



HAL
open science

**Matériaux diélectriques à base de $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$
présentant des courbes $\epsilon'_{r} = f(T)$ plates avec de hautes
constantes diélectriques**

B. Tribotté, G. Desgardin

► **To cite this version:**

B. Tribotté, G. Desgardin. Matériaux diélectriques à base de $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ présentant des courbes $\epsilon'_{r} = f(T)$ plates avec de hautes constantes diélectriques. *Journal de Physique III*, 1997, 7 (6), pp.1145-1162. 10.1051/jp3:1997181 . jpa-00249638

HAL Id: jpa-00249638

<https://hal.science/jpa-00249638>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Matériaux diélectriques à base de $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ présentant des courbes $\epsilon'_r = f(T)$ plates avec de hautes constantes diélectriques

B. Tribotté (*) et G. Desgardin

Laboratoire CRISMAT, I.S.M.R.A., 6 bd Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex, France

(Reçu le 6 mai 1996, révisé le 6 septembre 1996, accepté le 16 septembre 1996)

PACS.77.22 -d – Dielectric properties of solids, and liquids

PACS.77.84.Dy – Niobates, titanates, tantalates, PZT ceramics, etc.

Résumé. — Les céramiques ferroélectriques de type II sont couramment utilisées dans les condensateurs multicouches à forte capacité volumique. Parmi différentes classes concernant la variation de la constante diélectrique en fonction de la température, une des plus sévères, la X7R, autorise seulement une variation de $\pm 15\%$ de la capacité par rapport à celle à 25°C dans un large domaine de température, de -55°C à $+125^\circ\text{C}$. Des études récentes ont prouvé l'intérêt de mélanger le niobate $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$, de structure de type Bronze Quadratique de Tungstène (BQT), avec des pérovskites en faible proportion comme $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, pour obtenir des courbes plates $\epsilon'_r = f(T)$, correspondant à des constantes moyennes supérieures à 6000. Pour mettre en évidence le mécanisme conduisant à de telles courbes, nous avons étudié l'influence de l'introduction de différents cations comme Mg^{2+} ou Pb^{2+} dans la structure BQT. Dans ce travail, nous montrons que des matériaux à base de $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$, sans présence simultanée de phase pérovskite d'après la diffraction des rayons X, peuvent conduire à des courbes $\epsilon'_r = f(T)$ à caractère plat.

Abstract. — Type II ferroelectric ceramics are used in multilayers capacitors with high volume capacitance. Among different specifications concerning the variation of the dielectric constant *versus* temperature, one of the most restrictive class, the X7R one, allows only a variation of ± 15 percent of the 25°C value of the permittivity in the wide range, -55°C to $+125^\circ\text{C}$. Previous investigations have proved the interest to mix the niobate $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$, with a Tetragonal Tungsten Bronze (TTB) structure, with perovskites as minor agents like $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, to obtain flat curves $\epsilon'_r = f(T)$ with dielectric constant above 6000. To point out the mechanism leading to such curves, the influence of the introduction of different cations like Mg^{2+} or Pb^{2+} in the TTB structure has been studied. In the present work, we show that $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ -based materials, without the presence of perovskite phase from XRD, can also exhibit $\epsilon'_r = f(T)$ curves with a flat profile.

1. Introduction

Les matériaux ferroélectriques présentent un grand intérêt pour la fabrication de condensateurs à forte capacité volumique, mettant à profit la forte permittivité à la température de Curie,

(*) Auteur auquel doit être adressée la correspondance (e-mail : tribotte@crismat.ismra.fr)

T_C correspondant à la transition ferroélectrique-paraélectrique. Ainsi, BaTiO_3 associé à des éléments translateurs permet d'obtenir des constantes diélectriques très élevées au voisinage de la température ambiante [1, 2]. Mis en œuvre avec la technologie multicouche, il permet alors de répondre au besoin de miniaturisation de l'électronique. Tels quels ces matériaux sont cependant inutilisables en raison de la trop grande variation de leur constante diélectrique en fonction de la température autour de T_C .

C'est pourquoi des pérovskites complexes de formule chimique $\text{A}(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$ ou $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$, notamment à base de plomb, ont été largement étudiées pour leurs substitutions cationiques, possibles à condition de respecter la balance des charges [3-6].

Une des caractéristiques de ce type de matériaux est une transition de phase diffuse correspondant à un maximum de la constante diélectrique s'étendant dans une grande gamme de température. Ce phénomène semblerait être dû à une inhomogénéité qui apparaît tant au niveau de la composition que de la structure : des solutions solides issues d'un mélange de pérovskites ou des grains avec une structure de type core-shell peuvent ainsi conduire à des microrégions avec une distribution relativement étalée des températures de Curie.

Le caractère plus ou moins plat des courbes $\epsilon'_r = f(T)$ a conduit à définir différentes classes de condensateurs de type II. Une des plus restrictives est la classe X7R qui impose une variation maximum de $\pm 15\%$ de la capacité par rapport à la valeur à 25°C pour des températures comprises entre -55 et $+125^\circ\text{C}$. Les courbes alors obtenues sont dites "plates".

Des travaux antérieurs effectués au laboratoire [7, 8] ont prouvé l'intérêt d'associer, pour l'obtention de telles courbes plates $\epsilon'_r = f(T)$, un matériau de structure bronze quadratique de tungstène (BQT) à des pérovskites en faible proportion. Ces deux structures sont en effet apparentées : le BQT correspond à une charpente formée d'octaèdres joints par les sommets, formant à côté des canaux pentagonaux propices à la substitution de gros cations et des canaux trigonaux où de petits cations peuvent s'insérer, des canaux à section carrée similaires aux cages pérovskites (Fig. 1).

Les premières études effectuées dans ce sens au laboratoire ont porté sur $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ (BQT), qui possède une température de Curie de l'ordre de 140°C et un maximum de constante diélectrique d'environ 3000 [7, 10], associé à $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ avec $T_C = -12^\circ\text{C}$ et $\epsilon_{r, \text{max}} = 12\,000$ [11]. À l'issue du chamottage ou du frittage, le mélange correspond d'après la diffraction des rayons X ou l'observation en microscopie électronique à balayage, à deux solutions solides l'une de type BQT et l'autre de structure pérovskite. Ce résultat était supposé expliquer le caractère plat ou les deux maxima diffus observés parfois sur les courbes diélectriques.

Pour mettre en évidence les mécanismes de non-stœchiométrie conduisant à de telles propriétés et assurer une bonne reproductibilité, nous avons étudié l'influence de l'introduction de différents cations dans la structure BQT sur les propriétés diélectriques.

Ce travail a débuté par l'étude de la substitution de Nb^{5+} par Mg^{2+} dans les sites octaédriques du BQT. La compensation de charges supposée nécessaire a d'abord été réalisée grâce à l'introduction du cation Li^+ dans les canaux trigonaux libres de la structure de $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, puis grâce à la présence de lacunes anioniques. Des compositions présentant un déficit combiné de niobium et d'oxygène ont également été envisagées. Enfin, des substitutions concernant les canaux pentagonaux de la structure BQT ont été étudiées, avec en particulier la substitution de Sr^{2+} par Pb^{2+} .

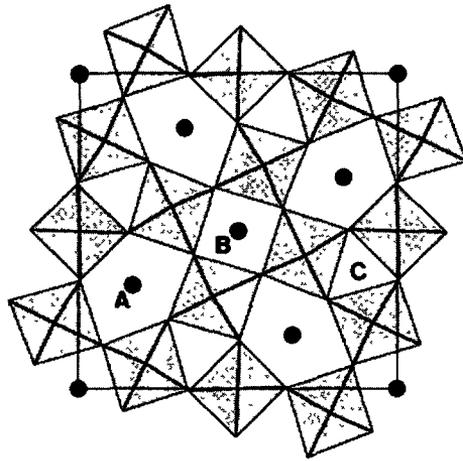


Fig. 1. — Projection dans le plan (001) de la structure de $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ de type Bronze Quadratique de Tungstène [9], avec les canaux : A) pentagonaux, B) tétragonaux et C) trigonaux.

[Tetragonal Tungsten Bronze type structure of $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ projected onto the (001) plane [9], with the A) pentagonal, B) tetragonal and C) trigonal tunnels.]

2. Méthode expérimentale

La synthèse des différentes compositions a été effectuée par chamottage à $1200\text{ }^\circ\text{C} - 4\text{ h}$ (montée et descente en température de $150\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$) de mélanges de poudres d'oxydes (Nb_2O_5 Starck (99,9 %), MgO Prolabo (96 %) et PbO Merck (99 %)) et de carbonates (K_2CO_3 , $SrCO_3$ et Li_2CO_3 Prolabov (99 %)) réalisés par attrition en milieu alcool. Un mélange-broyage est effectué à l'issue du chamottage dans le but d'affiner la répartition granulométrique des poudres avant frittage. L'ajout d'un liant organique (PVA Rhodoviol Prolabo) permet le pressage uniaxial (100 MPa) de pastilles de 12,6 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur.

Après un frittage de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ à $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (montée et descente en température de $150\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$), les composés sont identifiés par diffraction des rayons X soit à partir de poudres avec une chambre Guinier soit sur des disques frittés avec un diffractomètre Siemens D5000 travaillant avec la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre. Les microstructures sont observées sur des surfaces polies par microscopie électronique à balayage (Jeol JSM 840), couplée avec une analyse en dispersion d'énergie (Tracor 5500).

Les caractérisations électriques en fonction de la température sont effectuées à 1 kHz, sur des disques frittés dont les faces sont métallisées par un alliage In-Ga, dans le but de créer un condensateur. Les courbes $\epsilon'_r = f(T)$, $\tan \delta = f(T)$ et $\Delta C/C = f(T)$ sont enregistrées automatiquement grâce à un pont RLC (Hewlett-Packard, modèle 4262A) piloté par ordinateur. Une étuve chaud-froid permet les mesures en température de -60 à $+150\text{ }^\circ\text{C}$.

Les mesures de la résistance d'isolement sont effectuées à l'aide d'un pont Sefelec CS 1010A placé en série avec le condensateur étudié (résistances allant de 10^1 à $10^9\text{ M}\Omega$), une tension stabilisée de 63 V étant appliquée pendant 90 secondes. De la résistance d'isolement et des dimensions géométriques du condensateur est déduit la résistivité de l'échantillon ($\Omega\text{ cm}$).

L'étude effectuée en microscopie électronique en transmission a été réalisée avec un microscope Jeol 200CX, équipé d'un porte-objet "inclinaison-rotation" ($\pm 60^\circ$) et d'un analyseur EDS (Kevex).

3. Résultats et discussion

3.1. SUBSTITUTION $\text{Nb}^{5+}-\text{Mg}^{2+}$ AVEC PRÉSENCE DE LITHIUM. — L'association de $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ (KSN) de structure bronze quadratique de tungstène (BQT) et de la pérovskite $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) avait permis de mettre en évidence, en plus des propriétés diélectriques correspondant à des courbes $\epsilon'_r = f(T)$ à caractère plat, des évolutions structurales à l'issue des traitements thermiques. En effet, après chamottage et frittage, la diffraction des rayons X avait montré la présence de deux phases de type BQT et pérovskite avec des paramètres de maille différents de ceux des deux phases de départ [11]. Quand la proportion de PMN augmentait dans le mélange, ce qui correspondait à un taux croissant de Mg et de Pb, la maille quadratique de KSN se distordait, en raison de l'augmentation du paramètre a , à l'inverse du paramètre c qui décroît, conduisant à un rapport $a/(c\sqrt{10})$ croissant, différent de 1. En effet, il existe une relation entre les paramètres de maille de KSN telle que $a/(c\sqrt{10}) = 1$, qui entraîne la superposition des raies 620 et 002 pour 1,97 Å. Les variations des paramètres de maille, révélatrices de la présence de deux solutions solides, avaient mis l'accent sur l'échange de cations entre les deux structures. Les possibilités d'échanges de cations étant multiples entre le BQT et la pérovskite, il est très difficile d'appréhender les compositions résultantes dans le mélange et donc de remonter de la contribution de chacune des phases à la constante diélectrique.

La phase de structure BQT étant majoritaire lors du mélange PMN-KSN, il nous a paru intéressant de débiter cette étude par la mise en évidence de l'influence sur les propriétés structurales et diélectriques, de différentes substitutions cationiques dans la structure BQT. Pour voir si l'intervention de la phase pérovskite était réellement nécessaire à l'obtention de courbes plates, la substitution est alors effectuée par des éléments qui ne sont pas introduits dans le mélange sous forme d'une phase de type pérovskite. La contribution bien connue de la polarisabilité des différents cations sur la constante diélectrique d'un composé permet de penser que le taux, la nature et la position dans la structure de chaque cation aura une influence sur les courbes $\epsilon'_r = f(T)$, permettant ainsi d'approcher le mécanisme régissant l'obtention de courbes plates.

Tout d'abord l'introduction de Mg^{2+} , présent dans la pérovskite $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, a été envisagée en site octaédrique dans $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$. En conservant la charpente octaédrique et l'occupation des sites tétragonaux et pentagonaux par 2K^+ et 4Sr^{2+} , la substitution $\text{Nb}^{5+}-\text{Mg}^{2+}$ ne peut se faire nécessairement que par une compensation de charges. L'idée a donc été d'introduire le cation Li^+ dans la structure, sachant que les quatre sites trigonaux libres sont propices à son insertion. Des compositions de formule chimique nominale $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Nb}_{10-x}\text{Mg}_x)\text{Li}_{3x}\text{O}_{30}$ avec $0 \leq x \leq 4$ ou $0 \leq x \leq 1,33$ ont donc été synthétisées.

3.1.1. Étude en diffraction des rayons X. — Les diagrammes de diffraction des rayons X (Fig. 2) révèlent à l'issue du chamottage à 1200 °C pendant 4 heures, deux phases qui subsistent pratiquement inchangées après un frittage à 1200 °C pendant 2 heures. L'une est isotype de KSN et l'autre est *a priori* isotype d'une pérovskite. L'évolution des intensités en fonction de la composition nous indique une proportion très nettement croissante de la pérovskite lorsque la valeur de x augmente, c'est-à-dire lorsque les taux de magnésium et de lithium augmentent. Cette phase pérovskite devient fortement majoritaire lorsque $x \geq 1$. L'identification de la phase pérovskite a été tentée par comparaison avec des clichés de diffraction de différentes phases susceptibles de contenir les cations présents au départ : $\text{Sr}_{0,82}\text{NbO}_3$, KNbO_3 , $\text{Li}_{0,25}\text{SrNb}_{0,75}\text{O}_3$ ou $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. Si ces phases présentent bien des raies de diffraction communes avec la pérovskite mise en évidence, une complète concordance sur l'ensemble du diagramme n'est pas observée.

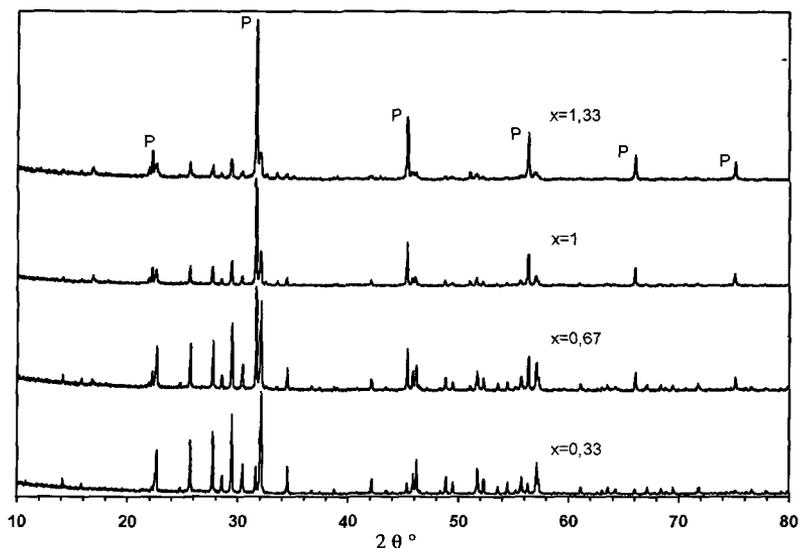


Fig. 2 — Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudres chamottées de compositions nominales $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Nb}_{10-x}\text{Mg}_x)\text{Li}_{3x}\text{O}_{30}$ · phases pérovskite (P) et BQT.

[X-ray diffraction patterns of calcined powders for $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Nb}_{10-x}\text{Mg}_x)\text{Li}_{3x}\text{O}_{30}$ nominal compositions: perovskite (P) and TTB phases.]

3.1.2. *Observations en microscopie électronique.* — À ce stade, pour identifier les phases, une analyse EDS effectuée sur des disques frittés, a permis de proposer une composition des différents grains présents.

Après un frittage à 1200 °C pendant 2 heures (précédé d'un chamottage à 1200 °C – 4 h), des surfaces polies de disques ont subi une révélation thermique à 1000 °C pendant 15 minutes pour révéler les joints de grains. Une observation au microscope électronique à balayage en électrons secondaires ou rétrodiffusés a permis de faire apparaître des grains de compositions différentes, et l'analyse EDS d'avoir une composition approchée de ces grains (hormis l'élément lithium).

Dans le cas de la photographie présentée sur la figure 3, la composition nominale correspond à la formule $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Nb}_{9,33}\text{Mg}_{0,67})\text{Li}_2\text{O}_{30}$ et l'analyse EDS, par comparaison avec des standards internes, révèle que les grains foncés (notés "a") contiennent principalement du magnésium et du niobium dans le rapport 0,4:1, tandis que les autres grains contiennent plutôt K, Sr et Nb avec certaines fluctuations de composition. En particulier pour le grain noté "b" sur la figure 3, on observe un rapport 0,2:0,3:1 pour K, Sr et Nb respectivement, alors que le grain noté "c" est plus riche en strontium avec un rapport 0,15:0,53:1. Pour une composition nominale un peu différente $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Nb}_{8,67}\text{Mg}_{1,33})\text{Li}_4\text{O}_{30}$, nous avons pu mettre en évidence de nombreux grains ne contenant *a priori* que du niobium pour cation, alors que d'autres grains ont une composition voisine de $\text{K}_2\text{Sr}_3\text{Nb}_{10}$. Le magnésium, très peu détecté à ce niveau, est en fait plus présent en surface du disque issu du frittage, dans un résidu de phase liquide, associé au niobium selon un rapport 0,13:1.

Une étude plus approfondie par microscopie électronique en transmission sur ce type de composition, est actuellement en cours et a déjà permis de confirmer la présence d'une phase de type pérovskite de paramètre de maille très proche de 4 Å. Suite à une analyse EDS, une première composition de type $\text{KMgSr}_4\text{Nb}_6$ a été proposée pour la pérovskite correspondante.

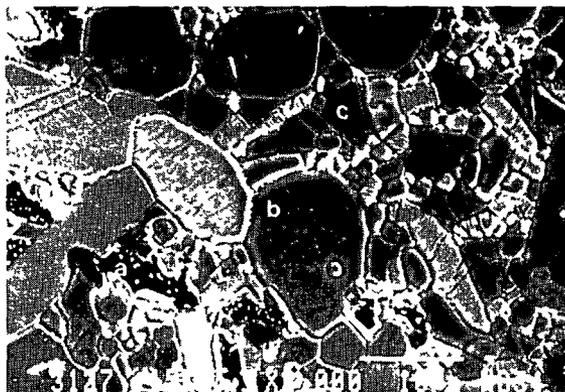


Fig. 3. — Microstructure, à l'issue d'un frittage à 1200 °C – 2 h, de composition nominale $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Nb}_{9,33}\text{Mg}_{0,67})\text{Li}_2\text{O}_{30}$.

[Microstructure of a sample sintered at 1200 °C – 2 h for $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Nb}_{9,33}\text{Mg}_{0,67})\text{Li}_2\text{O}_{30}$ nominal composition]

Cependant la synthèse de celle-ci, par chamottage sur poudre à 1200 °C pendant 4 heures, aboutit au mélange d'une phase pérovskite correspondant manifestement à la phase recherchée et d'une phase de type BQT. Cette manipulation, si elle ne donne pas la composition de la phase pérovskite comme espérée, a au moins le mérite de montrer que le lithium n'est pas nécessaire à sa formation.

De plus la composition $\text{Sr}_6(\text{Nb}_8\text{Mg}_2)\text{Li}_4\text{O}_{30}$, qui à partir de $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Nb}_{8,67}\text{Mg}_{1,33})\text{Li}_4\text{O}_{30}$ résulte d'une substitution de K^+ par Sr^{2+} afin d'augmenter le taux de Mg, a été synthétisée selon le même cycle de chamottage que précédemment. La diffraction des rayons X nous indique la présence très majoritaire d'une phase pérovskite, identique à celle décrite précédemment. La participation du potassium à la formation de cette pérovskite ne semble donc pas non plus indispensable. Après un frittage à 1200 °C – 2 h, la photographie de la figure 4 présente deux types de grains : des grains foncés notés "a" ne contenant pas ou très peu de Sr avec une composition proche de $\text{Mg}_{0,13}\text{Nb}_1$ et des grains plus clairs de la matrice, notés "m", de composition voisine de $\text{Sr}_{0,6}\text{Mg}_{0,08}\text{Nb}_1$.

Cette étude met donc en évidence la présence de nombreuses phases au sein de ces matériaux. Certaines, de composition proches de MgNb_2O_6 ou SrNb_2O_6 ne sont visibles que par microscopie électronique à balayage et sont en trop faible proportion pour être détectables par diffraction des rayons X. Il en est de même pour les grains très riches en niobium qui n'ont pu être encore corrélés à une structure particulière. Enfin la complète détermination de la composition de la phase pérovskite nécessite une étude plus précise actuellement en cours.

3.1.3. Propriétés diélectriques. — Que le frittage soit effectué sous air à 1200 °C – 2 h, 1100 °C – 8 h ou 1100 °C – 2 h avec une montée et une descente en température de 150 °C h^{-1} , les échantillons présentent des caractéristiques diélectriques très similaires. De plus, les évolutions des courbes $\epsilon'_r = f(T)$ et $\tan \delta = f(T)$ sont identiques, seule la valeur de la constante diélectrique varie en fonction de la composition.

Les courbes les plus représentatives correspondant aux échantillons issus d'un chamottage à 1200 °C – 4 h puis d'un frittage à 1200 °C – 2 h sont présentées sur la figure 5, pour des compositions nominales $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Nb}_{10-x}\text{Mg}_x)\text{Li}_{3x}\text{O}_{30}$ avec x variant de 0 à 1,33.

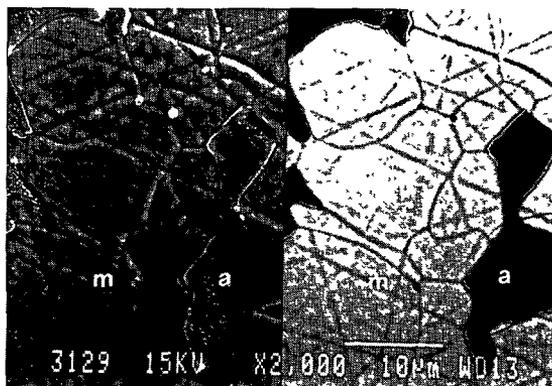


Fig. 4. — Microstructure, à l'issue d'un frittage à 1200 °C – 2 h, de composition nominale $\text{Sr}_6(\text{Nb}_8\text{Mg}_2)\text{Li}_4\text{O}_{30}$.

[Microstructure of a sample sintered at 1200 °C – 2 h for $\text{Sr}_6(\text{Nb}_8\text{Mg}_2)\text{Li}_4\text{O}_{30}$ nominal composition]

Quand la valeur de x augmente, c'est-à-dire quand le taux de magnésium ou de lithium augmente, la température de Curie décroît avec un maximum de ε'_r associé devenant large et chutant vers de faibles valeurs. Cependant, pour $x \geq 1$ l'allure des courbes devient très différente. Elle est caractérisée par une augmentation de la constante diélectrique aux hautes températures. Parallèlement, les courbes $\tan \delta = f(T)$ montrent une augmentation impressionnante jusqu'à 100 % des pertes diélectriques lorsque la température croît. L'origine de cette évolution peut être corrélée à la forte présence du cation Li^+ dans le matériau, de très petite taille ($r \cong 0,60 \text{ \AA}$) et donc facilement mobile au sein de la structure BQT à haute température. Des mesures de résistance d'isolement effectuées sur ces échantillons montrent que les résistivités varient de $1,5 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ pour des compositions pauvres en lithium (comme $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Nb}_{9,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Li}_1\text{O}_{30}$) à $2 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ pour celles plus riches (comme $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Nb}_{8,67}\text{Mg}_{1,33})\text{Li}_4\text{O}_{30}$). Cette chute de résistivité, qui n'apparaît donc que pour les fortes teneurs en lithium, met en évidence un phénomène de conduction.

Les courbes $\varepsilon'_r = f(T)$ présentées sur la figure 6 correspondent aux compositions $\text{K}_1\text{Sr}_5(\text{Nb}_{9,67}\text{Mg}_{0,33})\text{O}_{30}$, $\text{K}_{1,5}\text{Sr}_{4,5}(\text{Nb}_{9,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Li}_{0,5}\text{O}_{30}$ et $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Nb}_{9,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Li}_1\text{O}_{30}$ (cas où $x = 0,33$), ayant subi un chamottage à 1200 °C – 4 h suivi d'un frittage à 1200 °C – 2 h. Elles montrent que pour une même stœchiométrie en Nb et Mg, quand les taux de K^+ et de Li^+ augmentent au détriment du taux de Sr^{2+} , la température de Curie diminue. Dans le même temps, les constantes diélectriques augmentent de façon spectaculaire.

En recoupant les résultats des courbes des deux figures 5 et 6, il apparaît que c'est la présence de lithium qui déplace la transition de Curie vers les basses températures. Ce résultat est en accord avec celui déjà observé lors d'une étude effectuée sur le frittage de KSN en présence de Li_2CO_3 [12]. En effet, l'ajout de 7 % en mole de Li_2CO_3 à $\text{K}_{0,2}\text{Sr}_{0,4}\text{NbO}_3$ soit 1,4 Li par formule $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ translait la température de Curie de 140 °C à 25 °C.

Pour compléter la relation entre les propriétés microstructurales et diélectriques de ces matériaux, il faut signaler que la présence après frittage de grains de compositions proches de MgNb_2O_6 et SrNb_2O_6 (observés au MEB) ne peut qu'être néfaste aux propriétés diélectriques. En effet, la synthèse de ces compositions aboutit à des matériaux présentant des caractéristiques diélectriques avec une constante ε'_r inférieure à 500 sur toute la gamme de température –50, +150 °C. Quelle que soit leur loi de distribution au sein de la matrice, cette constante ne peut que faire chuter dramatiquement celle du matériau composite correspondant.

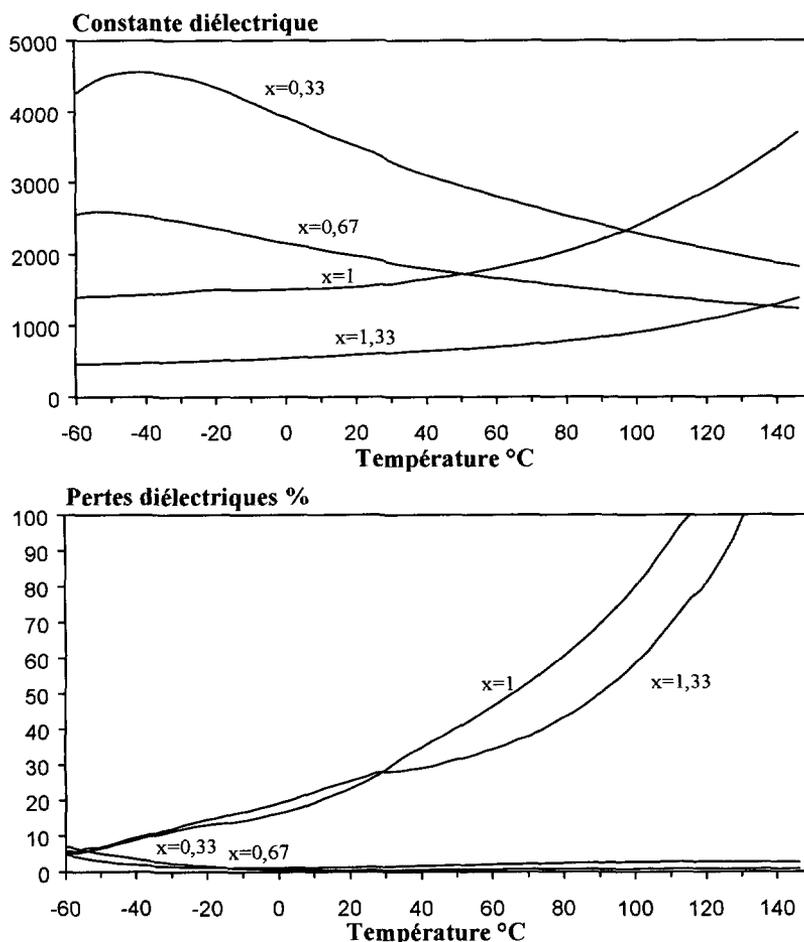


Fig. 5. — Caractéristiques diélectriques $\epsilon_r' = f(T)$ et $\tan \delta = f(T)$, à l'issue d'un frittage à 1200 °C – 2 h, pour des compositions nominales $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Nb}_{10-x}\text{Mg}_x)\text{Li}_{3x}\text{O}_{30}$.

[Dielectric constant and losses *versus* temperature of samples sintered at 1200 °C – 2 h for $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Nb}_{10-x}\text{Mg}_x)\text{Li}_{3x}\text{O}_{30}$ nominal compositions]

3.2. SUBSTITUTION $\text{Nb}^{5+} - \text{Mg}^{2+}$ AVEC LACUNES ANIONIQUES ET SANS PRÉSENCE DE LITHIUM. — Le paragraphe précédent a montré que la substitution partielle de Nb^{5+} par Mg^{2+} et Li^+ dans $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ permet d'abaisser la T_C de KSN et d'obtenir une transition assez large autour du maximum. Cependant, l'objectif des courbes $\epsilon_r' = f(T)$ compatibles avec la norme X7R n'est pas atteint et nous avons montré que le lithium, introduit en trop forte quantité, conduit à des pertes diélectriques très élevées à haute température. Tenant compte de ce fait, des compositions basées sur $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ avec une substitution de Nb^{5+} par Mg^{2+} compensée par une diminution de la teneur en oxygène, ont été synthétisées. En conservant l'occupation des sites pentagonaux et tétragonaux de la structure BQT par 2K^+ et 4Sr^{2+} , elles correspondent à la formule nominale $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Nb}_{10-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{30-(3/2)x}$ avec $0 \leq x \leq 0,33$.

Des lacunes anioniques dans la structure sont cependant *a priori* très peu probables. Le déficit en oxygène par rapport au BQT se traduit plus vraisemblablement, si l'on conserve une

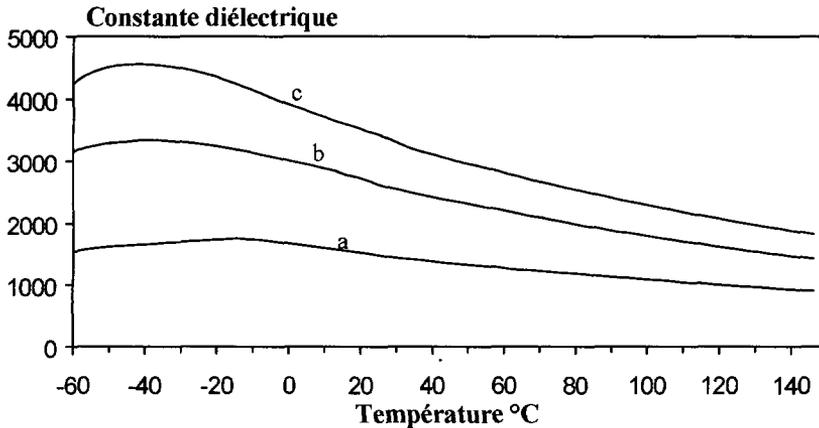


Fig. 6. — Caractéristiques diélectriques $\epsilon_r' = f(T)$, à l'issue d'un frittage à 1200 °C – 2 h, pour les compositions nominales : a) $\text{K}_1\text{Sr}_5(\text{Nb}_{9,67}\text{Mg}_{0,33})\text{O}_{30}$, b) $\text{K}_{1,5}\text{Sr}_{4,5}(\text{Nb}_{9,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Li}_{10,5}\text{O}_{30}$ et c) $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Nb}_{9,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Li}_1\text{O}_{30}$.

[Dielectric constant *versus* temperature of samples sintered at 1200 °C – 2 h for nominal compositions: a) $\text{K}_1\text{Sr}_5(\text{Nb}_{9,67}\text{Mg}_{0,33})\text{O}_{30}$, b) $\text{K}_{1,5}\text{Sr}_{4,5}(\text{Nb}_{9,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Li}_{10,5}\text{O}_{30}$ and c) $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Nb}_{9,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Li}_1\text{O}_{30}$.]

seule phase, par une modification dans l'arrangement des octaèdres, conduisant à des défauts d'intercroissance [13].

La modification de la charpente du BQT, si elle s'avère effective, doit par la modification des constantes de force qu'elle introduit, entraîner une modification importante des propriétés diélectriques. Associée à l'introduction d'un cation supplémentaire dans KSN pur, on peut attendre une influence toute particulière sur les propriétés structurales, microstructurales et diélectriques.

3.2.1. Étude en diffraction des rayons X. — Après chamottage de la poudre à 1200 °C pendant 4 heures, toutes les compositions étudiées ($x = 0,03, 0,07, 0,11, 0,22$ et $0,33$) présentent un cliché de diffraction des rayons X correspondant à une phase unique, isotype de la structure BQT de $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$. Un affinement des paramètres de maille sur les diagrammes de diffraction des rayons X (programme Fullprof d'après la méthode Rietveld) montre que a_{BQT} augmente légèrement à l'inverse de c_{BQT} lorsque x croît. Le rapport $a/(c\sqrt{10})$ croît donc faiblement avec x , mettant en évidence une légère distorsion des octaèdres de la structure. L'introduction de Mg^{2+} de rayon 0,72 Å en site octaédrique (coordination 6) en substitution de Nb^{5+} de rayon 0,64 Å pourrait expliquer cette variation.

Les clichés Guinier effectués sur les disques broyés, suite à un frittage à 1200 °C – 2 h ou 1300 °C – 2 h, indiquent toujours la présence d'une phase isotype de KSN et confirment le dédoublement de la raie 002-620 déjà amorcé au cours du chamottage. Ce dédoublement, d'autant plus important que x est fort, conduit à une séparation très nette du doublet 002-620 pour $x = 0,22$ ou $x = 0,33$, pratiquement identique pour les deux températures de frittage.

3.2.2. Observations microstructurales. — Après frittage, les surfaces polies des échantillons sont observées au MEB. Les microstructures sont voisines quelle que soit la valeur de x et celle de composition nominale $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Nb}_{9,67}\text{Mg}_{0,33})\text{O}_{29,505}$ est présentée figure 7, après un frittage à 1200 °C – 2 h. Elle montre une matrice à grains de petite taille (environ 2 μm) avec une porosité intergranulaire assez importante. Les pores bien que plus larges à l'issue d'un frittage à 1300 °C sont nettement moins nombreux, conduisant à une densification globale légèrement

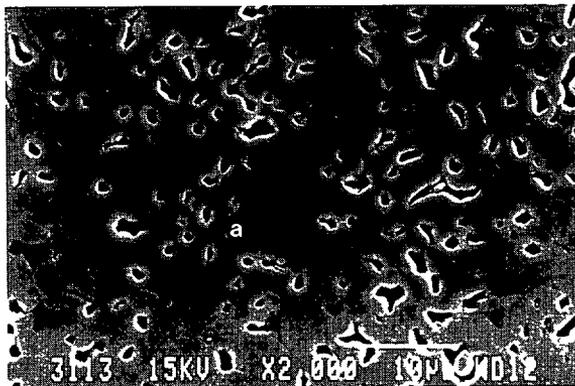


Fig. 7. — Microstructure, à l'issue d'un frittage à 1200 °C – 2 h, de composition nominale $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Nb}_{9,67}\text{Mg}_{0,33})\text{O}_{29,505}$.

[Microstructure of a sample sintered at 1200 °C – 2 h for $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Nb}_{9,67}\text{Mg}_{0,33})\text{O}_{29,505}$ nominal composition.]

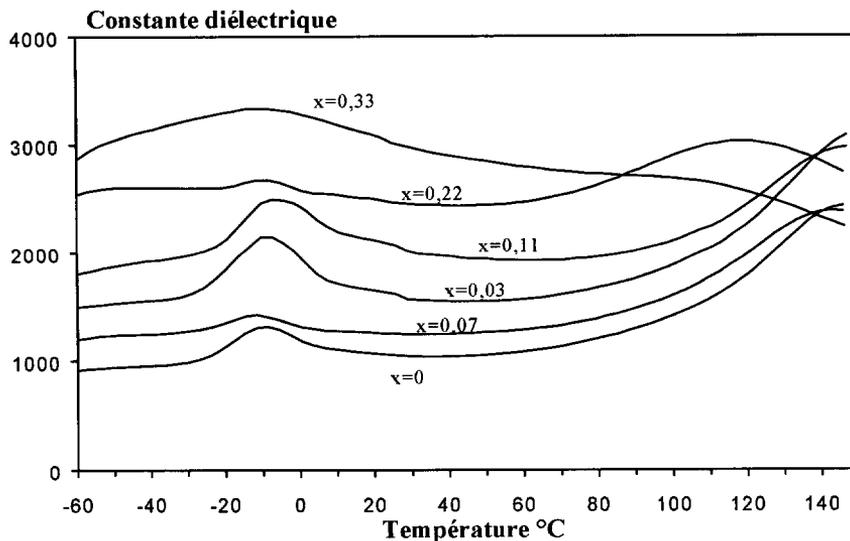


Fig. 8. — Caractéristiques diélectriques $\epsilon'_r = f(T)$, à l'issue d'un frittage à 1200 °C – 2 h, pour les compositions nominales de formule $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Nb}_{10-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{30-(3/2)x}$

[Dielectric constant *versus* temperature of samples sintered at 1200 °C – 2 h for $\text{K}_2\text{Sr}_4(\text{Nb}_{10-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{30-(3/2)x}$ nominal compositions.]

supérieure à celle obtenue à 1200 °C. Dans les deux cas, apparaissent des grains plus foncés notés "a" correspondant d'après l'analyse EDS à des compositions proches de $\text{Mg}_{2,2}\text{Nb}_{10}$, qui coexistent avec les grains de la matrice de composition proche de $\text{K}_{1,3}\text{Sr}_{2,5}\text{Nb}_{10}$. Le magnésium n'apparaît pas dans la matrice et est plutôt détecté dans ces grains noirs.

3.2.3. *Propriétés diélectriques.* — Les caractéristiques diélectriques $\epsilon'_r = f(T)$ et $\tan \delta = f(T)$, à l'issue d'un frittage à 1200 °C – 2 h ou 1300 °C – 2 h, sont présentées respectivement sur les

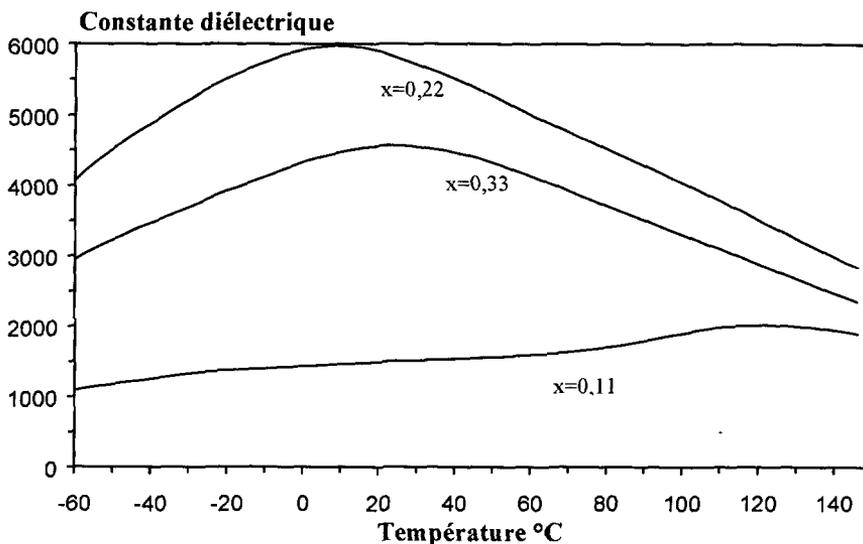


Fig. 9. — Caractéristiques diélectriques $\epsilon'_r = f(T)$, à l'issue d'un frittage à 1300 °C – 2 h, pour les compositions nominales de formule $K_2Sr_4(Nb_{10-x}Mg_x)O_{30-(3/2)x}$.

[Dielectric constant *versus* temperature of samples sintered at 1300 °C – 2 h for $K_2Sr_4(Nb_{10-x}Mg_x)O_{30-(3/2)x}$ nominal compositions.]

figures 8 et 9, pour les différentes compositions $K_2Sr_4(Nb_{10-x}Mg_x)O_{30-(3/2)x}$ étudiées. Après un frittage à 1200 °C – 2 h (Fig. 8), les courbes $\epsilon'_r = f(T)$ pour $x \leq 0,11$ sont proches de celle de KSN, alors que pour $x = 0,22$ et $0,33$ on constate une diminution nette, croissante avec x , de la température de Curie. Les courbes correspondantes présentent alors un profil plat (presque compatible avec la norme X7R) avec une constante ϵ'_r d'environ 3000 s'étendant sur toute la gamme de température $-60, +150$ °C. Le maximum de la constante autour de -10 °C correspond à celui observé sur les courbes $\tan \delta = f(T)$. Ces pertes diélectriques très importantes autour de cette température sont dues à l'humidité lors de la mesure. Elles indiquent alors la présence d'une porosité ouverte dans les échantillons. Cette dernière est plausible à cause de la forte porosité fermée déjà observée sur les photographies précédentes.

Après un frittage à 1300 °C – 2 h, les courbes $\epsilon'_r = f(T)$ correspondant aux faibles valeurs de x (0,03 et 0,07) restent pratiquement inchangées. Par contre, on observe pour les plus fortes valeurs de x une évolution encore très nette des courbes (Fig. 9), dont le niveau moyen augmente, et une diminution de la température du maximum.

3.2.4. Discussion. — La diffraction des rayons X a montré une faible évolution de la phase de type Bronze Quadratique de Tungstène en fonction de x . La maille reste la même, seul le rapport $a/(c\sqrt{10})$ change. Ceci ne peut s'expliquer que par la conservation de la charpente oxygénée du BQT (pas de lacunes anioniques) et l'introduction du magnésium dans les sites octaédriques. L'observation au MEB et l'analyse EDS ont montré cependant que tout le magnésium ne rentre pas dans la structure du BQT puisqu'une phase secondaire riche en Mg et en Nb est observée. Le numéro atomique relativement faible du Mg rend difficile la détermination de la stœchiométrie de cette phase secondaire et par voie de conséquence celle du BQT. Les courbes $\epsilon'_r = f(T)$ sont également en bon accord avec l'hypothèse de l'introduction d'une partie du magnésium dans le BQT : quand les clichés de diffraction des rayons X montrent un net dédoublement des raies

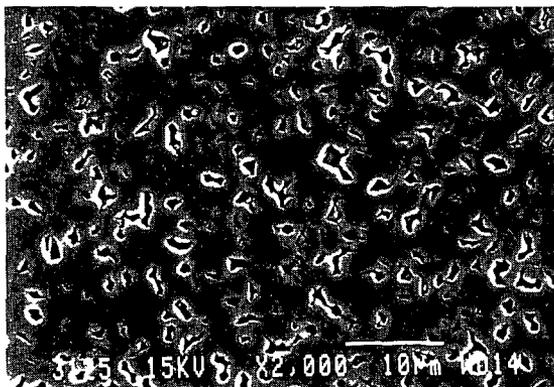


Fig. 10. — Microstructure, à l'issue d'un frittage à 1300 °C – 2 h, de composition nominale $K_2Sr_4Nb_{9,78}O_{29,45}$.

[Microstructure of a sample sintered at 1300 °C – 2 h for $K_2Sr_4Nb_{9,78}O_{29,45}$ nominal composition.]

002-620 sans évolution notable des intensités relatives, le maximum sur ces courbes se déplace nettement vers les basses températures.

3.3. DÉFICIT COMBINÉ DE NIOBIUM ET D'OXYGÈNE. — La difficulté de localiser exactement le magnésium nous a conduit à envisager des compositions déficitaires mais exemptes de magnésium, correspondant à la formule nominale $K_2Sr_4Nb_{10-x}O_{30-(5/2)x}$.

3.3.1. *Étude en diffraction des rayons X.* — Les clichés Guinier à l'issue des différents traitements thermiques (chamottage à 1200 °C – 4 h et frittage à 1200 °C – 2 h ou 1300 °C – 2 h) montrent tous pour le domaine de composition étudié $0 \leq x \leq 0,22$, une phase unique sans aucun déplacement ou dédoublement de raies par rapport à KSN pur.

3.3.2. *Observations microstructurales.* — La mesure des densités apparentes des disques montre qu'un frittage à 1300 °C – 2 h conduit à une meilleure densification qu'un frittage à 1200 °C – 2 h, quelle que soit la composition. Cependant, la densité finale diminue lorsque la valeur de x augmente, pour une température de frittage donnée.

Ainsi, la photographie de la figure 10, qui présente la surface polie puis révélée thermiquement d'un échantillon de composition nominale $K_2Sr_4Nb_{9,78}O_{29,45}$ ($x = 0,22$), après un frittage à 1300 °C – 2 h (chamottage à 1200 °C – 4 h), montre une porosité encore importante malgré la température de frittage élevée.

Cette mauvaise densification est en accord avec l'absence de lacunes anioniques au sein du BQT, celles-ci théoriquement devant faciliter le frittage par des phénomènes de diffusion. Cette constatation amène à postuler l'hypothèse de la formation d'un composé de structure BQT sans lacunes anioniques, accompagné d'une ou plusieurs phases ou du départ d'un composé volatil. À partir de la composition globale de départ, trois mécanismes simples peuvent être évoqués, conduisant à une phase de type BQT à canaux pleins ou partiellement occupés :

- 1) $K_2Sr_4Nb_{10-x}O_{30-(5/2)x} \Rightarrow \frac{10-x}{10} \left(K_{\frac{10(2-x)}{10-x}} Sr_{\frac{40}{10-x}} Nb_{10} O_{30} \right) + \frac{x}{2} K_2O$
- 2) $K_2Sr_4Nb_{10-x}O_{30-(5/2)x} \Rightarrow \frac{2-x}{2} K_2Sr_4Nb_{10}O_{30} + 2xSrNb_2O_6 + \frac{x}{2} K_2O$
- 3) $K_2Sr_4Nb_{10-x}O_{30-(5/2)x} \Rightarrow \frac{8-x}{8} K_2Sr_4Nb_{10}O_{30} + \frac{x}{4} KNbO_3 + \frac{x}{2} SrO.$

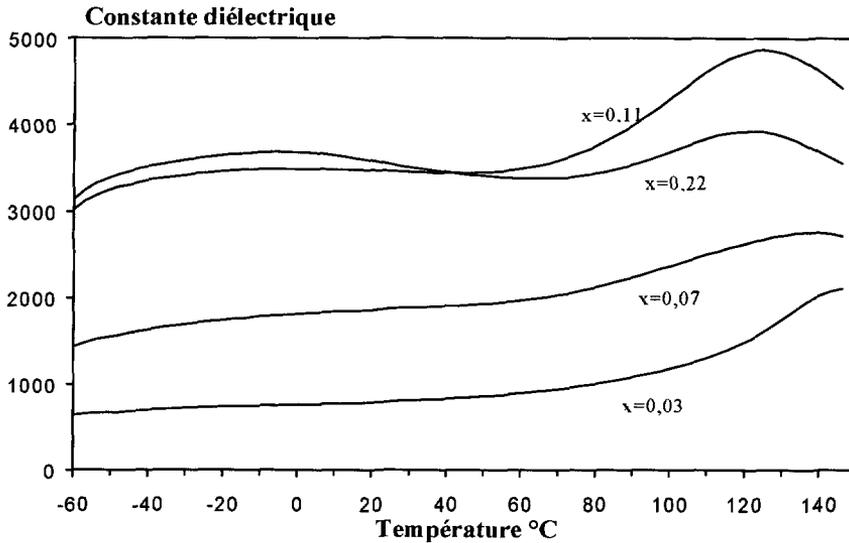


Fig. 11 — Caractéristiques diélectriques $\epsilon'_r = f(T)$, à l'issue d'un frittage à 1300 °C – 2 h, pour des compositions nominales $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10-x}\text{O}_{30-(5/2)x}$.

[Dielectric constant *versus* temperature of samples sintered at 1300 °C – 2 h for $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10-x}\text{O}_{30-(5/2)x}$ nominal compositions.]

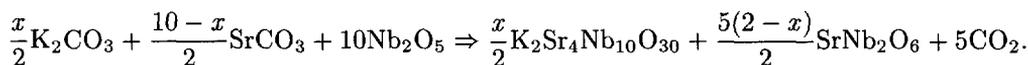
Chacune de ces hypothèses conduit à la formation de phases secondaires alors qu'en microscopie électronique à balayage, l'imagerie par électrons secondaires ou rétrodiffusés ne révèle aucune phase à côté de la matrice, ni de contraste chimique important.

K_2O éventuellement libéré peut s'être volatilisé. Cependant, la présence de SrNb_2O_6 ou de KNbO_3 devrait être décelable après frittage, au moins par microscopie électronique à balayage. KNbO_3 se caractérise théoriquement facilement en analyse EDS puisque le rapport K/Nb égal à 1 induit des pics en énergie d'intensité correcte, mais sa proportion éventuelle dans la matrice est très faible. SrNb_2O_6 serait en proportion plus importante, mais avec un rapport Sr/Nb égal à 0,5 proche de celui de KSN (0,4), son identification par analyse EDS est donc délicate, d'autant plus que du potassium peut s'y substituer et induire une analyse de composition proche de KSN. À ce stade, la vérification de l'hypothèse de la formation de phases secondaires n'est donc pas démontrée, mais elle ne peut non plus être écartée.

3.3.3. Propriétés diélectriques. — L'évolution des courbes $\epsilon'_r = f(T)$ à l'issue d'un frittage à 1300 °C – 2 h (Fig. 11), est en faveur de l'existence d'une seconde phase lorsque x augmente : malgré une augmentation de la porosité avec x , on constate une forte augmentation de la constante ϵ'_r et surtout pour les plus fortes valeurs de x , l'apparition d'un maximum à basse température. La relativement faible variation de la température du maximum haute température par rapport à KSN ($\Delta T < 20$ °C) est donc en faveur de la présence d'une phase BQT très proche de KSN associée à une autre phase à l'origine du maximum basse température. La courbe $\epsilon'_r = f(T)$ où $x = 0,22$, présentant le profil le plus plat, est en fait compatible avec la norme X7R et présente une constante diélectrique de 3500 à la température ambiante. Les pertes diélectriques associées à ces courbes, sont inférieures à 2 % dès la température ambiante.

3.4. ÉTUDE DES COMPOSITIONS $K_xSr_{(5-x/2)}Nb_{10}O_{30}$. — La variation de la température de Curie observée par rapport à $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ dans les compositions précédentes nous a amené à faire une étude particulière de la stabilité des compositions de type $(K_x^+, Sr_y^{2+})Nb_{10}O_{30}$, avec pour seule condition, l'équilibre des charges à savoir $x + 2y = 10$, d'où la formule générale $K_xSr_{5-x/2}Nb_{10}O_{30}$ (la valeur $x = 2$ donne le composé $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ tandis que les compositions où $x < 2$ sont lacunaires).

Après un chamottage sur poudres à 1200 °C pendant 4 heures, pour $1,6 \leq x \leq 2$, la diffraction des rayons X montre que les compositions où $x < 2$, conduisent à un mélange de deux phases : une phase dont le cliché peut se superposer à celui de KSN et une seconde phase, en plus faible proportion, correspondant au cliché de $SrNb_2O_6$ orthorhombique. Le mélange de K_2CO_3 , $SrCO_3$ et Nb_2O_5 réagit donc au cours du chamottage pour former le BQT et $SrNb_2O_6$ suivant l'équation :



Au contraire, à l'issue d'un frittage à 1300 °C – 2 h, une seule phase reste décelable, avec un cliché identique à KSN, bien que l'on ait modifié le rapport cationique par rapport à cette dernière composition.

Propriétés diélectriques. — Les courbes diélectriques $\epsilon'_r = f(T)$ correspondant aux compositions $K_xSr_{5-x/2}Nb_{10}O_{30}$ où $x \leq 2$ sont présentées sur la figure 12. Elles indiquent un décalage de la température de Curie, associée à la transition ferroélectrique-paraélectrique, vers les basses températures, mais pas de deuxième maximum basse température. Nous devons donc conclure à la formation d'une seule phase ferroélectrique, avec une évolution de la température de Curie liée à la non-stœchiométrie dans les canaux du BQT, entraînant une légère évolution des paramètres de maille.

3.5. SUBSTITUTION DE Sr^{2+} PAR Pb^{2+} . — L'influence de l'occupation des tunnels pentagonaux de la structure BQT a ensuite été étudiée par l'introduction d'ions Pb^{2+} . L'association de $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ (KSN) de structure Bronze Quadratique de Tungstène et de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) de structure pérovskite, précédemment étudiée au laboratoire [7, 16], avait abouti après chamottage et frittage, à deux phases de même structure, dont les paramètres de maille évoluaient avec la proportion du mélange. Lorsque la proportion de PMN augmentait dans le mélange KSN-PMN, la distorsion de la maille de KSN avait été attribuée principalement à l'introduction du cation Pb^{2+} , plus volumineux que Sr^{2+} et possédant un doublet $6s^2$ non engagé (pour des raisons stériques, la localisation du cation Pb^{2+} ne peut s'envisager que dans les sites pentagonaux de la maille du bronze).

3.5.1. *Étude en diffraction des rayons X.* — La substitution de Sr^{2+} par Pb^{2+} dans des composés de formule $K_2Sr_{4-x}Pb_xNb_{10}O_{30}$ a déjà fait l'objet d'études [14–16], qui ont mis en évidence des résultats concernant la variation des paramètres de maille en fonction de x . En effet, $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ possédant une structure quadratique et $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ une structure orthorhombique, il existe obligatoirement une limite à leur solubilité mutuelle. Giess *et al.* ont trouvé que sur des céramiques, une distorsion orthorhombique n'était visible sur les clichés de diffraction des rayons X que pour $x \geq 2$ [14]. En revanche, Ravez *et al.* ont observé, après des traitements thermiques très longs (20 heures à 900 °C puis 1050 °C et finalement 1150 °C), un changement de structure quadratique-orthorhombique pour une valeur de x beaucoup plus faible ($x = 0,6$), accompagné d'une discontinuité des paramètres de la maille [15].

Cette discordance nous a amenés à refaire une étude en diffraction des rayons X dans le domaine de composition $0 \leq x \leq 1$, qui correspond à des propriétés diélectriques intéressantes.

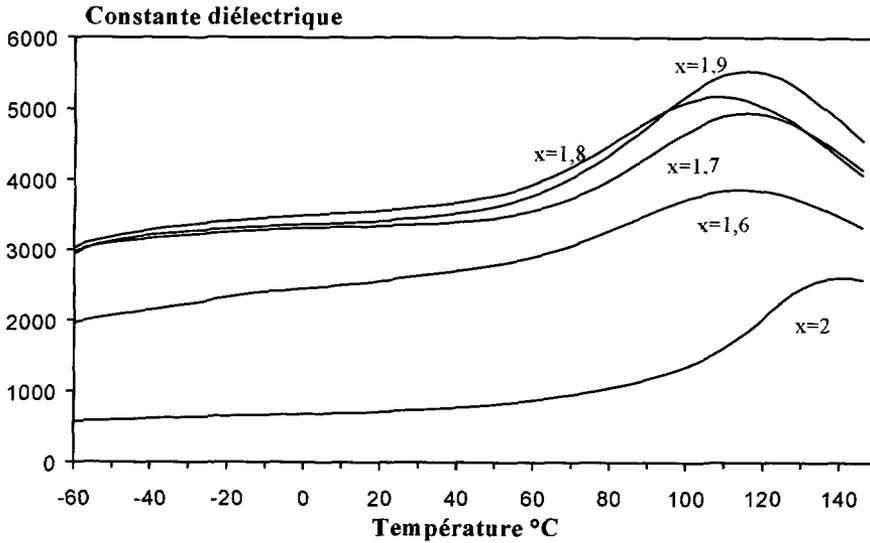


Fig 12. — Caractéristiques diélectriques $\epsilon'_r = f(T)$, à l'issue d'un frittage à 1300 °C – 2 h, pour des compositions nominales $K_xSr_{5-x/2}Nb_{10}O_{30}$.

[Dielectric constant *versus* temperature of samples sintered at 1300 °C – 2 h for $K_xSr_{5-x/2}Nb_{10}O_{30}$ nominal compositions.]

Contrairement à Giess *et al.*, on observe sur les clichés Guinier un dédoublement de raies, impliquant une indexation dans une maille orthorhombique dès $x > 1$. Par contre, on retrouve bien en accord avec Ravez *et al.*, une discontinuité dans les diagrammes de diffraction des rayons X pour $x = 0,6$, aussi bien visible à l'issue d'un chamottage à 1200 °C – 4 h que d'un frittage à 1300 °C – 2 h. L'évolution des paramètres des composés correspondants dans une maille quadratique est présentée sur la figure 13, montrant pour $x > 0,6$ une augmentation régulière de a et une diminution de c .

Le dédoublement de raies visibles sur les clichés Guinier pour $x > 1$ nous amène cependant à penser avec Ravez *et al.*, que dès $x > 0,6$ la symétrie devient orthorhombique et que seule la qualité moyenne des cristaux, à l'issue d'un traitement thermique court (poudres chamottées à 1200 °C – 4 h avec une montée et une descente en température de 150 °C h⁻¹), masque la très faible orthorhombicité de la maille.

3.5.2. Propriétés diélectriques. — Après un frittage à 1300 °C – 2 h, les disques présentent les caractéristiques diélectriques $\epsilon'_r = f(T)$ présentées sur la figure 14, pour des valeurs de x comprises entre 0 et 1.

L'évolution de la température de Curie rejoint les résultats déjà observés dans la littérature [15]. En effet, quand la valeur de x croît jusqu'à 0,5, la température de Curie décroît légèrement (environ 30 °C), puis augmente à partir de $x = 0,63$. L'évolution constatée de la température du maximum peut donc être corrélée à la rupture observée dans l'évolution des paramètres cristallins.

Cette étude a montré qu'un très faible taux de plomb substitué au strontium dans les canaux pentagonaux de la maille de $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ induit des caractéristiques diélectriques très intéressantes. En effet, la permittivité peut augmenter fortement, accompagnée d'une faible variation de la température de Curie.

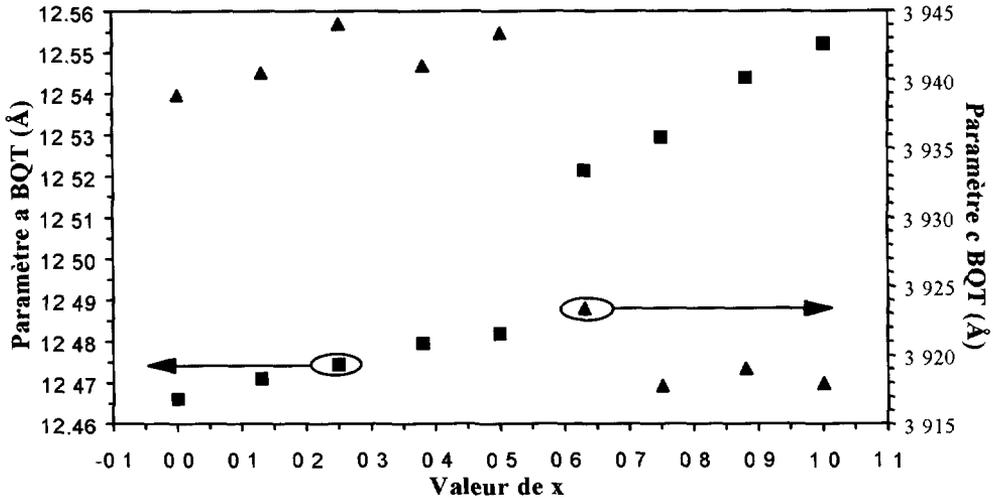


Fig 13. — Évolution des paramètres de maille a et c en fonction de x , pour des compositions $K_2(Sr_{4-x}Pb_x)Nb_{10}O_{30}$, à l'issue d'un chamottage à $1200\text{ }^\circ\text{C} - 4\text{ h}$.

[Lattice parameters evolution *versus* x of $K_2(Sr_{4-x}Pb_x)Nb_{10}O_{30}$ powders calcined at $1200\text{ }^\circ\text{C} - 4\text{ h}$.]

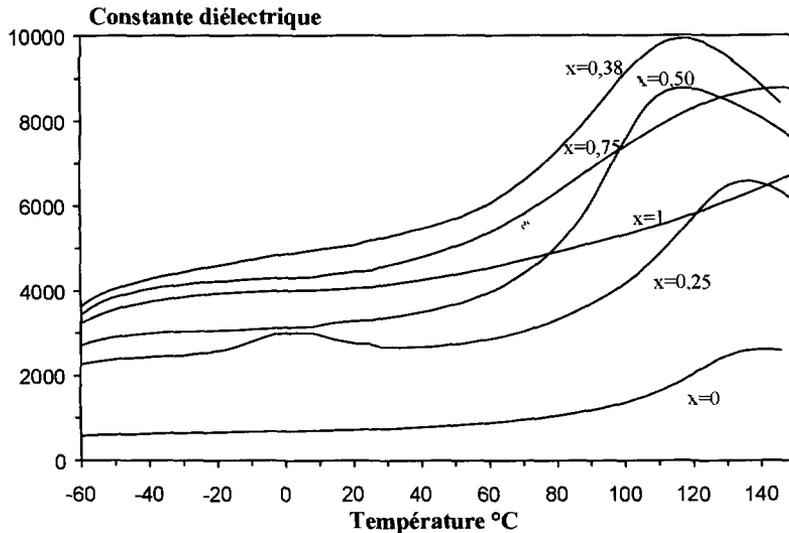


Fig. 14. — Caractéristiques diélectriques $\epsilon'_r = f(T)$, à l'issue d'un frittage à $1300\text{ }^\circ\text{C} - 2\text{ h}$, pour des compositions $K_2(Sr_{4-x}Pb_x)Nb_{10}O_{30}$.

[Dielectric constant *versus* temperature of samples sintered at $1300\text{ }^\circ\text{C} - 2\text{ h}$ for $K_2(Sr_{4-x}Pb_x)Nb_{10}O_{30}$ compositions.]

4. Conclusions

Des substitutions cationiques effectuées en faible proportion dans $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ de structure Bronze Quadratique de Tungstène (BQT), entraînent des changements structuraux et des évolutions notables des propriétés diélectriques.

Ainsi, la substitution de Nb^{5+} par Mg^{2+} dans les sites octaédriques, lorsqu'elle est compensée par du lithium dans les sites trigonaux, conduit à un mécanisme réactionnel compliqué puisque deux phases de type BQT et pérovskite sont présentes, au lieu d'une phase BQT attendue. L'identification complète de cette phase pérovskite est actuellement en cours par une étude particulière en microscopie électronique en transmission. Malgré la présence de ces deux phases, les courbes $\epsilon'_r = f(T)$, très fortement influencées par la présence de Mg et de Li, présentent un seul maximum.

L'obtention de courbes $\epsilon'_r = f(T)$ à caractère plat, lors de la substitution de Nb^{5+} par Mg^{2+} , ne se réalise que lorsqu'elle s'effectue sans lithium, c'est-à-dire lorsque la compensation de charges par rapport à la charpente du BQT n'est pas réalisée. De même, des compositions avec un déficit combiné de niobium conduisent à de telles courbes. La diffraction des rayons X montre dans les deux cas la présence d'une seule phase de type BQT, proche de KSN. La perte de la relation $a/(c\sqrt{10}) = 1$ dans le cas où Mg est présent, montre bien l'introduction d'une partie du magnésium dans les sites octaédriques.

Une distribution cationique différente dans les canaux pentagonaux de $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_4\text{O}_{30}$ a été effectuée en modifiant les taux relatifs de K^+ et Sr^{2+} et aussi en substituant Sr^{2+} par Pb^{2+} . Dans les deux cas, les caractéristiques diélectriques montrent des courbes $\epsilon'_r = f(T)$ proches de KSN, avec une faible variation de la température de Curie pour des faibles valeurs de substitution. Seul Pb^{2+} a l'avantage d'augmenter considérablement la permittivité diélectrique du matériau.

Ces résultats montrent l'intérêt de synthétiser des compositions proches de $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, correspondant à une formule nominale déficitaire en niobium. Même si le mécanisme réactionnel reste à confirmer, il est établi qu'elles aboutissent à des propriétés diélectriques intéressantes. Bien qu'une phase unique de type BQT soit présente sur les diagrammes de diffraction des rayons X, on obtient en effet des courbes $\epsilon'_r = f(T)$ présentant un profil plat compatible avec la norme X7R, associées à des constantes de l'ordre de 3500.

Remerciements

Les auteurs remercient vivement Madame le Professeur M. Hervieu pour sa contribution sur l'étude de nos composés en microscopie électronique en transmission.

Bibliographie

- [1] Niepce J.C. et Haussonne J.M., BaTiO_3 : matériau de base pour les condensateurs céramiques vol. II (Editions Septima, Paris, 1994) IV-17.
- [2] Kutty T.R.N. and Murugaraj P., Phase Relations and Dielectric Properties of BaTiO_3 Ceramics heavily substituted with Neodymium, *J. Mat. Sci.* **22** (1987) 3652-64.
- [3] Desgardin G., Bali H. et Raveau B., Céramiques composites à base de pérovskites et pyrochlores au plomb PZN ($\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 , PFN ($\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}$) O_3 et PMN ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 pour condensateurs multicouches à haute constante diélectrique, *Mat. Chem. Phys.* **8** (1983) 469-491.
- [4] Kato J., Yokotani Y., Nishida M., Kawashima S. and Ouchi H., Dielectric Properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{Ti}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ Ceramic, Proceedings of the 5th Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications, Kyoto 1985, *Jap. J. Appl. Phys.* **24** (1985) 90-92.

- [5] Halmi M., Desgardin G. et Raveau B., Improved Lead Perovskite Compounds (PFN-PFT) for Z5U Capacitor Applications, *Adv. Ceram. Mat.* **3** (1988) 32-37.
- [6] Kanai H., Furukawa O., Nakamura S. and Yamashita Y., Effect of Stoichiometry on the Dielectric Properties and Life Performance of $(\text{Pb}_{0.875}\text{Ba}_{0.125})[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_0.5(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_0.3\text{Ti}_{0.2}]\text{O}_3$ Relaxor Dielectric Ceramic: Part I, Dielectric Properties, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 454-458.
- [7] Boufrou B., Desgardin G. and Raveau B., Tetragonal Tungsten Bronze niobate, $\text{K}_{0.2}\text{Sr}_{0.4}\text{NbO}_3$: a new material for capacitors with flat dielectric curves, *J. Am. Ceram. Soc.* **74-11** (1991) 2809-2814.
- [8] Boufrou B., Desgardin G., Haussonne J.M. et Lostec J., Utilisation de bronzes quadratiques de tungstène pour l'élaboration de compositions diélectriques à forte constante, de type I et de type II, *Silicates Industriels* **7-8** (1993) 149-160.
- [9] Magnéli A., The Crystal Structure of Tetragonal Potassium Tungsten Bronze, *Arkiv. für Kemi.* **1-24** (1949) 213-221.
- [10] Giess E.A., Burns G., O'Kane D.F. and Smith A.W., Ferroelectric and optical properties of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, *Appl. Phys. Lett.* **11-7** (1967) 233-234.
- [11] Galasso F.S., Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds (Peramon Press, 1969).
- [12] Tribotté B. et Desgardin G., Reaction between the Tetragonal Tungsten Bronze niobate $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ and the Perovskite $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, *Mat. Sci. Eng. B.* **40** (1996) 127-139.
- [13] Isupov V.A., Some phases similar to the TTB-probable ferroelectrics, *Ferroelectrics* **76** (1987) 107-111.
- [14] Giess E.A., Scott B.A., Burns G., O'Kane D.F. and Segmüller A., Alkali Strontium-Barium-Lead Niobate Systems with a Tungsten Bronze Structure: Crystallographic Properties and Curie Points, *J. Am. Ceram. Soc.* **52** (1969) 276-281.
- [15] Ravez J., Perron-Simon A., Elouadi B. et Rivoallan L., Évolution de quelques propriétés physiques de phases de structure "Bronzes de Tungstène Quadratiques" par remplacement de l'élément alcalino-terreux par le plomb, *J. Phys. Chem. Sol.* **37** (1976) 949-52.
- [16] Boufrou B., Nouveaux matériaux diélectriques à base de bronze quadratique de tungstène à haute constante diélectrique stable en fonction de la température, Thèse de Doctorat de l'Université de Caen (1994).