

## Etude par RMN de la localisation des cations dans des phases ferroélectriques non-stoechiométriques dérivées de $\text{LiTaO}_3$

J. SENEGAS

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France*

ET M. ZRIOUIL

*Laboratoire de Chimie du Solide Appliquée, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Avenue Ibn Batota, Rabat, Maroc*

Received November 30, 1983; in revised form August 31, 1984

A  $^7\text{Li}$  NMR investigation of nonstoichiometric ferroelectric phases derived from  $\text{LiTaO}_3$  has been performed on three solid solutions of formulation  $\text{Li}_{1+x}\text{Ta}_{1-x/5}\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_{1+x}\text{Ta}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , and  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-3x}\text{Ti}_{4x}\text{O}_3$ . For the first one, based on the substitution of 1  $\text{Ta}^{5+}$  by 5  $\text{Li}^+$ , the existence of  $\text{Li}^+$  in both octahedral and tetrahedral sites is confirmed. It is not excluded that the 5  $\text{Li}^+$  form a small cluster within seven sites (one octahedral position and six tetrahedral ones) in the vicinity of the substituted  $\text{Ta}^{5+}$ . For the second solid solution a large variation of the  $^7\text{Li}$  quadrupolar spectrum with composition has been detected, such behavior is related to the great decrease in  $T_c$  near the  $x = 0.10$  composition. © 1985 Academic Press, Inc.

L'étude de la non-stoechiométrie dans  $\text{LiTaO}_3$  pur ou contenant un certain taux de  $\text{Ti}^{4+}$  et l'évolution corrélative de la température de transition ferroélectrique-paraelectrique  $T_c$  a récemment fait l'objet de publications (1, 2). C'est ainsi que dans le diagramme ternaire  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$  ont été plus particulièrement étudiées les droites A, B, C, D, E, F, et G (Fig. 1).

Il restait cependant à préciser la répartition de ces cations dans les divers sites disponibles et à lier l'évolution de la température de Curie  $T_c$  à la nature de cette substitution. C'est dans ce but qu'a été entreprise l'étude par RMN de trois solutions solides représentatives de ce système: A( $\text{Li}_{1+x}\text{Ta}_{1-x/5}\text{O}_3$ ), B( $\text{Li}_{1+x}\text{Ta}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ), et

D( $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-3x}\text{Ti}_{4x}\text{O}_3$ ). Alors que D est située dans le domaine stoechiométrique du diagramme ternaire, A et B sont des solutions solides situées dans une région correspondant à un excès cationique.

### Dispositif expérimental

La RMN de  $^7\text{Li}$  a été étudiée à 14 MHz sur des échantillons polycristallins pour des températures comprises entre  $-60$  et  $+180^\circ\text{C}$ . Le spectromètre à onde continue était couplé à un aimant assurant une homogénéité  $\Delta H/H$  de  $10^{-5}$  dans le volume étudié. Les deux champs de modulation successivement utilisés (0,72 et 2,4 G) ont permis d'évaluer l'influence de la technique

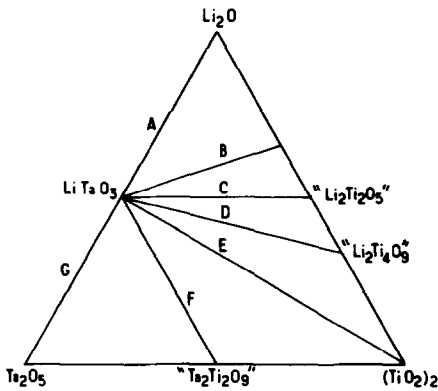


FIG. 1. Les diverses droites étudiées en vue de mettre en évidence des solutions solides au voisinage de la phase  $\text{LiTaO}_3$  (1, 2).

de détection sur la forme et la largeur des raies de résonance.

### Expérimentation et traitement du signal

Pour le lithium, qui possède un spin nucléaire  $I = \frac{3}{2}$  et un moment quadrupolaire, le spectre de résonance quadrupolaire peut se répartir sur trois raies correspondant aux transitions  $-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ ,  $-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ , et  $+\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{3}{2}$ . Le rapport signal/bruit diminue en conséquence et impose de ce fait l'utilisation d'un fort champ de modulation. Des corrections s'avèrent nécessaires ainsi pour une détermination expérimentale correcte du second moment.

L'expression corrigée du second moment  $M_{2\text{corr.}}$  s'écrit (3)

$$M_{2\text{corr.}} = M_2 - \frac{H_m^2}{4}$$

où  $M_2$  est la valeur déduite du spectre expérimental (en  $G^2$ ) et où  $H_m$  est la valeur du champ de modulation utilisé (en G).

Le système de détection synchrone de l'appareillage conduit en fait à l'obtention du signal dérivé et l'expression du second moment devient:

$$M_2 = \frac{\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} h^3 f'(h) dh}{\int_{-\infty}^{+\infty} h f'(h) dh}$$

où  $h$  représente l'écart algébrique en Gauss compté à partir du champ de résonance  $H_0$ .  $f'(h)$  est le signal détecté.

Le second moment expérimental s'obtient par le relevé point par point de la forme de raie et un traitement par un programme de calcul mis au point au laboratoire par Senegas et Saux.

Le second moment théorique peut se calculer à partir d'une expression de Van Vleck (4) modifiée pour tenir compte éventuellement d'une occupation partielle de certains sites du réseau cristallin:

$$M_{2\text{théor.}} = \frac{2}{5} \gamma_I^2 \hbar^2 I(I+1) N^{-1} \alpha_i^{-1} \sum_{i,j=1}^N \alpha_i \alpha_j r_{ij}^{-6} + \frac{4}{15} \hbar^2 N^{-1} \alpha_i^{-1} \sum_{i=1}^N \sum_{s=1}^N \gamma_s S(S+1) \sum_{i,k=1}^N \alpha_i \alpha_k r_{ij}^{-6},$$

où  $I$  représente le spin nucléaire du noyau par rapport auquel le second moment théorique est calculé.

—  $S$  symbolise les spins nucléaires des autres noyaux résonants ( $I = 1$  pour  ${}^6\text{Li}$ ,  $\frac{7}{2}$  pour  ${}^{181}\text{Ta}$ ,  $\frac{5}{2}$  pour  ${}^{47}\text{Ti}$ , et  $\frac{7}{2}$  pour  ${}^{49}\text{Ti}$ ).

—  $N$  est le nombre de sites susceptibles d'être occupés par les noyaux résonants dans la maille.

—  $r_{ij}$  est la distance entre l'atome origine et celui de même nature qui lui est couplé.

—  $r_{ik}$  a la même signification que  $r_{ij}$ , mais concerne des distances entre atomes  $i$  et atomes de nature différente.

—  $\alpha_i$  est le taux d'occupation des sites  $i$ .

—  $\gamma_I$  est le rapport gyromagnétique du noyau de spin  $I$ ,  $\gamma_s$  celui du noyau de spin  $S$ .

Dans le calcul du second moment théorique de  ${}^7\text{Li}$ , l'existence de couplages quadrupolaires entraîne une correction de l'expression habituelle de Van Vleck donnée par Abragam (5). Lorsque les noyaux du  ${}^7\text{Li}$  sont tous placés dans des sites ana-

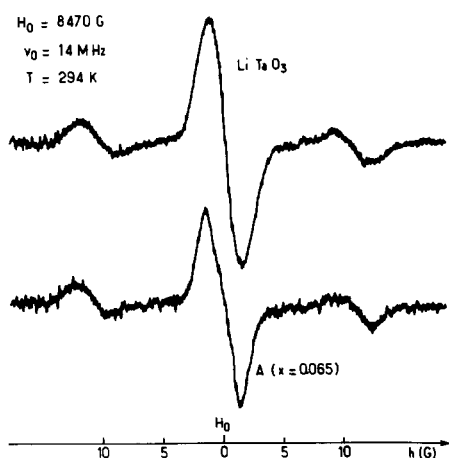


FIG. 2. Signal RMN dérivé pour  ${}^7\text{Li}$  dans  $\text{LiTaO}_3$  et  $\text{Li}_{1,065}\text{Ta}_{0,987}\text{O}_3$  (droite A;  $x = 0,065$ ).

logues (spins identiques) (c'est le cas pour  $\text{LiTaO}_3$ ), le rapport  $M_{2Q}/M_{2D}$  des seconds moments en présence et en l'absence d'interactions quadrupolaires vaut 0,9. Lorsque les noyaux de lithium sont placés dans des sites différents (spins semi-identiques) (c'est le cas, développé plus loin pour les hypothèses 2 et 3 d'occupation simultanée des sites octaédriques et tétraédriques par le lithium) ce rapport vaut 0,8. Ceci ne concerne que la transition nucléaire  $-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ , c'est-à-dire la raie centrale du spectre.

## Résultats Expérimentaux

### (1) Compositions de $\text{LiTaO}_3$ et $\text{Li}_{1,065}\text{Ta}_{0,987}\text{O}_3$ (droite A; $x = 0,065$ )

$\text{LiTaO}_3$ : le signal de résonance est caractéristique d'un effet quadrupolaire du premier ordre pour  ${}^7\text{Li}$ . Les satellites observables sur le spectre sont parfaitement symétriques par rapport à la raie centrale (Fig. 2). L'éclatement quadrupolaire observé (40 kHz mesuré entre les pics des raies satellites) correspond à une constante de couplage de  $e^2Qq/h = 80$  kHz.

On n'observe aucune évolution significative du spectre observé dans le domaine thermique exploré.

$x = 0,065$  Å: le spectre observé présente le même effet quadrupolaire que  $\text{LiTaO}_3$ . La largeur de la raie centrale a cependant augmenté de 2,6 à 3,1 G. Aucune évolution thermique n'a été mise en évidence. La Fig. 2 regroupe les deux spectres à titre comparatif.

### (2) Compositions $\text{LiTaO}_3$ , $B_1$ , $B_2$ , $B_3$ , et $B_4$

$B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$ , et  $B_4$  correspondent respectivement à  $x = 0,025$ ,  $x = 0,05$ ,  $x = 0,075$ , et  $x = 0,12$  pour la solution solide B ( $\text{Li}_{1+x}\text{Ta}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ).

L'évolution en fonction de la composition du spectre quadrupolaire de  ${}^7\text{Li}$  peut être suivie sur la Fig. 3. Les satellites observés s'élargissent continuellement et disparaissent pratiquement dans le bruit de fond du signal pour la composition  $B_3$ .

La raie centrale voit sa largeur passer de 2,6 à 3,3 G. Une étude thermique effectuée

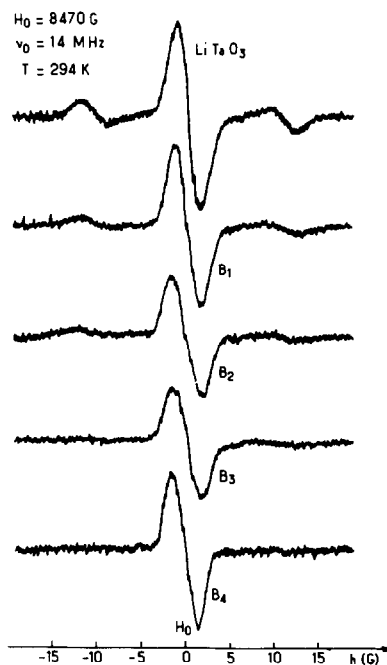


FIG. 3. Comparaison des signaux RMN dérivés de  ${}^7\text{Li}$  dans  $\text{LiTaO}_3$  et quatre compositions de la solution solide  $\text{Li}_{1+x}\text{Ta}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (droite B;  $B_1$ ,  $x = 0,025$ ;  $B_2$ ,  $x = 0,05$ ;  $B_3$ ,  $x = 0,075$ ; et  $B_4$ ,  $x = 0,12$ ).

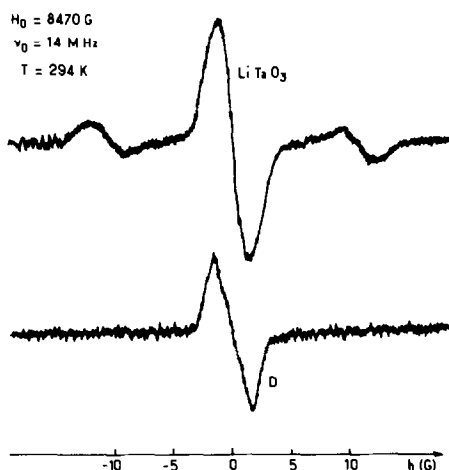


FIG. 4. Signaux RMN comparés de  ${}^7\text{Li}$  dans  $\text{LiTaO}_3$  et  $\text{Li}_{0,925}\text{Ta}_{0,775}\text{Ti}_{0,30}\text{O}_3$  (droite D,  $x = 0,075$ ).

sur la composition  $B_4$  ne laisse apparaître aucune modification dans la forme et la largeur de la raie de résonance.

(3) *Composition  $\text{LiTaO}_3$  et  $\text{Li}_{0,925}\text{Ta}_{0,775}\text{Ti}_{0,30}\text{O}_3$  (droite D,  $x = 0,075$ )*

Comme pour la solution B, on observe la disparition des satellites quadrupolaires entre le signal de  $\text{LiTaO}_3$  et celui relatif à  $x = 0,075$  (Fig. 4). La largeur de la raie centrale du spectre évolue de 2,6 à 3,5 G.

Aucun rétrécissement thermique significatif du signal de résonance n'a été relevé pour la composition  $x = 0,075$ .

### Discussion

L'effet quadrupolaire du premier ordre observé pour  $\text{LiTaO}_3$  et les solutions solides étudiées est dû à l'environnement dissymétrique des noyaux de lithium.

Le site octaédrique déformé du lithium dans  $\text{LiTaO}_3$  conserve néanmoins une symétrie d'ordre 3 comme le montre les deux groupes de distances Li-O donnés au Tableau I (6).

L'environnement cationique du lithium en site octaédrique comparé à celui des au-

tres cations présents dénote cependant une forte assymétrie (cf. Tableau I). C'est ainsi que l'on constate 26% d'écart maximal entre distances Li-Ta.

Pour les solutions solides B et D la diminution d'intensité puis la disparition des satellites quadrupolaires sont dues à la dispersion des ions lithium par rapport à  $\text{LiTaO}_3$ , soit dans des sites rendus disponibles par la diminution du taux en tantale, soit dans des sites lacunaires octaédriques du réseau hexagonal compact des oxygènes.

Pour permettre la localisation du lithium au sein du sous-réseau anionique, une comparaison de l'évolution des seconds moments expérimentaux et théoriques a été entreprise. Ces derniers ont été déterminés pour diverses hypothèses d'occupation des sites disponibles par les ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Ti}^{4+}$ .

Les calculs ont été menés en prenant pour base la structure de  $\text{LiTaO}_3$  à  $24^\circ\text{C}$  dont les caractéristiques sont:  $a = 5,1525\text{Å}$ ;  $c = 13,7659\text{Å}$ .

Groupe d'espace  $R3c$ ; nombre de motifs par maille = 6.

Les positions atomiques sont les suivantes (6):

	x	y	z
Li	0	0	0,2936
Ta	0	0	0,0146

*Hypothèse 1.* Occupation statistique par le lithium excédentaire et le titane des mê-

TABLEAU I  
DISTANCES INTERNUCLÉAIRES DANS  $\text{LiTaO}_3$   
à  $25^\circ\text{C}$

(en Å)	
Ta-Ta: $3,759 \pm 0$	
Li-Li: $3,759 \pm 0$	
Ta-O: $1,908 \pm 3$	Ta-Li: $3,046 \pm 23$
$2,073 \pm 3$	$3,068 \pm 6$
	$3,354 \pm 11$
Li-O: $2,041 \pm 7$	$3,845 \pm 23$
$2,312 \pm 16$	

TABLEAU II  
 VARIATION RELATIVE DES SECONDS MOMENTS THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTAUX  
 (PAR RAPPORT AU SECOND MOMENT DE <sup>7</sup>Li DANS LiTaO<sub>3</sub>)

Solution solide	% Expérimental	% Théor.			
		Hypothèse 1	Hypothèse 2	Hypothèse 3	Hypothèse 4
A $x = 0,065$	+77	+107	+75,2	+15,9	—
B $x = 0,075$	+18,8	+120	+124	+16	—
D $x = 0,075$	+18,9	-12	—	—	-11

mes sites octaédriques lacunaires (uniquement dans le cas des solutions solides B et D):

	x	y	z
Li (excès)	0	0	0,1667
Ti (S.S. B et D)	0	0	0,1667

*Hypothèse 2.* Occupation par le lithium excédentaire des sites tétraédriques du réseau et par le titane des sites octaédriques lacunaires (cas des solutions solides B et D):

	x	y	z
Li	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,10
Li	$\frac{1}{3}$	0	0,21
Ti	0	0	0,1667

*Hypothèse 3.* Occupation par le lithium excédentaire des sites octaédriques laissés vacants par la diminution du taux en tantale et par le titane des sites octaédriques lacunaires (cas des solutions solides B et D).

	x	y	z
Li	0	0	0,0146
Ti	0	0	0,1667

*Hypothèse 4.* Enfin et uniquement pour la composition  $x = 0,075$  de la droite D (où

le taux du titane est le plus élevé), on peut placer le titane dans les sites tétraédriques:

	x	y	z
Ti	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,10
Ti	$\frac{1}{3}$	0	0,21

D'emblée l'influence en résonance magnétique des noyaux résonants du titane (<sup>47</sup>Ti et <sup>49</sup>Ti) s'avère négligeable et ne permet pas de trancher de manière définitive sur la localisation de ces derniers.

Pour éliminer l'influence systématique de paramètres ajustables et non directement contrôlables (largeur exacte du champ de modulation, largeur précise du balayage en gauss), seules ont été prises en compte les variations relatives des seconds moments théoriques et expérimentaux de la raie centrale du spectre. Le Tableau II résume les résultats observés pour LiTaO<sub>3</sub> ainsi que pour les compositions  $x = 0,065$  (droite A),  $x = 0,075$  (droite B), et  $x = 0,075$  (droite D).

A la lecture du Tableau II, on peut immédiatement retenir pour la solution solide A, l'hypothèse 2, c'est-à-dire l'occupation par le lithium excédentaire des sites tétraédriques vacants du réseau. Ceci pourrait confirmer l'idée émise par Goodenough (7) de la formation de clusters d'ions Li<sup>+</sup> autour des sites octaédriques dans lesquels le lithium a remplacé le tantale. La dissymétrie

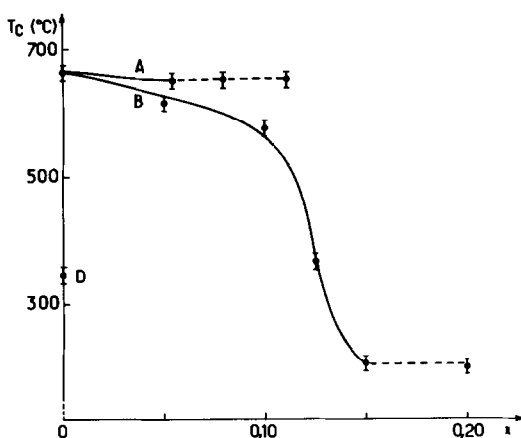


FIG. 5. Evolution thermique de la température de Curie ferroélectrique  $T_c$  avec  $x$  pour les trois solutions solides étudiées.

du réseau qui en résulte est en bon accord avec les valeurs élevées de  $T_c$  et la subsistance d'un fort effet quadrupolaire.

Cette hypothèse semble devoir être retenue également pour les points de la solution solide B proches de  $\text{LiTaO}_3$  ( $x < 0,075$ ), la composition  $B_3$  ( $x = 0,075$ ) représentant la transition entre ce comportement et le suivant.

Pour la solution solide B ( $x > 0,075$ ) est en revanche l'hypothèse 3 qui semble devoir être retenue, c'est-à-dire l'introduction des trois cations dans les sites octaédriques. Ceci est en bon accord avec la forte diminution constatée pour  $T_c$  (Fig. 5) lorsque  $x > 0,10$ : de  $665^\circ\text{C}$  pour  $\text{LiTaO}_3$  à  $420^\circ\text{C}$  ( $x = 0,12$ ), puisque dans cette hy-

pothèse intervient un accroissement du désordre Li, Ta dans leurs sites respectifs.

Dans cette hypothèse d'occupation l'augmentation de la répulsion entre les cations qui en résulte tendrait à les placer au centre de gravité de leur site oxygéné.

La plus grande symétrie du réseau obtenue expliquerait ainsi la diminution des effets quadrupolaires du lithium.

Pour la solution solide D les mesures de RMN effectuées ne permettent pas de trancher sur les positions occupées par le titane qui est malheureusement un noyau peu sensible en RMN.

### Remerciements

Nous tenons à remercier MM. Les Professeurs J. B. Goodenough de l'Inorganic Chemistry Laboratory-University of Oxford, U.K., et B. Elouadi du Laboratoire de Chimie du Solide Appliquée-Université Mohammed V, Rabat, Maroc, pour les fructueuses discussions que nous avons eu avec eux.

### Références

1. B. ELOUADI, M. ZRIOUIL, J. RAVEZ, ET P. HAGENMULLER, *Ferroelectrics* **38**, 793 (1981).
2. B. ELOUADI, M. ZRIOUIL, J. RAVEZ, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **16**, 1099 (1981).
3. E. R. ANDREW, *Phys. Res.* **91**, 425 (1953).
4. J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.* **74**, 1168 (1948).
5. A. ABRAGAM, "Les principes du magnétisme nucléaire," Chap. IV, p. 136. Presse Univ. de France (1961).
6. S. C. ABRAHAMS, W. C. HAMILTON, ET A. SEQUEIRA, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1623 (1967).
7. J. B. GOODENOUGH, communication privée.