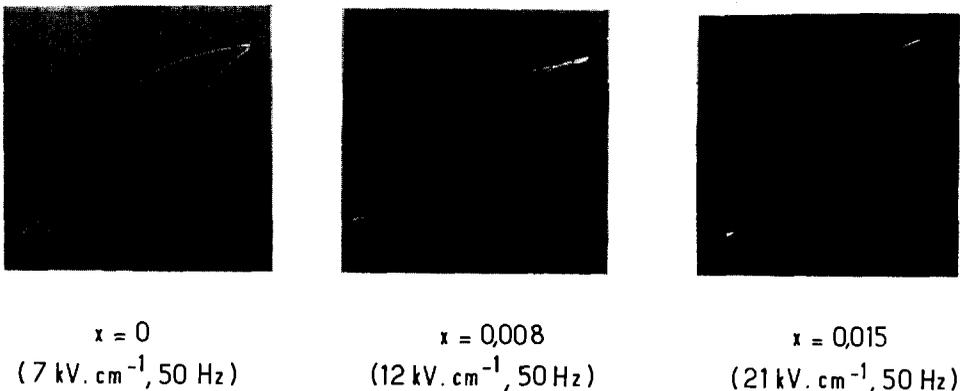


Fig. 4. Cycles d'hystérésis des cristaux de composition Ba_{0.725}Sr_{1.775}Nb_{5-x}Ti_xO_{15-x}F_x, obtenus à 20°C .

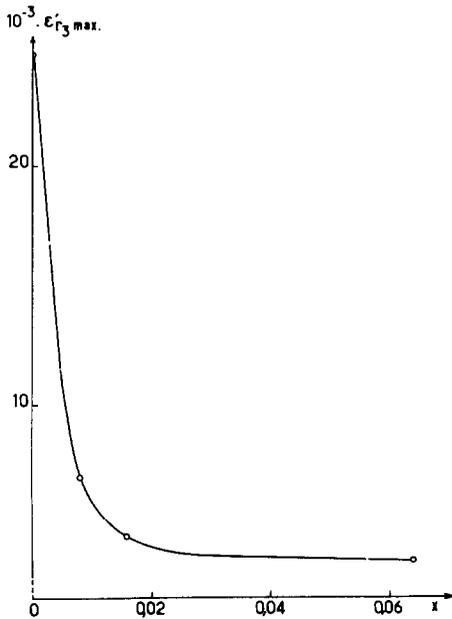


FIG. 5. Variation $\epsilon_{r3 \max}$ en fonction de la composition des cristaux ($f = 1$ kHz).

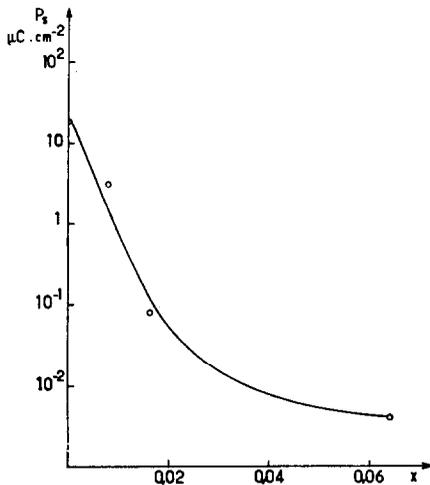


FIG. 6. Variation de la polarisation spontanée en fonction de la composition des cristaux.

la classification d'Abrahams établie uniquement à partir d'oxydes. Cette dernière hypothèse pourrait s'appuyer sur des résultats obtenus par Thiebaud lors de l'étude de la variation du coefficient pyroélectrique p_{\max} en fonction du taux de dopage en ions fluor dans BaTiO_3 : p_{\max} décroît de 10^{-1} à 10^{-4}

$\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ pour un accroissement du rapport fluor/oxygène de 0 à 0.007 environ, résultat comparable à ceux obtenus à partir de nos "banastron" oxyfluorés pour lesquels p_{\max} varie de 1 à $10^{-3} \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ pour un rapport évoluant de 0 à 0.004 (13).

IV. Discussion

Les distorsions des octaèdres NbO_6 et le déplacement Δz de l'ion Nb^{5+} , hors du centre de gravité de l'octaèdre, sont responsables de la formation des dipôles niobium-oxygène qui entraînent l'apparition de la ferroélectricité (14). Lorsque le fluor est substitué à l'oxygène les liaisons $\text{Nb}-X$ ($X = \text{O}, \text{F}$) deviennent moins covalentes, donc l'anisotropie de la liaison diminue. Ainsi la température nécessaire pour rendre les liaisons isotropes (phase paraélectrique) décroît-elle.

Pour ce qui est de l'évolution de $\epsilon'_{r \max}$, les mesures diélectriques sur céramiques et sur cristaux donnent des résultats différents (Figs. 2 et 5). L'explication en est que la permittivité d'une céramique dépend de sa composition, mais également de la qualité de son frittage (15). Nous avons donc déterminé les compacités C de nos divers échantillons, ceux-ci ayant subi des traitements mécaniques et thermiques rigoureusement identiques. La valeur de C présente un maximum de 0.96 pour une composition qui correspond précisément au maximum de $\epsilon'_{r \max}$ (Figs. 2 et 7). Nous en concluons que l'introduction de fluor dans les

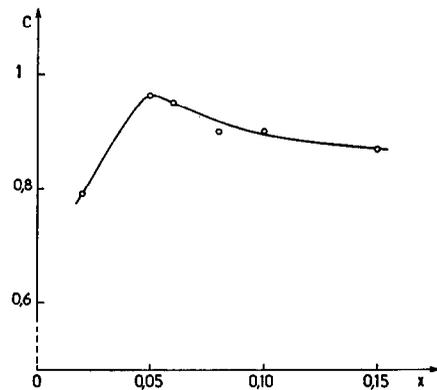


FIG. 7. Variation de la compacité des céramiques en fonction de la composition.

céramiques entraîne pour un faible taux de substitution une élévation de la compacité qui a une influence prépondérante sur les valeurs de $\epsilon'_{r,\text{max}}$; un taux de fluor plus élevé conduit à une chute de $\epsilon'_{r,\text{max}}$ liée à la légère diminution de C et à celle plus importante de la permittivité des cristaux.

V. Conclusions

Le remplacement de l'oxygène par le fluor dans le composé $\text{Ba}_{0.725}\text{Sr}_{1.775}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ a permis de mettre en évidence une solution solide continue de composition $\text{Ba}_{0.725}\text{Sr}_{1.775}\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15-x}\text{F}_x$. Le dopage en fluor stabilise la variété "bronzes de tungstène quadratiques" au dépend de la variété monoclinique de type SrNb_2O_6 , résultat éventuellement utilisable pour la fabrication de céramiques pyroélectriques.

Des mesures diélectriques sur céramiques et sur cristaux ont montré que ces phases présentaient des transitions ferroélectrique-paraélectrique. La température de Curie, la polarisation spontanée et la permittivité à T_C des cristaux diminuent avec le taux en fluor. Dans le cas des céramiques il apparaît un maximum pour ϵ'_r lié à une augmentation de la compacité du matériau pour un faible taux de substitution.

Remerciements

J. Boniort des laboratoires de la C. G. E. de Marcoussis nous a fourni le cristal grâce auquel cette étude a pu être réalisée.

G. Chanussot du laboratoire de Diélectriques de Dijon nous a conseillé dans le domaine des mesures de thermocourants.

Bibliographie

1. J. RAVEZ, D. TOURNEUR, ET P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* **7**, 473 (1972).
2. J. RAVEZ, D. TOURNEUR, J. GRANNEC, ET P. HAGENMULLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **399**, 34 (1973).
3. J. RAVEZ ET M. DABADIE, *Rev. Chim. Minér.* **10**, 765 (1973).
4. G. MALABRY, J. RAVEZ, J. L. FOURQUET, ET R. DE PAPE, *C. R. Acad. Sci.* **277**, 105 (1973).
5. J. GRANNEC, H. BAUDRY, J. RAVEZ, ET J. PORTIER, *J. Solid State Chem.* **10**, 66 (1974).
6. J. RAVEZ, G. CAMPET, J. CLAVERIE, H. BAUDRY, J. GRANNEC, J. PORTIER, ET M. PERIGORD, Brevet ANVAR n° 73373 (1973).
7. G. CAMPET, J. CLAVERIE, M. PERIGORD, J. RAVEZ, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* **9**, 1589 (1974).
8. A. M. GLASS, *J. Appl. Phys.* **40**, 699 (1969).
9. G. DESPLANCHES, J. Y. BARRAUD, ET Y. LAZENNEC, *J. Cryst. Growth* **23**, 149 (1974).
10. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Cryst.* **B25**, 925 (1969).
11. G. SIMPSON, *Ferroelectrics* **6**, 283 (1974).
12. S. C. ABRAHAMS, S. K. KURTZ, ET P. B. JAMIESON, *Phys. Rev.* **172**, 551 (1968).
13. C. THIEBAUD, Thèse de 3° cycle, Dijon (1974).
14. M. POUCHARD, J. P. CHAMINADE, A. PERRON, J. RAVEZ, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, **14**, 274 (1975).
15. Y. DOUCET, F. CALMES, A. MORABIN, ET A. TETE, *C.R. Acad. Sci.* **259**, 2613 (1964).