

Propriétés Diélectriques des Composés des Systèmes $ZrF_4-Y_2O_3$ et $ZrF_4-Yb_2O_3$

G. ROSSE,* DANG TRAN QUAN* ET J. PANNETIER†

Université de Rennes, U.E.R. "Structure et Propriétés de la Matière", Avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes-Cedex, France

Received September 25, 1975; in revised form January 27, 1976

Les propriétés diélectriques des composés du domaine monophasique des systèmes $ZrF_4-Y_2O_3$ et $ZrF_4-Nb_2O_5$ ont été étudiées. La bande d'absorption mise en évidence est du type Debye dipolaire et résulte du mouvement de réorientation des dipôles "Anion interstitiel-Site cationique" par suite de sauts des anions interstitiels dans les positions possibles à l'intérieur des cages du type ReO_3 du réseau cristallin.

The dielectric properties of the cubic compounds of the $ZrF_4-Y_2O_3$ and $ZrF_4-Yb_2O_3$ systems have been studied. We observed a Debye type relaxation phenomena which can be attributed to an anion jumping process in the cavities of the ReO_3 type structure.

Introduction

Les systèmes $ZrF_4-Y_2O_3$ et $ZrF_4-Yb_2O_3$ ont été récemment étudiés par Champlon et Lucas (1). La plupart des composés de ces deux systèmes présentent une structure cubique de type ReO_3 avec des anions excédentaires en position interstitielle. Ceux-ci, étant donné leur taille et les places disponibles, peuvent se déplacer et occuper différentes positions à l'intérieur des cages ReO_3 . Un tel déplacement peut donner naissance à un phénomène de relaxation diélectrique.

Nous nous sommes proposés d'étudier les variations des propriétés diélectriques des composés de ces systèmes en fonction de leurs écarts à la stoechiométrie.

Méthode Diélectrique. Appareillage (2-4)

Sous l'effet du champ électrique alternatif, dans le domaine hertzien, la plupart des

* Laboratoire d'Electronique et de Spectroscopie Hertzienne.

† Laboratoire de Chimie Minérale D. Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.

composés diélectriques présentent une polarisation qui peut être soit une polarisation par orientation des dipôles (type Debye (5)) soit une polarisation interfaciale liée à la conductivité et au caractère hétérogène de l'échantillon (effet Maxwell-Wagner (6)).

On peut se rendre compte des effets macroscopiques de cette polarisation en examinant les variations de la constante diélectrique complexe ϵ^* de l'échantillon. L'étude diélectrique consiste à mesurer cette constante diélectrique $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ dans un large domaine de températures et de fréquences (ϵ' est la constante diélectrique réelle du produit, ϵ'' , l'absorption, caractérise la dissipation de l'énergie dans le diélectrique).

Lorsque la polarisation est présente, l'absorption passe par un maximum à une température et une fréquence données; en même temps, les variations de ϵ' présentent un point d'inflexion. La fréquence ν_c du maximum d'absorption et la température T_c de celui-ci sont liées par l'expression suivante:

$$\nu_c = A e^{-U/(kT_c)}$$

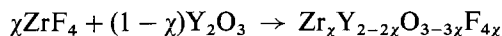
La pente de la droite représentant $\text{Log } \nu_c = f(1/T_c)$ donne l'énergie d'activation U du phénomène d'absorption.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un pont d'impédance General Radio 716 C à mesures directes. L'équilibre du pont est détecté par un indicateur de zéro General Radio type 1302 A.

L'échantillon est en forme de pastille de poudre comprimée de 20 mm de diamètre et de 0.5 à 1 mm d'épaisseur. La pression de pastillage est de l'ordre de 4 tonnes par cm^2 .

Resultats Experimentaux

Les produits ont été préparés par synthèse directe en tubes scellés de nickel, sous atmosphère d'argon selon la réaction



Les tubes chauffés à 950°C pendant douze heures ont ensuite subi une trempe à l'eau.

Ramenées à la forme générale MX_3I_x du réseau cubique type ReO_3 où M et X représentent respectivement les cations et les anions du réseau et I les anions interstitiels, les formules des composés obtenus deviennent: $\text{MX}_3\text{I}_{[(3+\chi)/(2-\chi)]-3}$. Le nombre d'anions interstitiels par maille unité est: $[(3 + \chi)/(2 - \chi)] - 3$.

Nous avons mis en évidence sur nos échantillons une bande d'absorption qui se trouve

dans la gamme de températures comprise entre 290 K et 400 K et pour des fréquences allant de quelques centaines de hertz à quelques kilohertz. Les Figs. 1 et 2 représentent les bandes de relaxation des échantillons $\text{ZrF}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ avec $\chi = 0.857$ et $\text{ZrF}_4\text{-Yb}_2\text{O}_3$ avec $\chi = 0.889$ (χ représente la fraction molaire de ZrF_4). Les énergies d'activation de ces phénomènes d'absorption sont respectivement 0.71 et 0.58 eV.

L'étude diélectrique des systèmes $\text{ZrF}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ et $\text{ZrF}_4\text{-Yb}_2\text{O}_3$ a montré que seuls les échantillons de la phase cubique du type ReO_3 présentent un phénomène de relaxation. Les courbes de la Fig. 3 représentent les variations de l'énergie d'activation des phénomènes de relaxation de l'ensemble des composés de ces 2 systèmes. Les parties en traits continus correspondent aux domaines monophasiques. Les changements de pente des différents segments de droite de ces 2 diagrammes $U = f(\chi)$ ont été observés aux valeurs de $\chi = 0.833$ et 0.909 dans le 1er cas, et $\chi = 0.833$ et 0.916 dans le 2ème cas. Ces valeurs correspondent parfaitement aux limites des domaines monophasiques que nous avons déterminées par l'étude des variations du paramètre de maille (7).

Cette corrélation a été observée sur de nombreux composés (8, 9) et confirme que la méthode diélectrique peut constituer un procédé de recherche des limites de domaines de phases.

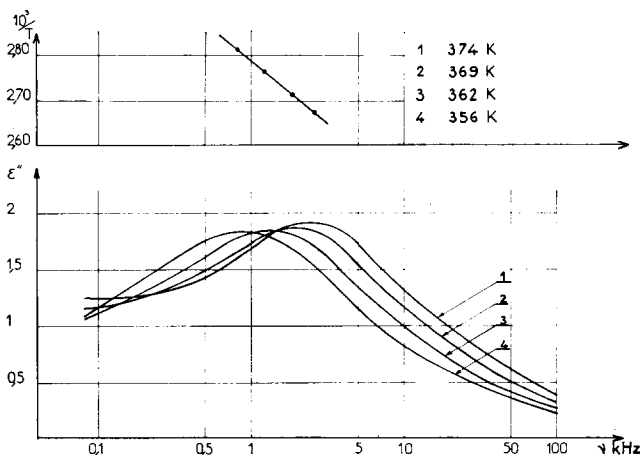


FIG. 1. Bande d'absorption diélectrique. Système $\text{ZrF}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ pour $\chi = 0.857$.

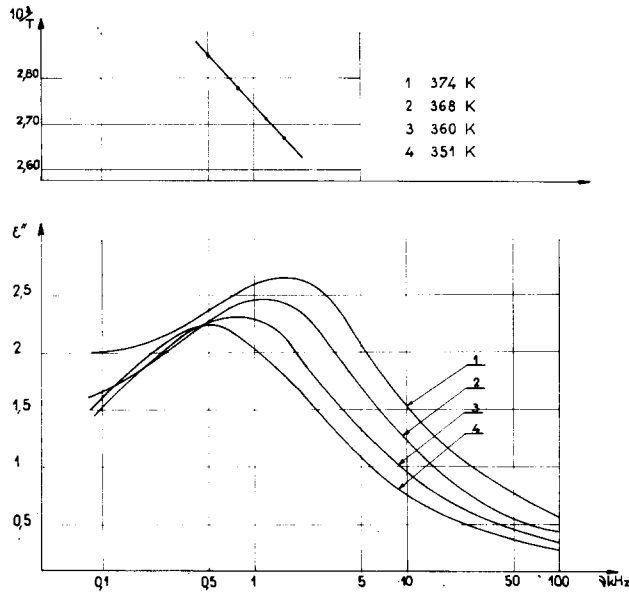


FIG. 2. Bande d'absorption diélectrique. Système ZrF₄-Yb₂O₃ pour $\chi = 0.889$.

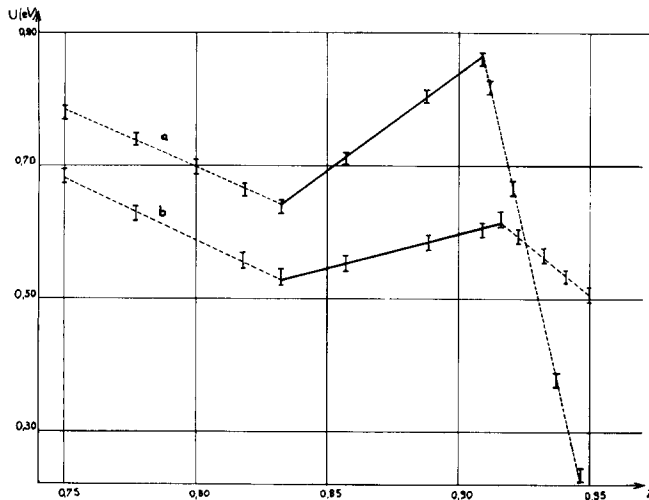


FIG. 3. Variations des énergies d'activation en fonction de la composition: (a) système ZrF₄-Y₂O₃; (b) système ZrF₄-Yb₂O₃.

L'interprétation des résultats diélectriques des mélanges de phases pose souvent des problèmes délicats; nous nous sommes limités, dans ce qui suit, aux échantillons du domaine monophasique de chaque système.

Discussions

Le phénomène de relaxation observé sur nos échantillons peut être soit un phénomène

du type Maxwell-Wagner (6) lié à la conductivité et au caractère hétérogène de l'échantillon soit un phénomène dipolaire du type Debye (5).

La conductivité de nos échantillons dans la zone de températures où se manifeste le phénomène de relaxation est extrêmement faible. Elle ne devient mesurable que vers 140°C ($\sigma \approx 10^{10} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$) mais augmente très vite et entraîne un claquage avec libération de

fluor (attaque des électrodes) et ceci indépendamment de la composition de l'échantillon. Il est par conséquent vraisemblable que les anions interstitiels présents dans le réseau ReO_3 de nos échantillons sont des ions F^- .

L'hypothèse d'un phénomène de relaxation du type Maxwell-Wagner est donc très peu probable.

Le type de la structure des composés étudiés, les dimensions de l'interstitiel et de l'espace libre de la cage ReO_3 du réseau conduisent à supposer que le phénomène de relaxation observé est du type Debye dipolaire. Des phénomènes de relaxation du même type ont été observés par Chapoton dans les zéolithes (10).

Dans le cas d'une structure cubique simple ReO_3 dont les sommets des mailles sont occupés par des cations, il est raisonnable d'admettre que l'anion F^- interstitiel se trouve sur la diagonale du cube et au voisinage d'un sommet. Par ailleurs, des 2 types de cations, seul le zirconium peut avoir la valence 4^+ . Les dipôles responsables du phénomène de relaxation sont très probablement du type "Anion interstitiel-site cationique Zr^{4+} ." Ce type de "dipôle" a déjà été utilisé par d'autres auteurs (11, 12). Le phénomène de relaxation observé résulte du mouvement de réorientation de ces dipôles par suite de sauts d'interstitiels dans différents sites à l'intérieur de la cage ReO_3 .

Suivant la position des cations Zr^{4+} , il y a trois types de "sauts" possibles. Cependant les probabilités de "sauts" d'une position à une autre ne sont pas équivalentes, les "chemins" à parcourir étant différents; les "sauts" entre positions adjacentes (Fig. 4, trajet 1) sont certainement les plus probables.

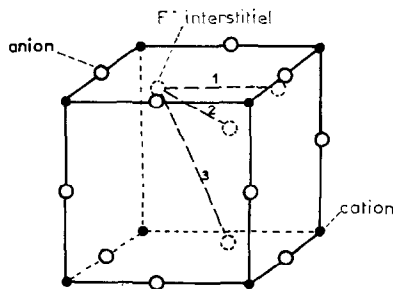


FIG. 4. Différents types de "saut" de l'interstitiel.

Conclusion

L'étude diélectrique des systèmes $\text{ZrF}_4\text{-Yb}_2\text{O}_3$ et $\text{ZrF}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ a permis de mettre en évidence un phénomène de relaxation. Ce phénomène est du type Debye dipolaire et résulte du mouvement de réorientation des dipôles "Anion interstitiel-site cationique" par suite de sauts de l'anion excédentaire entre différentes positions à l'intérieur de la cage ReO_3 .

Signalons par ailleurs que, pour tenter d'interpréter quantitativement nos résultats diélectriques, nous avons développé un calcul d'énergie de réseau en utilisant le modèle de Huggins-Mayer (13) et l'expression de la constante de Madelung proposée par Bertaut (14). Les résultats obtenus ne sont pas très satisfaisants. En effet, si le sens des variations en fonction de la composition des énergies d'activation calculées est identique à celui des énergies d'activation du phénomène de relaxation expérimental, les valeurs numériques sont très différentes. Ce désaccord provient probablement de la distribution parfaitement aléatoire des ions dans le réseau cristallin et du caractère statistique des calculs qui en résulte.

Bibliographie

1. F. CHAMPLON ET J. LUCAS, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér.* **276**, 1097 (1973).
2. R. FREYMAN ET M. SOUTIF, "La Spectroscopie Hertzienne," Dunod, Paris, 1960.
3. N. HILL, W. E. VAUGHAN, A. H. PRICE ET M. DAVIES, "Dielectric Properties and Molecular Behaviour," van Nostrand-Reinhold, New York (1969).
4. VON HIPPEL, "Dielectrics and Waves", Wiley, New York, 1954.
5. P. DEBYE, "Polar Molecules," Dover, New York, 1945.
6. J. C. MAXWELL, "Electricity and Magnetism," Clarendon Press, Oxford, 1892; K. W. WAGNER, "Die Isolierstoffe der Electrotechnik," Shering, Berlin, 1924.
7. G. ROSSE, travaux non publiés.
8. G. GROSVALD, Thèse Doctorat d'Etat, Rennes, 1966.
9. D. BIDEAU, Thèse 3ème Cycle, Rennes, 1973.
10. A. CHAPOTON, Thèse Doctorat d'Etat, Lille, 1973.
11. J. VOLGER et Coll., *Philips Res. Rep.* **8**, 452 (1953).
12. B. MORRIS, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 73 (1969).
13. M. L. HUGGINS ET J. E. MAYER, *J. Chem. Phys.* **1**, 643 (1933).
14. E. F. BERTAUT, *J. Phys. Radium* **13**, 499 (1952).