

Céramiques de $Pb_2(K_{1-x}La_{x/3})Nb_5O_{15}$: propriétés ferroélectriques et comportement des relaxations en hyperfréquence

ZHIGAO LU,* JEAN-PIERRE BONNET,† JEAN RAVEZ,
ET PAUL HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux, 351,
cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

Received August 3, 1992; accepted November 2, 1992

Ferroelectric ceramics of $Pb_2(K_{1-x}La_{x/3})Nb_5O_{15}$ ($x = 0, 0.1$, and 0.3) and of tetragonal tungsten bronze (TTB) type have been investigated. The Curie temperatures of those TTB-type materials are weakly dependent on x . The ferroelectric-paraelectric transition becomes more and more diffuse when La^{3+} -content increases. Dielectric measurements in the microwave frequency range have revealed the existence of two relaxations. The first one is probably related to the TTB-type structure and the second results from the cationic distribution disorder. © 1993 Academic Press, Inc.

1. Introduction

La plupart des matériaux ferroélectriques de structure dérivée de celle des bronzes quadratiques de tungstène (TTB) cristallisent dans le système quadratique avec le groupe spatial $P4bm$, l'axe polaire étant orienté selon l'axe (001) (1).

Il existe toutefois aussi, au sein de cette famille, des composés comportant une distorsion orthorhombique dont l'axe polaire est dirigé dans la direction (010) (2, 3). Il s'agit essentiellement de matériaux contenant du plomb tels que $PbNb_2O_6$ (3, 4); la légère distorsion orthorhombique est due à la forte polarisabilité de l'ion Pb^{2+} qui entraîne une anisotropie (2).

La substitution $2K^+ - Pb^{2+}$ dans les sites de coordinence 12 ou 15 de $PbNb_2O_6$ [$Pb_{2,5}Nb_5O_{15}$] conduit à $Pb_2KNb_5O_{15}$. Dans une étude récente, nous avons montré que la déformation orthorhombique était af-

faible et que la température de Curie passait de $560^\circ C$ pour $PbNb_2O_6$ (3) à $460^\circ C$ environ pour $Pb_2KNb_5O_{15}$ (5).

Compte tenu de ces résultats il nous a semblé intéressant d'étudier l'influence de lacunes cationiques sur la déformation orthorhombique et les propriétés diélectriques de $Pb_2KNb_5O_{15}$. Pour ce faire des ions La^{3+} ont été partiellement substitués aux cations K^+ sans que soit modifié le taux de plomb présent.

Par ailleurs le comportement diélectrique en hyperfréquence de ces composés $Pb_2(K_{1-x}La_{x/3})Nb_5O_{15}$ a été précisé pour $x = 0, 0.1$ et 0.3 . La connaissance de la fréquence de relaxation est importante pour les applications dans le domaine des condensateurs ferroélectriques. De plus l'étude du processus de relaxation peut permettre de déterminer la nature de la transition ferroélectrique et de comprendre l'origine des polarisations dans ce type de matériau (6).

2. Mise en oeuvre expérimentale

2.1. Préparation des céramiques de $Pb_2(K_{1-x}La_{x/3})Nb_5O_{15}$

Les poudres de composition $Pb_2(K_{1-x}La_{x/3})Nb_5O_{15}$ ($x = 0, 0.1$, ou 0.3) sont prépar-

* Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie-Physique du Solide, Ecole Centrale de Paris, 92295 Châtenay-Malabry Cedex, France.

† Adresse actuelle: ENSCI, 47, Avenue Albert Thomas, 87065 Limoges Cedex, France.

ées par calcination à l'air à 1100°C pendant 15 hr de mélange de PbO (Aldrich, 99.9%), K₂CO₃ (Merck >99.0%), Nb₂O₅ (Aldrich, 99.9%), et si nécessaire de La₂O₃ (Ventron, 99.99%) en proportions adéquates. Les poudres obtenues sont caractérisées par diffraction X.

En masse, 0,5% de PbO est ajouté à chaque mélange afin de compenser les pertes de masse résultant de la volatilisation de PbO pendant le frittage (5). Les poudres sont ensuite broyées pendant 2 hr dans une jarre en agate en présence d'éthanol. Après séchage, 0,5% en masse d'alcool polyvinylique est ajouté à titre de liant. Les poudres sont alors mises sous forme de disques de 8 mm de diamètre et de 1,6 mm environ d'épaisseur à l'aide d'une pression uniaxiale de 100 MPa. Les pastilles obtenues sont chauffées à 450°C pendant 2 hr pour éliminer le liant. Les échantillons sont ensuite frittés pendant 1 hr à l'air dans une enceinte fermée d'alumine à une température comprise entre 1225 et 1270°C selon la composition. Les pertes de PbO sont maîtrisées en utilisant le protocole de frittage décrit par ailleurs (5). Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont de 300°C/hr.

2.2. Mesures diélectriques

Les propriétés diélectriques des échantillons ont été caractérisées dans la gamme de fréquence de 20–3 × 10⁵ Hz à l'aide d'un analyseur de type Wayne-Kerr (modèle 6425). Les mesures étaient effectuées à des températures comprises entre 300 et 900 K sous argon (P_{O₂} ≈ 10⁻³ atm). Le protocole de mesures a été décrit en détail par ailleurs (7).

Dans la gamme de fréquence de 10⁶–10⁹ Hz, les mesures ont été réalisées à l'air à température ambiante sur des échantillons cylindriques de diamètre 6.95 ± 0.05 mm et d'épaisseur voisine de 1 mm à l'aide d'un analyseur du réseau en utilisant une méthode coaxiale (8). Afin d'assurer une bonne continuité électrique entre l'échantillon et les surfaces de la cellule, des électrodes d'or étaient déposées au préalable sur chaque

face des céramiques par évaporation sous vide. Les permittivités ont été calculées à partir des admittances mesurées (9).

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisation physico-chimique et morphologique des matériaux

La diffraction X à température ordinaire sur poudres de composition Pb₂(K_{1-x}La_{x/3})Nb₅O₁₅ (x = 0, 0,1, ou 0,3) révèle que ces composés cristallisent dans le système orthorhombique avec une structure dérivée du type TTB. Aucune trace de phase parasite n'est observée. Pour chaque composition, les paramètres déterminés en utilisant la méthode des moindres carrés sont reportés au tableau I. La température optimale de frittage T_f et la compacité (ρ/ρ₀) sont également mentionnées.

Les pertes de masse relatives observées sont comprises entre 0,4% et 0,6%; elles correspondent pratiquement à l'excès de PbO ajouté (0,5%). Les études par diffraction X effectuées après polissage sur les faces opposées des céramiques ainsi obtenues n'ont pas révélé la présence d'une orientation préférentielle des grains; les intensités relatives des divers pics de diffraction étaient identiques à celles mesurées pour les poudres calcinées. Les microstructures des céramiques ne présentent pas de différence significative (Fig. 1); les trois céramiques ont pratiquement la même taille moyenne de grains (soit environ 2 μm).

3.2. Influence du taux de substitution sur la transition ferroélectrique-paraélectrique

La figure 2 présente pour diverses fréquences les variations thermiques de la permittivité ε'_r de chacun des échantillons. Un pic correspondant à la transition ferroélectrique-paraélectrique est toujours observé. Les températures de Curie T_C sont reportées au tableau II. La valeur de T_C (457°C) obtenue pour Pb₂KNb₅O₁₅ (x = 0) est en bon accord avec celle reportée précédemment pour un monocristal (460°C) (10). L'in-

TABLEAU I

PARAMÈTRES CRISTALLINS, MASSE VOLUMIQUE DES POUDRES, TEMPÉRATURE OPTIMALE DE FRITTAGE ET COMPACTITÉ DES CÉRAMIQUES ÉTUDIÉES

	x		
	0	0,1	0,3
Formule	Pb ₂ KNb ₅ O ₁₅	Pb ₂ K _{0,9} La _{0,033} Nb ₅ O ₁₅	Pb ₂ K _{0,7} La _{0,1} Nb ₅ O ₁₅
a (Å)	17,80	17,78	17,75
b (Å)	18,04	18,02	17,99
c (Å)	7,841	7,836	7,827
ρ_0 (g/cm ³)	6,11	6,13	6,16
T _f (°C)	1225	1245	1270
ρ/ρ_0	0,91	0,95	0,96

fluence sur la température de Curie du remplacement partiel de K⁺ par La³⁺ est relativement faible et sans commune mesure avec celle de la substitution de Ta⁵⁺ à Nb⁵⁺, par exemple (2). Pour $x = 0,1$ la température de Curie augmente très légèrement. En revanche pour une substitution plus importante ($x = 0,3$) elle diminue faiblement.

On peut noter sur la figure 2 qu'au fur et à mesure que la concentration en La³⁺ augmente, la transition est de plus en plus étalée. Le caractère de plus en plus diffus de la transition peut résulter d'une augmentation du désordre au sein des sites cationiques du matériau (11-13). Ce phénomène peut être rapproché des transitions diffuses souvent observées pour les composés de la famille des bronzes de tungstène quadratiques et attribuées habituellement à l'existence d'une distribution désordonnée des cations (14). L'introduction de l'ion La³⁺ dans les sites occupés par Pb²⁺ et/ou K⁺ responsable du désordre cationique s'accompagne de la création de lacunes qui renforce encore le caractère désordonné de la distribution.

Les trois paramètres de la maille cristalline ont été déterminés à température ambiante à partir de diffractogrammes de poudre en présence d'étalon interne (Si). Tous trois diminuent linéairement avec x (Fig. 3). Ce résultat est lié sans aucun doute au fait que

la substitution revient à remplacer trois ions K⁺ par un cation plus petit et deux lacunes cationiques (Fig. 3). L'écart entre b et a , qui caractérise la déformation orthorhombique, reste pratiquement constant. Ce résultat montre que l'introduction de La³⁺ et la formation de lacunes dans le réseau orthorhombique de Pb₂KNb₅O₁₅ n'influent pas notablement sur la déformation quand les taux en plomb et niobium restent constants.

3.2. Comportement diélectrique en hyperfréquence

La figure 4 illustre les variations à température ambiante des parties réelle (ϵ'_r) et imaginaire (ϵ''_r) de la permittivité en fonction de la fréquence pour les compositions correspondant à $x = 0, 0,1, \text{ et } 0,3$. La chute brutale de ϵ'_r , accompagnée d'un pic de ϵ''_r , indique l'existence d'une relaxation diélectrique; La fréquence de relaxation (f_r) correspondant à $x = 0$ est de 7×10^8 Hz environ. Pour $x = 0,1$ et $0,3$, cette relaxation ne se produit qu'à une fréquence supérieure à 10^9 Hz.

La relaxation diélectrique peut être étudiée en s'appuyant sur le formalisme de Cole et Cole (15),

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)/(1 + (if/f_r)^{1-\alpha}), \quad (1)$$

où ϵ_s et ϵ_∞ sont respectivement les permittiv-

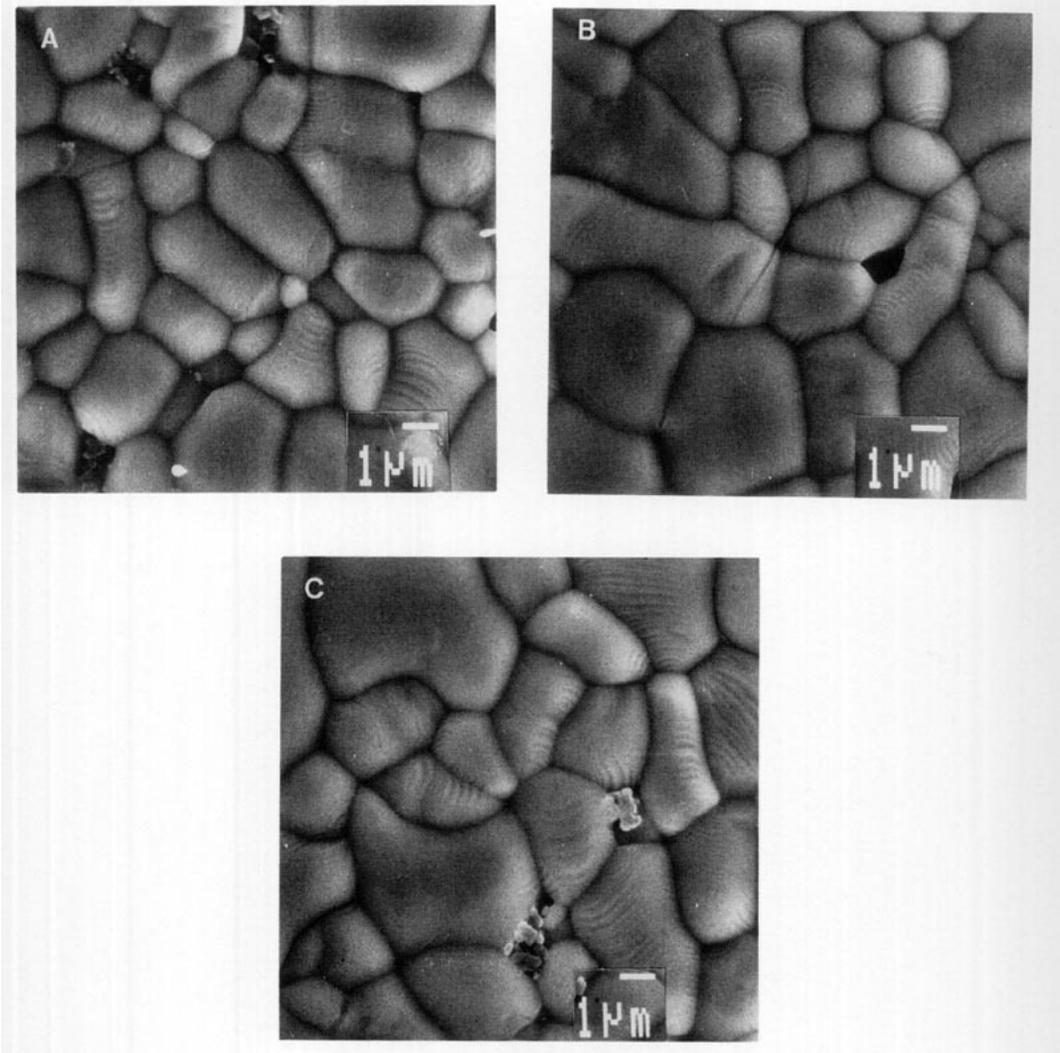


FIG. 1. Micrographies caractéristiques des céramiques de composition: (A) $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$, (B) $\text{Pb}_2(\text{K}_{0,9}\text{La}_{0,03})\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, et (C) $\text{Pb}_2(\text{K}_{0,7}\text{La}_{0,1})\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

ités à très basse et très haute fréquence (au-delà de la relaxation). $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ représente donc la contribution à la permittivité de la polarisation qui relaxe à f_r . α reflète la distribution des temps de relaxation dans le matériau.

Un calcul montre qu'en fait les spectres diélectriques obtenus n'obéissent pas à l'équation (1). La forme des courbes ϵ'_r et ϵ''_r en fonction de $\log_{10} f$ (Fig. 4) suggère l'existence de deux relaxations, l'une, très

nette, dans la partie haute fréquence (relaxation principale), l'autre, plus étalée, dans la partie de plus basse fréquence (10^6 – 10^8 Hz). L'existence de ces deux relaxations peut être opportunément confirmée par le tracé des diagrammes de Cole et Cole (Fig. 5). La gamme de fréquences affectée par la seconde relaxation est d'autant plus étendue que la concentration en La^{3+} est forte, donc que la transition ferroélectrique-paraélectrique est plus diffuse.

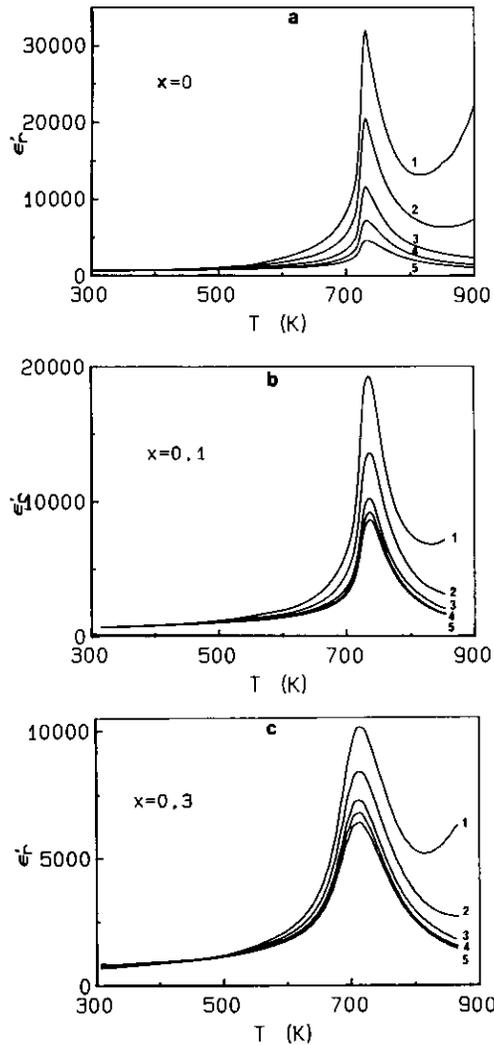


FIG. 2. Variation thermique de la permittivité ϵ'_r à 20 Hz (1), 100 Hz (2), 1 kHz (3), 10 kHz (4), et 100 kHz (5) pour les céramiques de compositions (a) $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$, (b) $\text{Pb}_2(\text{K}_{0,9}\text{La}_{0,033})\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, et (c) $\text{Pb}_2(\text{K}_{0,7}\text{La}_{0,1})\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

Lorsque deux relaxations coexistent, la permittivité peut être donnée par une extension de la relation (1),

$$\epsilon_r^* = \epsilon_\infty + \epsilon_{10}/(1 + (if/f_{r1})^{1-\alpha_1}) + \epsilon_{20}/(1 + (if/f_{r2})^{1-\alpha_2}), \quad (2)$$

où ϵ_{10} et ϵ_{20} représentent respectivement les contributions des première et deuxième relaxations à la permittivité statique.

Les paramètres f_{r1} , f_{r2} , ϵ_∞ , ϵ_{20} , α_1 , et α_2 peuvent être calculés à partir des résultats expérimentaux. Un exemple de la bonne concordance entre courbes calculées et points expérimentaux est illustré par la figure 6 pour $x = 0,3$, où ϵ_1 et ϵ_2 sont les

TABLEAU II
CARACTÉRISTIQUES DIÉLECTRIQUES DES
CÉRAMIQUES PRÉPARÉES

ϵ'_r (25°C)	810	844	897
$\text{tg}\delta$ (25°C)	$1,6 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-2}$
T_C (°C)	457	463	450
f_r (Hz)	$7,0 \times 10^8$	$>10^9$	$>10^9$

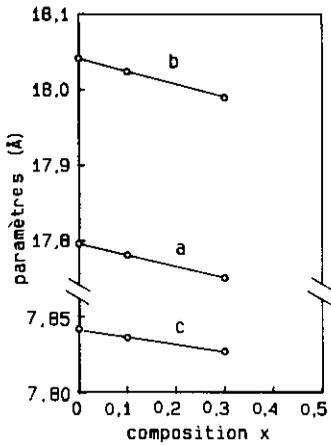


FIG. 3. Evolution des paramètres de la maille cristalline en fonction de la composition du système $Pb_2(K_{1-x}La_x)Nb_5O_{15}$.

permittivités liées respectivement à la première et à la seconde relaxation. Les valeurs des paramètres ajustables sont reportées au tableau III.

Des relaxations similaires à la relaxation principale ont été observées pour d'autres composés de type TTB (16, 17). Cette relaxation, qui se produit quelle que soit la composition et les conditions d'élaboration serait liée à la structure particulière de ces composés. Un modèle a déjà été proposé pour expliquer le comportement observé

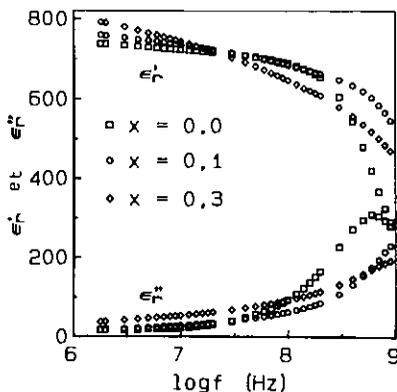


FIG. 4. Variations des parties réelle (ϵ_r') et imaginaire (ϵ_r'') de la permittivité avec la fréquence pour les divers compositions étudiées.

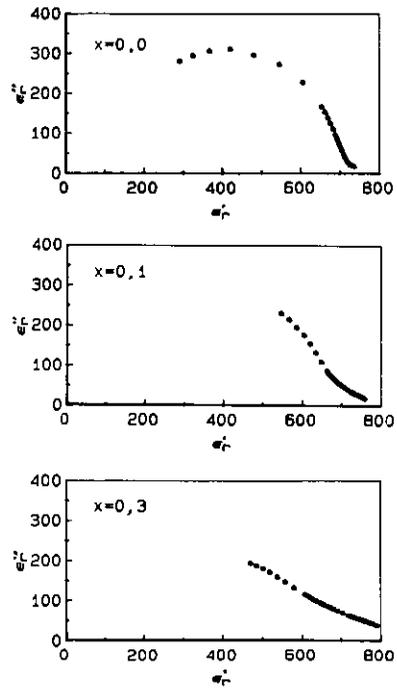


FIG. 5. Evolution à température ambiante des diagrammes de Cole et Cole en fonction de la composition de $Pb_2(K_{1-x}La_x)Nb_5O_{15}$.

(18). Les quatre octaèdres oxygénés voisins du site de coordination 12 peuvent tourner d'un angle de 45° transformant ainsi une maille élémentaire de type TTB en 10 mailles perovskite équivalentes (Fig. 7). Une relaxation peut être observée lorsque la fréquence du champ extérieur est proche de celle de la rotation des octaèdres. Cette rotation serait d'autant plus aisée que le site de coordination 12 est soit vide soit occupé par des ions de petite taille et faiblement chargés (16, 18). Lors du remplacement du potassium par le lanthane, la formation simultanée de lacunes augmente notablement la fréquence de relaxation qui croît de 680 MHz (≈ 700 MHz) pour $x = 0$ à 2,1 GHz environ pour $x = 0,1$. Pour une forte substitution cet accroissement devrait être limité par le degré d'oxydation élevé du lanthane qui entraîne de fortes liaisons La-O.

Le rapport ϵ_{20}/ϵ_s (tableau III), où $\epsilon = \epsilon_{10} + \epsilon_{20} + \epsilon_\infty$ représente la permittivité statique

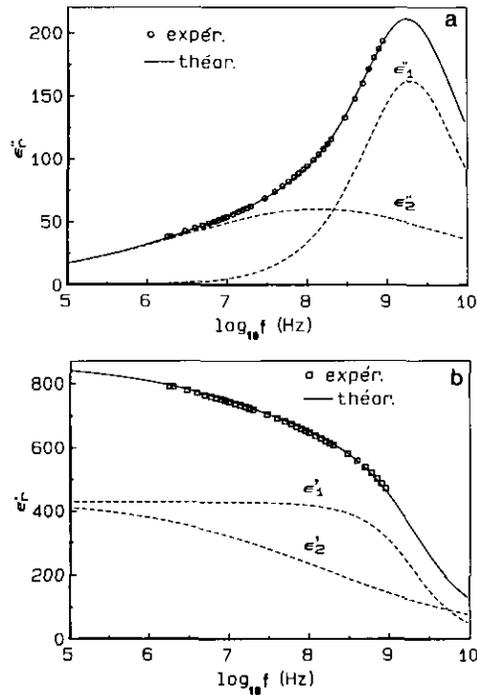


FIG. 6. Comparaison entre les valeurs de ϵ'_r et ϵ''_r déterminées expérimentalement et calculées pour $x = 0,3$.

totale, caractérise la contribution de la deuxième relaxation à la permittivité totale. Pour le composé relativement ordonné ($x = 0$, PKN), cette contribution est faible (16%

du total). Au fur et à mesure que la concentration en La^{3+} augmente la transition devient plus diffuse et la contribution de la seconde relaxation plus forte (32% pour $x = 0,1$ et 51% pour $x = 0,3$). Il semble donc que cette relaxation évolue avec le caractère diffus de la transition, c'est-à-dire avec le

TABLEAU III

PARAMÈTRES DÉTERMINÉS À PARTIR DE LA RELATION (2) ET DES VALEURS EXPÉRIMENTALES DES PERMITTIVITÉS ϵ'_r ET ϵ''_r

	x		
	0	0,1	0,3
f_{r1} (Hz)	$6,8 \times 10^8$	$2,1 \times 10^9$	$2,0 \times 10^9$
f_{r2} (Hz)	$2,8 \times 10^6$	$2,48 \times 10^8$	$1,35 \times 10^8$
α_1	0	0,06	0,18
α_2	0,70	0,62	0,66
ϵ_{10}	590,6	539,5	428,8
ϵ_{20}	128,9	253,5	442,5
ϵ_x	74,2	0	0
ϵ_{20}/ϵ_s	0,16	0,32	0,51

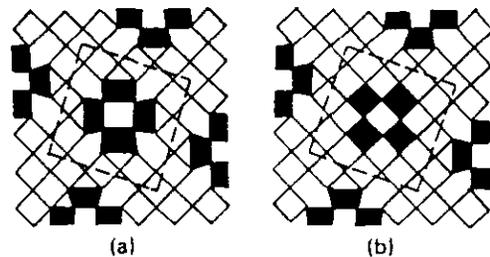


FIG. 7. Projection sur le plan (001) de la structure des bronzes quadratiques de tungstène. Les pointillets délimitent la maille élémentaire avant (a) et après (b) rotation locale de 45° des octaèdres autour du site de coordonnée 12.

désordre cationique. Pour rendre compte de l'influence du désordre plusieurs modèles ont été proposés. Ils consistent soit à considérer le matériau comme constitué de microdomaines polaires possédant différentes valeurs de T_C (19), soit à l'envisager comme un ensemble comportant des variations plus localisées mais continues, de composition (20, 21).

Bien que leur existence, si probable soit-elle, n'ait pas jusqu'ici été mise en évidence expérimentalement, il n'est pas exclu que la relaxation puisse être liée à des parois de domaines ferroélectriques.

4. Conclusions

Des matériaux de structure dérivée du type TTB et de composition $Pb_2(K_{1-x}La_{x/3})Nb_5O_{15}$ ($x = 0, 0,1$ et $0,3$) ont été préparés. La substitution au sein du réseau de $Pb_2KNb_5O_{15}$ du lanthane au potassium donne naissance à des lacunes dans les sites de coordinence 15 et/ou 12 entraînant une répartition plus désordonnée des cations. Les trois paramètres cristallins diminuent, mais la distorsion orthorhombique demeure pratiquement constante. La température de Curie varie légèrement. Le caractère diffus de la transition ferroélectrique-paraoélectrique s'accroît quand la concentration en La^{3+} augmente.

L'évolution des propriétés diélectriques à haute fréquence révèle deux relaxations dont l'une coïncide avec celle généralement observée pour les matériaux ferroélectriques du type TTB. La fréquence caractéristique de cette relaxation augmente du fait du remplacement de K^+ par La^{3+} . La seconde relaxation correspond à une large distribution de temps de relaxation. Sa contribution à la permittivité est d'autant plus

forte que la transition est plus diffuse et le matériau plus désordonné.

Une étude structurale permettant de préciser la distribution cationique dans chaque échantillon est en cours.

Références

1. J. R. OLIVER, R. R. NEURGAONKAR, ET L. E. CROSS, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**(2), 202 (1989).
2. J. RAVEZ ET B. ELOUADI, *Mater. Res. Bull.* **10**, 1249 (1975).
3. M. H. FRANCOMBE ET B. LEWIS, *Acta Crystallogr.* **11**, 696 (1958).
4. PH. LABBÉ, M. FREY, B. BAVEAU, ET J. C. MONIER, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 2201 (1977).
5. LU ZHIGAO, J. P. BONNET, J. RAVEZ, ET P. HAGENMULLER, *J. Eur. Ceram. Soc.*, in press.
6. R. CLARKE ET BURFOOT, *J. Phys. D Appl. Phys.* **8**, 1115 (1975).
7. LU ZHIGAO, J. P. BONNET, J. RAVEZ, ET P. HAGENMULLER, *J. Phys. Chem. Solids* **53**(1), 1 (1992).
8. N. BELHADZ-TAHAR ET A. FOURIER-LAMER, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **MTT34**, 346 (1986).
9. A. LARGETEAU ET D. AVILES-CASTRO, *Mater. Res. Bull.* **25**, 1 (1990).
10. T. YAMADA, *Appl. Phys. Lett.* **23**(5), 213 (1973).
11. T. TSURUMI ET Y. HOSHINO, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**(2), 278 (1989).
12. L. E. CROSS, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
13. N. SETTER ET L. E. CROSS, *J. Appl. Phys.* **51**(8), 4356 (1980).
14. P. B. JAMIESON, S. C. ABRAHAMS, ET J. L. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.* **48**(11), 5048 (1968).
15. S. L. SWARTZ, C. A. RANDALL, ET A. S. BHALLA, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**(4), 637 (1989).
16. W. L. ZHONG, P. L. ZHANG, H. C. CHEN, F. S. CHEN, ET Y. Y. SONG, *Ferroelectrics* **74**, 325 (1987).
17. J. K. VIJ ET A. M. VARAPRASAD, *Ferroelectrics* **38**, 865 (1981).
18. A. M. VARAPRASAD, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, 361 (1985).
19. V. V. KIRILLOV ET V. A. ISUPOV, *Ferroelectrics* **9**, 13 (1973).
20. G. BURNS ET F. H. DACOL, *Phys. Rev. B* **28**(5), 2527 (1983).
21. G. BURNS ET F. H. DACOL, *Phys. Rev. B* **30**(7), 4012 (1984).