

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

Literatur

- BAILEY, R. A., KOZAK, S. L., MICHELSEN, T. W. & MILLS, W. N. (1971). *Coord. Chem. Rev.* **6**, 407–445.
- BECK, W. & FEHLHAMMER, W. P. (1972). *MTP Int. Rev. Sci. Inorg. Chem. Ser. 1*, **2**, 253–300. Dort weitere Literaturangaben.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180–182.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CLARK, R. J. H. & GOODWIN, A. D. J. (1970). *Spectrochim. Acta*. **A26**, 323–330.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DUISENBERG, A. (1966). Algol-Programm zur Absorptionskorrektur. Laboratorium voor Kristalchemie der Rijks-univ., Utrecht.
- FORSTER, D. & GOODGAME, D. M. L. (1965). *J. Chem. Soc. S.* 268–274. *Inorg. Chem.* **4**, 715–718.
- FUNG, S. C. & DRICKAMER, H. G. (1969). *Proc. Natl. Acad. Sci. US*, **62**, 38–43.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- HELLNER, E., AHSBAHS, H., DEHNICKE, G. & DEHNICKE, K. (1974). *Naturwissenschaften*, **61**, 502–503.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, S. 454–458. London: Macmillan.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2201–2212

Structure Cristalline de la Phase Ferroélectrique du Niobate de Plomb PbNb_2O_6 . Déplacements des Atomes Métalliques et Interprétation de la Surstructure

PAR PH. LABBÉ, M. FREY,* B. RAVEAU ET J. C. MONIER

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide LA 251, UER des Sciences, Université de Caen, Esplanade de la Paix, 14032 Caen Cédex, France

(Reçu le 27 octobre 1976, accepté le 10 janvier 1977)

The ferroelectric phase of PbNb_2O_6 crystallizes in the orthorhombic system. The subcell, space group $Cm2m$, has $a = 17.646(5)$, $b = 17.943(5)$, $c = 3.873(1)$ Å, and the true cell, space group $Bb2_1m$, has $a' = 2a$, $b' = b$, and $c' = 2c$ with $Z = 40$. X-ray data were collected on an automatic four-circle diffractometer with $\text{Mo K}\alpha$ radiation. Full-matrix least-squares refinements, with anisotropic thermal parameters, yield a conventional R value of 0.062 for the true structure (763 reflexions), and an R of 0.057 for the average structure (353 reflexions). Superstructure features have been determined by means of a partial Patterson function, leading (for Pb atoms) to an ordering arrangement in the pentagonal tunnels (A_2 sites) and to a statistical occupation in all the tetragonal tunnels (A_1 sites). The shortest Pb–O distances are found in the pentagonal tunnels. Corresponding Pb site geometry is probably related to the lone pair of Pb^{2+} . With respect to the O framework, all the metal atoms are displaced parallel to the [010] direction of the ferroelectric axis; the average Nb shift is 0.18 Å and the greatest Pb shift is 0.61 Å. A comparison of lead niobate with two similar tungsten bronze-type structures and two perovskite-type structures shows the special behaviour of the Pb atoms in PbNb_2O_6 .

Introduction

Parmi les composés ferroélectriques, les oxydes ternaires de type bronze de tungstène (Magnéli, 1949), et tout particulièrement les niobates des ions bivalents ont

suscité ces dernières années un intérêt croissant en raison de leurs champs d'applications.

La structure de ces phases de formulation $A_n\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ avec $n \leq 6$ peut être brièvement décrite comme une ossature d'octaèdres NbO_6 joints par les sommets et délimitant des tunnels de sections carrée et pentagonale où sont insérés des ions A de grande taille. La symétrie de cet ensemble est soit quadratique, soit orthorhombique. Lors de la transition de l'état paraélectrique

* Adresse actuelle: Laboratoire des Mécanismes de la Croissance Cristalline, Université d'Aix-Marseille III, Centre de Saint Jérôme, 13397 Marseille Cédex 04, France.

à l'état ferroélectrique, les atomes de niobium situés dans les sites octaédriques subissent un déplacement qui est lié à la polarisation spontanée et à la température de Curie suivant la loi expérimentale d'Abrahams, Kurtz & Jamieson (1968). Cette loi fut établie à partir d'un grand nombre de matériaux ferroélectriques parmi lesquels on trouve certains niobates apparentés aux bronzes de tungstène. Mais, alors que les structures actuellement connues de ces niobates ferroélectriques concernent exclusivement des cristaux dont l'axe polaire est parallèle à l'axe des tunnels (Jamieson, Abrahams & Bernstein, 1968, 1969; Abrahams, Jamieson & Bernstein, 1971), le niobate de plomb PbNb_2O_6 présente la particularité d'avoir son axe ferroélectrique situé dans un plan normal à la direction des tunnels. Cette caractéristique, également observée pour PbTa_2O_6 (Subbarao, Shirane & Jona, 1960) et pour $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ (Nakano & Yamada, 1975) pose le problème du domaine de validité de la loi expérimentale citée plus haut.

Une étude structurale préliminaire de l'oxyde PbNb_2O_6 (Labbé, Frey & Allais, 1973) a permis de préciser la direction de l'axe ferroélectrique et de mettre en évidence une surstructure. Elle suggère que les atomes de plomb situés dans les canaux pentagonaux sont impliqués dans le processus ferroélectrique et contribuent fortement à l'orthorhombicité ainsi qu'aux effets de surstructure. La présente étude a été réalisée pour tenter de mieux déterminer le rôle respectif des atomes dans le phénomène ferroélectrique. Ceci implique en particulier la connaissance précise de l'ossature des atomes d'oxygène et l'interprétation quantitative de la surstructure.

Données expérimentales

L'échantillon déjà utilisé dans l'étude préliminaire a été monté sur un diffractomètre Philips PW 1100 avec \mathbf{c} parallèle à l'axe de la tête goniométrique. Le cristal est approximativement un parallélépipède dont les dimensions sont $0,150 \times 0,080 \times 0,065$ mm. Le spectre de diffraction X se compose d'un ensemble de réflexions fondamentales relatif à une sous-maille (a, b, c) et d'un ensemble de réflexions de surstructure d'intensité très faible qui détermine la maille vraie ($a' = 2a, b' = b, c' = 2c$). Les paramètres du réseau, affinés par moindres carrés à partir des angles θ de 24 réflexions sélectionnées dans l'espace réciproque, sont consignés dans le Tableau 1 avec un rappel des symétries.

Tableau 1. PbNb_2O_6 , Mailles et symétries

Maille moyenne	Maille vraie
$a = 17,646$ (5) Å	$a' = 35,293$ (10) Å
$b = 17,943$ (5)	$b' = 17,943$ (5)
$c = 3,873$ (1)	$c' = 7,747$ (2)
Groupe spatial $Cm2m$	Groupe spatial $Bb2_1m$

Un balayage ω a été utilisé pour mesurer les intensités diffractées, le temps de mesure et l'angle de balayage étant constants pour tout le spectre de diffraction (70 s, $\Delta\omega = 1,2^\circ$). Le fond continu a été mesuré de chaque côté des pics pendant 35 s. Les intensités de trois réflexions de référence testées périodiquement n'ont montré aucune variation notable. Un ensemble de 1339 réflexions correspondant à un quadrant du réseau réciproque de rayon $\sin \theta/\lambda = 0,481 \text{ \AA}^{-1}$ a été mesuré, avec la radiation $\text{Mo K}\alpha$ fournie par un monochromateur de graphite. Puis, les corrections de Lorentz et de polarisation ont été appliquées. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée: la morphologie de l'échantillon utilisé est en effet déterminée de manière trop peu précise pour établir de façon significative le calcul des coefficients de transmission. Parmi les 763 réflexions indépendantes définitivement conservées satisfaisant au critère $I_o > 2\sigma(I_o)$, 353 peuvent s'indexer par référence à la sous-maille (a, b, c) et ont des intensités qui varient de 50 à 56 000 (échelle arbitraire). Les 410 autres réflexions sont relatives à la surstructure et ont des intensités qui, à la même échelle, varient de 50 à 550.

Dans une première partie de l'exploitation des mesures, nous n'utilisons pas les réflexions de surstructure. La structure affinée est alors une structure moyenne résolue dans le cadre de la sous maille avec la symétrie polaire $Cm2m$. Dans une seconde partie, les réflexions de surstructure sont introduites dans les affinements qui sont réalisés dans le cadre de la maille vraie avec la symétrie $Bb2_1m$.

Structure moyenne

Affinement de la structure moyenne

Les premiers affinements sont initialisés avec les coordonnées des atomes lourds (Pb, Nb) publiées précédemment (Labbé *et al.*, 1973). Les paramètres affinés sont les coordonnées atomiques, les facteurs de température isotropes pour les atomes de niobium et anisotropes pour les atomes de plomb. Tous les atomes d'oxygène sont alors localisés sur des cartes de séries différences [Fig. 1(a) et (b)] et introduits dans les calculs. Un affinement de toutes les coordonnées atomiques, des facteurs de température anisotropes pour Nb et Pb et isotropes pour les atomes d'oxygène converge alors rapidement. Les facteurs B des atomes d'oxygène sont compris entre $0,6 \text{ \AA}^2$ pour O(23) et $4,5 \text{ \AA}^2$ pour O(14). Ces valeurs sont raisonnables compte tenu de la faible contribution de ces atomes aux intensités de diffraction. Seuls, les facteurs B des atomes O(11) et O(12) assujettis à rester sur un axe binaire sont en dehors de ces limites (22 et 11 \AA^2 respectivement). Dans les derniers calculs, les facteurs B des atomes d'oxygène sont fixés à 2 \AA^2 , cette contrainte ne conduit à aucune variation significative du facteur R_w , ni des déplacements calculés des paramètres atomiques affinés. Les trois réflexions

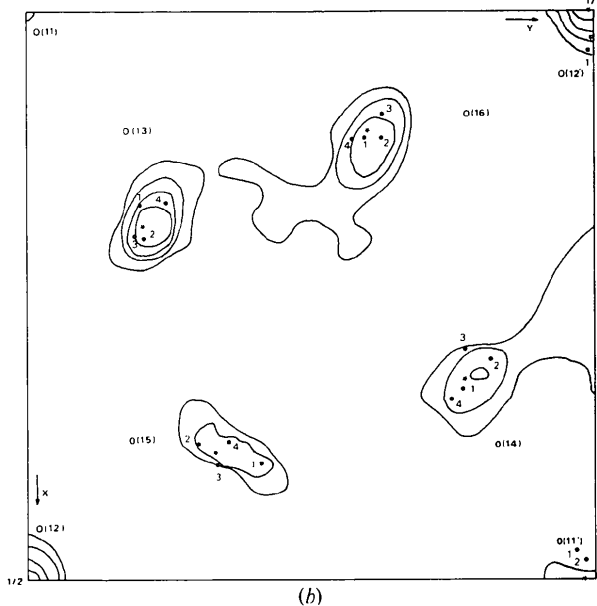
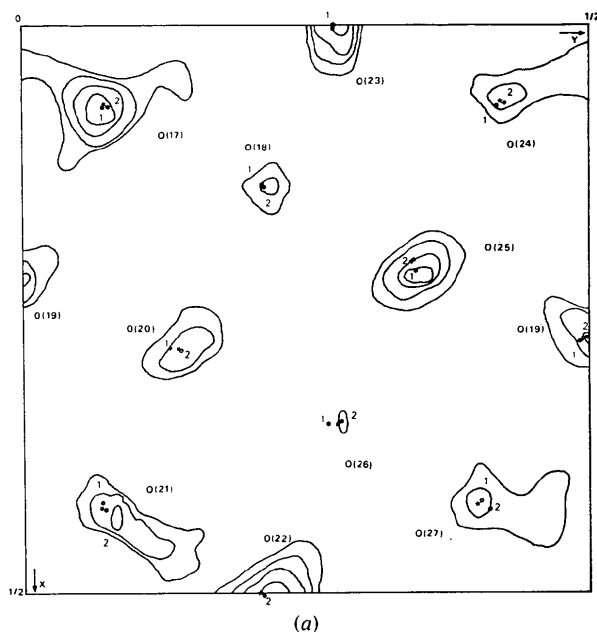


Fig. 1. PbNb_2O_6 , structure moyenne. Sections de séries différences perpendiculaires à $[001]$. Les contours sont dessinés à une échelle arbitraire. Les points noirs représentent la position des atomes d'oxygène de la maille vraie rapportée à la maille moyenne. Les étoiles figurent la position affinée des atomes d'oxygène dans la structure moyenne. (a) Section de cote $z = 0$. (b) Section de cote $z = \frac{1}{3}$.

400, 600 et 002 affectées d'extinction secondaire, ne sont pas introduites dans les derniers affinements.

La valeur finale du facteur R conventionnel ($R = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum \|F_o\|}$) s'établit à 0,057 avec $R_w = \frac{[\sum w(|F_o\| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}}{\sum w|F_o|^2} = 0,069$, et la déviation standard d'une observation de poids unitaire

vaut $S = \frac{\sum w(|F_o\| - |F_c|)^2}{(n_o - n_c)} = 1,17$. Aucune dépendance systématique de la quantité $w(|F_o\| - |F_c|)^2$ vis à vis de F_o^2 ou de $\sin \theta/\lambda$ n'a été observée. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux qui ont été calculés par Cromer & Waber (1965) pour Pb^{2+} et Nb^{5+*} et par Suzuki (1960) pour O^{2-} . Les corrections de dispersion anormale sont effectuées avec les valeurs $\Delta f'$ et $\Delta f''$ publiées pour Pb et Nb par Cromer (1965). Dans les affinements par moindres carrés, la quantité minimisée est $\sum w(|F_o\| - |F_c|)^2$ avec une pondération $w = 1/(0,024F_o + 9)$. Tous les calculs ont été effectués sur un ordinateur CDC 6600 avec des adaptations locales de programmes décrits brièvement par Schlemper, Hamilton & La Placa (1971). Les coordonnées atomiques sont données dans le Tableau 2.†

Dans la synthèse différence de Fourier, effectuée après les derniers affinements, les pics les plus élevés sont répartis au hasard; leur valeur est comparable à

* La charge effective des atomes de niobium est certainement inférieure à +5 (DiDomenico & Wemple, 1969). Cette considération est sans conséquence sur les F_c dans le domaine de θ utilisé.

† Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique pour les structures vraies et moyennes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32432: 10 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. PbNb_2O_6 . Coordonnées atomiques de la structure moyenne ($\times 10^4$)

L'origine est choisie sur l'atome Nb(1). Les sites 8, 9 et 10 sont occupés à 50% par les atomes de plomb.

	x	y	
Nb(1)	0	0	0
Nb(2)	0	4995 (9)	0
Nb(3)	1794 (4)	1106 (7)	0
Nb(4)	3179 (5)	3949 (7)	0
Nb(5)	3937 (5)	1829 (7)	0
Nb(6)	1110 (5)	3219 (7)	0
Pb(7)	3278 (2)	269 (6)	5000
Pb(8)	137 (3)	1955 (7)	5000
Pb(9)	4831 (3)	3444 (7)	5000
Pb(10)	2537 (4)	2491 (7)	5000
O(11)	0	-151 (48)	5000
O(12)	5000	-76 (51)	5000
O(13)	1870 (34)	1022 (37)	5000
O(14)	3243 (30)	3853 (40)	5000
O(15)	3879 (34)	1665 (37)	5000
O(16)	1023 (31)	3013 (37)	5000
O(17)	692 (34)	692 (35)	0
O(18)	1450 (36)	2126 (39)	0
O(19)	2162 (34)	-33 (34)	0
O(20)	2848 (36)	1374 (36)	0
O(21)	4257 (37)	700 (34)	0
O(22)	5000	2083 (50)	0
O(23)	0	2746 (50)	0
O(24)	671 (38)	4217 (35)	0
O(25)	2075 (37)	3459 (36)	0
O(26)	3519 (37)	2772 (36)	0
O(27)	4221 (35)	4091 (35)	0

celle des atomes d'oxygène les moins bien résolus. Comme on pouvait s'y attendre dans le cas de cette structure pseudoquadratique, les corrélations entre les coordonnées y sont très importantes, en particulier pour l'atome Pb(7) dont les coefficients sont voisins de 0,8. En outre, la valeur élevée de certains facteurs d'agitation thermique peut rendre compte du phénomène de surstructure.

Configuration absolue

Les études précédentes (Francombe & Lewis, 1958; Labbé *et al.*, 1973) montrent que la plupart des cristaux de PbNb_2O_6 sont constitués d'une imbrication de petits domaines ferroélectriques reliés par un plan de maclage $\{110\}$ (domaines à 90°) ou par inversion de leur axe ferroélectrique (domaines à 180°). Le cristal étudié ne comporte pas de domaines à 90° . Comme il n'a pas été polarisé, ni soumis à une quelconque contrainte, on ne peut pas exclure l'existence de domaines à 180° . Cependant, nous avons assimilé l'échantillon à un cristal monodomaine et utilisé l'effet de dispersion anormale pour déterminer la configuration absolue de la structure. Un affinement des paramètres atomiques, effectué en remplaçant chaque coordonnée x,y,z du Tableau 2 par x,\bar{y},z conduit au résultat: $R_w(x\bar{y}z) = 0,075$. La valeur du rapport $R_w(x\bar{y}z)/R_w(xyz) = 1,08$ est très supérieure à celle de \mathcal{R} (Hamilton, 1965) au degré de confiance 0,005 qui vaut 1,015 ($\mathcal{R}_{1;266;0,005}$). L'hypothèse de la configuration $x\bar{y}z$ peut donc dans ces conditions être rejetée.

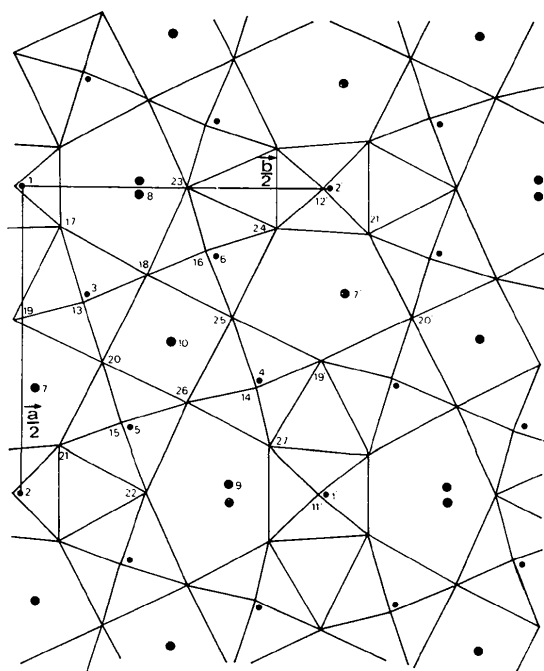


Fig. 2. PbNb_2O_6 , diagramme de la structure moyenne. Les numéros des atomes correspondent à ceux du Tableau 2. Les sites 8, 9 et 10 sont occupés à 50% par les atomes de plomb.

Description de la structure moyenne

Une projection de la structure moyenne de PbNb_2O_6 est représentée sur la Fig. 2. Dans la sous-maille, dix atomes de plomb sont distribués sur les douze sites A_1 ; ils occupent de façon préférentielle les tunnels pentagonaux (sites A_2). Toutefois, les atomes Pb(8) et Pb(9) sont répartis sur deux sites voisins symétriques par rapport au miroir m (100), occupés chacun par $\frac{1}{2}\text{Pb}$ et distants respectivement de 0,48 et 0,60 Å. Tous les tunnels tétraonaux (sites A_1) sont occupés à 50% par les atomes de plomb Pb(10).

La valeur moyenne des distances Nb—O ($l = 1,97$ Å) est comparable à celles publiées par ailleurs pour des niobates à octaèdres NbO_6 (Shannon, 1976). Mais l'examen du Tableau 3 montre que ces distances Nb—O ne sont pas distribuées normalement. En effet, la somme $\Sigma_m(l_m - \bar{l})^2/\sigma^2 = 60,6$ relative à toutes les distances Nb—O indépendantes de la maille, est très supérieure à la quantité $\chi_{25;0,005}^2 = 46,93$; ceci indique que la probabilité d'une distribution normale est largement inférieure à 5×10^{-3} ; il y a donc très peu de chances qu'une distribution normale soit réalisée.

Cette anomalie de distribution des distances Nb—O est associée au glissement de l'ensemble des atomes de niobium par rapport à l'ossature des atomes d'oxygène dans la direction de l'axe ferroélectrique. Cette ossature possède une symétrie pseudoquadratique: par exemple, les quatre octaèdres qui délimitent la cage pérovskite se correspondent pratiquement par un axe 4 parallèle à c qui passe par le point de coordonnées $x = 0,2485$; $y =$

Tableau 3. PbNb_2O_6 , Distances Nb—O et Pb—O inférieures à 3 Å dans la structure moyenne

L'écart type maximum vaut 0,07 Å.

Pb(7)—2 O(21)	2,71	Nb(2)—2 O(21)	1,82
—1 O(15)	2,72	—2 O(24)	1,83
—2 O(19)	2,81	—2 O(12)	1,94
—1 O(13)	2,83	Nb(3)—1 O(20)	1,92
—2 O(20)	2,87	—1 O(18)	1,93
Pb(8)—2 O(23)	2,42	—2 O(13)	1,95
—1 O(16)	2,46	—1 O(17)	2,08
—1 O(16')	2,79	—1 O(19)	2,14
Pb(9)—2 O(27)	2,50	Nb(4)—1 O(27)	1,86
—1 O(11)	2,54	—1 O(19)	1,92
—2 O(27')	2,81	—2 O(14)	1,95
—1 O(14)	2,89	—1 O(25)	2,14
Pb(10)—2 O(26)	2,65	—1 O(26)	2,20
—2 O(25)	2,73	Nb(5)—1 O(26)	1,85
—1 O(14)	2,74	—1 O(22)	1,93
—1 O(15)	2,79	—2 O(15)	1,96
—2 O(18)	2,80	—1 O(20)	2,09
—1 O(16)	2,83	—1 O(21)	2,10
—2 O(20)	2,84	Nb(6)—1 O(25)	1,76
—1 O(13)	2,89	—1 O(24)	1,95
Nb(1)—2 O(17)	1,74	—2 O(16)	1,98
—2 O(11)	1,95	—1 O(18)	2,05
—2 O(27)	2,13	—1 O(23)	2,13

0,2422. Tous les angles entre les diagonales de ces octaèdres sont voisins de 90° et les distances O—O (Tableau 4) sont distribuées normalement autour d'une valeur moyenne de $2,80 \text{ \AA}$ ($\sigma_{\text{O—O}} \simeq 0,10 \text{ \AA}$), qui correspond à la somme des rayons de van der Waals (Bondi, 1964). Les deux distances très courtes O(24)—O(24') et O(17)—O(17') qui valent respectivement $2,37 (10)$ et $2,44 (10) \text{ \AA}$ ne sont probablement pas significatives: les deux atomes impliqués dans les liaisons sont équivalents par la symétrie d'un miroir et relativement proches de ce dernier, aussi ne peut-on absolument exclure un artifice de calcul dans l'affinement de leurs coordonnées.

L'arrangement des atomes de niobium est également pseudoquadratique. Leur localisation autour du site A_1 est en effet compatible dans la limite des erreurs avec l'existence d'un axe 4 parallèle à c qui passe par le point de coordonnées $x = 0,2505$; $y = 0,2526$, c'est-à-dire décalé d'environ $0,18 \text{ \AA}$ selon y par rapport à l'axe 4 attribué aux atomes d'oxygène.

Tableau 4. PbNb_2O_6 . Structure moyenne: distances O—O

L'écart type maximum vaut $0,10 \text{ \AA}$.

O(11)—O(17)	2,74	O(20)—O(18)	2,81
—O(27)	2,74	—O(19)	2,80
O(12)—O(21)	2,72	—O(21)	2,77
—O(24)	2,60	—O(26)	2,77
O(13)—O(17)	2,90	O(21)—O(12)	2,72
—O(18)	2,87	—O(15)	2,68
—O(19)	2,76	—O(20)	2,77
—O(20)	2,67	—O(21')	2,62
O(14)—O(19)	2,87	—O(22)	2,81
—O(25)	2,92	—O(24)	2,66
—O(26)	2,78	O(22)—O(15)	2,87
—O(27)	2,63	—O(21)	2,81
O(15)—O(20)	2,71	—O(26)	2,89
—O(21)	2,68	O(23)—O(16)	2,69
—O(22)	2,87	—O(18)	2,79
—O(26)	2,85	—O(24)	2,89
O(16)—O(18)	2,62	O(24)—O(12)	2,60
—O(23)	2,69	—O(16)	2,97
—O(24)	2,97	—O(21)	2,67
—O(25)	2,80	—O(23)	2,89
O(17)—O(11)	2,74	—O(24')	2,37
—O(13)	2,90	—O(25)	2,83
—O(17')	2,44	O(25)—O(14)	2,92
—O(18)	2,90	—O(16)	2,80
—O(19)	2,90	—O(18)	2,63
—O(27)	2,88	—O(24)	2,83
O(18)—O(13)	2,87	—O(26)	2,83
—O(16)	2,62	O(26)—O(14)	2,78
—O(17)	2,90	—O(15)	2,85
—O(20)	2,81	—O(20)	2,77
—O(23)	2,79	—O(22)	2,89
—O(25)	2,63	—O(25)	2,83
O(19)—O(13)	2,76	—O(27)	2,67
—O(14)	2,87	O(27)—O(11)	2,74
—O(17)	2,90	—O(14)	2,63
—O(20)	2,80	—O(17)	2,88
—O(27)	2,90	—O(19)	2,90
O(20)—O(13)	2,67	—O(26)	2,67
—O(15)	2,71	—O(27')	2,75

Les atomes de plomb occupent eux aussi des positions excentrées dans le squelette des atomes d'oxygène. On doit s'attendre à ce que l'entourage de chaque atome de plomb diffère notablement dans les phases ferro- et paraélectrique. La phase paraélectrique du niobate de plomb n'est pas connue en détail. Selon Roth (1957), la maille est quadratique ($a = 12,56$, $c = 3,925 \text{ \AA}$) et les groupes spatiaux compatibles sont $P4bm$, $P4b2$ et $P4/mbm$. Or, parmi ces trois groupes, seul le dernier $P4/mbm$ admet $Cm2m$, le groupe de la phase ferroélectrique repéré par rapport à la maille a,b,c , comme sous-groupe (Buerger, 1947). Il doit par conséquent être retenu pour définir la symétrie de la phase haute température du niobate de plomb. Dans ces conditions, les sites occupés par Pb(7), Pb(8) et Pb(9) de la phase paraélectrique sont équivalents par un axe quaternaire, et l'environnement de ces atomes par les oxygènes est identique. L'atome Pb(10) est situé sur cet axe quaternaire au centre de la cage pérovskite. Sa coordinence est 12, avec deux distances Pb—O indépendantes dont les valeurs sont voisines de $2,78 \text{ \AA}$.

La situation est différente dans la phase ferroélectrique. L'atome Pb(10) n'occupe plus le centre de la cage pérovskite; il lui est associé un éventail de douze distances différentes Pb—O qui s'échelonnent régulièrement de $2,66$ à $2,89 \text{ \AA}$. Les atomes de plomb des tunnels pentagonaux sont tous décalés dans le même sens selon la direction O_y de l'axe ferroélectrique. Les atomes d'oxygène les plus proches d'un atome de plomb se trouvent alors situés d'un même côté de cet atome, et l'on remarque en outre l'analogie de répartition des trois plus courtes distances Pb—O dans tous les tunnels. Ces particularités sont probablement dues aux propriétés que confère à l'ion Pb^{2+} la présence de la paire électronique non appariée $6s^2$. Cependant, on décèle entre les tunnels pentagonaux des dissemblances liées aux diverses orientations de leur section vis à vis de O_y . Compte tenu de l'existence dans ces tunnels de distances Pb—O plus courtes que celles observées dans la cage pérovskite, la considération des distances Pb—O a été limitée à $2,89 \text{ \AA}$ soit la plus grande valeur Pb—O trouvée dans les cages. On constate alors que le nombre de plus proches voisins oxygène des atomes de plomb varie selon les tunnels: il est huit pour l'atome Pb(7), avec des distances comprises entre $2,71$ et $2,87 \text{ \AA}$; six pour l'atome Pb(9), avec des distances comprises entre $2,50$ et $2,89 \text{ \AA}$; et enfin quatre pour l'atome Pb(8), avec des distances comprises entre $2,42$ et $2,79 \text{ \AA}$ (Tableau 3). La symétrie quaternaire n'est donc plus vérifiée comme dans la phase paraélectrique pour les sites correspondants à ces atomes. On constate également que les distances Pb—O relatives à Pb(7) sont comparables à celles de la cage pérovskite. Pour les atomes Pb(8) et Pb(9), certaines distances Pb—O sont aussi voisines de celles rencontrées dans la cage: une pour Pb(8) à $2,79 \text{ \AA}$, deux à $2,81 \text{ \AA}$ et une à $2,89 \text{ \AA}$ pour Pb(9). Par contre, ces deux atomes, auxquels est

associée une répartition sur deux sites, possèdent chacun trois voisins à des distances très inférieures comprises entre 2,42 et 2,54 Å. Cette conformation est à rapprocher de la structure pyramidale signalée par exemple pour la variété jaune de l'oxyde de plomb (Kay, 1961) ou pour la phase ferroélectrique de $\text{Pb}_x\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ (Kay, Newnham & Wolfe, 1975) dans lesquelles l'atome de plomb occupe le sommet d'une pyramide dont la base est constituée d'atomes d'oxygène.

Structure vraie

Surstructure

Entre tous les matériaux qui cristallisent avec une structure apparentée à celle des bronzes quadratiques, un certain nombre de composés ferroélectriques ont un paramètre c doublé par rapport à celui de la sous maille (Jamieson *et al.*, 1968). Cette caractéristique est détectée généralement sur des clichés de cristal tournant autour de c par l'apparition de strates supplémentaires de faible intensité, constituées de réflexions de surstructure. L'explication proposée pour justifier l'existence de ces réflexions s'appuie, le plus souvent, sur un effet de distorsion des chaînes d'octaédres qui sont parallèles à c . Un tel arrangement implique le décalage en quinconce des atomes d'oxygène communs à deux octaédres (Francombe & Lewis, 1958). Un argument en faveur de cette explication est fourni par l'interprétation structurale de $\text{Ba}_{1+x}\text{Na}_{2-2x}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ où les atomes d'oxygène concernés sont répartis sur deux sites occupés à 50% (Jamieson *et al.*, 1969). La maille vraie de ce composé correspond effectivement au doublement du paramètre c de la maille moyenne. Mais une répartition analogue des atomes d'oxygène rend compte de la structure de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, alors que dans ce cas, aucune surstructure n'est observée (Jamieson *et al.*, 1968). Il est donc possible, *a priori*, que les réflexions de surstructure dans ces composés ne soient pas uniquement provoquées par les atomes d'oxygène et la distorsion des chaînes d'octaédres mais qu'elles soient également dues à un décalage affectant certains atomes lourds. C'est ce que nous avons tenté de vérifier dans le cas du niobate de plomb.

Le groupe d'espace que nous avons retenu pour la structure moyenne du cristal ferroélectrique à partir de la répartition des seules réflexions fondamentales est le groupe $Cm2m$. Le groupe d'espace que l'on peut déduire pour la maille vraie, à partir de toutes les réflexions est le groupe polaire $Bb2_1m$ qui constitue un sous-groupe du précédent. Dans la structure moyenne tous les plans atomiques perpendiculaires à c sont confondus avec les miroirs m (001) équidistants de $c/2$. Dans la structure vraie, les miroirs m (001) sont distants de $c'/2 = c$ et par conséquent une couche atomique sur deux (Pb et O ou Nb et O) n'est pas située dans un élément de symétrie. Les deux possibilités ont été

étudiées. Le modèle présenté par la suite consiste à envisager que deux miroirs m (001) successifs comportent des couches Pb—O indépendantes alors que ces mêmes miroirs font correspondre toutes les couches Nb—O intermédiaires. Dans ces conditions, la cote z des atomes de plomb est fixée dans la maille vraie à 0 ou $\frac{1}{2}$ alors que celle des atomes de niobium peut varier autour de valeurs $\frac{1}{4}$ ou $\frac{3}{4}$.

Cette répartition atomique permet de considérer une occupation ordonnée des cages pérovskite (sites A_1) compatible avec la symétrie de l'espace et les résultats de la structure moyenne: par exemple, une succession le long de c de sites A_1 vides ou occupés alternativement par un atome de plomb. Un tel modèle peut rendre compte à la fois du doublement des paramètres a et c , et de l'occupation statistique 50% relative à ces sites. Nous avons établi des calculs d'intensité avec cette hypothèse. Les intensités des réflexions fondamentales sont bien entendu inchangées. Les intensités de surstructure ont un ordre de grandeur qui est celui de l'observation, mais l'accord s'est révélé mauvais et l'idée a été abandonnée. La répartition ordonnée des atomes de plomb sur tous les sites A_1 est d'ailleurs infirmée par l'analyse de la fonction de Patterson.

Fonction partielle de Patterson

La fonction partielle de Patterson réalisée à partir d'un espace réciproque échantillonné a été étudiée par Takéuchi (1972). Cette fonction partielle est la fonction de Patterson qui correspond à une densité électronique ρ_d obtenue en effectuant la différence entre la densité électronique réelle ρ_r et une densité électronique de base

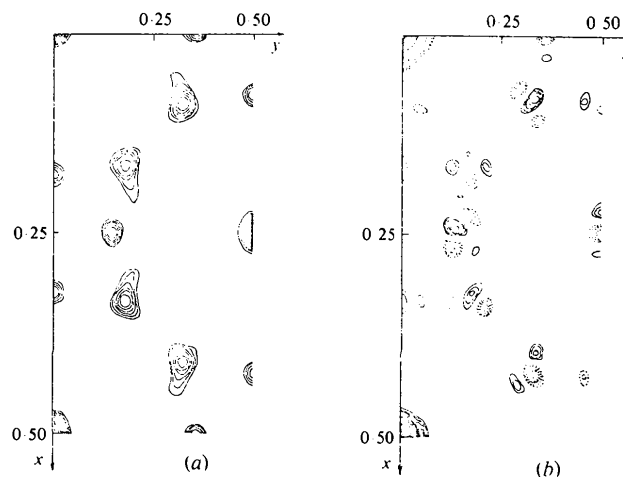


Fig. 3. Comparaison des sections $z = 0$ (maille vraie) de la fonction de Patterson et de la fonction partielle de Patterson. Les contours en traits pleins représentent les zones positives, et les lignes pointillées, les zones négatives. Les échelles sont arbitraires. (a) Fonction de Patterson calculée avec toutes les réflexions. (b) Fonction partielle de Patterson calculée avec les réflexions de surstructure.

ρ_b . Comme l'ont montré Koto & Morimoto (1975), la densité électronique de base ρ_b peut être *a priori* quelconque. Mais, si ρ_b est assimilée à la densité électronique moyenne de la structure, l'échantillonnage de l'espace réciproque se réduit alors à l'ensemble des réflexions de surstructure. Si la surstructure est due à de petits déplacements atomiques, la densité différence ρ_d comporte alors des paires de pics positifs et négatifs centrées sur la position moyenne des atomes. Le produit de self convolution de ρ_d met en évidence des couples de pics positifs et négatifs au voisinage immédiat des vecteurs interatomiques concernés.

Nous avons réalisé le calcul de la fonction partielle de Patterson en utilisant les intensités des seules réflexions de surstructure de PbNb_2O_6 . Les sections $z = 0$ et $z = \frac{1}{4}$ ont été plus particulièrement étudiées et comparées aux sections correspondantes de la fonction de Patterson calculée avec toutes les intensités du spectre de diffraction.

La section $z = \frac{1}{4}$ de la fonction de Patterson présente des pics importants qui correspondent à des vecteurs interatomiques joignant un atome de plomb à un atome de niobium. Par contre, la section $z = \frac{1}{4}$ de la fonction partielle de Patterson est pratiquement nulle, ce qui suggère que la contribution de l'un des deux types d'atomes Nb ou Pb disparaît dans la densité électronique différence ρ_d .

La section $z = 0$ de la fonction de Patterson met essentiellement en évidence les vecteurs interatomiques Nb→Nb et Pb→Pb qui relient les atomes d'une même couche perpendiculaire à *c*. Les pics les plus intenses concernent les atomes de plomb situés dans les tunnels pentagonaux. Ces pics ont été isolés et sont les seuls représentés sur la Fig. 3(a). La section $z = 0$ de la fonction partielle de Patterson est illustrée par la Fig. 3(b). Elle montre un nombre discret d'îlots de pics positifs et négatifs. A chacun de ces îlots, correspond toujours un pic de la Fig. 3(a). Cette correspondance bi-univoque implique que, par rapport à la structure moyenne, l'existence des réflexions de surstructure est due essentiellement à des perturbations provoquées par les atomes de plomb Pb(7), Pb(8) et Pb(9) situés dans les tunnels pentagonaux. Ces perturbations révèlent de petits déplacements de tous ces atomes par rapport à leur position moyenne, ce qui entraîne leur localisation dans les miroirs *m* (001) du groupe d'espace. Les atomes de niobium occupent alors les positions intermédiaires et en accord avec la comparaison des deux fonctions de Patterson, leur périodicité est très proche de celle qu'ils possèdent dans la structure moyenne.

Affinement de la structure vraie

Divers modèles de dispositions des atomes de plomb sont alors testés sur la base des résultats obtenus pour la structure moyenne, en utilisant les seules réflexions de surstructure. Ce sont en effet les intensités de ces

réflexions qui sont les plus sensibles aux modifications structurales par rapport à l'édifice moyen. Le meilleur accord est obtenu pour une répartition ordonnée dans les sites A_2 que l'on peut décrire ainsi: en projection sur (001), les atomes de plomb Pb(9₁) et Pb(9₂) respectivement de cotes $\frac{1}{2}$ et 0 sont pratiquement symétriques par rapport au pseudomiroir *m* (100) qui divise le tunnel pentagonal en deux. Par contre les atomes Pb(8₁) et Pb(8₂) de cote 0 et $\frac{1}{2}$ sont situés du même côté de ce pseudomiroir avec des abscisses comparables, mais un décalage 0,18 Å de leurs ordonnées *y*. La disposition des atomes Pb(7₁) et Pb(7₂) d'une part, Pb(7₃) et Pb(7₄) d'autre part, dans les tunnels respectifs, comporte comme les atomes Pb(8) un décalage suivant *y*. Cette hypothèse la plus probable implique en outre une répartition statistique des atomes de plomb sur tous les sites A_1 avec une occupation 50%.

Ce modèle est ensuite affiné pour tous les atomes avec toutes les réflexions. La signification des résultats de diverses étapes de l'affinement a été estimée à l'aide du test statistique de Hamilton (1965); par exemple, il n'est pas significatif de libérer les cotes *z* des atomes Nb dont les valeurs s'écartent d'ailleurs très peu de 0,25. Dans l'affinement final, celles-ci sont fixées à $\frac{1}{4}$, et la valeur 2 Å² est attribuée aux facteurs d'agitation thermique *B* des atomes d'oxygène. Le schéma de pondération introduit dans les calculs est celui qui est indiqué pour l'affinement de la structure moyenne. La limitation imposée par notre programme d'affinement rendait impossible le traitement simultané des 252 paramètres au cours d'un même cycle. Les derniers calculs ont été conduits soit en fixant seulement les facteurs β_{ij} ($i \neq j$) des atomes lourds, soit en affinant alternativement la moitié de tous les paramètres.

Le facteur *R* final, calculé pour l'ensemble des réflexions est 0,062 avec $R_w = 0,073$ et *S* (126 variables) = 0,85. *R* vaut 0,051 lorsque le calcul est limité aux seules réflexions fondamentales et 0,102 pour le calcul réalisé avec les seules réflexions de surstructure. Les coordonnées atomiques sont consignées dans le Tableau 5.* Ces résultats sont satisfaisants compte tenu de la faible valeur des intensités des réflexions de surstructure et de l'imprécision sur leur mesure.

Toutefois, certains coefficients β_{ii} figurant dans le Tableau 5 ont des valeurs négatives non significatives. Ces quantités oscillent autour de la valeur zéro d'un cycle à l'autre et sont caractérisées, ainsi que toutes les composantes β_{22} relatives aux atomes de plomb par des coefficients de corrélation qui varient entre 0,67 et 0,86. De même, certaines coordonnées des atomes d'oxygène s'affinent mal et oscillent autour d'une valeur moyenne. Ce sont *y* de O(121), O(131), O(134) et O(143) ainsi que *z* de O(171), O(172), O(241) et O(271). La cote *z* de l'atome O(261) a augmenté pendant les trois derniers cycles de l'affinement. Toutes les autres coordonnées

* Voir note sur p. 2203.

Tableau 5. PbNb_2O_6 . Coordonnées atomiques de la structure vraie ($\times 10^4$)

L'origine des ordonnées y est fixée par celle de l'atome Nb(1). Les origines de la maille vraie et de la maille moyenne se correspondent par une translation $(\mathbf{a} - \mathbf{c})/4$. Les sites 10_1 , 10_2 , 10_3 et 10_4 sont occupés à 50% par les atomes de plomb.

	x	y	z
Nb(1)	1249 (3)	4997	2500
Nb(2)	1252 (4)	-5 (5)	2500
Nb(31)	353 (2)	6100 (6)	2500
Nb(32)	2149 (2)	6106 (6)	2500
Nb(41)	338 (2)	3940 (5)	2500
Nb(42)	2160 (2)	3949 (6)	2500
Nb(51)	716 (2)	1792 (5)	2500
Nb(52)	1778 (3)	1865 (8)	2500
Nb(61)	698 (2)	8219 (6)	2500
Nb(62)	1804 (2)	8212 (6)	2500
Pb(71)	385 (2)	235 (4)	0
Pb(72)	395 (2)	297 (4)	5000
Pb(73)	2095 (2)	335 (4)	0
Pb(74)	2128 (2)	182 (4)	5000
Pb(81)	1274 (2)	6999 (3)	0
Pb(82)	1303 (2)	6902 (4)	5000
Pb(91)	1301 (2)	3449 (4)	5000
Pb(92)	1173 (2)	3438 (4)	0
Pb(101)	17 (4)	2482 (7)	0
Pb(102)	2477 (3)	2486 (7)	0
Pb(103)	10 (3)	2497 (7)	5000
Pb(104)	2481 (3)	2489 (7)	5000
O(111)	1128 (25)	4837 (51)	0
O(112)	3671 (24)	-95 (50)	0
O(121)	1421 (25)	-71 (57)	0
O(122)	3870 (24)	4945 (54)	0
O(131)	4607 (25)	1001 (59)	5000
O(132)	4751 (25)	1039 (56)	0
O(133)	2762 (25)	964 (55)	5000
O(134)	2912 (25)	1121 (57)	0
O(141)	410 (24)	3837 (58)	0
O(142)	288 (25)	4062 (59)	5000
O(143)	2264 (25)	3851 (59)	0
O(144)	2038 (24)	3734 (57)	5000
O(151)	736 (25)	2064 (56)	0
O(152)	660 (25)	1515 (56)	5000
O(153)	1749 (25)	1677 (56)	0
O(154)	1854 (25)	1777 (60)	5000
O(161)	4276 (26)	2978 (56)	5000
O(162)	4269 (24)	3122 (56)	0
O(163)	3304 (25)	3135 (55)	5000
O(164)	3193 (26)	2863 (53)	0
O(171)	4113 (19)	708 (41)	2174 (95)
O(172)	3389 (19)	753 (42)	2707 (93)
O(181)	4463 (16)	2128 (42)	2089 (96)
O(182)	3042 (17)	2129 (43)	2740 (99)
O(191)	139 (17)	4963 (42)	2193 (90)
O(192)	2347 (17)	4911 (42)	2690 (87)
O(201)	172 (19)	1299 (42)	2336 (99)
O(202)	2318 (18)	1403 (38)	2055 (97)
O(211)	856 (19)	702 (41)	2312 (94)
O(212)	1619 (18)	726 (39)	2848 (95)
O(220)	1268 (17)	2127 (35)	2805 (91)
O(230)	3770 (20)	2742 (33)	2426 (97)
O(241)	4110 (19)	4187 (41)	2839 (95)
O(242)	3401 (18)	4255 (39)	2050 (99)
O(251)	4836 (17)	3492 (42)	2739 (86)
O(252)	2703 (17)	3430 (41)	2745 (86)
O(261)	509 (18)	2695 (41)	2979 (99)
O(262)	2000 (19)	2816 (40)	2504 (99)

Tableau 5 (suite)

	x	y	z
O(271)	851 (18)	4048 (41)	2808 (91)
O(272)	1612 (18)	4113 (40)	2207 (97)

ont un comportement satisfaisant. Les distances Nb—O et Pb—O sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la structure moyenne. Quelques distances O—O très courtes inférieures à 2,55 Å sont probablement dues à la mauvaise localisation de trois atomes: O(171), O(242) et O(262).

L'exploitation quantitative des réflexions de surstructure permet donc d'établir, pour la structure vraie de PbNb_2O_6 , un modèle de la répartition atomique des atomes lourds. Les limites prévisibles, imposées par nos conditions expérimentales, affectent la précision des résultats. Néanmoins la charpente des atomes d'oxygène reste suffisamment bien définie. Une étude par diffraction neutronique devrait permettre de préciser les déformations subies par cette charpente et de confirmer nos conclusions.

Discussion

Comparaison structure vraie — structure moyenne

Afin de comparer les positions atomiques de la structure vraie et celles de la structure moyenne, nous avons fait subir successivement aux coordonnées définies dans la maille vraie (Tableau 5), une translation $(\mathbf{a} - \mathbf{c})/4$, de manière à ce que l'origine des deux mailles corresponde, puis une transformation de ces nouvelles coordonnées par les opérations de symétrie attribuées à la structure moyenne.

Pour tous les atomes métalliques, cette comparaison est résumée dans le Tableau 6. Elle met en évidence une remarquable coïncidence entre les coordonnées moyennes calculées à partir de la structure vraie et les coordonnées établies précédemment pour la structure moyenne. La dispersion des atomes de niobium autour de leur position moyenne est très faible et confirme ainsi que le réseau Nb possède une symétrie très voisine de la symétrie $Cm2m$ de la maille $a.b.c$. La seule exception concerne l'ordonnée y des atomes Nb(5₁) et Nb(5₂) pour lesquels les écarts types sont d'ailleurs importants. On note pour les atomes Pb(7) une forte dispersion en x et y qui concorde avec l'observation de la série partielle de Patterson, mais par contre aussi une excellente correspondance de leurs valeurs moyennes. Un bon accord est encore relevé pour les atomes Pb(10); il en est tout autrement pour les valeurs x de Pb(8) et Pb(9). Nous avons d'ailleurs remarqué que, suivant le type d'affinement utilisé, l'abscisse x de ces derniers atomes de plomb convergeait vers des valeurs différentes situées en dehors des écarts types $\sigma(x)$. Cette particularité est sans doute en rapport avec le caractère pseudo-

Tableau 6. PbNb_2O_6 . Comparaison structure vraie – structure moyenne

C_1 : Coordonnées des atomes rapportés à la maille moyenne.
 C_2 : Moyenne des coordonnées C_1 .
 C_3 : Coordonnées de la structure moyenne.
 La première ligne indique la valeur du paramètre x , et la deuxième ligne la valeur du paramètre y .

	$C_1 (\times 10^4)$	$C_2 (\times 10^4)$	$C_3 (\times 10^4)$
Nb(1)	2 (6)	2	0
	-3	-3	0
Nb(2)	-5 (7)	-5	0
	4995 (5)	4995	4995 (9)
Nb(3 ₁)	1793 (5)		
	1100 (6)	1796	1794 (4)
Nb(3 ₂)	1799 (5)	1103	1106 (7)
	1106 (6)		
Nb(4 ₁)	3176 (5)		
	3941 (5)	3178	3179 (5)
Nb(4 ₂)	3179 (5)	3938	3949 (7)
	3936 (6)		
Nb(5 ₁)	3932 (5)		
	1792 (5)	3938	3937 (5)
Nb(5 ₂)	3944 (5)	1829	1829 (7)
	1865 (8)		
Nb(6 ₁)	1105 (5)		
	3219 (6)	1106	1110 (5)
Nb(6 ₂)	1108 (5)	3216	3219 (7)
	3212 (6)		
Pb(7 ₁)	3270 (4)		
	235 (4)		
Pb(7 ₂)	3289 (4)		
	297 (4)	3278	3278 (2)
Pb(7 ₃)	3310 (4)	262	269 (6)
	335 (4)		
Pb(7 ₄)	3244 (4)		
	182 (4)		
Pb(8 ₁)	49 (4)		
	1999 (3)	77	137 (3)
Pb(8 ₂)	106 (5)	1950	1955 (7)
	1902 (4)		
Pb(9 ₁)	4898 (5)		
	3449 (4)	4872	4831 (3)
Pb(9 ₂)	4846 (4)	3444	3444 (7)
	3438 (4)		
Pb(10 ₁)	2536 (7)		
	2482 (7)		
Pb(10 ₂)	2546 (6)		
	2486 (7)	2534	2537 (4)
Pb(10 ₃)	2519 (7)	2489	2491 (7)
	2497 (7)		
Pb(10 ₄)	2537 (6)		
	2488 (7)		

symétrique de la structure et avec les problèmes de covariance qui en découlent dans l'utilisation des programmes d'affinement par moindres carrés (Rae, 1974).

Pour les atomes d'oxygène, la comparaison est illustrée par la Fig. 1, qui représente les cartes de densité électronique obtenues par série différence dans la structure moyenne aux cotes 0 et $\frac{1}{2}$. Sur ces cartes sont superposés les emplacements des atomes d'oxygène de la structure réelle rapportés à la maille moyenne. A la cote $z = 0$ (Fig. 1a), les oxygènes se correspondent par paires dont les coordonnées sont égales dans la limite

des erreurs. Par contre, à la cote $z = \frac{1}{2}$ (Fig. 1b), les atomes d'oxygène situés à la même cote que le plomb sont fortement dispersés en x et y autour de leurs valeurs moyennes. Cette constatation confirme remarquablement bien le phénomène de distorsion des chaînes d'octaédres parallèles à c évoqué plus haut et sans doute lié dans PbNb_2O_6 à la position des atomes de plomb dans les tunnels pentagonaux.

Déplacement des atomes métalliques

Comme nous l'avons rappelé, les niobates ferro-électriques assimilés aux bronzes de tungstène, dont les structures moyennes sont actuellement connues, cristallisent avec un axe polaire de direction $[001]$ confondue avec celle des tunnels. Le déplacement Δd d'un atome métallique dans cette direction, par rapport à sa position de plus haute symétrie est alors assimilé à la distance entre cet atome et le plus proche plan moyen (001) des atomes d'oxygène dans la phase ferro-électrique. On ne dispose pas d'un tel repère pour le niobate de plomb PbNb_2O_6 dont l'axe polaire a une direction $[010]$. On peut néanmoins dans ce cas évaluer le déplacement Δd , soit en considérant le décalage global entre la charpente d'oxygènes et l'arrangement des atomes de niobium ou de plomb, comme indiqué plus haut, soit en repérant la position de chaque atome métallique par rapport aux atomes d'oxygène qui constituent ses premiers voisins. Le déplacement de l'atome métallique est alors défini comme la distance entre sa position dans l'état ferroélectrique et le centre du site qu'il occupe. Les sites A_1 , A_2 et B sont respectivement délimités par 12, 15 et 6 atomes d'oxygène.

Tableau 7. PbNb_2O_6 . Structure moyenne: composantes suivant x et y du déplacement des atomes de niobium

	Δx (Å)	Δy (Å)
Nb(1)	0	0,215
Nb(2)	0	0,086
Nb(3)	-0,039	0,129
Nb(4)	-0,019	0,210
Nb(5)	0,070	0,215
Nb(6)	0,123	0,221
Moyenne	0,02 ($\sigma \sim 0,03$)	0,18 ($\sigma \approx 0,03$)

Tableau 8. PbNb_2O_6 . Structure moyenne: composantes suivant x et y du déplacement des atomes de plomb

Les déplacements sont calculés par rapport au centre des atomes d'oxygène qui délimitent les sites A_1 et A_2 .

	Δx (Å)	Δy (Å)
Pb(7)	0,042	0,614
Pb(8)	0,242	0,554
Pb(9)	0,300	0,497
Pb(10)	0,095	0,131

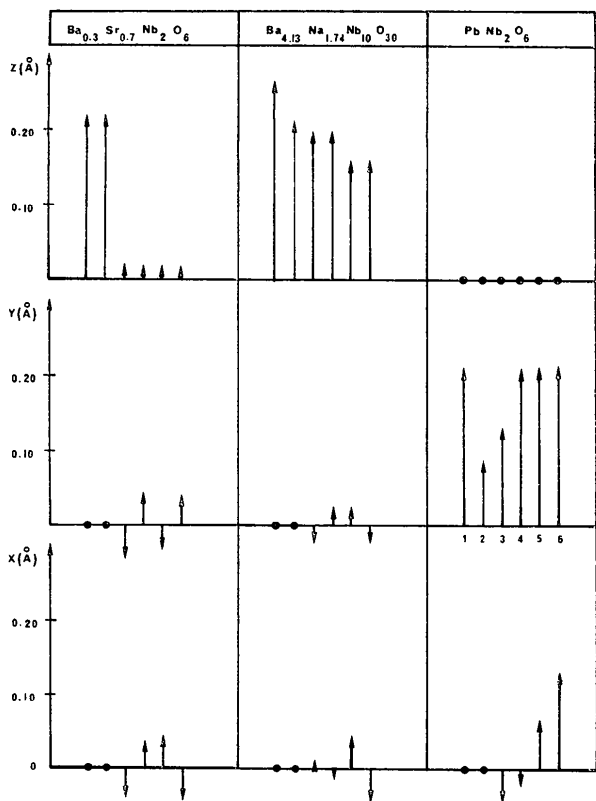


Fig. 4. Comparaison du déplacement des atomes de niobium pour trois structures isotypes. Les composantes x , y et z du déplacement sont calculées par rapport au centre des six atomes d'oxygène qui délimitent le site octaédrique. L'orientation des trois structures est rapportée à celle de PbNb_2O_6 . La comparaison est établie pour chaque site indépendant de celui-ci Nb(1) à Nb(6).

Ainsi définis, les déplacements des atomes Nb et Pb ont été calculés pour la structure moyenne de PbNb_2O_6 (Tableaux 7 et 8) puis recalculés pour deux niobates de structure semblable dont l'axe ferroélectrique est parallèle à c : $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (Jamieson *et al.*, 1968) et $\text{Ba}_{4+x}\text{Na}_{2-2x}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ (Jamieson *et al.*, 1969). Une comparaison des valeurs de ces déplacements est établie pour chaque site indépendant de PbNb_2O_6 et la Fig. 4 montre clairement que, dans chacune de ces trois structures, la composante principale du déplacement des atomes Nb n'est importante que dans la direction de l'axe ferroélectrique. De plus, pour PbNb_2O_6 , l'amplitude du déplacement des atomes de niobium $\Delta d = 0,20 \text{ \AA}$, que l'on peut déduire de la relation expérimentale $T_c = (2,00 \pm 0,09) \times 10^4 (\Delta d)^2 \text{ K}$ établie par Abrahams *et al.* (1968), où T_c désigne la température de Curie (570°C), concorde remarquablement bien avec la valeur maximum observée ($0,22 \pm 0,04 \text{ \AA}$) ou avec la valeur moyenne ($0,18 \pm 0,04 \text{ \AA}$). Une meilleure connaissance de la phase paraélectrique serait nécessaire pour mieux définir la distorsion éventuelle de l'ossature des atomes d'oxygène ainsi que le déplacement relatif des atomes métalliques à travers la transition de phase.

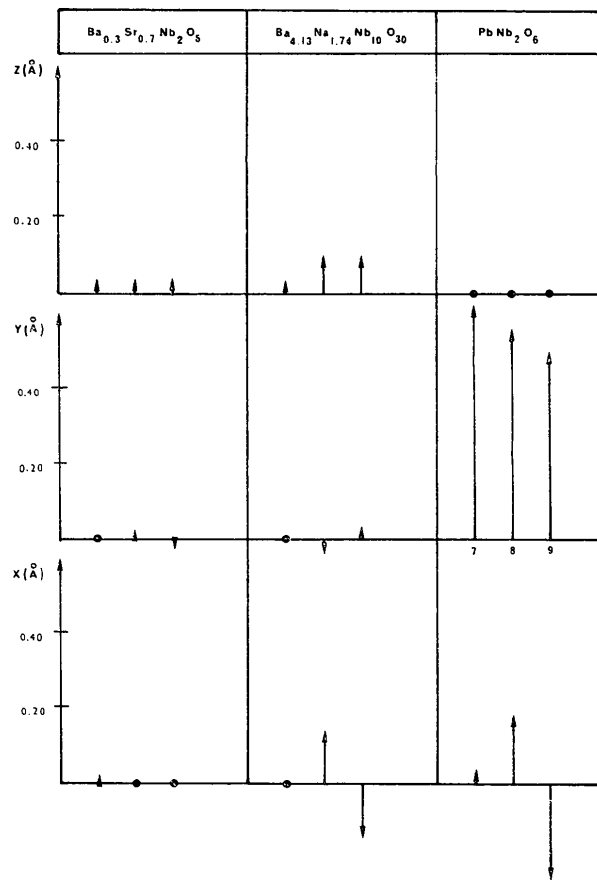


Fig. 5. Comparaison du déplacement des atomes métalliques dans les tunnels pentagonaux pour trois structures isotypes. Les composantes x , y et z du déplacement sont calculées par rapport au centre des 15 atomes d'oxygène qui délimitent le site métallique. L'orientation des trois structures est rapportée à celle de PbNb_2O_6 . La comparaison est établie pour chaque site indépendant de celui-ci Pb(7), Pb(8) et Pb(9).

Cependant, la présente détermination suggère fortement que la loi d'Abrahams *et al.* (1968) se vérifie pour des situations structurales très différentes.

Une comparaison analogue à celle décrite pour les niobium est établie pour les atomes métalliques situés dans les tunnels pentagonaux. La Fig. 5 illustre l'amplitude des déplacements atomiques calculés. Ces déplacements concernent respectivement Ba/Sr, Ba et Pb: ils sont calculés par rapport au centre des quinze atomes d'oxygène qui délimitent les sites métalliques A_2 . On constate que le déplacement des atomes de plomb dans la direction de l'axe ferroélectrique est très important comparé à celui des atomes Ba/Sr ou Ba dans les deux premières structures.

Ce comportement de l'atome de plomb n'est pas exceptionnel. On trouve un effet analogue dans la structure quadratique de PbTiO_3 (Shirane, Pepinsky & Frazer, 1955) où les atomes de plomb sont déplacés dans la direction polaire $[001]$ de $0,456 \text{ \AA}$ par rapport à

leur environnement d'oxygène. Cette valeur est également très forte comparée à la valeur 0,068 Å du déplacement des atomes de baryum dans BaTiO_3 (Frazer, Danner & Pepinsky, 1955). Cela signifie probablement que le doublet électronique non apparié de l'atome de plomb interfère notablement avec le mécanisme ferroélectrique.

Toutefois, le comportement des atomes de plomb situés dans les cages pérovskites de PbNb_2O_6 est très différent de celui qui est observé pour PbTiO_3 . En effet, l'examen du Tableau 8 montre que l'atome Pb(10) se déplace de 0,162 Å en direction de l'atome O(14) dans le plan (001). Cette constatation est, pour le niobate de plomb, en faveur d'un mécanisme ferroélectrique qui serait initialisé par la présence des atomes de plomb dans les tunnels pentagonaux. Les ions Pb^{2+} sont susceptibles de se mouvoir facilement dans les sites A_2 de grande taille qu'ils occupent de façon préférentielle. Leur interaction avec les atomes de niobium imposerait la direction de l'axe ferroélectrique associée à la déformation orthorhombique; il en résulterait une diminution de volume de la cage pérovskite et un aplatissement des octaèdres suivant l'axe [001]. Or, les caractéristiques des cages pérovskites dans PbTiO_3 et dans PbNb_2O_6 sont différentes: celle de PbTiO_3 possède un volume $V = 63,25 \text{ \AA}^3$ avec un rapport $c/a = 1,06$ des paramètres de sa maille, alors que les valeurs correspondantes de PbNb_2O_6 sont plus faibles, respectivement $61,32 \text{ \AA}^3$ ($a \times b \times c/20$) et 0,97 ($c\sqrt{20}/\sqrt{ab}$) bien que le rayon de l'atome de niobium soit plus grand que celui de l'atome de titane. Cet argument est donc en faveur de notre hypothèse. Les atomes Pb(10), qui occupent partiellement les sites A_1 , subiraient alors des déplacements dont la direction et l'amplitude seraient conditionnées par l'encombrement stérique des atomes d'oxygène qui les entourent.

Symétrie et surstructure dans les oxydes de type bronze de tungstène

Cette étude de PbNb_2O_6 permet de dégager le rôle prépondérant des atomes de plomb situés dans les tunnels pentagonaux: d'une part, le déplacement important des ions Pb^{2+} dans ces tunnels confère au cristal l'originalité de ses caractéristiques ferroélectriques, d'autre part, la mise en ordre de leur répartition est fortement liée aux phénomènes observés de surstructure. Ces caractères peuvent être spécifiques, et associés à la nature même de l'élément Pb, mais aussi être généralisables à d'autres cas de structures apparentées à celle des bronzes quadratiques.

Les déterminations structurales des composés de ce type qui possèdent une surstructure sont peu nombreuses, et à notre connaissance la présente étude d'une telle surstructure est la première réalisée. Outre le cas de PbNb_2O_6 , on a effectivement signalé une surstructure et déterminé la structure moyenne de $\text{Ba}_{4+x}\text{Na}_{2-2x}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ (Jamieson *et al.*, 1969) et $\text{Sn}_{0,25}\text{WO}_3$ (Steadman, 1972). Dans les trois structures que l'on vient de citer, les tunnels pentagonaux analogues à ceux qui comportent les atomes Pb(8) et Pb(9) de PbNb_2O_6 , contiennent respectivement les atomes Pb, Ba et Sn. Les atomes de plomb sont décalés par rapport au centre des tunnels et répartis sur deux sites. Les atomes de baryum, également répartis sur deux sites, occupent le centre des tunnels. La distribution des atomes d'étain, moins bien définis, est indiquée par une carte de densité électronique (Fig. 6). Rapportés à la même sous-maille, dont les dimensions sont approximativement celles de PbNb_2O_6 ($a \simeq 17$, $b \simeq 17$, $c \simeq 4 \text{ \AA}$), les groupes d'espace de ces trois structures sont respectivement $Cm2m$, $Cmm2$ et $C4_2/m$. Ce dernier symbole n'est pas standard et le groupe s'écrit en

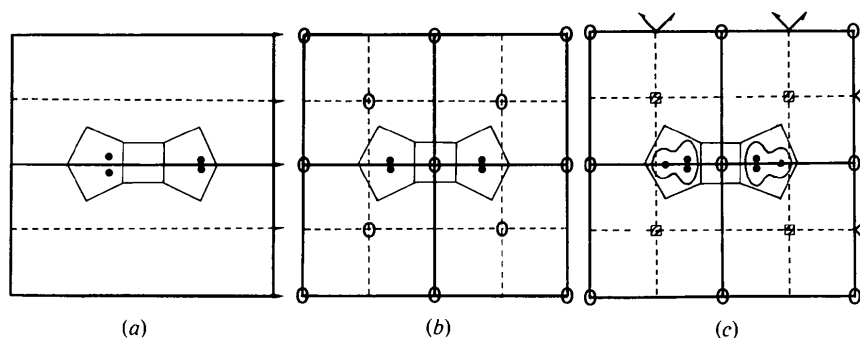


Fig. 6. Comparaison de l'occupation de tunnels pentagonaux pour trois structures apparentées aux bronzes quadratiques. Les éléments de symétrie dessinés sont ceux des groupes spatiaux affectés à la structure moyenne. Les sous-mailles représentées ont approximativement les dimensions $a \sim 18$, $b \sim 18$, $c \sim 4 \text{ \AA}$. (a) PbNb_2O_6 , $Cm2m$. Les atomes Pb(8) et Pb(9) sont répartis dans chaque tunnel sur deux sites excentrés (la présente étude). (b) $\text{Ba}_{4+x}\text{Na}_{2-2x}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, $Cmm2$. Les atomes de baryum sont répartis sur deux sites au centre du tunnel (d'après Jamieson *et al.*, 1969). (c) $\text{Sn}_{0,25}\text{WO}_3$, $C4_2/m$. La position des atomes d'étain est estimée à partir de courbes de densité électronique (d'après Steadman, 1972).

réalité $P\bar{4}2_1m$ lorsqu'il se réfère à la sous-maille de $\text{Sn}_{0,25}\text{WO}_3$ ($a = 12,229$, $c = 3,774$ Å). On note que les deux premiers groupes ont un axe de symétrie polaire, alors que le groupe ponctuel $4\bar{2}m$ associé au bronze $\text{Sn}_{0,25}\text{WO}_3$ n'en possède pas.

Il faut cependant remarquer que ces trois groupes correspondent à une structure moyenne. Or, si le cristal est ferroélectrique, le groupe G qui possède un caractère polaire est celui relatif à la maille vraie, c'est-à-dire, celui qui peut être déterminé lorsque toutes les réflexions du spectre sont considérées. Si l'espace réciproque est limité aux seules réflexions fondamentales, la symétrie associée à l'espace est alors celle d'un groupe G' qui accepte G comme sous groupe et qui peut ou non posséder un caractère polaire. La densité électronique que l'on peut alors déterminer est celle qui résulte de l'association de la densité électronique réelle et de la symétrie attribuée au groupe G' . Cette symétrie du groupe G' ne doit d'ailleurs pas être confondue avec celle de la phase paraélectrique ou celle du prototype (Abrahams & Keve, 1971) qui possèdent le plus souvent une symétrie plus élevée et généralement centrée. Tous ces groupes sont compatibles avec des structures très voisines les unes des autres.

Dans les trois cas de la Fig. 6, les tunnels pentagonaux représentés sont divisés en deux par un plan de symétrie m (100) et les atomes Pb, Ba ou Sn sont distribués sur des sites symétriques par rapport à ce miroir m . Dans ces structures une répartition statistique sur plusieurs sites semble peu probable, et il est préférable d'envisager, comme nous l'avons fait pour PbNb_2O_6 , que ce phénomène résulte d'un simple effet de moyenne introduit par l'élément m dans le choix du groupe G' . La structure de $\text{Ba}_{4+x}\text{Na}_{2-2x}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ comporte en outre un plan de symétrie m' (010) qui fait correspondre les deux tunnels au centre desquels sont situés les atomes Ba. Ce plan n'existe pas dans PbNb_2O_6 : il serait perpendiculaire à l'axe ferroélectrique et incompatible avec le déplacement des atomes de plomb dans les tunnels. Toutefois, s'il était introduit comme élément du groupe G' , relatif à sa sous-maille, on aboutirait pour le contenu atomique des tunnels renfermant les atomes 8 et 9 à une distribution électronique très voisine de celle qui est proposée par Steadman (1972) pour $\text{Sn}_{0,25}\text{WO}_3$ dont le groupe d'espace contient justement un tel miroir m' . Cette distribution illustrerait alors un autre effet de moyenne.

Il est très possible, par conséquent, que la distribution des atomes d'étain dans $\text{Sn}_{0,25}\text{WO}_3$ soit semblable à celle qui a été décrite pour les atomes de plomb dans PbNb_2O_6 ; c'est-à-dire que contrairement aux atomes de baryum, les ions Sn^{2+} occupent une position excentrée dans chaque tunnel. Cette hypothèse confirmerait le rôle prédominant du doublet électronique non lié ($5s^2$ pour Sn^{2+} , $6s^2$ pour Pb^{2+}) qui imposerait la direction du déplacement atomique dans ces tunnels en liaison avec le caractère particulier des propriétés

électriques. Par ailleurs, il semble prouvé que le phénomène de surstructure ait son origine dans la répartition ordonnée des atomes métalliques à l'intérieur des divers tunnels pentagonaux de la structure vraie. Il est important de souligner, en effet, que pour les quelques oxydes ternaires de niobium ou de tungstène de ce type structural actuellement connus, la distribution sur deux sites symétriques dans certains tunnels pentagonaux ne concernent que les seuls composés où il a été observé une surstructure.

Nous tenons à remercier très sincèrement le Dr E. Keulen de la Société Philips pour les enregistrements des intensités du spectre de diffraction qu'il a réalisé à Eindhoven (Pays Bas).

Références

- ABRAHAMS, S. C., JAMIESON, P. B. & BERNSTEIN, J. L. (1971). *J. Chem. Phys.* **54**, 2355–2364.
- ABRAHAMS, S. C. & KEVE, E. T. (1971). *Ferroelectrics*, **2**, 129–154.
- ABRAHAMS, S. C., KURTZ, S. K. & JAMIESON, P. B. (1968). *Phys. Rev.* **172**, 551–553.
- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
- BUERGER, M. J. (1947). *J. Chem. Phys.* **15**, 1–16.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- DiDOMENICO, M. JR & WEMPLE, S. H. (1969). *J. Appl. Phys.* **40**, 720–734.
- FRANCOMBE, M. H. & LEWIS, B. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 696–703.
- FRAZER, B. C., DANNER, H. R. & PEPINSKY, R. (1955). *Phys. Rev.* **100**, 745.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
- JAMIESON, P. B., ABRAHAMS, S. C. & BERNSTEIN, J. L. (1968). *J. Chem. Phys.* **48**, 5048–5057.
- JAMIESON, P. B., ABRAHAMS, S. C. & BERNSTEIN, J. L. (1969). *J. Chem. Phys.* **50**, 4352–4363.
- KAY, M. I. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 80–81.
- KAY, M. I., NEWNHAM, R. E. & WOLFE, R. W. (1975). *Ferroelectrics*, **9**, 1–6.
- KOTO, K. & MORIMOTO, N. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2268–2273.
- LABBÉ, PH., FREY, M. & ALLAIS, G. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2204–2210.
- MAGNÉLI, A. (1949). *Ark. Kem.* **1**, 213.
- NAKANO, J. & YAMADA, T. (1975). *J. Appl. Phys.* **46**, 2361–2365.
- RAE, A. D. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 761–768.
- ROTH, R. S. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 437.
- SCHLEMPER, E. O., HAMILTON, W. C. & LA PLACA, S. J. (1971). *J. Chem. Phys.* **54**, 3990–4000.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- SHIRANE, G., PEPINSKY, R. & FRAZER, B. C. (1955). *Phys. Rev.* **97**, 1179.
- STEADMAN, R. (1972). *Mater. Res. Bull.* **7**, 1143–1150.
- SUBBARAO, E. C., SHIRANE, G. & JONA, F. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 226–231.
- SUZUKI, T. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 279.
- TAKÉUCHI, Y. (1972). *Z. Kristallogr.* **135**, 120–136.