

Nature des transitions dans le système $\text{PbZrO}_3\text{-PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$

par

Alain MARBEUF, Jean RAVEZ et Gérard DEMAZEAU

Service de Chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I,

associé au C. N. R. S.,

351, cours de la Libération, 33405 Talence.

RÉSUMÉ. — L'étude radiocristallographique des solutions solides $\text{PbZr}_{1-x}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x\text{O}_3$ ainsi que de leurs propriétés diélectriques a permis de mettre en évidence l'existence de trois domaines. Ceux-ci sont successivement cubique (non polaire), rhomboédrique (polaire) et orthorhombique (antipolaire) à température décroissante. La nature de la transition phase polaire-phase non polaire varie du premier ordre au second lorsque x croît.

SUMMARY. — X-ray diffraction and dielectric measurements show the existence of three phases in the $\text{PbZr}_{1-x}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x\text{O}_3$ solid solutions, which are respectively cubic and non-polar, rhomboedral and polar, orthorhombic and antipolar with decreasing temperature. The polar — non-polar transformation varies from a first order transition to a second order transition as x increases.

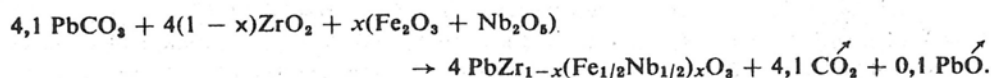
La perovskite PbZrO_3 possède deux variétés allotropiques, l'une para-électrique de symétrie cubique (groupe $Pm3m$, O_h^1), au-dessus de $T_C = 505$ K, l'autre antiferroélectrique de symétrie orthorhombique (groupe $Pba2$, C_{2v}^8) à plus basse température. En fait des travaux récents ont montré l'existence d'une phase ferroélectrique de symétrie rhomboédrique stable dans un domaine de température très étroit ($\Delta T = 10$ à 25 K) juste en dessous de T_C ([1] à [4]).

L'obtention éventuelle de solutions solides de PbZrO_3 avec une perovskite à caractère ferroélectrique et de symétrie rhomboédrique telle que $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ($T_C = 385$ K, groupe $R3m$, C_{3v}^5) pouvait se révéler une méthode de choix pour l'élargissement du domaine ferroélectrique

et en permettre une étude plus approfondie [5] [6]. M. W. Valenta, F. Kuchar et P. Frankus ont récemment affirmé que dans le système $\text{PbZr}_{1-x}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x\text{O}_3$ les transitions ferroélectriques sont du premier ordre, mais deviennent d'autant plus floues que le taux en zirconium est plus faible [7]. Ce résultat, qui se basait uniquement sur l'évolution de la polarisation spontanée avec la température, pouvait cependant être mis en doute dans la mesure où le point de transition de la phase $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ est nettement mis en évidence par la variation de la constante diélectrique avec la température.

1. OBTENTION DES SOLUTIONS SOLIDES

Pour obtenir des céramiques de bonne qualité, les échantillons ont été préparés suivant la méthode indiquée par L. G. Nikiforov *et al.* à partir du carbonate de plomb et des oxydes ZrO_2 , Fe_2O_3 et Nb_2O_5 [8]. Du fait de la volatilité de PbO , PbCO_3 est en léger excès :



Après pastillage le mélange est porté à 850°C pendant 12 h. Une fois broyé le résidu obtenu est pastillé à nouveau et soumis à un traitement thermique à 1000°C pendant 24 h, suivi d'un refroidissement lent ($100^\circ/\text{h}$).

Nous obtenons une solution solide unique $\text{PbZr}_{1-x}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x\text{O}_3$ pour toutes les valeurs de x comprises entre 0 et 1.

2. ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

La symétrie et les paramètres cristallins sont déterminés sur spectres de poudre à partir des plans réticulaires ($h00$) et (hhh) de la maille perovskite.

A) Étude à température ambiante.

L'étude des échantillons à 300 K laisse apparaître deux domaines mono-phasés :

— Pour $0 \leq x \leq 0,20$, l'éclatement des plans ($h00$) pouvait impliquer une symétrie quadratique. La présence de raies supplémentaires imposait cependant une indexation dans le système orthorhombique. Par isotypie avec PbZrO_3 de basse température, nous avons attribué à cette phase le groupe d'espace $\text{Pba}2$, C_{2v}^8 . Le paramètre a de la maille pseudoquadratique diminue avec x , alors que c augmente (domaine A de la figure 1).

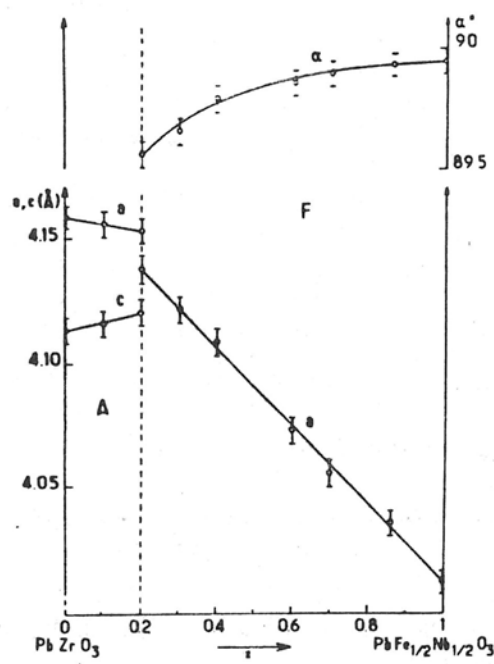


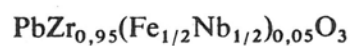
Fig. 1. — Variation des paramètres avec la composition à 300 K.

— Pour $0,20 \leq x \leq 1$, le dédoublement des plans (hhh) implique une symétrie rhomboédrique. Nous attribuons à la solution solide le groupe d'espace $R3m, C_{3v}^5$ par isotypie avec $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$. Le paramètre a décroît avec x , tandis que α augmente (domaine F de la figure 1).

Le volume de la maille élémentaire décroît avec x , ce qu'explique la substitution couplée : $2 Zr^{4+} = Fe^{3+} + Nb^{5+}$, l'ion Zr^{4+} en coordinence VI ($r = 0,72 \text{ \AA}$) étant plus gros pour la même coordinence que les ions Fe^{3+} et Nb^{5+} ($r = 0,645 \text{ \AA}$ et $0,65 \text{ \AA}$ respectivement) [9].

B) Étude en fonction de la température.

Lors de l'étude radiocristallographique de la phase



quatre domaines distincts ont été mis en évidence (fig. 2) :

- Pour $T < 430 \text{ K}$, la symétrie est pseudoquadratique orthorhombique.
- Pour $430 \leq T \leq 480 \text{ K}$, la phase précédente coexiste avec la phase rhomboédrique obtenue à température ambiante pour $0,20 \leq x \leq 1$.

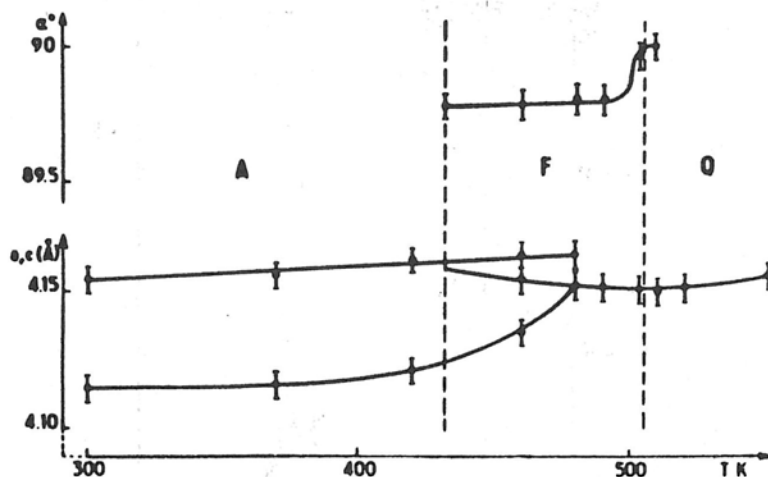


Fig. 2. — Variation des paramètres de $\text{PbZr}_{0,95}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0,05}\text{O}_3$ avec la température.

— Dans l'intervalle de température 480-505 K, cette phase rhomboédrique subsiste seule.

— Pour des températures supérieures à 505 K, la symétrie devient cubique.

L'existence du domaine biphasé entre 430 et 480 K peut s'expliquer par la faible vitesse de la transformation orthorhombique-rhomboédrique.

3. ÉTUDE DIÉLECTRIQUE

Deux types de mesures diélectriques ont été réalisés : variation de la constante diélectrique réelle ϵ' et du facteur de dissipation $\text{tg } \delta$ en fonction de la température, variation de la polarisation en fonction du champ et de la température.

Les échantillons se présentent sous forme de pastilles frittées à 1 280 K, de 5 à 10 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur. Les électrodes sur les faces circulaires sont réalisées par dépôt d'une fine couche d'argent au moyen d'une laque.

Les mesures sont effectuées sous hélium de 90 à 300 K et à l'air de 300 à 600 K; les vitesses de chauffe et de refroidissement sont de l'ordre du degré par minute. Les mesures effectuées lors de la montée et de la descente en température sont reproductibles à ± 10 K près.

A) Variation de ϵ' et de $\text{tg } \delta$ en fonction de T.

L'étude des variations de ϵ' et de $\text{tg } \delta$ a été réalisée par la méthode du pont de Schering à la fréquence de 1 kHz.

Pour chaque composition, la variation de ϵ' en fonction de T présente un maximum très net à une température T_C . Lorsque $x \leq 0,30$ on observe

un accident à une température T' inférieure à T_C . Ce résultat est en accord avec la présence de deux maxima à des températures voisines dans la courbe de variation de $\text{tg } \delta$ en fonction de T (fig. 3 pour $x = 0,02$).

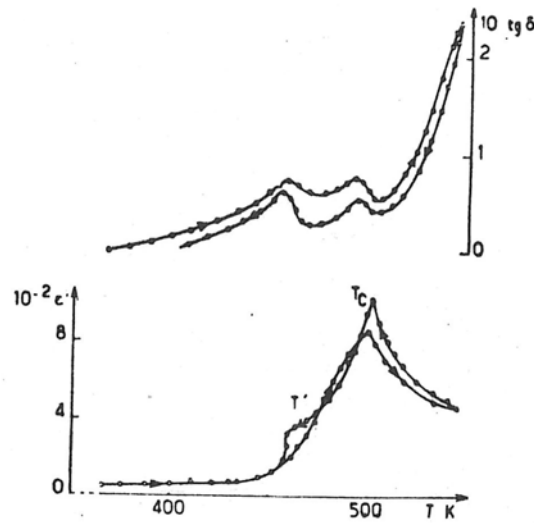


Fig. 3. — Variation de ϵ' et $\text{tg } \delta$ en fonction de T pour $\text{PbZr}_{0,98}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0,02}\text{O}_3$.

Le maximum observé pour $\epsilon' = f(T)$ à la température T_C correspond à la transition cristallographique rhomboédrique-cubique mise en évidence précédemment au cours de l'étude radiocristallographique. La température T' est celle de la transition orthorhombique-rhomboédrique.

B) Variation de la polarisation en fonction du champ électrique et de la température.

Pour confirmer la nature des transitions nous avons réalisé une étude à température décroissante de la polarisation P en fonction du champ électrique par la méthode de C. B. Sawyer et C. H. Tower [10].

Pour toutes les valeurs de x , des cycles d'hystérésis apparaissent à la température T_C , ce qui implique à cette température une transition para-électrique-ferroélectrique. T_C est la température de Curie.

En dessous de T_C , il faut distinguer deux cas :

— Pour $0 \leq x \leq 0,30$, les cycles d'hystérésis disparaissent à la température T' , ce qui implique une seconde transition de type ferroélectrique-antiferroélectrique. La figure 4 illustre ce cas pour $x = 0,02$.

— Pour $0,30 < x \leq 1$, les cycles d'hystérésis subsistent dans tout le

domaine de température envisagé : les phases sont ferroélectriques pour toute température inférieure à T_C .

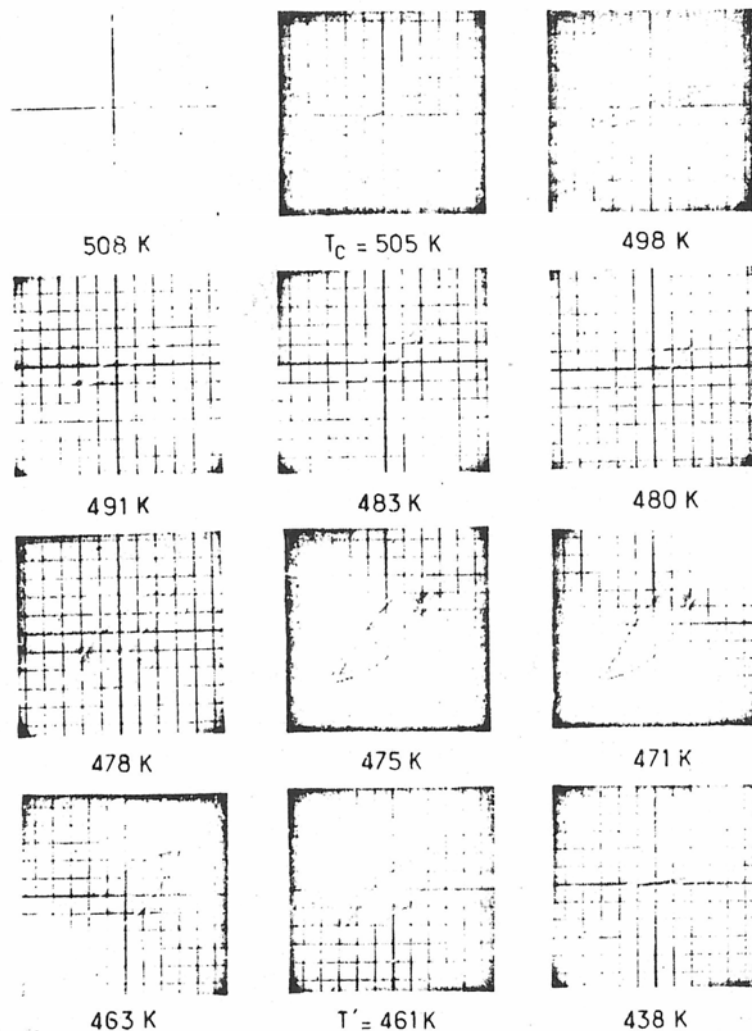


Fig. 4. — Cycles d'hystérésis en fonction de T obtenus pour $x = 0,02$ (7 kV.cm^{-1} , 50 Hz).

C) Variation de T_C et de T' en fonction de la composition x .

Les courbes représentant les fonctions $T_C = f(x)$ et $T' = f(x)$ délimitent trois domaines présentant des propriétés diélectriques différentes (fig. 5) :

— un domaine paraélectrique Q pour des températures supérieures à T_C ,

- un domaine ferroélectrique F pour des températures comprises entre T_C et T' ,
- un domaine antiferroélectrique A pour $T < T'$.

D) Détermination de l'ordre de la transition à T_C .

L'ordre de la transition à T_C a été déterminé à l'aide de la théorie thermodynamique de A. F. Devonshire [11]. Cette théorie prévoit qu'au-dessus de T_C , les courbes $\epsilon'^{-1} = f(T)$ suivent une loi du type Curie-Weiss :

$$\epsilon'^{-1} = \frac{T - T_0}{C}$$

où T_0 est assimilé à une température de Curie paramagnétique et C à une constante de Curie.

Les valeurs de T_0 , T_C et C sont données au tableau I pour diverses compositions.

Pour des températures inférieures à T_C , les courbes représentant $\epsilon'^{-1} = f(T)$ comportent également une variation linéaire.

Lorsque T_0 est nettement inférieur à T_C , la transition est du premier ordre. En revanche, si $T_0 \simeq T_C$, la transition est du second ordre.

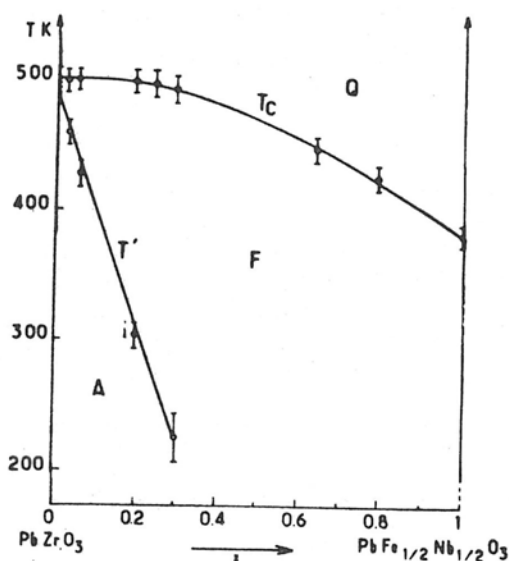


Fig. 5. — Variation de T_C et de T' en fonction de la composition.

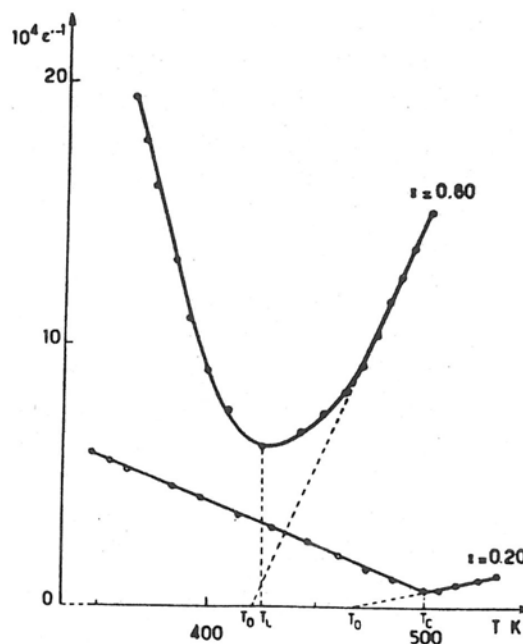


Fig. 6. — Variation de ϵ'^{-1} en fonction de T pour $x = 0,20$ et $x = 0,80$.

La figure 6 donne deux exemples de variation de ε'^{-1} en fonction de T, qui illustrent ces deux cas ($x = 0,20$ et $0,80$).

Le tableau I montre que les transitions sont du premier ordre pour $0 \leq x \leq 0,25$ et du second pour $0,65 \leq x \leq 1$. Pour $0,25 < x < 0,65$, l'ordre est mal défini.

TABLEAU I

x	T_0 (K)	T_C (K)	$10^{-4} \cdot C$ (K)
0	472 [3]	505	14 [3]
0,02	475	505	3,3
0,05	475	500	5,8
0,20	465	500	5,6
0,25	480	500	9,2
0,30	475	495	4,3
0,65	445	445	6,6
0,80	420	425	5,1
1	375	375	14

Pour confirmer nos résultats, nous avons tenté de mettre en évidence par analyse thermique différentielle les transitions relatives aux compositions limites. Pour PbZrO_3 nous observons deux pics à des températures correspondant sensiblement à T' et T_C , elles impliquent des transitions du premier ordre. Pour $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ il n'apparaît aucune anomalie, ce qui confirme que la transition est du second ordre.

Nos résultats ne concordent pas avec ceux obtenus par M. W. Valenta, F. Kuchar et P. Frankus. Ces auteurs n'ont pas mis en évidence de domaine antiferroélectrique pour $x \simeq 0,10$ et semblent supposer que la transition T_C est toujours du premier ordre [7].

CONCLUSIONS

L'étude radiocristallographique et diélectrique des solutions solides $\text{PbZr}_{1-x}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x\text{O}_3$ a donc permis de mettre en évidence trois domaines d'existence :

- un domaine Q de symétrie cubique, non polaire, pour toutes les compositions;
- un domaine F de symétrie rhomboédrique, polaire, pour toutes les valeurs de x ;
- un domaine A de symétrie orthorhombique, antipolaire, pour des compositions proches de PbZrO_3 .

Les caractères du domaine ferroélectrique ont été précisés. Lorsque le taux en zirconium diminue, la température de Curie décroît. La transition phase polaire-non polaire est du premier ordre pour les compositions proches de PbZrO_3 et du deuxième lorsque le taux en zirconium s'affaiblit.

Notre étude a confirmé l'existence d'une variété ferroélectrique de PbZrO_3 dans l'intervalle de température 480-505 K.

Remerciements : Nous remercions la Société Pechiney-Ugine-Kuhlmann de l'aide matérielle qu'elle nous a apportée lors de la réalisation de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. GOULPEAU, S. LE MONTAGNER et J. LEVREL, *C. R. Acad. Sc.*, t. 261, 1965, p. 2209.
- [2] V. J. TENNERY, *J. Amer. Ceram. Soc.*, t. 49, 1966, p. 483.
- [3] D. F. WEIRAUCH et V. J. TENNERY, *Ibid.*, t. 53, 1970, p. 229.
- [4] B. A. SCOTT et G. BURNS, *Ibid.*, t. 55, 1972, p. 331.
- [5] F. GALASSO et W. DARBY, *Inorg. Chem.*, t. 4, 1965, p. 71.
- [6] G. L. PLATONOV, Yu. Ya. TOMASHPOL'SKII, Yu. N. VENEVTSEV et G. S. ZHDANOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. fiz.*, t. 31, 1967, p. 1108.
- [7] M. W. VALENTA, F. KUCHAR et P. FRANKUS, *J. Phys.*, t. 33, 1972, p. C2-247.
- [8] L. G. NIKIFOROV, V. M. PETROV et Yu. N. VENEVTSEV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. fiz.*, t. 31, 1967, p. 1092.
- [9] R. D. SHANNON et C. T. PREWITT, *Acta Cryst.*, t. B 25, 1969, p. 925.
- [10] C. B. SAWYER et C. H. TOWER, *Phys. Rev.*, t. 35, 1930, p. 269.
- [11] A. F. DEVONSHIRE, *Adv. Phys.*, t. 3, 1954, p. 85.