

Structure cristalline à 295 K de la phase ferroélectrique $\text{Li}_{0,02}\text{Na}_{0,98}\text{NbO}_3$

R. VON DER MÜHLL,* A. SADEL,† ET P. HAGENMULLER*

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de BORDEAUX I, 351, cours de la Libération 33405 Talence Cedex, France, et †Faculté des Sciences, Université Hassan II, Casablanca, Morocco

Received June 8, 1983, and in revised form September 14, 1983

The structural determination of the $\text{Li}_{0,02}\text{Na}_{0,98}\text{NbO}_3$ phase has been carried out by single crystal diffraction analysis. The space group of the orthorhombic cell is $Pc2_1b$; the cell parameters are $a = 5.494$, $b = 15.461$, $c = 5.551$ Å. The structure derives from the perovskite type; it differs from that of NaNbO_3 only by the sequence of the NbO_6 octahedra tilting and by small atomic displacements allowed by the less symmetric space group. The material is antiferroelectric along the c axis and ferroelectric along b . The direction of the polar axis fits well with previous physical measurements.

Introduction

Le niobate de lithium-sodium LNN étudié ici appartient à la solution solide de composition générale $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ qui existe pour $x \in [0,02; 0,08]$ (1, 2). Des études antérieures conduites sur céramiques et sur cristaux avaient montré qu'à 295 K et pour $x = 0,02$ la structure de la phase LNN était vraisemblablement apparentée à celle de NaNbO_3 P (3-6); les spectres de diffraction X sur poudre de ces deux phases sont en effet pratiquement indiscernables. Les paramètres de leurs mailles orthorhombiques sont très voisins et sont reliés à celui de la perovskite cubique idéale par les relations suivantes:

$$a_0 \sim a_c \sqrt{2}; \quad b_0 \sim 4a_c; \quad c_0 \sim a_c \sqrt{2}.$$

La structure cristalline de NaNbO_3 P dérive donc de celle de la perovskite, elle a été déterminée par diffraction X sur monocristal par Megaw (3). Un travail plus récent

établi par diffraction neutronique a fourni des résultats voisins (7).

Il nous a semblé intéressant de déterminer la nature de la distorsion provoquée par une faible substitution du sodium par le lithium et conduisant de la phase antiferroélectrique NaNbO_3 P à une phase LNN ferroélectrique. Cette étude a été entreprise par diffraction X sur monocristal.

Partie Expérimentale

Une plaquette cristalline a été obtenue par une méthode de flux (4). Le flux utilisé est le borate de sodium NaBO_2 (solvant), le soluté est du LNN à 8% de lithium ($x = 0,08$). Le rapport pondéral soluté sur solvant de $\frac{1}{3}$ permet d'abaisser la température de fusion de 1377 à 1147°C. Le taux de lithium et de sodium ont été déterminés par spectrométrie d'absorption atomique, celui du niobium par microsonde de Castaing. La formulation moyenne établie sur un

ensemble de cristaux est la suivante: $\text{Li}_{(0,020\pm 0,005)}\text{Na}_{(0,98\pm 0,03)}\text{Nb}_{(1,00\pm 0,02)}\text{O}_3$. Au sein d'une zone exempte de domaines ferroélastiques un bloc parallépipédique de dimensions $0,070 \times 0,135 \times 0,380$ mm a été obtenu par clivage. Le coefficient d'absorption linéaire de LNN calculé pour la radiation $\text{MoK}\alpha$ est égal à $48,6 \text{ cm}^{-1}$, cette valeur laissait prévoir un effet d'absorption peu important compte tenu des faibles dimensions du cristal. Ce cristal a subi une rotation suivant l'axe orthorhombique a_0 ; examiné en lumière polarisée transmise à travers sa plus faible épaisseur, parallèlement à l'axe b_0 , il apparaît exempt de domaines. La mesure des intensités diffractées a été effectuée à 295 K sur $\frac{1}{4}$ de l'espace réciproque au moyen d'un diffractomètre à trois cercles NONIUS CAD3. La radiation utilisée correspond à la raie $K\alpha$ du molybdène $\lambda = 0,7094 \text{ \AA}$; la limite d'investigation a été fixée à $\theta < 45^\circ$. On a mesuré seulement les réflexions dont l'intensité était supérieure ou double du fond continu.

Une moyenne a été établie entre les intensités des réflexions homologues d'indices hkl et $\bar{h}\bar{k}l$. L'écart moyen par rapport aux valeurs moyennes est de 2,6%, il est du même ordre que les fluctuations d'intensité observées pour les réflexions de référence reprises toutes les 100 mesures lors de l'acquisition des données; ceci nous a conduit à négliger les effets de l'absorption. Au total 1476 réflexions indépendantes ont été retenues, un grand nombre d'entre elles ont une intensité très faible (55% ont une intensité inférieure à 30% de l'intensité moyenne normalisée).

Le groupe spatial proposé lors d'une étude préliminaire était $Pc2m$, en raison de la règle d'existence des réflexions $0kl$: $l = 2n$ et de la présence d'un effet pyroélectrique suivant l'axe b (5). Un examen attentif des intensités diffractées a montré cependant que seules sept réflexions $hk0$ étaient telles que $k \neq 2n$, leur petit nombre et leur faible intensité nous ont conduit à les négli-

ger et à envisager le groupe spatial $Pc2_1b$ (n° 29) comme le seul possible. Le Tableau I résume les données relatives à la maille élémentaire de LNN à 295 K.

Détermination de la structure

L'ensemble des positions atomiques a été déterminé à partir de l'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Pour la localisation des atomes d'oxygène nous avons également examiné les réflexions de surstructure par les méthodes proposées par Glazer (8). Cet examen nous a conduit à prévoir dans l'unité asymétrique deux octaèdres NbO_6 comportant successivement des rotations de sens opposé autour de l'axe b . Les calculs ont été menés à bien en utilisant les facteurs de structure de Na^+ , O^{2-} , et Nb^{3+} des Tables Internationales de Cristallographie (9); celui de Nb^{3+} a été corrigé de la dispersion anormale due à la radiation $\text{MoK}\alpha$. Le choix de Nb^{3+} plutôt que de Nb^{5+} , déjà fait par les auteurs antérieurs, permet un meilleur accord entre les valeurs observées et calculées des facteurs de structure. Le modèle simplifié d'une liaison purement électrostatique est probablement à l'origine de ce résultat. Le taux d'occupation des sites contenant le sodium a été fixé à 0,984 pour tenir compte de la présence de lithium. Un essai d'affinement sur ce taux, tous les autres paramètres étant fixés, n'a pas donné de valeurs différentes pour les deux sites d'ions alcalins ni d'écart significatif par rapport à la valeur initiale: le dé-

TABLEAU I
 $\text{Li}_{0,02}\text{Na}_{0,98}\text{NbO}_3$ à 295 K

Symétrie	orthorhombique
Groupe spatial	$Pc2_1b$
Paramètres	$a = 5,494(3)$ $b = 15,461(6)$ $c = 5,551(3)$
Nombre de motifs ANbO_3 par maille	$Z = 8$

TABLEAU II
COORDONNÉES ATOMIQUES DE LA PHASE $\text{Li}_{0,02}\text{Na}_{0,98}\text{NbO}_3$ À 295 K

Atome	Site	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Na1	4a	0,2438(10)	0,1204(10)	0,7149(11)	1,28(20)	0,23(20)	1,23(16)	0,23(16)	1,02(10)	0,50(20)
Na2	4a	0,2415(8)	0,3728(11)	0,7732(18)	0,80(20)	0,24(4)	0,56(10)	0,0(1)	0,0(1)	0,0(1)
Nb1	4a	0,2565(1)	0	0,2232(1)	0,24(4)	0,38(5)	0,04(3)	0,07(3)	-0,09(1)	0,00(4)
Nb2	4a	0,2540(2)	0,2502(2)	0,2292(3)	0,48(5)	0,30(5)	0,35(5)	0,00(2)	0,24(2)	0,00(4)
O1	4a	0,4590(10)	0,0054(10)	0,5506(12)	1,10(2)	3,5(5)	0,1(1)	0,5(3)	0,0(1)	0,6(2)
O2	4a	0,0327(10)	-0,0132(10)	-0,0186(16)	1,6(3)	3,2(6)	0,8(1)	1,5(3)	1,1(2)	0,0(2)
O3	4a	0,0331(11)	0,2645(5)	0,0358(10)	0,2(1)	0,4(1)	0,1(1)	0,0(1)	0,0(1)	0,1(1)
O4	4a	0,5364(10)	0,2299(5)	0,4603(10)	0,1(1)	0,1(1)	0,1(1)	0,0(1)	-0,02(1)	0,0(1)
O5	4a	0,3124(12)	-0,1273(9)	0,2738(13)	0,8(2)	0,4(2)	0,1(1)	0,0(1)	0,0(1)	0,1(2)
O6	4a	0,1871(12)	0,1229(12)	0,2649(12)	1,0(2)	0,2(1)	0,6(1)	0,0(1)	0,0(1)	0,0(2)

x, y z: coordonnées réduites; B_{ij} facteurs d'agitation thermique en Å^2 ; facteurs de Debye-Waller: $b = b_0 \exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$ avec $\beta_{ij} = \frac{1}{4} a_i^* a_j^* B_{ij}$. Les nombres entre parenthèses donnent l'incertitude.

sordre semble parfait entre lithium et sodium. Plusieurs cycles d'affinement des positions atomiques prenant en compte une agitation thermique anisotrope ont conduit à la valeur finale du facteur de confiance $R = 0,057$ pour l'ensemble des 1474 réflexions observées. Les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique sont donnés au Tableau II. Le Tableau III donne les principales distances interatomiques et angles de liaison.¹

Description de la structure

La structure de la phase LNN dérive du modèle idéal de la perovskite cubique par divers types de distorsions:

(a) *Pivotement des octaèdres oxygénés NbO_6* . Chaque octaèdre subit un pivotement tel que son pseudo-axe quaternaire forme avec l'axe b un angle voisin de 10° . Les octaèdres subissent en outre des rotations autour de ce pseudo-axe 4: $+8^\circ$ pour l'octaèdre Nb1 et -8° pour Nb2 (Fig. 1).

(b) *Déformation des octaèdres*. Elle est faible mais mesurable. La valeur moyenne des distances oxygène-oxygène dans les octaèdres NbO_6 est égale à 2,796 Å. L'écart moyen par rapport à cette valeur est de

1,22%, l'écart maximum atteint 4% soit 0,11 Å.

(c) *Déplacement des atomes de niobium au sein des octaèdres*. L'atome Nb1 est déplacé de 0,15 Å hors de la position idéale ($\frac{1}{4}$, 0, $\frac{1}{4}$), ce déplacement est dirigé le long de l'axe c suivant le sens négatif; l'atome Nb2 est déplacé de 0,12 Å hors de la position ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$) dans la même direction.

(d) Un déplacement des atomes alcalins hors des positions de la perovskite idéale accompagne les distorsions du réseau oxygéné; il s'ensuit une modification de l'environnement oxygéné de ces ions, le dodécaèdre théorique devenant un polyèdre asymétrique (Fig. 2).

Na1 se déplace de 0,19 Å suivant Oz hors de la position ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{3}{8}$) et est entouré de sept oxygènes distants de moins de 2,80 Å. Na2 subit un déplacement de 0,13 Å suivant Oz hors de la position ($\frac{1}{4}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$), il est entouré de 8 oxygènes distants de moins de 2,80 Å.

Enfin, pour l'ensemble des atomes, de légers déplacements suivant Oy entraînent l'apparition d'une polarité suivant cet axe.

Comparaison des structures de NaNbO_3 P et de la phase LNN à 295 K

La figure 1 représente la projection des structures de NaNbO_3 P et de LNN sur les plans xOy et zOy respectivement. Pour

¹ La liste des facteurs de structure observés et calculés sera fournie aux lecteurs qui en feront la demande au Laboratoire de Chimie du Solide.

TABLEAU III
DISTANCES ET ANGLES INTERATOMIQUES DE $\text{Li}_{0,02}\text{Na}_{0,98}\text{NbO}_3$ Á 295 K

Atome	Distance (Å)						Moyenne
	O1	O1A	O2	O2A	O5	O6	
Nb1	2,132(6)	1,839(6)	1,832(8)	2,149(8)	2,013(6)	1,952(6)	1,985(2)
O1	0	2,812(9)	—	2,743(9)	2,688(9)	2,837(9)	
O2	—	2,833(9)	0	2,799(9)	2,848(9)	2,761(9)	
O1A	—	0	—	—	2,707(9)	2,915(9)	
O2A	—	—	—	0	2,835(9)	2,707(9)	
	O3	O3A	O4	O4A	O5B	O6	
Nb2	1,948(6)	2,083(6)	2,037(6)	1,911(6)	1,919(6)	2,017(7)	1,985(2)
O3	0	2,809(12)	—	2,844(9)	2,764(9)	2,820(9)	
O4	—	2,815(9)	0	2,804(12)	2,841(9)	2,756(9)	
O3A	—	0	—	—	2,829(9)	2,778(9)	
O4A	—	—	—	0	2,781(9)	2,811(9)	
	O1	O2	O3A	O4	O4A	O6	
Na1	2,322(10)	2,793(10)	2,686(10)	2,729(9)	2,486(9)	2,518(9)	2,560(4)
	O6						
Na1	2,384						2,570(3)
	O1B	O2B	O2C	O3B	O3A	O4A	
Na2	2,567(10)	2,534(11)	2,689(11)	2,403(10)	2,703(10)	2,729(10)	2,579(5)
	O5B	O5E					
Na2	2,545(10)	2,464(10)					

Angles (°)					
O1–Nb1–O1A	89,9(8)	O2–Nb1–O1A	101,2(8)	O1A–Nb1–O5	89,3(8)
O1–Nb1–O2	168,2(8)	O2–Nb1–O2A	88,9(8)	O1A–Nb1–O6	100,6(8)
O1–Nb1–O2A	79,7(8)	O2–Nb1–O5	95,5(8)	O2A–Nb1–O5	85,8(8)
O1–Nb1–O5	80,8(8)	O2–Nb1–O6	93,7(8)	O2A–Nb1–O6	82,5(8)
O1–Nb1–O6	87,8(8)	O5–Nb1–O6	164,9(8)	O5–O6–O5B	159,7(8)
Nb1–O6–Nb2	154,8(8)	Nb1–O5–Nb2C	159,6(8)		
O3–Nb2–O6	90,8(8)	O3A–Nb2–O6	85,4(8)	O4–Nb2–O5B	91,7(8)
O3–Nb2–O3A	88,3(8)	O3A–Nb2–O4	86,2(8)	O4A–Nb2–O5B	93,1(8)
O3–Nb2–O5B	91,2(8)	O3A–Nb2–O5B	89,8(8)	O4–Nb2–O6	85,8(8)
O3–Nb2–O4A	94,9(8)	O4–Nb2–O4A	90,4(8)	O4A–Nb2–O6	91,5(8)
O3–Nb2–O4	173,7(8)	O5B–Nb2–O6	174,7(8)		

Clefs des translations: A, $(\bar{x}, y, \frac{1}{2} + z)$; B, $(x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z)$; C, $(x, \frac{1}{2} + y, \bar{z})$; D, $B + (0, 0, 1)$; E, $C + (1, 0, 1)$.

plus de clarté, la moitié seulement des mailles élémentaires a été représentée; les paramètres des deux mailles ont été choisis égaux.

L'atome Nb1 de LNN a été placé à la même cote y que l'atome de niobium de

NaNbO_3 P dans le référentiel de cette dernière phase. Les coordonnées choisies pour NaNbO_3 P sont celles données par Hewat (7). La structure de la phase LNN comporte une symétrie moins élevée que celle de NaNbO_3 P. Les éléments de symétrie

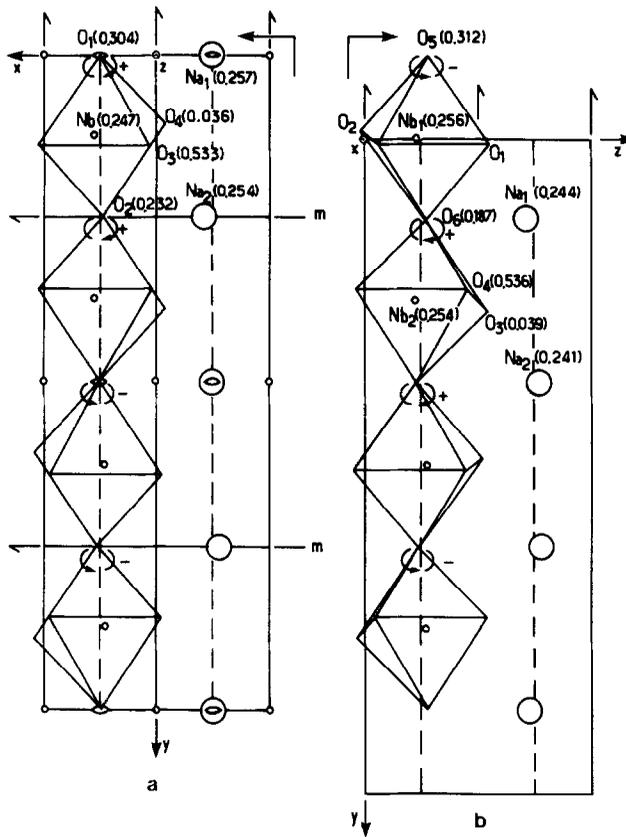


FIG. 1. Projection des structures à 295 K de NaNbO_3 P (a) et de $\text{Li}_{0,02}\text{Na}_{0,98}\text{NbO}_3$ (b).

perdus sont les suivants: miroirs, axes binaires hélicoïdaux inclus dans ces miroirs, axes binaires et centres d'inversion situés en cotes $y = 0$ et $\frac{1}{2}$ enfin plans de glissement xOz et $x1/2z$.

La disparition des éléments de symétrie cités ci-dessus entraîne naturellement une augmentation du degré de liberté des atomes. Ces déplacements sont faibles excepté pour les atomes d'oxygène O_1 et O_2 de LNN situés dans les plans $y = 0$ et $\frac{1}{2}$, entraînant ainsi une séquence de rotation des octaèdres selon l'axe b différente de celle de NaNbO_3 (Fig. 1). L'existence dans les deux structures de positions atomiques voisines pour les atomes de niobium explique la similitude des spectres de diffraction X des poudres des deux phases. En revanche, la

modification de la séquence de rotation des octaèdres oxygénés entraîne un changement d'environnement pour les ions alcalins. Le nombre de plus proches voisins oxygénés reste voisin, il égal à 7 ou 8, les distances moyennes alcalin-oxygène deviennent légèrement plus courtes pour la phase LNN: 2,56 et 2,58 Å contre 2,67 et 2,60 Å. Dans la phase NaNbO_3 P il ne peut exister de polarisation spontanée, tel n'est pas le cas pour la phase LNN. Une mesure de courant pyroélectrique effectuée sur un cristal de LNN pour $x = 0,02$ a permis de calculer une valeur de P_s voisine de $24 \mu\text{C cm}^{-2}$ (5).

Un calcul effectué en assimilant chaque ion à une charge ponctuelle donne suivant l'axe b : $P_s = 6,3 \mu\text{C cm}^{-2}$. Diverses expli-

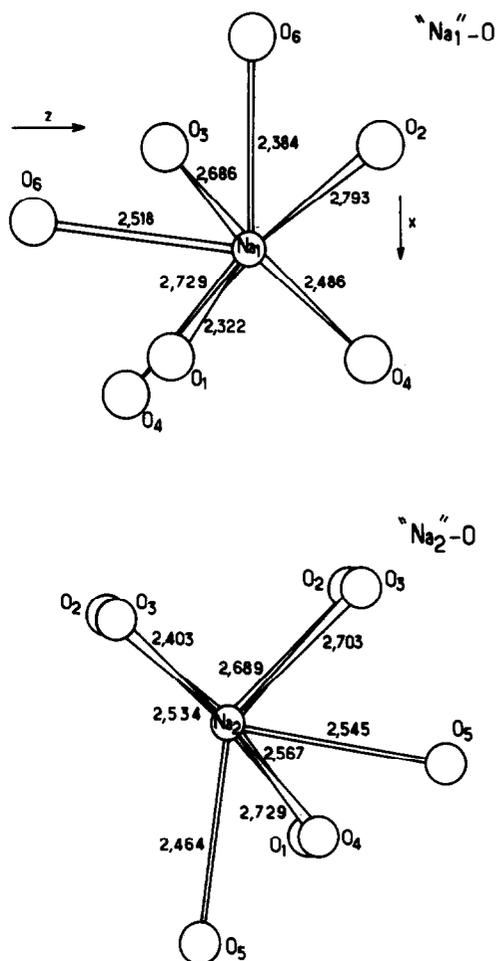


FIG. 2. Environnements oxygénés des ions alcalins dans la phase LNN pour $x = 0,02$.

cations peuvent être avancées pour justifier cette différence:

—la présence d'un macle ferroélectrique au sein du cristal étudié: celle-ci entraînerait une très forte agitation thermique suivant l'axe b (B_{22}) pour l'ensemble des atomes. Ce ne semble pas être le cas ici.

—la qualité grossière du modèle électrostatique utilisé. Celle-ci ne permettrait pas de conclusions quantitatives.

Il semblait également intéressant d'examiner si la structure antiferroélectrique de NaNbO_3 P était conservée dans la phase LNN. Si, dans la structure de cette de-

mière phase, on examine la tranche de maille située entre les cotes $y = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ on s'aperçoit que l'ensemble des cations est légèrement déplacé vers les cotes z positives tandis que les anions sont déplacés en sens contraire. Il s'ensuit une composante de polarisation dirigée suivant le sens positif de l'axe Oz égale à $33,6 \mu\text{C cm}^{-2}$, une composante égale et de signe opposé apparaît pour l'autre moitié de la maille, la somme de ces composantes latérales est nulle.

Il est également intéressant de noter que la phase LNN décrite ici diffère de celle qui avait été obtenue précédemment par substitution du sodium par le potassium dans NaNbO_3 : cette phase Q possède un axe polaire perpendiculaire à l'axe b et le paramètre b y est divisé par 2; ce résultat a été attribué à la forte taille de l'ion potassium (3, 10).

Conclusion

La détermination de la structure cristalline de la phase $\text{Li}_{0,02}\text{NbO}_3$ à 295 K a montré que celle-ci est à la fois ferroélectrique avec un axe polaire parallèle à l'axe b et antiferroélectrique suivant la direction perpendiculaire c . Cette structure est proche de celle de NaNbO_3 , mais s'en distingue cependant par une symétrie plus basse, dont la conséquence la plus remarquable est une séquence des rotations des octaédres NbO_6 autour de l'axe b différente. La substitution sodium-lithium a un effet peu sensible sur la longueur des liaisons, mais exerce une influence importante sur la symétrie et les propriétés physiques qui en découlent.

Bibliographie

1. J. LECOMTE ET E. QUEMENEUR, Bull. Soc. Chim. Fr., 2779 (1974).

2. R. VON DER MÜHLL, A. SADEL, J. RAVEZ, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Commun.* **31**, 151 (1979).
3. A. C. SAKOWSKI-COWLEY, K. LUKASEWICZ, ET H. D. MEGAW, *Acta Crystallogr. B* **25**, 851 (1969).
4. A. SADEL, R. VON DER MÜHLL, J. RAVEZ, J. P. CHAMINADE, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Commun.* **44**, 345 (1982).
5. A. SADEL, R. VON DER MÜHLL, J. RAVEZ, ET P. HAGENMULLER, *Ferroelectrics*, en cours de parution.
6. A. SADEL, R. VON DER MÜHLL, ET J. RAVEZ, *Mater. Res. Bull.* **18**, 45 (1983).
7. A. W. HEWAT, *Ferroelectrics* **7**, 83 (1974).
8. A. M. GLAZER, *Acta Crystallogr. B* **28**, 3384 (1972).
9. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974).
10. M. ATHEE, *Acta Crystallogr. A* **31**, 846 (1975).