

RESEARCH PAPERS

Acta Cryst. (1999). B55, 459–466

Structures des phases paraélectrique et ferroélectrique de $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$

PHILIPPE SCIAU,^{a,b,*} GILBERT CALVARIN^b AND JEAN RAVEZ^c

^aCentre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, UPR CNRS 8011, BP 4347, 31055 Toulouse CEDEX 04, France, ^bLaboratoire de Chimie Physique du Solide, Ecole Centrale Paris, URA CNRS 453, 92295 Chatenay Malabry CEDEX, France, and ^cInstitut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UPR CNRS 9048, 33608 Pessac CEDEX, France. E-mail: sciau@cemes.fr

(Reçu le 23 septembre 1998, accepté le 18 décembre 1998)

Abstract

The paraelectric and the ferroelectric/ferroelastic structures of $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ have been refined by the Rietveld method from neutron and X-ray powder diffraction data. The paraelectric phase is tetragonal (space group $P4/mbm$) with lattice parameters $a_t = 12.646$ (1) and $c_t = 3.9551$ (2) Å at 790 K. The Pb- and K-atom distribution has been determined. It was established that the Pb atoms situated on the 15-coordinate sites are not on the special position ($2mm$) but are distributed over two disordered positions as in the tetragonal phase of $\text{Pb}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$. The ferroelectric/ferroelastic phase is orthorhombic. The space group of the average structure is $Cm2m$ and the lattice parameters are $a_o = 17.779$ (2), $b_o = 18.015$ (2), $c_o = 3.9209$ (4) Å at 294 K and $a_o = 17.756$ (1), $b_o = 18.019$ (1), $c_o = 3.9141$ (2) Å at 81 K. It is isostructural with the average ferroelectric/ferroelastic structure of PbNb_2O_6 . The orthorhombic distortion is of the same order but the Curie temperature is lowered by the substitution $2\text{K}^+ - \text{Pb}^{2+}$. The structures of PbNb_2O_6 , PbTa_2O_6 , $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ and $\text{Pb}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$ are compared. The ferroelectric polarization of the niobates is due to both the Pb off-site position and the Nb displacements, which induce a distortion of the oxygen lattice. In PbTa_2O_6 , the oxygen-lattice distortion is very weak. The polarization seems to be due only to the Pb atom. In the tantalates the substitution $2\text{K}^+ - \text{Pb}^{2+}$ should weaken the correlations between the Pb atoms and consequently suppress the ferroelectric transition. Only a local polarization should take place; this might be the origin of the dielectric relaxation observed in this compound.

1. Introduction

Les composés de structure 'bronze quadratique de tungstène' (TTB) constituent la plus grande famille de ferroélectriques à octaèdres d'oxygène, après celle des matériaux de structure perovskite ou dérivée. Au sein de cette vaste famille les composés de formule générale $A_2\text{BNb}_5\text{O}_{15}$, tel que $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ par exemple, possèdent des propriétés électro-optiques, pyroélectriques et

piézoélectriques particulièrement performantes (Yamauchi, 1978; Nakano & Yamada, 1975).

La structure de type 'bronze de tungstène' peut être décrite comme une ossature d'octaèdres MO_6 joints par les sommets et délimitant des tunnels de sections pentagonales, carrées et triangulaires (Fig. 1). Les deux premiers sites, de coordinences respectives 15 et 12, peuvent être occupés par des ions de grande taille. Au contraire, seuls des ions de petite taille peuvent venir occuper les sites de section triangulaire et de coordinence 9. La phase paraélectrique prototype de tous ces composés est quadratique (groupe ponctuel $4/mmm$). Par contre, la phase ferroélectrique peut être soit quadratique, soit orthorhombique. Les composés contenant du plomb présentent généralement une variété ferroélectrique orthorhombique; la distortion orthorhombique, avec couplage ferroélectrique-ferroélastique partiel, serait due à la forte polarisabilité de l'ion Pb^{2+} qui entraîne une anisotropie structurale (Ravez & Elouadi, 1975). Le composé le plus simple de cette famille est le niobiate de plomb PbNb_2O_6 (ou $\text{Pb}_{2.5}\square_{0.5}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) dont la ferroélectricité a été découverte par Goodman (1953). La structure de la phase ferroélectrique ($T < 833$ K) a été déterminée sur monocristal par diffraction de rayons X (Labbé *et al.*, 1977); une observation du cristal par microscopie optique en lumière polarisée n'avait pas mis en évidence de parois de domaine laissant supposer que ce cristal était très probablement monodomaine (Labbé, 1998). Le groupe spatial est $Bb2_1m$. En plus de la distortion orthorhombique cette phase présente une surstructure caractérisée par le doublement des paramètres a_o et c_o : $\mathbf{a}_o \simeq 2(\mathbf{a}_q + \mathbf{b}_q)$, $\mathbf{b}_o \simeq -\mathbf{a}_q + \mathbf{b}_q$ et $\mathbf{c}_o \simeq 2\mathbf{c}_q$ ($a_q = b_q, c_q$) étant les paramètres de la phase paraélectrique quadratique).

Dans ce composé, tous les sites pentagonaux (coordinence 15) et la moitié des sites carrés (coordinence 12) sont occupés par les atomes de Pb. Les sites carrés restants et les sites de coordinence 9 sont vides. La substitution $2\text{K}^+ - \text{Pb}^{2+}$ remplit tous les sites carrés et pentagonaux et conduit à $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$. La répartition des cations Pb^{2+} et K^+ sur ces sites n'est toutefois pas

Tableau 1. Conditions de mesure

	Rayons X		Neutrons	
	Microcontrôle	Microcontrôle	D1A (LLB, Saclay)	D1A (LLB, Saclay)
Diffractomètre	Graphite	Graphite	Ge(115)	Ge(115)
Monochromateur	Bragg-Bretano	Bragg-Bretano	Transmission	Transmission
Géométrie instrumentale	790 (1)	81 (1)	790 (1)	294 (1)
Température (K)	Cu K β	Cu K β	Neutron	Neutron
Radiation utilisée	1,39217	1,39217	1,985	1,985
Longueur d'onde (Å)	0,02 à 0,10†	0,02 à 0,10†	0,05	0,05
Pas en 2 θ (°)	17,7–122,9	12–143,9	6–149,9	10–149,9
2 θ_{\min} –2 θ_{\max} (°)	0,63	0,68	0,48	0,48
(sin θ/λ) _{max}	2899	3848	2879	2799
Nombre de points				

† Afin d'optimiser les enregistrements, le pas et le temps de comptage sont régulièrement augmentés entre le début et la fin du diagramme.

encore bien établie. Pb²⁺ occupe-t-il toujours préférentiellement les sites pentagonaux, laissant les sites carrés aux ions K⁺? Ou inversement, comme dans le composé isomorphe Pb₂KTa₅O₁₅ (Sciau *et al.*, 1993), les ions K⁺ occupent-ils préférentiellement les sites pentagonaux, laissant aux ions Pb²⁺ les sites carrés et les sites pentagonaux restants. La structure de la phase ferroélectrique ($T < 730$ K) de Pb₂KNb₅O₁₅ n'a pas encore été déterminée. Nakano & Yamada (1975) ont proposé *Cm2m* comme groupe d'espace avec une maille orthorhombique simple (a_o , b_o , c_o), sans surstructure. Par contre, Manolikas (1982) a mis en évidence, par microscopie électronique, le doublement du paramètre c_o ($= c_q$) et a proposé comme groupe d'espace *Im2m* (a_o , b_o , $2c_o$). Les axes de zone présentés dans cette étude ne permettent pas de savoir si le paramètre a_o est également doublé comme dans la phase ferroélectrique de

PbNb₂O₆. Plus récemment, une étude par diffraction de rayons X sur monocristal a montré la présence de surstructures confirmant le doublement du paramètre c_o mais aussi celui du paramètre a_o (Gagarina *et al.*, 1991). Dans cette étude, les auteurs observent également le doublement du paramètre b_o et proposent *Cm2m* ($2a_o$, $2b_o$, $2c_o$) comme groupe d'espace. La transition à 790 K est à la fois ferroélectrique et ferroélastique et comme aucune précaution particulière n'a été prise par les auteurs (application d'un champ électrique et/ou contrainte mécanique), il y a tout lieu de penser que les cristaux analysés présentaient plusieurs orientations de domaine ferroélastique. Dans ces conditions, il n'est pas nécessaire de doubler les deux diagonales de la maille tétragonale (a_o et b_o). Toutes les réflexions de surstructure observées peuvent être indexées dans le groupe *Bb2₁m* ($2a_o$, b_o , $2c_o$) de la phase ferroélectrique de PbNb₂O₆.

Compte-tenu des incertitudes concernant, d'une part la répartition des cations Pb²⁺ et K⁺ et, d'autre part la véritable structure de la phase ferroélectrique de Pb₂KNb₅O₁₅, nous avons entrepris une étude structurale détaillée des phases ferroélectrique et paraélectrique de ce composé, par diffraction des rayons X et des neutrons.

2. Partie expérimentale

La poudre de Pb₂KNb₅O₁₅ a été préparée par réaction, en phase solide, de PbO (Aldrich, 99,9%), K₂CO₃ (Merck, > 99,0%) et Nb₂O₅ (Aldrich, 99,9%). Les poudres en quantité stoechiométrique ont été mélangées en présence d'éthanol, placées dans un creuset en alumine puis chauffées 15 h à 1373 K. L'analyse par diffraction X n'a pas révélé la présence de phases parasites.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés, à 81 et 790 K, sur un goniomètre prototype Microcontrôle conçu au Laboratoire de Chimie-Physique du Solide de l'École Centrale Paris (Béar *et al.*, 1980). La source est une anode (Cu) tournante Rigaku de 18 kW. Un monochromateur (graphite) arrière permet de sélectionner la longueur d'onde (Cu

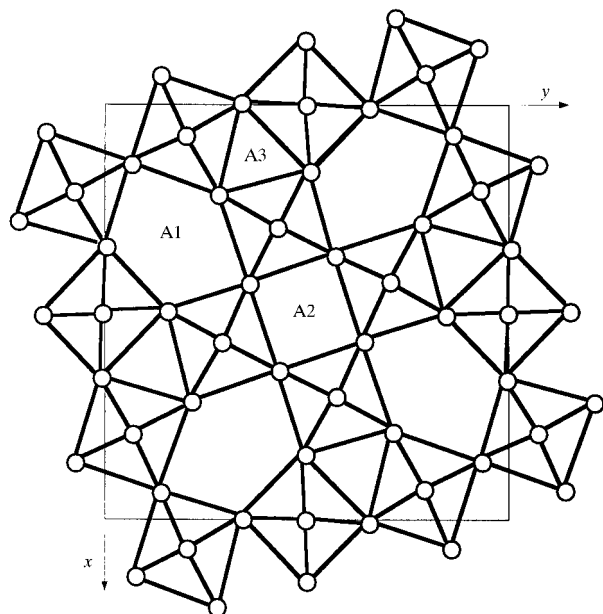


Fig. 1. Représentation schématique de la structure de type bronze quadratique de tungstène montrant les sites de section pentagonale (A1), carrée (A2) et triangulaire (A3).

Tableau 2. Résultat des affinements des trois répartitions [K/Pb] testés dans la phase paraélectrique à 790 K

	R_{wp} (%)	R_I (%)	$R_{wp,c}$ (%)	GOF (R_{wp}/R_{exp})	$B(Pb), B(K)$ site (p) (Å^2)	B_{eq} [K/Pb] site (c) (Å^2)	Nombre de paramètres	Nombre de paramètres structuraux
(a) Neutrons								
1	4,74	5,73	8,42	1,19	10,8 (2)	2,3 (2)	57	38
1'	4,12	3,17	5,98	1,04	12,0 (3)	2,7 (2)	58	39
2	4,15	3,40	5,94	1,05	7,2 (2)	2,7 (2)	57	38
3	4,12	3,14	5,81	1,04	5,6 (3), 8,3 (9)	2,7 (2)	59	40
(b) Rayons X								
1	7,13	9,69	19,5	2,08	13,4 (3)	2,8 (2)	53	21
1'	5,79	6,40	16,9	1,69	13,5 (4)	2,8 (2)	54	22
2	5,83	6,56	12,4	1,70	8,7 (2)	2,8 (2)	53	21
3	5,77	6,16	12,6	1,68	7,5 (3), 5,0 (8)	2,8 (2)	55	23

$K\alpha$ ou Cu $K\beta$). Nous avons travaillé en Cu $K\beta$. Le cryostat (azote) et le four (Rigaku) utilisés ont une stabilité de l'ordre de 0,5 K.

Les diagrammes de diffraction des neutrons (294 et 790 K) ont été enregistrés sur le diffractomètre haute résolution D1A de l'ILL (Grenoble) durant son installation à Saclay (France). L'enregistrement à 790 K a été effectué dans un four (stabilité ± 1 K). Les conditions de mesure sont données dans le Tableau 1.† Les affinements ont été menés à l'aide du programme XND basé sur la méthode Rietveld (Bérar & Garnier, 1992) avec quantité minimisée $S = \sum w_i(Y_{oi} - Y_{ci})^2$, pondération $w_i = 1/Y_{oi}$, fonction de profil pseudo-Voigt, et facteurs d'accord $R_{wp} = [\sum w_i(Y_{oi} - Y_{ci})^2 / \sum w_i(Y_{oi})^2]^{1/2}$, $R_I = \sum |I_{OK} - I_{CK}| / \sum I_{OK}$ et $R_{exp} = [(N - P) / \sum w_i(Y_{oi})^2]^{1/2}$.

3. Etude structurale

3.1. Phase paraélectrique

Nous avons choisi comme groupe d'espace $P4/mbm$ qui est le groupe habituel de la phase paraélectrique de ces composés et notamment de $Pb_2KTa_5O_{15}$. Dans un premier temps nous avons cherché à déterminer la répartition des atomes de Pb et de K entre les sites pentagonaux et carrés. L'affinement du diagramme de neutrons conduit à une répartition Pb/K de 90/10% et 55/45% à 2-3% près, dans les sites carrés et pentagonaux respectivement.‡ Ainsi, comme pour $Pb_2KTa_5O_{15}$, le K occupe préférentiellement les sites pentagonaux (Sciau *et al.*, 1993).

Le facteur d'agitation thermique des atomes de Pb et K du site pentagonal est très élevé [$B(Pb/K) = 11 \text{ Å}^2$ pour les neutrons et 13 Å^2 pour les rayons X] comparé aux valeurs obtenues pour le site carré (2,3 et $2,8 \text{ Å}^2$,

† Des documents complémentaires peuvent être obtenus à partir des archives électroniques de l'UICr (Référence: LC0012). Les processus d'accès à ces archives sont donnés au dos de la couverture.

‡ L'affinement du diagramme de rayons X conduit à un résultat très voisin, à savoir: 89/11% et 55,5/44,5%.

respectivement). Un résultat similaire a été obtenu pour $Pb_2KTa_5O_{15}$ ou il a été montré que la très forte agitation thermique était due à un désordre de position de l'atome de Pb du site pentagonal. Dans une deuxième étape nous avons donc testé différents modèles de désordre en comparant les solutions suivantes (Fig. 2):

- (1) [K/Pb] en symétrie $2mm$, facteur d'agitation thermique isotrope, puis anisotrope (1');
- (2) [K/Pb] hors du plan miroir, facteur d'agitation thermique isotrope;
- (3) Pb hors du plan miroir, K en symétrie $2mm$, facteur d'agitation thermique isotrope.

Des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été utilisés pour les autres atomes sauf, pour les atomes d'O dans le cas des rayons X. Excepté le rapport Pb/K qui a été fixé à la valeur obtenue précédemment, tous les paramètres structuraux et de profil ont été affinés. Les facteurs d'accord et les coefficients thermiques du Pb et du K sont donnés dans le Tableau 2. La solution 1 avec facteur d'agitation thermique anisotrope (notée 1')

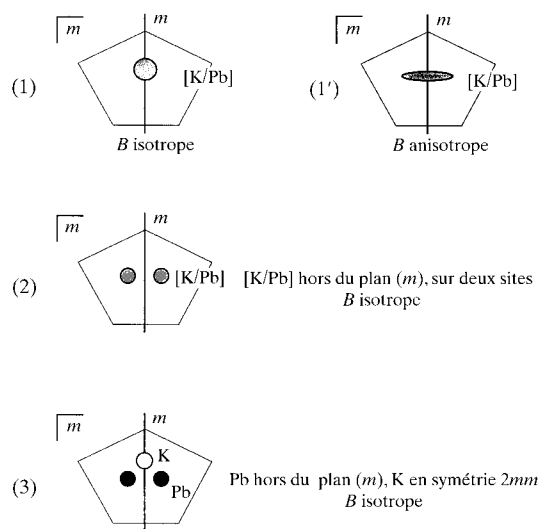


Fig. 2. Les trois répartitions [K/Pb] testées pour le site pentagonal.

Tableau 3. Paramètres structuraux de la phase paraélectrique à 790 K (solution 3)

Le site (*p*) est occupé à 55% par du Pb et 45% par du K. Le site (*c*) est occupé à 90% (Pb) et 10% (K). Les valeurs en italiques correspondent à l'affinement du diagramme de diffraction des rayons X, les autres à celui du diagramme de diffraction des neutrons.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B/B_{eq}</i> (Å ²)
Pb(<i>p</i>)	0,1428 (7) <i>0,1421 (5)</i>	0,6907 (6) <i>0,6900 (4)</i>	1/2 1/2	5,6 (3) 7,5 (3)
K(<i>p</i>)	0,1886 (17) <i>0,1940 (16)</i>	0,6886 (17) <i>0,6940 (16)</i>	1/2 1/2	8,3 (9) 5,0 (8)
K/Pb(<i>c</i>)	0 <i>0</i>	0 <i>0</i>	1/2 1/2	2,7 (2) 2,8 (2)
Nb(1)	0 <i>0</i>	1/2 1/2	0 0	2,1 (2) 1,6 (3)
Nb(2)	0,0746 (2) <i>0,0747 (2)</i>	0,2139 (2) <i>0,2139 (2)</i>	0 0	1,5 (1) 1,1 (2)
O(1)	0 <i>0</i>	1/2 1/2	1/2 1/2	3,3 (2) 2,5 (2)
O(2)	-0,0037 (2) <i>-0,0047 (11)</i>	0,3449 (2) <i>0,3457 (10)</i>	0 0	2,4 (2) 2,5 (2)
O(3)	0,0758 (2) <i>0,0769 (11)</i>	0,2058 (2) <i>0,2065 (11)</i>	1/2 1/2	2,5 (2) 2,5 (2)
O(4)	0,2150 (2) <i>0,2218 (9)</i>	0,2850 (2) <i>0,2782 (9)</i>	0 0	2,1 (2) 2,5 (2)
O(5)	0,1400 (2) <i>0,1385 (10)</i>	0,0684 (2) <i>0,0647 (11)</i>	0 0	2,2 (2) 2,5 (2)

conduit à de bons facteurs *R* cependant l'ellipsoïde est trop anisotrope et de plus le gain apporté par la solution 3 est suffisamment significatif, notamment dans la cas des rayons X, pour que cette solution soit retenue (Tableau 3). Pb₂KNb₅O₁₅, dans la phase paraélectrique, est donc bien isostructural à Pb₂KTa₅O₁₅: l'atome de Pb du site pentagonal occupe deux positions de désordre par rapport à la symétrie *2mm*. Les distances interatomiques (Tableau 4) sont équivalentes dans les deux structures. La distance entre les deux positions de désordre de Pb(*p*) est un peu plus grande dans Pb₂KNb₅O₁₅ [0,86 (2) contre 0,72 (1) Å dans Pb₂KTa₅O₁₅]. Les distances Pb(*p*)–K(*p*) sont équivalentes dans les deux structures [0,58 (3) et 0,55 (2) Å respectivement]. L'agitation thermique des atomes de Pb₂KNb₅O₁₅, surtout des atomes de Pb et K du site pentagonal, est plus élevée que pour Pb₂KTa₅O₁₅. Ceci est vraisemblablement dû au fait que la structure a été déterminée à une température relativement proche (*T* = 790 K) de celle de la transition ferroélectrique (*T_C* = 730 K). Pb₂KTa₅O₁₅ ne présente pas de transition de phase.

3.2. Phase ferroélectrique

Les diagrammes de diffraction des neutrons à 294 K et des rayons X à 81 K de Pb₂KNb₅O₁₅, montrent un éclatement des raies compatible avec une symétrie orthorhombique de maille (**a**_o ≈ **a**_q + **b**_q, **b**_o ≈ -**a**_q + **b**_q, **c**_o ≈ **c**_q) et de groupe spatial *Cm2m*. Aucune raie de surstructure n'est observée. Dans une première étape,

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) dans la phase paraélectrique à 790 K (affinement neutrons)

Pb(<i>p</i>)–O(2 ⁱ)	2,685 (6)	Nb(1)–O(2)	1,962 (3)
Pb(<i>p</i>)–O(4 ⁱⁱ)	2,927 (7)	Nb(1)–O(1)	1,977 (1)
Pb(<i>p</i>)–O(1)	3,013 (8)	Nb(2)–O(2)	1,930 (4)
Pb(<i>p</i>)–O(3 ⁱⁱⁱ)	3,058 (8)	Nb(2)–O(3)	1,980 (1)
Pb(<i>p</i>)–O(3 ⁱ)	3,059 (9)	Nb(2)–O(4)	1,990 (4)
Pb(<i>p</i>)–O(5 ⁱⁱⁱ)	3,063 (6)	Nb(2)–O(5)	2,017 (4)
Pb(<i>p</i>)–O(2 ^{iv})	3,087 (6)	Nb(2)–O(5 ^{vi})	2,036 (4)
Pb(<i>p</i>)–O(3 ⁱⁱ)	3,564 (9)		
Pb(<i>p</i>)–O(5 ⁱⁱ)	3,721 (8)	Pb(<i>p</i>)–Nb(1)	3,604 (7)
Pb(<i>p</i>)–O(3 ^v)	3,876 (8)	Pb(<i>p</i>)–Nb(2 ⁱ)	3,595 (8)
K(<i>p</i>)–O(4 ⁱⁱ)	2,624 (14)	Pb(<i>p</i>)–Nb(2 ⁱⁱⁱ)	3,678 (7)
K(<i>p</i>)–O(3 ⁱⁱⁱ)	2,987 (22)	K(<i>p</i>)–Nb(1)	3,910 (19)
K(<i>p</i>)–O(2 ⁱ)	3,091 (17)	K(<i>p</i>)–Nb(2 ⁱⁱⁱ)	3,603 (18)
K(<i>p</i>)–O(5 ⁱⁱⁱ)	3,304 (17)	Pb(<i>c</i>)–Nb(2)	3,481 (2)
K(<i>p</i>)–O(1)	3,373 (21)		
		Distances entre positions de désordre	
K(<i>p</i>)–O(3 ⁱ)	3,600 (22)	Pb(<i>c</i>)–Pb(<i>p</i>)	0,86 (2)
Pb(<i>c</i>)–O(3)	2,773 (3)	Pb(<i>p</i>)–K(<i>p</i>)	0,58 (3)
Pb(<i>c</i>)–O(5)	2,792 (2)		

Codes de symétrie: (i) $-x, 1-y, z$; (ii) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z$; (iii) $y, 1-x, z$; (iv) $y-\frac{1}{2}, x-\frac{1}{2}, -z$; (v) $\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, z$; (vi) $-y, x, z$.

nous avons donc affiné la structure dans le groupe d'espace *Cm2m*. Toutefois, comme les facteurs d'accord, et en particulier *R_{wp,c}*[†] qui prend en compte les corrélations locales, sont plus élevés que ceux obtenus pour la phase paraélectrique, et que d'autre part les atomes de Pb des sites pentagonaux restent désordonnés, nous avons envisagé la possibilité d'une surstructure comme proposée dans la littérature. Nous avons donc réalisé des affinements d'une part dans le groupe d'espace *Im2m* avec doublement du paramètre *c*_o (Manolikas, 1982) et d'autre part dans le groupe *Bb2₁m* de la phase ferroélectrique de PbNb₂O₆ avec doublement des paramètres *a*_o et *c*_o (Labbé *et al.*, 1977). Ce dernier groupe est en accord avec les surstructures observées à la fois par diffraction de rayons X sur monocristal (Gagarina *et al.*, 1991) et par microscopie électronique (Manolikas, 1982).

3.2.1. Groupe d'espace *Cm2m* (*a*_o, *b*_o, *c*_o): structure moyenne. Il existe trois sites pentagonaux indépendants dans ce groupe d'espace. L'un (*p*1) est de symétrie *m_c*, le miroir perpendiculaire à **b**_o est perdu à la transition. Les deux autres (*p*2 et *p*3) conservent la symétrie *2m_am_c*. Nous avons utilisé comme modèle de départ la structure de la phase haute température en choisissant un atome 'moyen' [K/Pb] sur les trois sites pentagonaux [cas (1) du §3.1]. Les facteurs d'accord obtenus après affinement sont donnés dans le Tableau 5 (C1). L'agitation thermique de l'atome [K/Pb] des sites *p*2 et *p*3 est importante [*B*(K/Pb) = 3,5 et 7,1 Å², respectivement pour les neutrons et les rayons X]. Elle est plus forte que celle du

[†] Ce facteur regroupe les écarts consécutifs de même signe en les considérant comme des erreurs et non comme une fluctuation aléatoire; il permet une estimation raisonnable des s.u. obtenus sur les paramètres par l'affinement quand le nombre de points de mesure du profil de chaque raie croît (Bérar & Lelann, 1991).

Tableau 5. Facteurs d'accord des différentes solutions testées pour la phase ferroélectrique

		R_{wp} (%)	R_I (%)	$R_{wp,c}$ (%)	GOF (R_{wp}/R_{exp})	Nombre de paramètres	Nombre de hkl générées	Nombre de hkl non nulles
(a) Neutrons à 294 K								
$Cm2m$	C1	6,17	6,34	14,5	1,52	74	398	359
$Cm2m$	C2	5,57	5,33	11,3	1,37	79	398	359
$Im2m$	I1	6,00	5,82	13,2	1,48	113	454	737
$Bb2_1m$	B1	4,78	3,19	7,21	1,20	171	1420	1051
(b) Rayons X à 81 K								
$Cm2m$	C1	6,93	7,27	16,1	2,37	78	1045	810
$Cm2m$	C2	6,32	5,63	13,8	2,16	83	1045	810
$Im2m$	I1	6,88	7,16	16,4	2,36	117	1952	1137
$Bb2_1m$	B1	6,23	5,43	13,0	2,16	170	3787	1881

site $p1$ [$B(K/Pb) = 2,5$ et $0,7 \text{ \AA}^2$] et du site carré [$B(K/Pb) = 1,1$ et $0,8 \text{ \AA}^2$]. Nous avons donc envisagé la possibilité que $[K/Pb]$ conserve, sur les sites $p2$ et $p3$, la répartition trouvée dans la phase paraélectrique [cas (3) du §3.1]. Nous avons également supposé que Pb et K du site $p1$ n'avaient pas le même déplacement et ainsi affiné séparément ces deux atomes. L'amélioration est très nette (Tableau 5, C2 et Fig. 3). Les Pb des sites pentagonaux de symétrie $2mm$ ($p2$ et $p3$), qui représentent la moitié des sites pentagonaux, restent désordonnés.

3.2.2. *Surstructure: groupe d'espace $Im2m$ ($a_o, b_o, 2c_o$).* $Im2m$ ($2c_o$) est un sous groupe du groupe spatial $Cm2m$ (c_o). Le doublement du paramètre c_o entraîne la perte d'un miroir (perpendiculaire à c_o) sur deux, ce qui donne deux possibilités: soit conserver le miroir contenant les atomes de Pb et de K (cote 0,5), soit conserver celui contenant les atomes de Nb (cote 0). Nous avons envisagé les deux solutions. La conservation du miroir contenant les atome de Nb n'apporte aucune amélioration par rapport à l'affinement dans le groupe $Cm2m$ (modèle C1). Une très légère amélioration, mais uniquement dans le cas des neutrons, est obtenue en conservant le miroir contenant les atomes de Pb et K (Tableau 5, I1). Les paramètres structuraux sont fortement corrélés et il est très difficile de les affiner. Les positions atomiques restent très proches de celles occupées dans le groupe $Cm2m$. Bien que le nombre de paramètres structuraux soit augmenté il n'y a pas d'amélioration significative par rapport au groupe $Cm2m$. Le facteur $R_{wp,c}$ reste élevé. Cette solution est à rejeter.

3.2.3. *Surstructure: groupe d'espace $Bb2_1m$ ($2a_o, b_o, 2c_o$).* Nous avons utilisé comme structure de départ celle de la phase ferroélectrique de $PbNb_2O_6$, en prenant comme taux d'occupation pour les sites carrés et pentagonaux ceux de la phase paraélectrique. Les paramètres de profils ont été fixés sur les valeurs obtenues à haute température. Nous avons choisi un atome 'moyen' $[K/Pb]$ pour les sites pentagonaux et affiné le diagramme neutrons. Bien que les valeurs de départ des facteurs d'accord soient assez élevées et que le nombre de paramètres structuraux soit très important (156), l'affinement converge sans difficulté majeure. Les

corrélations entre paramètres sont faibles. Par rapport au groupe $Cm2m$, le gain est net (Tableau 5, B1). Nous avons ensuite affiné le diagramme de diffraction des rayons X, à partir de cette solution. L'amélioration n'est pas significative par rapport au modèle C2 (Pb désordonné). Dans les deux affinements, neutrons et rayons X, les atomes $[K/Pb]$ des sites pentagonaux sont peu déplacés. Leur facteur d'agitation thermique reste élevé, même à 81 K. Il est équivalent à ceux de la structure moyenne. Le désordre observé dans la structure moyenne persiste. Une mise en ordre des atomes de Pb des sites pentagonaux entraînerait l'apparition de raies de surstructure qui devraient être observables en diffraction de rayons X sur poudre, ce qui n'est pas le cas.

4. Discussion

4.1. Structure de la phase ferroélectrique

Le groupe $Cm2m$ conduit à une solution satisfaisante notamment si l'on introduit un désordre des atomes de Pb sur certains sites pentagonaux (solution C2). Cependant, les facteurs d'accord et notamment le facteur $R_{wp,c}$ (affinement neutrons) sont nettement plus forts que dans la phase quadratique, bien que le nombre de paramètres soit plus important. Le facteur $R_{wp,c}$ (Bérar & Lelann, 1991) est plus sensible que le facteur classique R_{wp} à un problème de modélisation des raies de diffraction. Le passage dans le groupe d'espace $Bb2_1m$ (solution B1) permet de baisser fortement ce facteur ce qui correspond à un meilleur ajustement des pieds des raies de diffraction où sont situées, d'après notre modèle, les raies de surstructure les plus intenses. Ce groupe est aussi en accord avec les réflexions de surstructure observées dans la littérature. Cependant, d'autres groupes d'espace de même maille pourraient être envisagés à partir des données de la littérature. Comme aucune raie de surstructure n'est clairement visible sur nos diagrammes de diffraction, il est clair que cette solution ne peut être retenue dans l'état actuel. La phase ferroélectrique présente une surstructure, mais nos données expérimentales sont insuffisantes pour en déterminer sans ambiguïté la symétrie.

Les paramètres structuraux de la structure moyenne sont donnés dans le Tableau 6. Les distances interatomiques dans le Tableau 7. La structure moyenne est en tout point identique à celle de la phase ferroélectrique de PbNb₂O₆ (Labbé *et al.*, 1977). Comme dans cette dernière, les atomes de Pb (*p2* et *p3*) sont répartis de part et d'autre du plan miroir *m* (100) sur deux sites de désordre, distants respectivement de 0,96 et 0,69 Å (Fig. 4). Ces distances sont légèrement plus grandes que dans la structure de PbNb₂O₆. La configuration des sites

p2 et *p3* est, à une légère déformation près, très voisine de celle observée dans la phase paraélectrique. La répartition au sein des sites *p1*, qui représentent la moitié des sites pentagonaux, est fortement modifiée par la suppression du plan miroir lié à l'apparition de la polarisation. Les atomes de Pb n'occupent plus qu'un site ce qui vient renforcer la polarisation macroscopique. Comme le montre Fig. 4 les atomes de K des sites pentagonaux (*p1*, *p2* et *p3*) n'occupent pas tout à fait le même site que les atomes de Pb. La valeur moyenne des

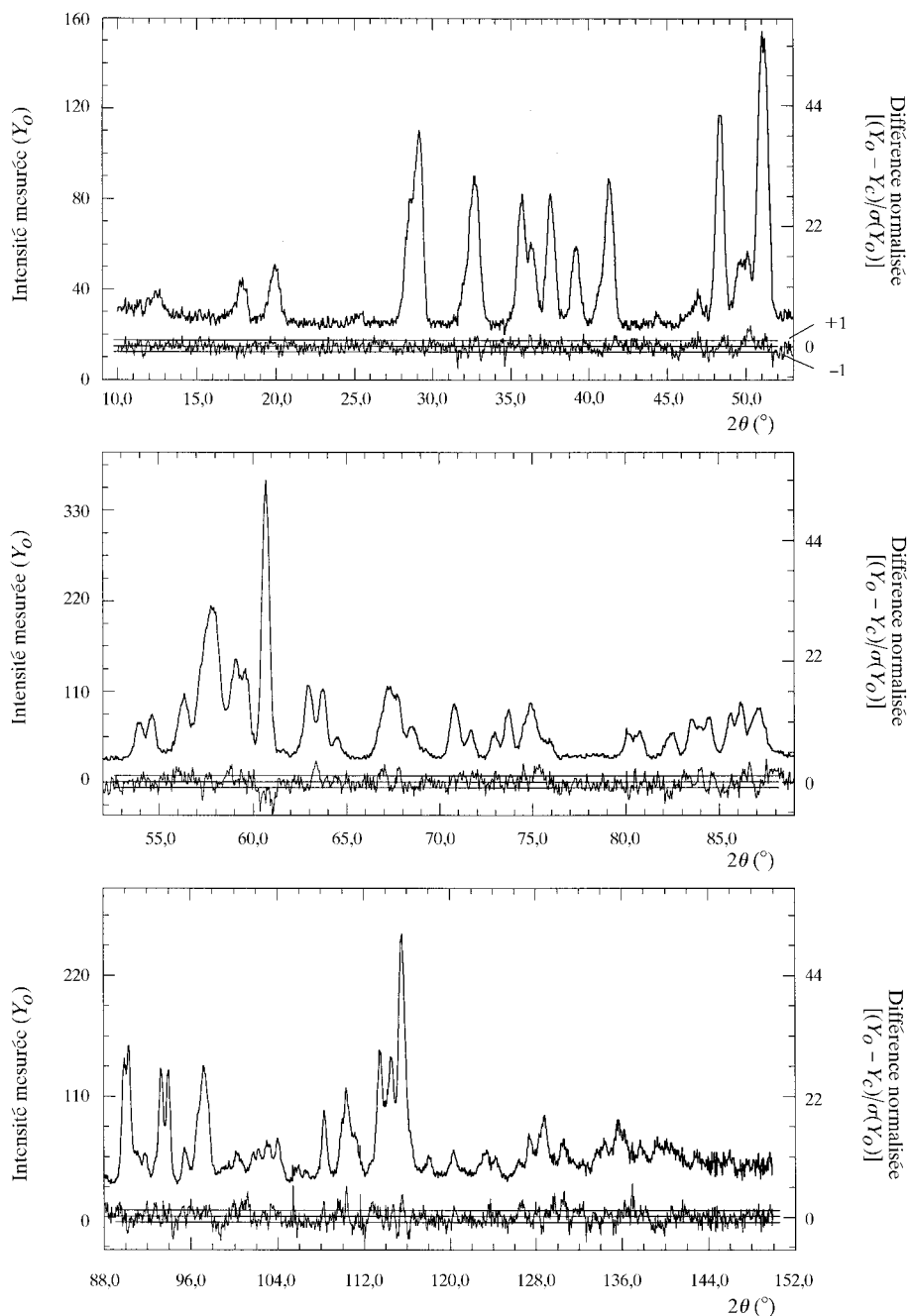


Fig. 3. Résultat de l'affinement du diagramme de diffraction de neutrons de la phase ferroélectrique à 294 K (solution C2). Seules l'intensité observée (échelle de gauche) et la différence normalisée (droite) sont représentées.

Tableau 6. Paramètres structuraux de la phase ferroélectrique (solution C2)

Les sites (p) sont occupés à 55% Pb et 45% K et le site (c) à 90% Pb et 10% K.

Affinement neutrons à 294 K

	x	y	z	B (Å ²)
K(p1)	0,326 (2)	-0,006 (4)	1/2	1,1 (2)
K(p2)	0	0,145 (4)	1/2	1,1 (2)
K(p3)	1/2	0,321 (4)	1/2	1,1 (2)
Pb(p1)	0,3257 (7)	0,0435 (8)	1/2	1,1 (2)
Pb(p2)	-0,0133 (16)	0,1965 (13)	1/2	1,1 (2)
Pb(p3)	0,4725 (13)	0,3481 (15)	1/2	1,1 (2)
Pb/K(c)	0,2560 (7)	0,2565 (7)	1/2	1,6 (2)
Nb(1)	0	0	0	1,8 (2)
Nb(2)	0	0,4996 (14)	0	1,8 (2)
Nb(3)	0,1771 (6)	0,1114 (7)	0	1,0 (1)
Nb(4)	0,3191 (6)	0,3983 (7)	0	1,0 (1)
Nb(5)	0,3937 (6)	0,1863 (6)	0	1,0 (1)
Nb(6)	0,1041 (7)	0,3293 (7)	0	1,0 (1)
O(1)	0	-0,0138 (10)	1/2	0,8 (1)
O(2)	1/2	-0,0088 (13)	1/2	0,8 (1)
O(3)	0,1802 (7)	0,1013 (8)	1/2	0,8 (1)
O(4)	0,3075 (7)	0,3857 (9)	1/2	0,8 (1)
O(5)	0,3922 (6)	0,1753 (8)	1/2	0,8 (1)
O(6)	0,1142 (7)	0,3047 (8)	1/2	0,8 (1)
O(7)	0,0784 (10)	0,0736 (8)	0	1,5 (1)
O(8)	0,1401 (8)	0,2126 (9)	0	1,5 (1)
O(9)	0,2154 (5)	0,0018 (10)	0	1,5 (1)
O(10)	0,2845 (9)	0,1419 (7)	0	1,5 (1)
O(11)	0,4191 (10)	0,0706 (8)	0	1,5 (1)
O(12)	1/2	0,2050 (11)	0	1,5 (1)
O(13)	0	0,2794 (10)	0	1,5 (1)
O(14)	0,0802 (8)	0,4164 (10)	0	1,5 (1)
O(15)	0,2147 (8)	0,3517 (9)	0	1,5 (1)
O(16)	0,3481 (8)	0,2828 (9)	0	1,5 (1)
O(17)	0,4225 (8)	0,4156 (9)	0	1,5 (1)

Affinement rayons X à 81 K

K(p1)	0,329 (3)	-0,010 (3)	1/2	1,2 (1)
K(p2)	0	0,160 (4)	1/2	1,2 (1)
K(p3)	1/2	0,358 (4)	1/2	1,2 (1)
Pb(p1)	0,3263 (4)	0,0356 (5)	1/2	1,2 (1)
Pb(p2)	-0,0116 (9)	0,1993 (6)	1/2	1,2 (1)
Pb(p3)	0,4725 (6)	0,3395 (8)	1/2	1,2 (1)
Pb/K(c)	0,2508 (4)	0,2526 (5)	1/2	0,8 (1)
Nb(1)	0	0	0	0,3 (1)
Nb(2)	0	0,5009 (9)	0	0,3 (1)
Nb(3)	0,1791 (4)	0,1087 (6)	0	0,3 (1)
Nb(4)	0,3182 (5)	0,3979 (6)	0	0,3 (1)
Nb(5)	0,3937 (5)	0,1815 (6)	0	0,3 (1)
Nb(6)	0,1066 (4)	0,3234 (6)	0	0,3 (1)
O(1)	0	-0,021 (3)	1/2	0,4 (3)
O(2)	1/2	-0,014 (3)	1/2	0,4 (3)
O(3)	0,194 (3)	0,104 (3)	1/2	0,4 (3)
O(4)	0,324 (3)	0,375 (3)	1/2	0,4 (3)
O(5)	0,402 (3)	0,182 (3)	1/2	0,4 (3)
O(6)	0,121 (3)	0,304 (3)	1/2	0,4 (3)
O(7)	0,079 (3)	0,074 (3)	0	0,4 (3)
O(8)	0,181 (3)	0,220 (2)	0	0,4 (3)
O(9)	0,214 (2)	0,005 (4)	0	0,4 (3)
O(10)	0,289 (3)	0,138 (3)	0	0,4 (3)
O(11)	0,416 (3)	0,061 (3)	0	0,4 (3)
O(12)	1/2	0,210 (4)	0	0,4 (3)
O(13)	0	0,275 (3)	0	0,4 (3)
O(14)	0,071 (3)	0,424 (3)	0	0,4 (3)

Tableau 6 (cont.)

O(15)	0,210 (3)	0,336 (3)	0	0,4 (3)
O(16)	0,357 (3)	0,275 (3)	0	0,4 (3)
O(17)	0,425 (3)	0,411 (3)	0	0,4 (3)

distances Nb—O est comparable à celle publiée dans la littérature (Shannon, 1976). L'examen du Tableau 7 montre que ces distances ne sont pas distribuées normalement ceci est associé au glissement de l'ensemble des atomes de Nb par rapport à l'ossature des atomes d'O dans la direction polaire. La polarisation macroscopique est à la fois due à ce déplacement et à la mise en ordre des atomes de Pb des sites p1. La distribution des distances Nb—O dans la phase paraélectrique est normale (Tableau 4).

4.2. Transition ferroélectrique/ferroélastique à 730 K

La comparaison des structures des phases paraélectrique et ferroélectrique/ferroélastique de Pb₂KNb₅O₁₅ montre que la transition de phase à 730 K présente un caractère à la fois displacif et ordre désordre. Par rapport aux positions occupées dans la phase paraélectrique, les atomes d'O, de Nb et les [K/Pb] des sites carrés sont fortement déplacés. Bien que nous n'ayons pas pu préciser la surstructure de la phase ferroélectrique, il est clair que les atomes de Pb des sites pentagonaux sont moins désordonnés que dans la phase paraélectrique. Un site sur deux seulement reste désordonné. Il y a donc une mise en ordre, au moins partielle, des atomes [K/Pb] des sites pentagonaux à la transition ferroélectrique/ferroélastique.

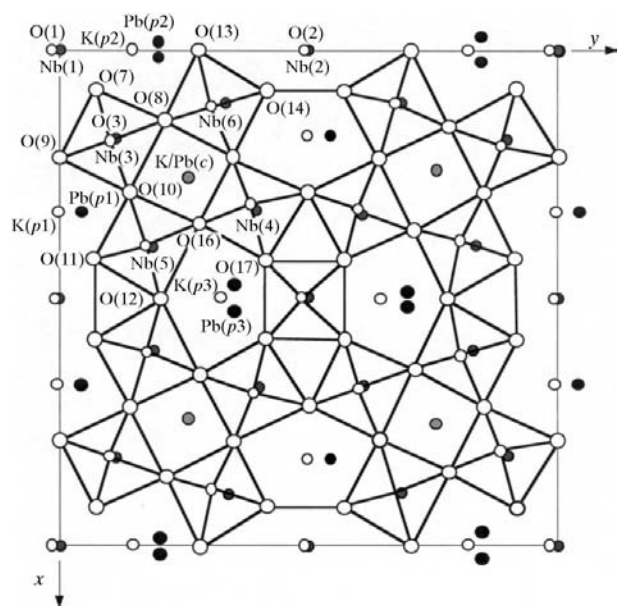


Fig. 4. Projection le long de l'axe z de la structure moyenne de la phase ferroélectrique de Pb₂KNb₅O₁₅.

Tableau 7. Distances K/Pb—O et Nb—O (Å) inférieures à 3 Å dans la phase ferroélectrique à T = 294 K (structure moyenne solution C2, affinement neutrons)

K(p1)—O(9)	2,78 (3)	Nb(1)—O(7)	1,924 (15)
K(p1)—O(11)	2,91 (4)	Nb(1)—O(1)	1,976 (2)
K(p1)—O(14 ⁱ)	2,93 (4)	Nb(1)—O(17 ^{vi})	2,052 (1)
K(p1)—O(4 ⁱⁱⁱ)	3,07 (6)	Nb(2)—O(11 ^{vii})	1,925 (21)
K(p2)—O(7)	2,73 (4)	Nb(2)—O(2 ⁱⁱⁱ)	1,966 (3)
K(p2)—O(1)	2,86 (8)	Nb(2)—O(14)	2,069 (24)
K(p3)—O(12)	2,87 (6)	Nb(3)—O(7)	1,882 (18)
K(p3)—O(17)	2,94 (8)	Nb(3)—O(8)	1,938 (21)
K(p3)—O(1 ⁱⁱⁱ)	2,98 (8)	Nb(3)—O(3)	1,970 (2)
		Nb(3)—O(10)	1,987 (21)
Pb(p1)—O(11)	2,62 (1)	Nb(3)—O(9)	2,089 (18)
Pb(p1)—O(5)	2,65 (2)	Nb(4)—O(17)	1,865 (11)
Pb(p1)—O(10)	2,74 (2)	Nb(4)—O(9 ⁱⁱⁱ)	1,963 (18)
Pb(p1)—O(3)	2,79 (2)	Nb(4)—O(4)	1,984 (3)
Pb(p1)—O(9)	2,87 (2)	Nb(4)—O(15)	2,037 (18)
Pb(p2)—O(13)	2,48 (2)	Nb(4)—O(16)	2,144 (20)
Pb(p2)—O(6 ^{iv})	2,65 (3)	Nb(5)—O(16)	1,918 (20)
Pb(p2)—O(6)	2,99 (3)	Nb(5)—O(12)	1,920 (11)
Pb(p2)—O(8 ^{iv})	3,00 (3)	Nb(5)—O(5)	1,971 (2)
Pb(p3)—O(17)	2,47 (2)	Nb(5)—O(10)	2,100 (21)
Pb(p3)—O(1 ⁱⁱⁱ)	2,54 (3)	Nb(5)—O(11)	2,133 (23)
Pb(p3)—O(17 ^v)	2,97 (2)	Nb(6)—O(14)	1,626 (20)
		Nb(6)—O(15)	2,007 (19)
Pb/K(c)—O(4)	2,50 (2)	Nb(6)—O(6)	2,018 (5)
Pb/K(c)—O(16)	2,60 (2)	Nb(6)—O(13)	2,058 (20)
Pb/K(c)—O(6)	2,67 (2)	Nb(6)—O(8)	2,198 (22)
Pb/K(c)—O(15)	2,71 (2)		
		Distances entre positions de désordre	
Pb/K(c)—O(5)	2,83 (2)	K(p1)—Pb(p1)	0,89 (7)
Pb/K(c)—O(10)	2,89 (2)	K(p2)—Pb(p2)	0,96 (7)
Pb/K(c)—O(8)	2,95 (2)	K(p3)—Pb(p3)	0,69 (7)
		Pb(p2)—Pb(p2 ^{iv})	0,47 (6)
		Pb(p3)—Pb(p3 ^v)	0,98 (5)

Codes de symétrie: (i) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, -z$; (iii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$; (iv) $-x, y, 1 - z$; (v) $1 - x, y, z$; (vi) $x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$; (vii) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, z$.

4.3. Systèmes PbNb₂O₆/PbTa₂O₆ et Pb₂KNb₅O₁₅/Pb₂KTa₅O₁₅ – origine de la relaxation diélectrique de Pb₂KTa₅O₁₅

Les structures moyennes des phases ferroélectriques de PbNb₂O₆ et Pb₂KNb₅O₁₅ sont isostructurales. Le remplacement d'une partie des atomes de Pb par du K ne modifie en rien la structure. La distortion orthorhombique, à température ambiante, est du même ordre de grandeur dans les deux structures ($a_o/b_o = 1,017$ et $1,013$ respectivement pour PbNb₂O₆ et Pb₂KNb₅O₁₅) attestant d'une distortion équivalente des réseaux d'O (Labbé *et al.*, 1977). La température de transition est simplement abaissée d'une centaine de degrés ($T_C = 833$ et 730 K). Par contre, la substitution Ta–Nb dans le composé sans K (PbM₂O₆, M = Nb, Ta) abaisse fortement la température de transition ($T_C = 533$ K); la distortion orthorhombique de la phase ferroélectrique du tantalate de Pb est très faible (Subbarao *et al.*, 1960). A température ambiante, donc assez loin de la transi-

tion, le rapport a_o/b_o est égal à 1,002. Dans les phases ferroélectriques de PbNb₂O₆ et Pb₂KNb₅O₁₅, la polarisation provient à la fois du déplacement des atomes de Nb, entraînant une forte distortion du réseau d'O, et de la position excentrée des atomes de Pb dans les sites carrés et surtout pentagonaux. La structure de PbTa₂O₆ n'est pas connue, mais la très faible distortion orthorhombique laisse supposer que le réseau d'O se déforme peu à la transition. La polarisation aurait alors pour principale origine les atomes de Pb. Dans cette hypothèse, on peut raisonnablement penser que l'introduction de K dans les sites pentagonaux casse les corrélations entre atomes de Pb et supprime la transition de phase. Pb₂KTa₅O₁₅ reste quadratique à toute température (Sciau *et al.*, 1993) mais présente vers 200 K un maximum de la constante diélectrique dont la température dépend de la fréquence (Lu *et al.*, 1993). Il y a en outre une dispersion en fréquence de la partie réelle de la constante diélectrique pour $T < 200$ K. Ce composé est un relaxeur ferroélectrique et présente un ordre polaire local. Cette polarisation locale pourrait avoir pour origine des corrélations entre atomes de Pb, corrélations qui, à cause des atomes de K, ne seraient pas suffisantes pour établir une polarisation macroscopique. Une étude de la solution solide Pb₂K(Nb_{1-x}Ta_x)₅O₁₅ montre que la relaxation est maximale pour $x = 0,8-0,7$. Pour $x \leq 0,4$ on observe une transition de phase avec apparition d'une polarisation macroscopique. L'introduction de Nb favorise la distortion du réseau d'O et renforce donc la polarisation locale.

References

- Bérar, J.-F., Calvarin, G. & Weigel, D. (1980). *J. Appl. Cryst.* **13**, 201–206.
- Bérar, J.-F. & Garnier, P. (1992). *APD 2nd Conference, NIST Special Publication*, **846**, 212–212. (XND est disponible par ftp à ftp://ftp.polycnrs-gre.fr/pub/xnd)
- Bérar, J.-F. & Lelann, P. (1991). *J. Appl. Cryst.* **24**, 1–5.
- Gagarina, E., Filipiev, V., Ivanova, T., Sakhnenko, V., Eremkin, V. & Smotrakov, V. (1991). *Ferroelectrics*, **124**, 85–90.
- Goodman, G. (1953). *J. Am. Ceram. Soc.* **36**, 368–372.
- Labbé, Ph. (1998). Communication privée.
- Labbé, Ph., Frey, M., Raveau, B. & Monier, J. C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2201–2212.
- Lu, Z., Bonnet, J. P., Ravez, J. & Hagenmuller, P. (1993). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **30**, 817–828.
- Manolikas, C. (1982). *Ferroelectrics*, **40**, 61–63.
- Nakano, J. & Yamada, T. (1975). *J. Appl. Phys.* **46**, 2361–2365.
- Ravez, J. & Elouadi, B. (1975). *Mater. Res. Bull.* **10**, 1249–1254.
- Sciau, Ph., Lu, Z., Calvarin, G., Roisnel, Th. & Ravez, J. (1993). *Mater. Res. Bull.* **28**, 1233–1239.
- Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- Subbarao, E. C., Shirane, G. & Jona, F. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 226–231.
- Yamauchi, H. (1978). *Appl. Phys. Lett.* **32**, 599–600.