

- KOTTWITZ, D. A. (1971). *Acta Cryst.* A27, 391–392.
 LAMLA, E. (1939). *Ann. Phys.* (5) 36, 194–208.
 LIPSCOMB, W. N. (1949). *Acta Cryst.* 2, 193–194.
 PARAK, F., MÖSSBAUER, R. L., BIEBL, U., FORMANEK, H. & HOPPE, W. (1971). *Z. Phys.* 244, 456–467.
 PENNING, P. (1968). *Philips Res. Rep.* 23, 12–24.
 PENNING, P. & POLDER, D. (1968). *Philips Res. Rep.* 23, 1–11.
 RENNINGER, M. (1937). *Z. Phys.* 106, 141–176.
 RENNINGER, M. (1960). *Z. Kristallogr.* 113, 99–103.
 SACCOCIO, E. J. & ZAJAC, A. (1965). *Phys. Rev.* A139, 255–264.
 WILLIAMSON, R. S. & FANKUCHEN, I. (1959). *Rev. Sci. Instrum.* 30, 908–910.
 ZACHARIASEN, W. H. (1945). *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*. New York: John Wiley.

Acta Cryst. (1974). A30, 423

Étude des Phases Haute Température de NaNbO_3 et des Correlations qui les Caractérisent*

By F. DÉNOYER, R. COMÈS, M. LAMBERT ET A. GUINIER

Laboratoire associé au CNRS, Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, 91405-Orsay, France

(Reçu le 6 octobre 1973, accepté le 14 novembre 1973)

From the study of X-ray diffuse scattering diagrams, it has been shown that the diffuse scattering located along three equivalent reciprocal rods $\langle 100 \rangle$ in the cubic phase disappears successively at 641, 575 and 520°C. The interpretation is given in terms of planar local order.

Introduction

Parmi les perovskites, NaNbO_3 présente l'intérêt tout particulier de subir de nombreuses transitions de phase structurales, correspondant à des états paraélectriques, antiferroélectriques et ferroélectriques (Cross & Nicholson, 1955). Nous utiliserons ici la nomenclature des phases introduite par Lefkowitz, Lukaszewicz & Megaw, (1966), que nous reproduisons Tableau 1.

Les études par les méthodes classiques de détermination de structures ont donné les résultats suivants: au-dessus de 641°C, les cristaux ont la structure cubique du type perovskite; les atomes de Na et de Nb sont situés respectivement au sommet et au centre du cube, alors que les atomes d'oxygène aux centres des faces forment un octaèdre régulier; récemment, Glazer & Megaw (1972) et Ahtee, Glazer & Megaw (1972) ont déterminé les structures des phases T_2 , T_1 et S , stables respectivement entre 641 et 575, 575 et 520 et 520 et 480°C. La symétrie moins élevée de ces différentes phases est conditionnée par les rotations des atomes d'oxygène autour des axes $\langle 100 \rangle$ de l'octaèdre. Ceci se traduit par un léger changement des paramètres de la maille cristalline.

Dans la phase T_2 , de symétrie tétragonale, les atomes sont déplacés comme le montre la Fig. 1(a) par la rotation de l'octaèdre d'oxygène autour de l'axe c (Glazer & Megaw, 1972). A cette rotation, viennent s'ajouter celles autour de l'axe a dans la phase T_1 , puis autour de l'axe b dans la phase S (Ahtee *et al.*, 1972).

Les phases T_1 et S ont toutes deux la symétrie orthorhombique.

On voit sur les modèles A du Tableau 1 que le déplacement de chacun des atomes de l'octaèdre d'oxygène résulte de deux rotations au maximum.

Les structures qui viennent d'être décrites correspondent à des structures moyennes. La seule observation des réflexions de Bragg ne permet pas de décider si la structure de toutes les mailles est constante ou si elle fluctue d'une maille à l'autre, les fluctuations provenant du déplacement des atomes autour de leurs positions moyennes. C'est ainsi que le modèle B de la Fig. 2 est aussi valable que le modèle A pour expliquer l'ensemble des taches de diffraction du cristal. En effet, dans le modèle désordonné B , si l'atome d'oxygène occupe avec une égale probabilité les deux sites possibles, sa position moyenne n'est rien d'autre que celle déterminée dans la structure à périodicité parfaite [Fig. 2(a)].

Du point de vue des réflexions de Bragg, une répartition statistique des rotations dans un sens ou dans l'autre, (et) , autour de l'axe a (modèle B) introduit en fait un facteur d'atténuation par rapport à l'absence de rotation autour de cet axe (modèle A), mais ce facteur ne se traduira du point de vue expérimental que par une faible augmentation du facteur Debye-Waller très difficile à déceler.

Seule l'intensité diffusée en dehors des réflexions de Bragg peut nous renseigner de façon précise sur un tel désordre, qu'il soit statique ou dynamique.

L'objet de cet article est de montrer, à partir de l'étude des diffusions 'anormales' de rayons X, que la phase cubique et les phases T_2 et T_1 sont 'désordonnées', que les modèles I_A , II_A et III_A doivent être respectivement

* Cet article fait partie du travail de la thèse de doctorat ès-sciences physiques de F. Dénoyer, enregistrée au CNRS sous le N° A.O. 9547.

remplacés par les modèles 'désordonnés' I_B , II_B et III_B du Tableau 1.

En fait, si les positions figurées en pointillés sur les modèles B du Tableau 1 étaient réparties parfaitement au hasard entre toutes les mailles, un tel cristal ne donnerait en dehors de taches de Bragg qu'une diffusion quasi-uniforme très faible et pratiquement indécélable. Si nous avons pu l'observer, c'est qu'il existe un ordre local à petite distance, avec une corrélation précise et assez étendue dans les plans $\{100\}$ provenant des rotations (ou) [Fig. 1(b)].

Enfin, nous montrerons que, dans la phase S , les rotations des octaédres d'oxygène sont parfaitement ordonnées; les modèles IV_A et IV_B du Tableau 1 sont dans ce cas strictement les mêmes.

Rappels sur la phase cubique ($T > 641^\circ\text{C}$)

Cette phase a déjà fait l'objet d'une étude détaillée (Dénoyer, Comès & Lambert, 1970, 1971); nous nous bornerons ici aux brefs rappels nécessaires à la compréhension de la description des autres phases.

Nous avons déjà vu que la structure *moyenne* de cette phase était la structure parfaite perovskite. Or, les diagrammes de diffusions des rayons X [Fig. 3(a)] réalisés en rayonnement monochromatique [obtenu par réflexion sur les plans (002) du fluorure de lithium]

avec un cristal fixe, présentent simultanément deux types de traînées diffuses:

– les premières correspondent à des plans de diffusion dans l'espace réciproque, qui sont les plans $\{100\}$; elles sont très intenses sur les diagrammes et apparaissent sous forme d'hyperboles pour les plans (100) et (010) et sous forme d'anneaux pour les plans (001) perpendiculaires au faisceau incident. Ces diffusions ont pu être attribuées en majeure partie au déplacement ou au

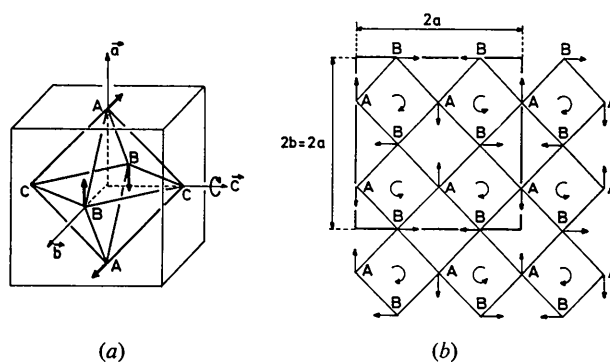


Fig. 1. (a) Déplacements des atomes A et B d'oxygène obtenus par une rotation de l'octaédre autour de l'axe c . (b) Plan de corrélation (001): les déplacements sont tels qu'on obtient les multiplicités $2a$, $2b$ ($b=a$).

Tableau 1. Les phases de NaNbO_3

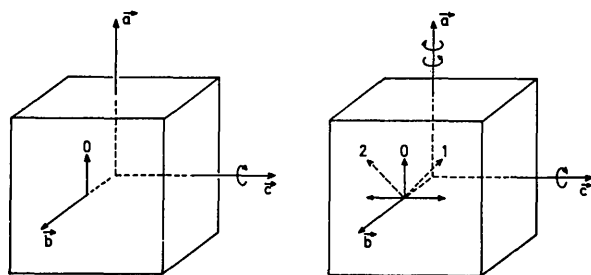
	641°C	575°C	520°C	480°C
Nomenclature des phases	Cubique	T_2	T_1	S
Propriétés diélectriques	Paraélectrique	Paraélectrique	Paraélectrique	Paraélectrique
Symétrie	Cubique	Tétragonale	Orthorhombique	Orthorhombique
Les flèches en traits pleins représentent les composantes des déplacements moyens des atomes dans la maille.				
Les flèches en traits pointillés représentent les différents sites que peuvent réellement occuper les atomes dans la maille.				

mouvement hors centre des atomes de niobium et elles ne présentent de modifications qu'en dessous de 480 °C, il n'en sera donc pas question par la suite, sinon pour remarquer qu'elles forment un quadrillage et fournissent un moyen de repérage simple et précis dans l'espace réciproque. Notons cependant que les atomes d'oxygène contribuent aussi à ces diffusions (voir calcul en appendice), mais cette contribution est négligeable devant celle provenant des atomes de Nb.

– la deuxième catégorie de traînées correspond à des diffusions localisées sur des rangées $\langle 100 \rangle$ du réseau réciproque; nous les avons déjà décrites et interprétées en détail dans un article précédent (Dénoyer *et al.*, 1971). Elles apparaissent comme des taches diffuses pour les rangées réciproques $[001]$ parallèles au faisceau incident, alors que les rangées $[010]$ et $[100]$ apparaissent comme de petits segments diffus respectivement verticaux et horizontaux. La Fig. 3(b) schématise ces traînées dans la zone de Brillouin. On voit qu'elles joignent les points R (3 indices h, k et l demi-entier) aux points M (2 indices demi-entier et un indice entier).

De l'existence de ces rangées réciproques de diffusion, on peut conclure à l'existence d'un 'désordre' impliquant des déplacements ou des mouvements d'atomes corrélés dans les plans du réseau cristallin perpendiculaires à ces rangées, les déplacements dans les plans successifs sont par contre totalement décorrelés si l'intensité est constante le long de ces traînées diffuses.

Nous noterons, dès maintenant, que le terme 'désordre' n'implique en rien un phénomène statique; toutefois, en l'absence de renseignements sur la dynamique des mouvements atomiques, ce que nous pouvons construire, c'est un modèle statique des déplacements d'atomes qui serait semblable à une image instantanée du cristal désordonné et qui donnerait les diffusions observées.



Modèle A

Modèle B

Fig. 2. Modèle A: Structure 'parfaite'. La rotation autour de l'axe c positionne l'atome d'oxygène en 0. [Ce modèle n'est rien d'autre que celui de la Fig. 1(a) où, pour simplifier, nous n'avons considéré qu'un seul atome par maille]. Modèle B: Structure 'désordonnée'. La rotation autour de l'axe c et la répartition statistique des rotations autour de l'axe a , soit dans un sens soit dans l'autre, positionnent l'atome d'oxygène soit en 1 soit en 2, la position moyenne pour l'ensemble du cristal étant en 0.

De la localisation de ces rangées dans la zone de Brillouin (rangées joignant les points R aux points M), on peut déduire que ces déplacements produisent localement un doublement de maille, comme dans les phases de symétries moins élevées [Fig. 1(b)].

Enfin, la présence des trois familles de rangées de diffusion $\langle 100 \rangle$, d'ailleurs nécessaire à la symétrie cubique moyenne, montre que ce 'désordre' particulier affecte les trois familles de plans cristallins $\{100\}$.

Un modèle satisfaisant à ces trois données expérimentales est suggéré par les structures des phases de symétries moins élevées données par Glazer & Megaw (1972) et par Ahtee *et al.*, (1972). Considérons Fig. 1(b), un plan (001) d'atomes d'oxygène A et B ; chaque atome appartient à deux mailles contigues. La continuité entre mailles entraîne l'alternance des sens de rotation autour de l'axe c , d'une maille à l'autre. La corrélation dans le plan résulte de ce mécanisme d'engrenage entre octaèdres voisins. Par contre, les atomes d'oxygène (appelés C) [Fig. 1(a)] de part et d'autre de ce plan ne sont pas affectés par ces rotations; il n'y a pas de corrélation entre un plan d'atomes A et B et les plans homologues contigus. Ceci signifie que la rotation des atomes d'oxygène autour de l'axe c peut se faire soit dans un sens, soit dans l'autre, de façon purement aléatoire dans chacun des plans successifs d'atomes A et B . Pourtant, dans un plan (001) , l'ordre ne s'étend pas indéfiniment, il est limité à des domaines bornés par des lignes de fautes. D'après les largeurs des lignes de diffusion $\langle 100 \rangle$, ces domaines ont des dimensions de l'ordre de 200 Å, au voisinage de la température de transition, et correspondent donc à une longueur de corrélation de 200 Å.

En fait, par raison de symétrie, chaque octaèdre d'oxygène est affecté par les trois rotations, soit dans un sens, soit dans l'autre, mais de même amplitude autour de ses trois axes quaternaires. Chaque atome d'oxygène est déplacé par deux de ces rotations; il y a quatre combinaisons possibles de leurs sens et par conséquent quatre positions permises pour chacun des atomes d'oxygène. Un tel modèle est schématisé par le modèle I_B du Tableau 1: on voit que chacun des atomes d'oxygène est déplacé à partir du centre de la face suivant une diagonale de cette face. Le calcul de l'intensité diffusée par un tel modèle est donné dans l'Appendice.

Phase T_2 ($641 > T > 575$ °C)

La famille de rangées réciproques de diffusion $[001]$ parallèles au faisceau incident, qui apparaissait sur le diagramme de la phase cubique [Fig. 3(a)] disparaît sur le diagramme de la phase T_2 [Fig. 4(a)]. L'intensité s'est 'condensée' en de nouvelles taches de Bragg, toutes situées sur les anciennes rangées de diffusion $[001]$. Le désordre entre les plans cristallins successifs (001) responsable des diffusions sur les rangées réciproques $[001]$ a donc disparu. C'est dire que les sens des rotations des octaèdres le long de chaque rangée $[001]$ sont mainte-

nant corrélés à grande distance. On peut aisément déterminer les indices des nouvelles taches en remarquant qu'elles sont toujours à mi-distance entre deux traînées hyperboliques horizontales et verticales correspondant aux plans réciproques (100) et (010) et d'autre part situées sur les anneaux correspondant aux plans réciproques (001), d'où leurs indices :

$$h = n_1 + \frac{1}{2} \quad k = n_2 + \frac{1}{2} \quad l = n_3 \quad (n_1, n_2 \text{ et } n_3 \text{ entiers})$$

si on se réfère à la maille pseudocubique.

Il s'agit donc des points M situés sur les rangées réciproques [001] [Fig. 4(b)], résultat qui est en accord avec ceux de Glazer & Megaw (1972) et de Ishida & Honjo (1971). L'ordre de la phase T_2 dans la direction [001] se construit donc à partir de l'ordre local planaire de la phase cubique par une mise en ordre des plans (001) successifs, de telle sorte que le sens des rotations des octaèdres reste le même sur toute une rangée [001].

De ce modèle, on déduit :

(1) – que la périodicité suivant [001] n'est pas changée;

(2) – qu'il n'y a plus équivalence entre l'axe c et les axes a ou b , alors que a et b jouent des rôles symétriques; les longueurs c et $a=b$ ne sont plus exactement égales: la phase T_2 devient tétragonale. La maille élémentaire a donc le volume $2a \times 2a \times c$.

On voit par contre sur le diagramme de la Fig. 4(a) que les segments diffus horizontaux et verticaux correspondant aux rangées réciproques [100] et [010] subsistent. Il existe donc toujours un désordre entre les plans parallèles des familles (100) et (010). L'ensemble de ces résultats est schématisé sur le modèle II_B du Tableau 1.

Phase T_1 ($575 > T > 528^\circ \text{C}$)

Il se produit dans la phase T_1 un phénomène analogue à celui que nous venons de décrire pour la phase T_2 . Une deuxième famille de rangées réciproques de diffusion disparaît; il s'agit maintenant des segments diffus horizontaux, correspondant aux rangées [100] Fig. 5(a). Ils sont remplacés par de nouvelles taches de surstructure correspondant aux indices suivants :

$$h = n'_1 + \frac{1}{2} \quad k = n'_2 + \frac{1}{2} \quad l = n'_3 + \frac{1}{2} \quad (\text{point } R)$$

et

$$h = n''_1 \quad k = n''_2 \quad l = n''_3 + \frac{1}{2} \quad (\text{point } X)$$

($n'_1, n''_1, n'_2, n''_2, n'_3$ et n''_3 entier) si on se réfère à la maille pseudocubique comme nous l'avons fait pour les deux premières phases.

Ces résultats sont schématisés sur la Fig. 5(b) et sont en accord avec ceux de Ahtee, Glazer & Megaw (1972) et de Ishida & Honjo (1972) quant à l'ordre moyen. A l'ordre à grande distance entre les plans (001) de la phase T_2 s'est ajouté l'ordre à grande distance entre les rotations d'octaèdres autour de l'axe a . Cette mise en ordre d'un plan (100) à l'autre s'effectue de telle sorte

que le sens de rotation des octaèdres soit alterné sur toute une rangée [100].

Les axes a et b qui jouaient des rôles symétriques ne sont maintenant plus équivalents; il s'ensuit que les longueurs a et b ne sont plus égales: la phase T_1 est orthorhombique. La maille élémentaire a pour volume $2a \times 2b \times 2c$.

Par contre, on voit qu'il subsiste sur le diagramme de la Fig. 5(a) les segments diffus verticaux correspondant aux rangées réciproques [010], les rotations d'octaèdres autour de l'axe b sont donc toujours désordonnées et l'ordre entre les plans successifs (010) n'est toujours pas réalisé.

L'ensemble de ces résultats est schématisé sur le modèle III_B du Tableau 1.

Phase S ($520 > T > 480^\circ \text{C}$)

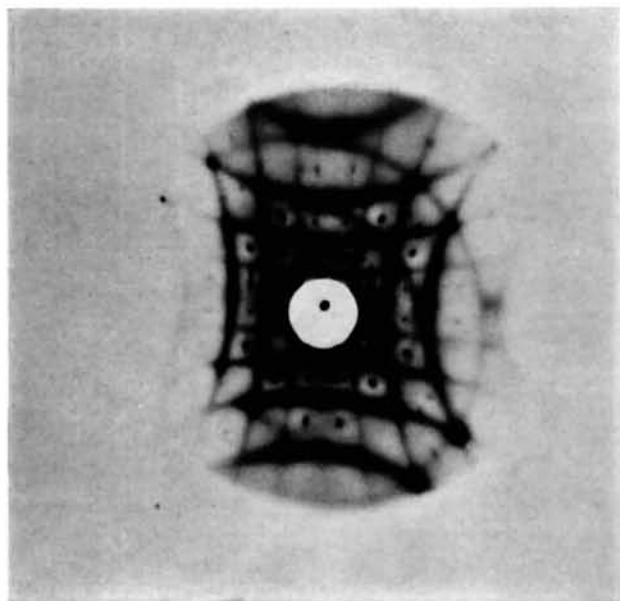
Dans la phase S , la dernière famille de rangées réciproques de diffusion a disparu (Fig. 6), l'ordre à grande distance s'est donc établi aussi entre les plans (010), les rotations des octaèdres autour de l'axe b sont maintenant parfaitement ordonnées. L'ordre suivant l'axe b s'accompagne de nouvelles taches de surstructure. Sur le diagramme de la Fig. 6, on peut voir aisément en s'aidant des plans de diffusion, que certaines de ces taches sont situées au quart de la distance entre les traînées diffuses hyperboliques horizontales et que, par conséquent, la multiplicité de la maille dans la phase S ne peut être que $2a \times 4b \times 2c$, ce qui est cette fois en désaccord avec le modèle de structure proposé par Ahtee *et al.*, (1972) et par Ishida & Honjo (1973). Ces auteurs proposent, en effet, une maille de multiplicité $2a \times 2b \times 2c$. Toutefois, nous ne pouvons pas à l'heure actuelle proposer un modèle de structure, à l'aide de nos seuls diagrammes de diffusion; une étude plus complète de structure serait nécessaire.

Conclusion

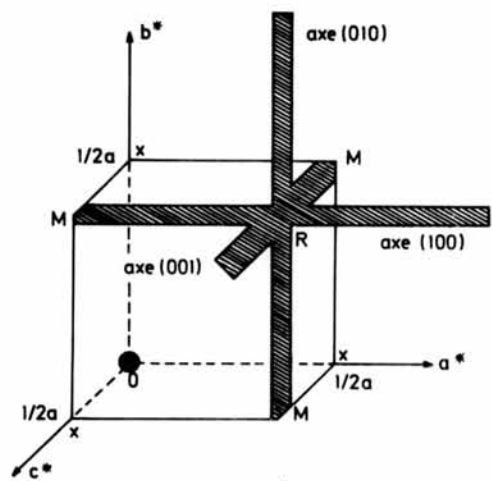
De cette analyse, nous pouvons tirer une première conclusion, à savoir combien les études classiques par diffraction de Glazer & Megaw (1972) et de Ahtee *et al.* (1972) et les données tirées de l'observation des diffusions 'anormales' de rayons X sont complémentaires quant à la détermination des symétries des différentes phases. Cette conclusion doit être très générale et peut être appliquée à toutes les sortes de cristaux présentant des diffusions 'anormales' de rayons X.

En nous aidant maintenant des modèles B du Tableau 1 ainsi que des schémas de zones de Brillouin [Figs 3(b), 4(b), 5(b)], nous pouvons tirer des conclusions plus spécifiques des cristaux de NaNbO_3 :

– nous remarquons tout d'abord que plus la symétrie de la phase est élevée, plus celle-ci est désordonnée; c'est le cas de la phase cubique avec ses trois familles de rangées de diffusion et ses trois familles de plans de diffusion non discutés ici;

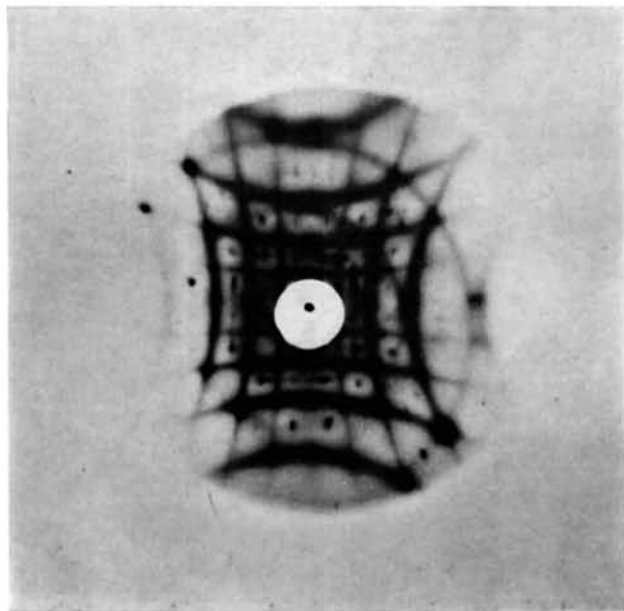


(a)

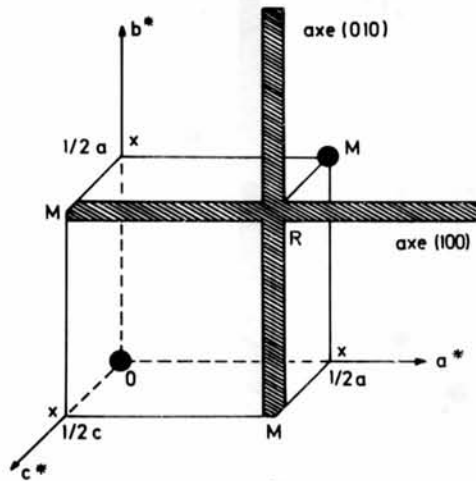


(b)

Fig. 3. NaNbO₃ – Phase cubique – ($T=680^\circ\text{C}$). (a) Diagramme de rayons X réalisé à l'aide d'un monocristal fixe et d'un rayonnement strictement monochromatique Mo $K\alpha$; l'orientation est telle que l'axe [001] est parallèle au faisceau incident, l'axe [010] vertical et l'axe [100] horizontal. (b) Localisation des traînées dans la zone de Brillouin.

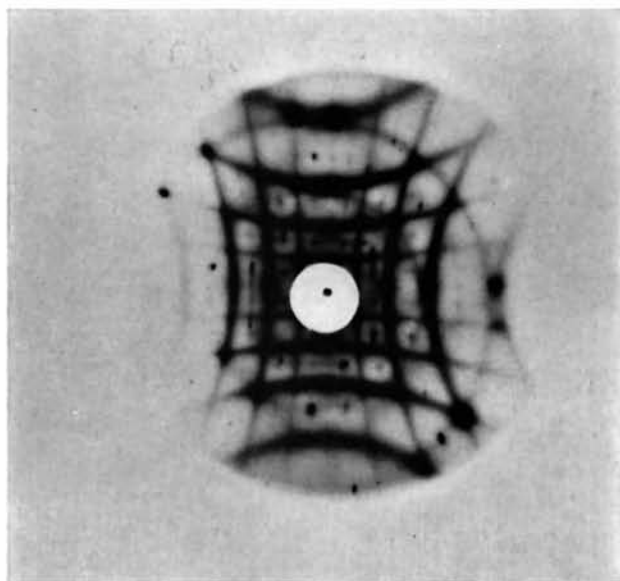


(a)

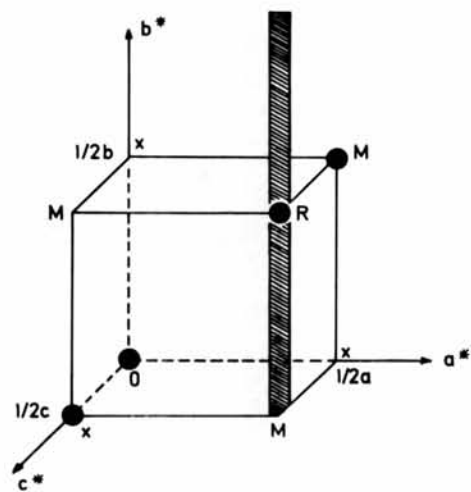


(b)

Fig. 4. NaNbO₃ – Phase T₂ – ($T=595^\circ\text{C}$). (a) Diagramme de rayons X réalisé dans les mêmes conditions que celui de la Fig. 3(a). (b) Localisation des traînées et des taches de sur-structure dans la zone de Brillouin.



(a)



(b)

Fig. 5. NaNbO_3 - Phase T_1 - ($T = 540^\circ\text{C}$). (a) Diagramme de rayons X réalisé dans les mêmes conditions que celui de la Fig. 3(a). (b) Localisation des traînées et des taches de sur-structure dans la zone de Brillouin.

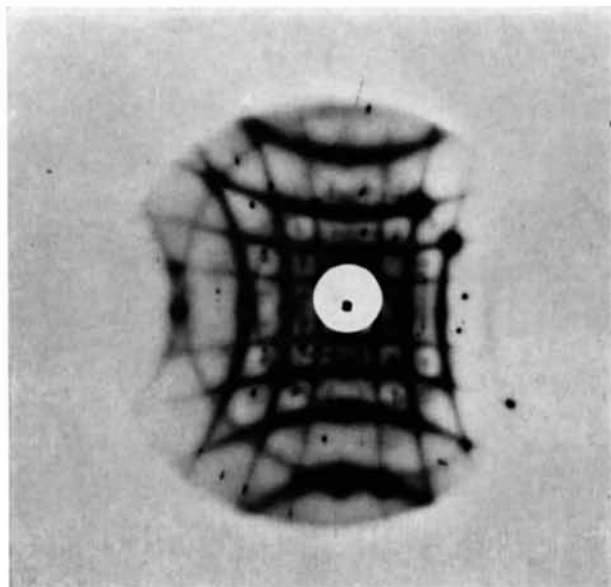


Fig. 6. NaNbO_3 - Phase S - ($T = 500^\circ\text{C}$). Diagramme de rayons X réalisé dans les mêmes conditions que celui de la Fig. 3(a).

– nous constatons que la phase cubique et les phases T_2 et T_1 annoncent localement la phase S , phase où les rotations d'octaèdres autour des trois axes sont complètement ordonnées;

– nous devons aussi insister sur le fait que chacun des atomes d'oxygène est déplacé même en phase cubique suivant des directions $\langle 110 \rangle$; toutefois, nous l'avons vu, ces déplacements ne sont pas statistiques, car ils seraient difficilement observables, ils donneraient une diffusion quasi-uniforme, mais ils sont corrélés en plans, ce qui nous a permis de les mettre en évidence très facilement;

– nous avons vu enfin qu'à chacune des transitions étudiées une famille de rangées réciproques de diffusion se condensait en une famille de taches de surstructure. Dans toutes les descriptions que nous avons faites, nous ne nous sommes jamais préoccupés de ce qui se passait au voisinage des températures de transition; nous n'avons jamais décrit le mécanisme de ces transitions: il fera l'objet d'une étude ultérieure. L'idée la plus simple est qu'au voisinage d'une transition, les plans d'une même famille se corrélaient *entre eux*, pour devenir complètement ordonnés à la température de transition. Ceci se manifeste par la modulation de l'intensité diffusée sur la famille de rangées réciproques correspondante. C'est ainsi que, par exemple, en phase cubique, on commence à voir apparaître au voisinage de la transition des maximum diffus à l'emplacement des futures taches de surstructure de la phase T_2 .

– Enfin, en l'absence de tout renseignement expérimental direct sur la dynamique des mouvements atomiques, nous n'avons pu construire que des modèles statiques de déplacements d'atomes qui rendent compte des diffusions observées. Les structures et les diffusions dans les phases haute température de NaNbO_3 apparaissent cependant très analogues à celles trouvées dans KMnF_3 , composé pour lequel on dispose d'études détaillées de diffusion inélastique des neutrons (Gesi, Axe, Shirane & Linz, 1972; Shapiro, Axe, Shirane & Riste, 1972). Comme dans le cas de KMnF_3 , il est donc vraisemblable que les diffusions anisotropes observées aux rayons X soient pour partie dues à des modes mous et pour partie dues à une diffusion quasi-élastique (pic central en $\omega=0$) dont l'origine a donné lieu à de nombreuses controverses. Ni la théorie quasi-statique simple, ni la théorie dynamique harmonique dans ce cas ne peuvent rendre compte des spectres en fréquence observés en diffusion inélastique des neutrons. Ces spectres sont la preuve de l'existence de forces essentiellement anharmoniques pour lesquelles les notions de 'modes' comme de 'désordres' n'ont plus de sens précis.

En l'absence d'une terminologie admise pour les déplacements ou les mouvements atomiques, nous avons préféré parler d'ordre local pour expliquer les phénomènes de diffusion observés, étant entendu que, s'il n'est pas strictement statique, il correspond au moins à une déformation locale de la structure donc le

temps de vie est long devant la période des phénomènes dynamiques habituels. Il est équivalent de dire qu'il existe dans le cristal des domaines de fluctuations anisotropes devenant très grands près des points de transition et qui pourraient donner lieu à des anomalies dans les spectres de diffusions Raman, comme il en a été observé par Quittet, Lambert, Fontana & Wiesendanger (1973) dans les cristaux de KNbO_3 . Des expériences de diffusion Raman effectuées sur les cristaux de NaNbO_3 donneraient des renseignements précis sur l'existence des domaines de fluctuation.

Par ailleurs, des études de diffusion inélastique des neutrons dans NaNbO_3 semblent très souhaitables, d'autant que ces composés correspondent à des longueurs de diffusion incohérentes des neutrons exceptionnellement faibles, ce qui est particulièrement approprié pour l'étude des phénomènes de très basse fréquence ou quasi-élastique. Nous projetons d'effectuer de telles expériences prochainement à Grenoble (I.L.L.).

Nous tenons ici à exprimer tous nos remerciements à M le Professeur J. P. Chapelle pour la qualité des cristaux qu'il a bien voulu nous fournir et à M L. Deschamps pour son assistance technique.

APPENDICE*

Calcul de l'intensité diffusée en phase cubique

Le calcul qui suit est effectué dans l'approximation de déplacements statiques. Si on se limite à l'intensité du phénomène de diffusion des rayons X (ou des neutrons), les résultats d'un tel calcul sont strictement équivalents à ceux que l'on obtiendrait dans le cas d'une oscillation harmonique particulière, il suffit de remplacer les déplacements par les déplacements quadratiques moyens. Le fait de considérer des plans totalement décorrélés entre eux correspond dans un langage de phonons à prendre des oscillateurs indépendants, ce qui est bien en accord avec une branche de dispersion plate entre les points R et M telle qu'on l'observe dans KMnF_3 (Gesi *et al.*, 1972).

On considère un cristal de symétrie cubique, renfermant $2N_1$ mailles dans la direction \mathbf{a} , $2N_2$ mailles dans la direction \mathbf{b} et $2N_3$ mailles dans la direction \mathbf{c} et contenant 3 atomes d'oxygène par maille.

Le réseau est un réseau moyen, les atomes A , B et C étant déplacés hors de leurs positions de grande symétrie comme sur le modèle I_B du Tableau 1.

Si on corrèle des plans $\{100\}$ on corrèle nécessairement les axes $\langle 100 \rangle$ qui sont les intersections de ces plans; chaque plan corrélé concerne deux atomes sur

* Les calculs détaillés ont été déposés à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30285). On peut les obtenir en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

trois de la maille, l'intersection de deux plans corrélés ne concerne donc que l'un des atomes de la maille. Précisons: prenons pour cela le schéma Fig. 7 où nous avons représenté une maille du cristal à la cote $n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$; nous voyons que:

- la rotation des octaèdres d'oxygène autour de l'axe \mathbf{c} corrèle les déplacements des atomes A et B du plan (001) de cote $n_3\mathbf{c}$.

- de même, la rotation des octaèdres autour de l'axe \mathbf{b} corrèle les déplacements des atomes A et C du plan (010) de cote $n_2\mathbf{b}$. Ceci impose à tous les atomes A de la rangée [100] de cote $n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$ d'avoir des déplacements corrélés.

Appelons $\varepsilon_{n_3}\mathbf{y}$ et $\varepsilon_{n_3}\mathbf{x}$ les déplacements dus à la rotation autour de l'axe \mathbf{c} et $\varepsilon_{n_2}\mathbf{x}$ et $\varepsilon_{n_2}\mathbf{z}$ les déplacements dus à la rotation autour de l'axe \mathbf{b} ;

$$\varepsilon_{n_3} = \pm 1 \quad \text{et} \quad \varepsilon_{n_2} = \pm 1 \quad \forall n_3 \quad \text{et} \quad n_2,$$

$|\mathbf{x}| = |\mathbf{y}| = |\mathbf{z}|$, les valeurs absolues des déplacements étant égales par raison de symétrie.

L'amplitude diffractée par une chaîne [100] d'atomes A située à la cote $n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$ s'écrit:

$$R_{n_2n_3} = f_0 \frac{\sin 2N_1\pi s \cdot \mathbf{a} \exp(2\pi i N_1 s \cdot \mathbf{a})}{\sin 2\pi s \cdot \mathbf{a} \exp(2\pi i s \cdot \mathbf{a})} \\ \times [\exp\{-i\pi s \cdot \mathbf{a}\} \exp\{2\pi i s(-\varepsilon_{n_2}\mathbf{z} + \varepsilon_{n_3}\mathbf{y})\} \\ + \exp\{i\pi s \cdot \mathbf{a}\} \exp\{-2\pi i s(-\varepsilon_{n_2}\mathbf{z} + \varepsilon_{n_3}\mathbf{y})\}].$$

f_0 = facteur de diffusion des atomes d'oxygène.

ε_{n_2} et ε_{n_3} pouvant être égal indépendamment l'un de l'autre à +1 ou -1 suivant la chaîne considérée. On voit que selon une direction [100], il y a quatre types de chaînes (les combinaisons ± 1 et ± 1 de ε_{n_2} et ε_{n_3}).

Si on dispose $2N_2 \times 2N_3$ chaînes de ce type perpendiculairement au plan construit sur \mathbf{b} et \mathbf{c} , l'amplitude diffractée par l'ensemble de ces chaînes s'écrit:

$$S^{(A)} = \sum_{n_2n_3} R_{n_2n_3} \exp\{2\pi i s(n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c})\}.$$

En fait, la rotation autour de l'axe \mathbf{c} impose aux déplacements, lorsqu'on se déplace parallèlement à l'axe \mathbf{b} , d'être alternativement $+\varepsilon_{n_3}\mathbf{y}$ et $-\varepsilon_{n_3}\mathbf{y}$, de même la rotation autour de l'axe \mathbf{b} impose aux déplacements d'être alternativement $-\varepsilon_{n_2}\mathbf{z}$ et $+\varepsilon_{n_2}\mathbf{z}$ lorsqu'on se déplace parallèlement à l'axe \mathbf{c} (Fig. 8).

On peut décomposer l'amplitude diffractée par ces chaînes d'atomes A en quatre termes:

$$S^{(A)} = S_{(\text{Bragg})}^{(A)} + S_{[010]}^{(A)} + S_{[001]}^{(A)} + S_{(100)}^{(A)}.$$

$S_{(\text{Bragg})}^{(A)}$ donne la contribution des atomes A aux taches de Bragg.

$S_{[010]}^{(A)}$ et $S_{[001]}^{(A)}$ donnent les contributions des atomes A aux rangées réciproques de diffusion [010] et [001].

$S_{(100)}^{(A)}$ donne les plans réciproques de diffusion (100).

Il s'agit maintenant de considérer les autres atomes d'oxygène de la maille (les atomes B et C), leurs contributions à l'amplitude diffusée est obtenue par permutation circulaire des termes précédents.

L'amplitude totale s'écrit:

$$A = \underbrace{S_{(\text{Bragg})}^{(A)} + S_{(\text{Bragg})}^{(B)} + S_{(\text{Bragg})}^{(C)}}_{A_{(\text{Bragg})}} + \underbrace{S_{[100]}^{(B)} + S_{[100]}^{(C)}}_{A_{[100]}} \\ + \underbrace{S_{[010]}^{(A)} + S_{[010]}^{(C)}}_{A_{[010]}} + \underbrace{S_{[001]}^{(A)} + S_{[001]}^{(B)}}_{A_{[001]}} \\ + \underbrace{S_{(100)}^{(A)}}_{A_{(100)}} + \underbrace{S_{(010)}^{(B)}}_{A_{(010)}} + \underbrace{S_{(001)}^{(C)}}_{A_{(001)}}.$$

L'intensité totale est égale à AA^* , les termes croisés étant tous nuls, l'intensité se réduit à sept termes.

$$I = \underbrace{A_{(\text{Bragg})} A_{(\text{Bragg})}^*}_{I_{(\text{Bragg})}} + \underbrace{A_{[100]} A_{[100]}^*}_{I_{[100]}} \\ + \underbrace{A_{[010]} A_{[010]}^*}_{I_{[010]}} + \underbrace{A_{[001]} A_{[001]}^*}_{I_{[001]}} + \underbrace{A_{(100)} A_{(100)}^*}_{I_{(100)}} \\ + \underbrace{A_{(010)} A_{(010)}^*}_{I_{(010)}} + \underbrace{A_{(001)} A_{(001)}^*}_{I_{(001)}}.$$

Les résultats sont les suivants:

$$I_{(\text{Bragg})} = 64f_0^2 \frac{\sin^2 2N_1\pi s \cdot \mathbf{a}}{\sin^2 2\pi s \cdot \mathbf{a}} \frac{\sin^2 2N_2\pi s \cdot \mathbf{b}}{\sin^2 2\pi s \cdot \mathbf{b}} \\ \times \frac{\sin^2 2N_3\pi s \cdot \mathbf{c}}{\sin^2 2\pi s \cdot \mathbf{c}} \cos^2 \pi s \cdot \mathbf{a} \cos^2 \pi s \cdot \mathbf{b} \cos^2 \pi s \cdot \mathbf{c} \\ \times [\cos \pi s \cdot \mathbf{a} \cos 2\pi s \cdot \mathbf{y} \cos 2\pi s \cdot \mathbf{z} \\ + \cos \pi s \cdot \mathbf{b} \cos 2\pi s \cdot \mathbf{z} \cos 2\pi s \cdot \mathbf{x} \\ + \cos \pi s \cdot \mathbf{c} \cos 2\pi s \cdot \mathbf{x} \cos 2\pi s \cdot \mathbf{y}]^2.$$

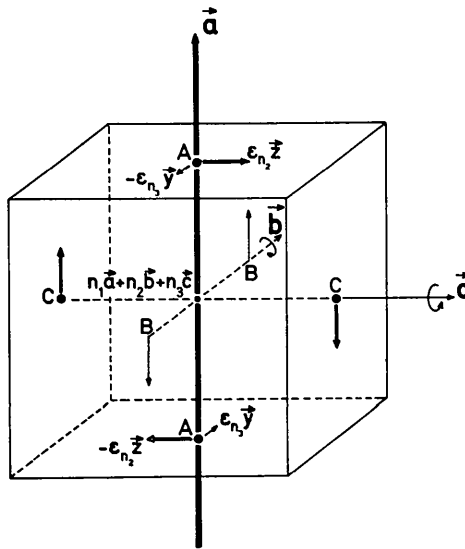


Fig. 7. Composantes des déplacements des atomes d'oxygène situés dans une maille du cristal à la cote $n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$. Les flèches en traits épais proviennent de la rotation autour de l'axe \mathbf{b} alors que les flèches en traits fins proviennent de la rotation autour de l'axe \mathbf{c} . L'ensemble de ces deux rotations (autour de \mathbf{b} et \mathbf{c}) corrèle les déplacements des atomes d'oxygène A le long des chaînes [100].

Cette expression correspond aux réflexions de Bragg; si on pose:

$$s = ha^* + kb^* + lc^*$$

on voit qu'on a de l'intensité diffractée uniquement pour $h, k,$ et l entier.

On peut constater que le désordre se traduit par le facteur $[]^2$, ce facteur serait égal à 1 si le cristal était parfait. Si le désordre était créé par l'agitation thermique, ce facteur $[]^2$ serait le facteur de Debye-Waller.

$$I_{[100]} = 32f_o^2 N_1 \frac{\sin^2 2N_2 \pi s \cdot b}{\sin^2 2\pi s \cdot b} \frac{\sin^2 2N_3 \pi s \cdot c}{\sin^2 2\pi s \cdot c} \\ \times \sin^2 \pi s \cdot b \sin^2 \pi s \cdot c \cos^2 2\pi s \cdot x \\ \times (\sin \pi s \cdot c \sin 2\pi s \cdot y - \sin \pi s \cdot b \sin 2\pi s \cdot z)^2.$$

$I_{[010]}$ et $I_{[001]}$ sont obtenus par permutation circulaire de $I_{[100]}$.

$I_{[100]}, I_{[010]}$ et $I_{[001]}$ correspondent respectivement aux rangées réciproques de diffusion $[100], [010]$ et $[001]$ localisées respectivement en k et l demi-entiers, h et l demi-entiers et h et k demi-entiers. Ce sont ces rangées que nous avons matérialisées Fig. 3(b); elles joignent les points R aux points M de la zone de Brillouin.

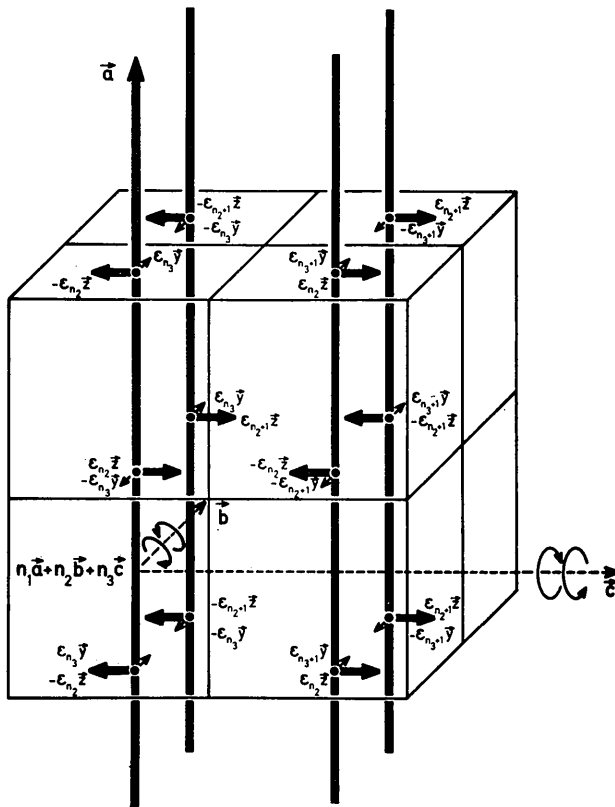


Fig. 8. Chaînes $[100]$ d'atomes A . Les flèches en traits épais proviennent de la rotation autour de l'axe b , alors que les flèches en traits fins proviennent de la rotation autour de l'axe c . Les coefficients ϵ_{n2} et ϵ_{n3} sont égaux à $+1$ ou -1 , suivant que les rotations respectivement selon b et selon c se font soit dans un sens soit dans l'autre.

$$\text{Enfin: } I_{(100)} = 16N_2 N_3 f_o^2 \frac{\sin^2 2N_1 \pi s \cdot a}{\sin^2 2\pi s \cdot a} \\ \times \cos^2 \pi s \cdot a \sin^2 2\pi s \cdot y \sin^2 2\pi s \cdot z.$$

$I_{(010)}$ et $I_{(001)}$ sont obtenus par permutation circulaire de $I_{(100)}$.

$I_{(100)}, I_{(010)}$ et $I_{(001)}$ correspondent à la contribution des atomes d'oxygène dans les plans réciproques de diffusion $(100), (010)$ et (001) situés respectivement en h entier, k entier et l entier.

Nous remarquons que:

1) - l'intensité diffusée selon les plans $\{100\}$ est beaucoup plus faible que l'intensité diffusée selon les rangées $\langle 100 \rangle$.

En effet, on a:

$$\frac{I_{(100)}}{I_{[100]}} \sim \frac{16N_2 N_3 (2N_1)^2}{32N_1 (2N_2)^2 (2N_3)^2} = \frac{N_1}{8N_2 N_3},$$

N_1, N_2 et N_3 étant de l'ordre de 50 mailles au voisinage de la température de transition, on a:

$$\frac{I_{(100)}}{I_{[100]}} \sim \frac{1}{400}.$$

2) - l'intensité diffusée dans les plans $\{100\}$ par les atomes d'oxygène est très modulée.

3) - l'intensité diffusée dans les plans $\{100\}$ par les atomes d'oxygène est beaucoup plus faible que celle diffusée dans les mêmes plans par les atomes de niobium. Cette différence d'intensité provient essentiellement du fait que le facteur de diffusion des atomes d'oxygène est beaucoup plus petit que celui des atomes de niobium ($f_o/f_{Nb} \sim (\frac{8}{41})$).

La contribution des atomes d'oxygène aux diffusions dans les plans réciproques est donc négligeable devant celle provenant des atomes de niobium.

C'est pour ces deux raisons que nous n'avons pas matérialisé les plans réciproques de diffusion sur la Fig. 3(b).

Modification des six termes de diffusion dans les phases T_2 et T_1

Nous ne donnerons pas ici le détail du calcul pour les phases T_2 et T_1 (il suffit de faire dans les termes d'amplitudes calculés pour la phase cubique:

$$\epsilon_{n3} = 1 \quad \text{et} \quad \epsilon_{n3+1} = 1 \quad \forall n_3 \quad \text{pour la phase } T_2$$

et

$$\begin{cases} \epsilon_{n3} = 1 \quad \text{et} \quad \epsilon_{n3+1} = 1 \quad \forall n_3 \\ \epsilon_{n1} = 1 \quad \text{et} \quad \epsilon_{n1+1} = -1 \quad \forall n_1 \end{cases} \quad \text{pour la phase } T_1.$$

Nous allons uniquement donner un tableau récapitulatif (Tableau 2) des deux situations. Nous avons représenté les points M', M'' et M''' ainsi que les points X', X'' et X''' sur la Fig. 9.

Le tableau 2 amène quelques commentaires:

1) - les termes marqués d'une astérisque ne sont pas

Tableau 2. *Tableau récapitulatif*

	641°C	575°C	
	Phase cubique	Phase T_2	Phase T_1
Rangées réciproques de diffusion [100] joignant le point R au point M' [représenté Fig. 3(b)]	Rangées réciproques de diffusion [100] joignant le point R au point M' [représenté Fig. 4(b)]	Taches de Bragg au point R [représenté Fig. 5(b)]	
Rangées réciproques de diffusion [010] joignant le point R au point M'' [représenté Fig. 3(b)]	Rangées réciproques de diffusion [010] joignant le point R au point M'' [représenté Fig. 4(b)]	Rangées réciproques de diffusion [010] joignant le point R au point M'' [représenté Fig. 5(b)]	
Rangées réciproques de diffusion [001] joignant le point R au point M''' [représenté Fig. 3(b)]	taches de Bragg au point M''' [représenté Fig. 4(b)]	Taches de Bragg au point M''' [représenté Fig. 5(b)]	
Plans réciproques de diffusion (100) localisés en h entier [non représenté Fig. 3(b)]*	Rangées réciproques de diffusion [010] joignant le point X''' au point M' [non représenté Fig. 4(b)]*	Rangées réciproques de diffusion [010] joignant le point X''' au point M' [non représenté Fig. 5(b)]*	
Plans réciproques de diffusion (010) localisés en k entier [non représenté Fig. 3(b)]*	Rangées réciproques de diffusion [100] joignant le point X''' au point M'' [non représenté Fig. 4(b)]*	Taches de Bragg au point X''' [représenté Fig. 5(b)]	
Plans réciproques de diffusion (001) localisés en l entier [non représenté Fig. 3(b)]*	Plans réciproques de diffusion (001) localisés en l entier [non représenté Fig. 4(b)]*	Rangées réciproques de diffusion [010] joignant le point O au point X''' [non représenté Fig. 5(b)]*	

* Voir le texte.

représentés sur les Fig. 3(b), 4(b) et 5(b), car ils sont soit confondus avec les plans réciproques de diffusion provenant des atomes de niobium, soit contenus dedans et par conséquent difficilement observables. Nous devons noter cependant qu'ils existent. Pour les mettre en évidence, il nous faut travailler avec un cristal tel que KMnF_3 où seul existe l'effet de rotations des octaèdres de fluor; (F. Dénoyer, R. Comès & M. Lambert, à paraître).

2) – on voit que l'intensité diffusée, selon chaque famille de rangées réciproques, se condense sur une famille de taches de Bragg située toujours sur ces rangées;

3) – de la même manière, l'intensité diffusée, selon chaque famille de plans réciproques, se condense sur une famille de rangées réciproques contenue dans ces plans.

Références

- AHTEE, M., GLAZER, A. M. & MEGAW, H. D. (1972). *Phil. Mag.* **26**, 995–1014.
 CROSS, L. E. & NICHOLSON, B. J. (1955). *Phil. Mag.* **7**, 46, 453–466.
 DÉNOYER, F., COMÈS, R. & LAMBERT, M. (1970). *Solid State Commun.* **8**, 1979–1981.
 DÉNOYER, F., COMÈS, R. & LAMBERT, M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 414–420.
 GESI, K., AXE, J. D., SHIRANE, G. & LINZ, A. (1972). *Phys. Rev.* **B5**, 1933–1941.

- GLAZER, A. M. & MEGAW, H. D. (1972). *Phil. Mag.* **25**, 1119–1135.
 ISHIDA, K. & HONJO, G. (1971). *J. Phys. Soc. Japan*, **30**, 899–900.
 ISHIDA, K. & HONJO, G. (1972). *J. Phys. Soc. Japan*, **32**, 1441.
 ISHIDA, K. & HONJO, G. (1973). *J. Phys. Soc. Japan*, **34**, 1279–1288.
 LEFKOWITZ, I., LUKASZEWICZ, K. & MEGAW, H. D. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 670–683.
 QUITTET, A. M., LAMBERT, M., FONTANA, M. & WIESEN-DANGER, E. (1973). *C. R. Acad. Sci. Paris, sér. B* **277**, 523–526.
 SHAPIRO, S. M., AXE, J. D., SHIRANE, G. & RISTE, T. (1972). *Phys. Rev.* **B6**, 4332–4341.

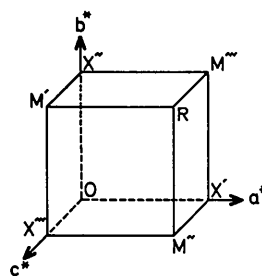


Fig. 9. Une maille du réseau réciproque. Les points M' , M'' , et M''' correspondent aux points ayant un indice entier et deux indices demi-entier. Les points X' , X'' , et X''' correspondent aux points ayant un indice demi-entier et deux indices entiers.