

Etude Cristallochimique des Phases de Type Perovskite du Systeme $\text{Th}_{0.25}\text{NbO}_3\text{-NaNbO}_3$

M. LABEAU

Institut National Polytechnique de Grenoble, Laboratoire de Génie Physique, B.P. n° 15, Centre de Tri 38040 Grenoble, Cedex, France

J. C. JOUBERT

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, B.P. 166, 38042 Grenoble Cedex, France

Received November 2, 1977

The compound $\text{Th}_{0.25}\text{NbO}_3$ melts congruently at 1390°C. Single crystals obtained by slow cooling from the melt are transparent and show uniaxial optical properties. A single-crystal X-ray analysis confirms the tetragonal cell found by Kovba and Trunov from a powder data and gives $a = 3.90 \text{ \AA}$ and $c = 7.85 \text{ \AA}$. No systematic absence of the hkl reflections is observed on precession films. The relative intensities of the main reflections are characteristic of a perovskite-like arrangement ABO_3 whose large dodecahedral A sites are only partly occupied. Several domains have been found in the perovskite-type solid solution $(1-x)\text{Th}_{0.25}\text{NbO}_3-x\text{NaNbO}_3$. For $0 \leq x \leq 0.5$ the phases have a tetragonal cell with $a \approx a_0$ and $c \approx 2a_0$ as in pure $\text{Th}_{0.25}\text{NbO}_3$. When $0.6 \leq x \leq 0.8$ the corresponding phases crystallize with a small cubic cell ($a_0 \approx 3.9 \text{ \AA}$), while phases with $0.9 \leq x \leq 1$ have an orthorhombic cell ($a \approx 2^{1/2}a_0, b \approx 2^{1/2}a_0, c \approx a_0$).

Introduction

Le composé $\text{Th}_{0.25}\text{NbO}_3$ de type perovskite lacunaire a été signalé plusieurs fois dans la littérature (1-3), mais les auteurs ne sont pas d'accord sur ses caractéristiques structurales. Celles-ci ayant été obtenues sur des échantillons polycristallins, nous nous sommes proposés de redéterminer ces caractéristiques à partir d'un monocristal. Au cours des manipulations d'élaboration de monocristaux de cette phase dans des flux contenant des ions Na, nous avons mis en évidence l'existence d'un vaste domaine de solutions solides entre les phases $\text{Th}_{0.25}\text{NbO}_3$ et NaNbO_3 . L'intérêt suscité par les composés dérivant de la pérovskite pour la recherche de matériaux dont la structure conduit à des propriétés ferroélectriques, piézoélectriques, ferro-

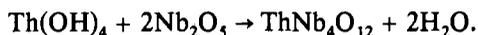
élastiques ou d'optique non linéaire nous a poussé à entreprendre l'étude complète des phases du système précédent. Nous présentons ici les résultats de l'étude cristallochimique.

Description de la phase $\text{Th}_{0.25}\text{NbO}_3$

Le composé $\text{Th}_{0.25}\text{NbO}_3$ a été synthétisé sous forme de poudre par Kovba et Trunov (1, 3) qui l'ont indexé dans une maille quadratique de paramètres $a = 3.878 \text{ \AA}$ et $c = 7.820 \text{ \AA}$. Par ailleurs le diagramme de phase du système $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ThO}_2$, étudié par Keller (2), fait apparaître un composé défini à fusion congruente de formule $\text{ThO}_2\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$ dont le point de fusion est situé vers 1390°C. Keller en a indexé le diagramme de poudre dans une maille quadratique de paramètres $a = 7.783 \text{ \AA}$ et $c = 7.837 \text{ \AA}$; le paramètre a correspond au double de celui trouvé par Kovba et Trunov,

impliquant la présence de raies de surstructure que n'ont pas décelé Kovba et Trunov.

Nous avons obtenu cette phase par réaction à l'état solide en nacelle de platine à l'air suivant le schéma:



Plusieurs recuits à 1250°C pendant des périodes de 24 hr entrecoupés de plusieurs broyages permettent d'obtenir une phase pure et bien cristallisée. Le cliché de rayons X a été obtenu sur une chambre de Guinier à focalisation avec KCl comme étalon interne en utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ du Fe. L'indexation de toutes les raies du cliché a pu être faite avec une maille quadratique de paramètres $a = 3.898 \text{ \AA}$ et $c = 7.852 \text{ \AA}$; les paramètres a et c ont été affinés par la méthode des moindres carrés. Les Tableaux I et II rassemblent les caractéristiques cristallographiques et le spectre de diffraction.

Par ailleurs des monocristaux de cette phase ont pu être obtenus par fusion suivie d'un refroidissement lent en creuset de platine à l'air: le produit $\text{Th}_{0.25}\text{NbO}_3$, synthétisé sous forme de poudre, est maintenu à l'état fondu

pendant quelques heures à 1500°C; un refroidissement lent à la vitesse de 2° par heure jusqu'à 900°C permet d'obtenir d'assez gros blocs monocristallins ($\approx 1 \text{ mm}$) transparents, légèrement teintés de jaune.

L'étude aux rayons X, sur une chambre de précession, d'un monocristal en forme de parallélépipède allongé confirme sans ambiguïté que la maille est quadratique avec pour paramètres $a = 3.89 \text{ \AA}$ et $c = 7.85 \text{ \AA}$. Même sur des films soumis à une exposition prolongée, il ne nous a pas été possible de déceler de taches de faible intensité conduisant à une maille élémentaire de plus grande dimension. Aucune extinction systématique des réflexions hkl n'est observée lorsque l'indexation est effectuée avec la maille quadratique retenue ci-dessus et aucune différence d'intensité entre les réflexions hkl et khl n'est décelable visuellement sur les clichés de précession.

Par ailleurs une étude de ce même monocristal a été faite au microscope polarisant: le cristal parallélépipédique allongé suivant [001] a été placé entre 2 polariseurs croisés; il est nettement anisotrope lorsqu'on l'observe

TABLEAU I
PARAMÈTRES DES PHASES DU SYSTÈME $\text{Na}_x\text{Th}_{(1-x)/4}\text{NbO}_3^a$

X	Paramètres			$V (\text{\AA}^3)$
	Quadratique			
0	$a = 3.898 \text{ \AA}$	$c = 7.852 \text{ \AA}$	$c/a = 2.014$	2×59.6
0.2	$a = 3.896 \text{ \AA}$	$c = 7.843 \text{ \AA}$	$c/a = 2.013$	2×59.5
0.3	$a = 3.907 \text{ \AA}$	$c = 7.814 \text{ \AA}$	$c/a = 2.000$	2×59.6
0.375	$a = 3.906 \text{ \AA}$	$c = 7.812 \text{ \AA}$	$c/a = 2.000$	2×59.6
0.44	$a = 3.908 \text{ \AA}$	$c = 7.816 \text{ \AA}$	$c/a = 2.000$	2×59.7
0.5	$a = 3.907 \text{ \AA}$	$c = 7.814 \text{ \AA}$	$c/a = 2.000$	2×59.6
	Cubique			
0.6	$a = 3.906 \text{ \AA}$			59.6
0.7	$a = 3.907 \text{ \AA}$			59.6
0.8	$a = 3.904 \text{ \AA}$			59.5
	Orthorhombique			
0.9	$a = 5.565 \text{ \AA}$	$b = 3.885 \text{ \AA}$	$c = 5.508 \text{ \AA}$	2×59.5
1	$a = 5.568 \text{ \AA}$	$b = 3.881 \text{ \AA}$	$c = 5.509 \text{ \AA}$	2×59.5

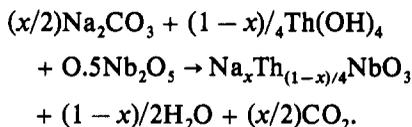
^a Précision sur les paramètres de maille: 0.002 Å.

suivant [100] et [010]; par contre aucune anisotropie n'a pu être mise en évidence dans le plan (001).

La symétrie est donc probablement quadratique avec 8 groupes d'espace possibles: $P4$, $P\bar{4}$, $P4/m$, $P422$, $P4mm$, $P42m$, $P\bar{4}m2$ et $P4/mmm$. Trunov et Kovba (3), à partir d'une étude faite sur poudre, proposent pour ce composé une structure qui dérive directement de celle de la pérovskite. En effet, le volume de maille pour 3 oxygènes, la valeur des paramètres de maille et l'intensité relative des raies les plus fortes suggèrent une analogie très nette avec la structure de la pérovskite ABO_3 dans laquelle un quart seulement des sites dodécaédriques A seraient occupés par le thorium. La résolution complète de cette structure est en cours à partir de l'étude parallèle d'un monocristal aux rayons X et d'un échantillon polycristallin par diffraction neutronique.

Etude des phases du système $Na_xTh_{(1-x)/4}NbO_3$

Les phases obtenues ont été préparées à partir d'un mélange intime de carbonate de sodium, d'hydroxyde de thorium et de pentoxyde de niobium suivant la réaction:



Les réactions à l'état solide sont effectuées en nacelle de platine. Plusieurs recuits de 24 hr à 1150°C entrecoupés de broyages sont nécessaires pour obtenir une phase unique bien cristallisée.

L'étude des clichés de rayons X a été faite comme pour le composé $Th_{0.25}NbO_3$. Les Tableaux I à IV rassemblent les caractéristiques cristallographiques et les spectres de diffraction. La Fig. 1 illustre l'évolution de la symétrie des différentes phases obtenues en fonction de leur composition. Plusieurs domaines de composition sont à distinguer.

(1) Pour $0 \leq x \leq 0.5$. Les phases obtenues conservent la maille quadratique ($a \simeq 3.9$ Å et $c \simeq 7.8$ Å) du composé $Th_{0.25}NbO_3$. A partir de $x = 0.3$ le rapport c/a devient égal à 2 mais la symétrie reste quadratique. En effet des cristaux de la phase correspondant à $x = 0.3$ ont été obtenus par fusion vers 1500°C suivie d'un refroidissement lent; l'étude aux rayons X de l'un d'entre eux sur une chambre à précession confirme l'existence d'une maille quadratique avec $a = 3.91$ Å et $c = 7.81$ Å. De plus l'étude de ce monocristal au microscope polarisant équipé d'une platine chauffante montre qu'il est nettement anisotrope suivant [100] et [010], et ceci au moins jusqu'à 1150°C (maximum permis par l'appareillage).

(2) Pour $0.6 \leq x \leq 0.8$. On obtient des phases dont le cliché de poudre s'indexe dans une maille cubique de paramètre $a \simeq 3.9$ Å.

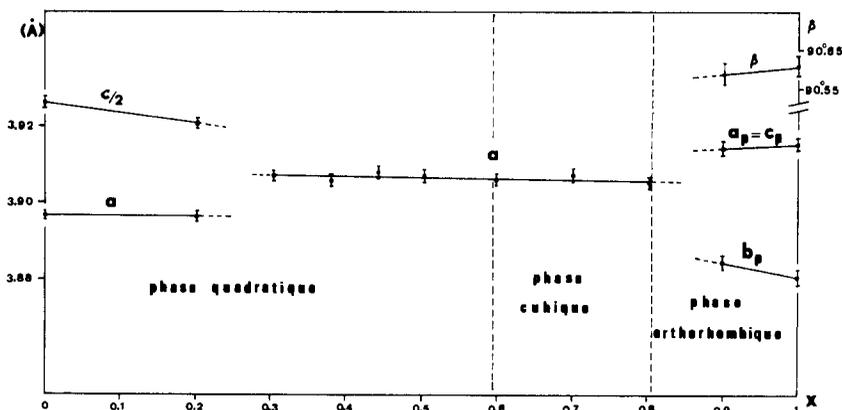


FIG. 1. Evolution des paramètres de maille des composés $Na_xTh_{(1-x)/4}NbO_3$.

TABLEAU III

$\text{Na}_x\text{Th}_{(1-x)/4}\text{NbO}_3$: PHASE CUBIQUE

<i>hkl</i>	$\text{Na}_{0,6}\text{Th}_{0,1}\text{NbO}_3$			$\text{Na}_{0,7}\text{Th}_{0,075}\text{NbO}_3$			$\text{Na}_{0,8}\text{Th}_{0,02}\text{NbO}_3$		
	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>I</i> _{obs}
1 0 0	3.906	3.906	627	3.912	3.907	744	3.910	3.904	710
1 1 0	2.762	2.762	1000	2.764	2.763	1000	2.763	2.761	1000
1 1 1	2.255	2.255	8	2.256	2.256	16	2.255	2.254	12
2 0 0	1.9526	1.9530	353	1.9525	1.9536	317	1.9524	1.9522	330
2 1 0	1.7460	1.7467	207	1.7474	1.7474	232	1.7456	1.7461	258
2 1 1	1.5948	1.5946	373	1.5949	1.5951	398	1.5939	1.5940	388
2 2 0	1.3811	1.3809	187	1.3816	1.3814	187	1.3804	1.3804	209

En partant de la composition correspondant à $x = 0.7$ une fusion vers 1500°C suivi d'un refroidissement lent permet d'obtenir des blocs monocristallins (≈ 1 mm) transparents légèrement teintés de jaune. Le cliché de poudre obtenu à partir d'un monocristal broyé ne fait apparaître aucune déformation de la maille

cubique, ce que confirme une étude à la chambre de précession; en effet des expositions prolongées ne font apparaître aucune tache faible indiquant un doublement éventuel de la maille dans l'une des 3 directions.

Par ailleurs, l'étude au microscope polarisant de ce même monocristal n'a pas permis de déceler une quelconque anisotropie. La symétrie est donc probablement cubique, et comme aucune extinction systématique des réflexions *hkl* n'est décelée sur les clichés de précession, cinq groupes d'espace sont possibles: *P23*, *Pm3*, *P432*, *P43m* et *Pm3m*.

(3) Pour $0.9 \leq x \leq 1$. Le cliché de poudre des phases obtenues à température ambiante s'indexe dans une maille orthorhombique dont les paramètres pour $x = 1$, valent $a = 5.568 \text{ \AA}$, $b = 3.881 \text{ \AA}$ et $c = 5.509 \text{ \AA}$.

La structure de NaNbO_3 , à température ambiante, étudiée par Vousden (4), a été reprise en détail à partir d'un monocristal par Sakowski-Cowley, Lukaszewicz et Megaw (5). Cette structure dérive de celle de la pérovskite (maille cubique de paramètre a_0 ; elle est orthorhombique avec pour paramètres $a = 5.566 \text{ \AA} \approx 2^{1/2}a_0$, $b = 15.520 \text{ \AA} \approx 4a_0$ et $c = 5.506 \text{ \AA} \approx 2^{1/2}a_0$ (phase *P*). Une phase orthorhombique avec $b \approx 2a_0$ (phase II ou phase *Q*) apparaît à température ambiante lorsque NaNbO_3 est soumis à un champ électrique intense (phase ferroélectrique forcée) (6, 7). Cette phase *Q* apparaît également lorsqu'on substitue un peu de

TABLEAU IV

$\text{Na}_x\text{Th}_{(1-x)/4}\text{NbO}_3$: PHASE ORTHORHOMBIQUE^a

<i>hkl</i>	$\text{Na}_{0,9}\text{Th}_{0,025}\text{NbO}_3$		NaNbO_3	
	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}
1 0 1	3.911	828	3.916	946
0 1 0	3.884		3.881	
2 0 0	2.784		2.785	
1 1 1	2.758	1000	2.757	1000
0 0 2				
2 0 1	—	<6	—	<6
1 0 2	—			
2 1 0	2.261	28	2.261	46
0 1 2	2.243		2.243	
2 1 1	—	<6	—	<6
1 1 2	—			
2 0 2	1.9580	370	1.9583	382
0 2 0	1.9430		1.9411	
3 0 1	1.7581	317	1.7595	336
2 1 2	1.7477		1.7483	
1 0 3	—		—	
1 2 1	1.7405		1.7391	
3 1 1	1.6012	398	1.6019	397
2 2 0	1.5930		1.5915	
1 1 3				
0 2 2	1.5876	—	1.5860	—

^a Intensités mesurées à ± 3 près.

potassium sur le site du sodium (taux de substitution $>0.6\%$) (8-11).

Nous avons recherché sur le cliché de poudre les réflexions hkl telles que $k = (2n + 1)/2$ qui imposent un paramètre b 2 fois supérieur (correspondant à la phase Q qui pourrait être due à des impuretés présentes dans les produits de départ), et les réflexions telles que $k = (4n \pm 1)/4$ qui imposent un paramètre b 4 fois supérieur (correspondant à la phase P). Une seule raie élargie de faible intensité ne pouvant être indexée dans la maille avec $b \simeq a_0$ a été mise en évidence; elle ne correspond à aucune des phases du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ qui pourraient apparaître à côté de NaNbO_3 , et peut être expliquée par la superposition des raies $2\frac{1}{2}1$, $1\frac{1}{2}2$, $1\frac{3}{4}0$ et $0\frac{3}{4}1$, appartenant à la phase Q ($b \simeq 2a_0$). D'autres réflexions du type $k = (2n + 1)/2$ et également du type $k = (4n \pm 1)/4$ peuvent coïncider avec certaines raies intenses qui sont effectivement légèrement élargies. Seule une étude sur monocristal permettrait de préciser si la phase obtenue correspond à une phase de type Q ou de type P . Le but de notre étude n'étant pas d'étudier la structure du terme extrême de la solution solide, nous avons préféré indexer les phases obtenues avec un paramètre $b \simeq a_0$.

On peut définir une maille pseudocubique dont les axes sont liés à ceux de la maille orthorhombique par les relations $a_p = \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c$, $b_p = b$ et $c_p = -\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c$; l'angle β de cette maille caractérise sa déformation par rapport à la pérovskite idéale (Fig. 1 et 2).

Discussion

Dans ce travail nous n'avons pas cherché à déterminer la structure des composés $\text{Na}_x\text{Th}(1-x)/4\text{NbO}_3$. On peut cependant remarquer, pour x variant de 1 à 0, la variation progressive mais très importante de l'intensité de certaines raies ou groupes de raies intenses; d'autre part la position de ces réflexions évolue peu. Il est donc probable que, comme NaNbO_3 , la structure des

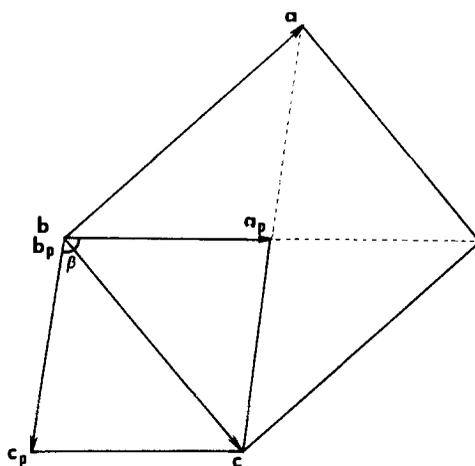


FIG. 2. Maille pseudo-cubique associée à la maille orthorhombique pour $0.9 \leq x \leq 1$.

phases pour $x < 1$ est du type pérovskite; c'est ce que suggèrent d'ailleurs Trunov et Kovba pour $\text{Th}_{0.25}\text{NbO}_3$ à partir d'une étude sur poudre.

Si on note par ailleurs que le rayon ionique du thorium en site dodécaédrique est plus petit que celui du sodium: 1.21 et 1.39 Å (12) et que le taux de lacunes augmente avec la quantité de thorium, on peut être surpris par le fait que le volume de la maille pseudo-cubique ne varie pratiquement pas. Ceci semble confirmer l'observation faite par certains auteurs (11, 13) sur les pérovskites: le volume de la maille est imposé par la taille des ions octaédriques et l'orientation des octaèdres correspondants.

References

1. L. M. KOVBA AND V. K. TRUNOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **147**, 622 (1962).
2. C. KELLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 1233 (1965).
3. V. K. TRUNOV AND L. M. KOVBA, *Z. Strukt. Khim.* **7**, 896 (1966).
4. P. VOUSDEN, *Acta Crystallogr.* **4**, 545 (1951).
5. A. C. SAKOWSKI-COWLEY, K. LUKASZEWICZ, AND H. D. MEGAW, *Acta Crystallogr. B* **25**, 851 (1969).
6. R. C. MILLER, E. A. WOOD, J. P. REMEIK, AND A. SAVAGE, *J. Appl. Phys.* **33**, 1623 (1962).
7. I. LEFKOWITZ, K. LUKASZEWICZ, AND H. D. MEGAW, *Acta Crystallogr.* **20**, 670 (1966).

8. G. SHIRANE, R. NEWNHAM, AND R. PEPINSKY, *Phys. Rev.* **96**, 581 (1954).
9. L. E. CROSS, *Nature* **181**, 178 (1958).
10. M. WELLS AND H. D. MEGAW, *Proc. Phys. Soc.* **78**, 1258 (1962).
11. M. AHTEE AND A. M. GLAZER, *Acta Crystallogr. A* **32**, 434 (1976).
12. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
13. H. D. MEGAW, *Acta Crystallogr. A* **24**, 589 (1968).