



HAL
open science

**NIOBATE ET TANTALATE DE LITHIUM
SUBSTITUES : LES COMPOSES $\text{Li}_{1-x} - \text{Mv}_{1-x}\text{Cux}$
 TixO_3 ($\text{Mv} = \text{Nb}$, $x \leq 0.19$; $\text{Mv} = \text{Ta}$, $x \leq 0.25$)**

P. Mouron, J. Choisnet

► **To cite this version:**

P. Mouron, J. Choisnet. NIOBATE ET TANTALATE DE LITHIUM SUBSTITUES : LES COMPOSES $\text{Li}_{1-x} - \text{Mv}_{1-x}\text{Cux}$ TixO_3 ($\text{Mv} = \text{Nb}$, $x \leq 0.19$; $\text{Mv} = \text{Ta}$, $x \leq 0.25$). Journal de Physique Colloques, 1986, 47 (C1), pp.C1-491-C1-496. 10.1051/jphyscol:1986174 . jpa-00225605

HAL Id: jpa-00225605

<https://hal.science/jpa-00225605>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NIOBATE ET TANTALATE DE LITHIUM SUBSTITUES : LES COMPOSES **$\text{Li}_{1-x}\text{M}^{\text{V}}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($\text{M}^{\text{V}}=\text{Nb}$, $x \leq 0.19$; $\text{M}^{\text{V}}=\text{Ta}$, $x \leq 0.25$)**

P. MOURON et J. CHOISNET

Chimie Minérale, Université d'Orléans, Centre de Recherches sur la Physique des Hautes Températures, C.N.R.S., F-45046 Orléans Cedex, France

Résumé - L'introduction du couple $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Ti}^{\text{IV}}$ a été réalisée dans le niobate et le tantalate de lithium. Les composés $\text{Li}_{1-x}\text{M}^{\text{V}}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}$, $x \leq 0.19$; $\text{M}^{\text{V}} = \text{Ta}$, $x \leq 0.25$) ont été obtenus par réaction à l'état solide entre 770°C et 1000°C. Leur structure étudiée à partir des diffractogrammes de rayons X est de type LiNbO_3 , l'ordre Li-Nb sur les sites octaédriques étant conservé. Les spectres de R.P.E. enregistrés à l'hélium liquide mettent en évidence la structure hyperfine de l'ion Cu^{II} . La possibilité d'interaction de couplage entre les ions cuivre voisins est envisagée.

Abstract - The introduction of the $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Ti}^{\text{IV}}$ pair has been made in lithium niobate and tantalate. The compounds $\text{Li}_{1-x}\text{M}^{\text{V}}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}$, $x \leq 0.19$; $\text{M}^{\text{V}} = \text{Ta}$, $x \leq 0.25$) were obtained by solid state reaction at 770°C-1000°C. Their structure studied from X ray diffractograms has the LiNbO_3 type, with a Li-Nb order preserved on the octahedral sites. E.S.R. spectra recorded at liquid helium show up the hyperfine structure of the Cu^{II} ion. The existence of Cu^{II} ion pair interactions is emphasized.

I - INTRODUCTION

Le niobate et le tantalate de lithium ont été très étudiés pour leurs propriétés physiques remarquables telles que la ferroélectricité et les propriétés d'optique non linéaire [1,2]. C'est également le cas de l'aspect structural, en relation avec la transition entre les états ferroélectrique et paraélectrique [3,4]. Le point fondamental est l'appartenance du type LiNbO_3 à la famille corindon, où elle représente un phénomène d'ordre particulier, sur les sites octaédriques, au même titre que l'ilménite [5] ou le type $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ [6].

L'obtention récente, au laboratoire de ferrites mixtes de titane et de cuivre: $\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_3$, de type corindon [7], nous a conduit à envisager l'introduction du couple $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Ti}^{\text{IV}}$ dans $\text{LiNb}(\text{Ta})\text{O}_3$. Nous présentons ici les résultats concernant la synthèse et la caractérisation structurale de niobate et tantalate de lithium substitués de formulation $\text{Li}_{1-x}\text{M}^{\text{V}}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_3$, à partir des données de la diffraction des rayons X et des spectres de R.P.E.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

Les différents composés ont été préparés par chauffage à l'air en creuset de platine,

de mélanges de composition $(1-x)\text{Li M O}_3$ ($M=\text{Nb},\text{Ta}$) + $x(\text{CuO} + \text{TiO}_2)$ à des températures variant de 770°C à 930°C ($M=\text{Nb}$) et 1000°C ($M=\text{Ta}$) pendant 12 h, pour le recuit final.

L'identification radiocristallographique des phases présentes a été faite à partir des clichés photographiques obtenus sur une chambre Guinier Nonius et les caractérisations structurales avec les diffractogrammes enregistrés sur un goniomètre à poudre Philips fonctionnant avec la raie $K\alpha$ du cuivre.

Les spectres de RPE ont été acquis sur un spectromètre Bruker ER 200 en bande X ($f \sim 9.5$ GHz). Il est équipé d'un cryostat à hélium liquide de façon à réaliser les conditions optimales à la résolution de la structure hyperfine de l'ion Cu^{II} , non identifiable à la température ambiante.

III - RESULTATS ET DISCUSSION

Deux nouvelles familles d'oxydes mixtes ont été obtenues. Elles présentent la formulation $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_3$ avec des domaines d'homogénéité relativement importants: $0 < x < 0.19$ pour $M=\text{Nb}$ et $0 < x < 0.25$ pour $M=\text{Ta}$. La stabilité thermique des tantalates substitués est meilleure que celle des niobates correspondants: leur décomposition est amorcée par des recuits prolongés à $T > 1100^\circ\text{C}$ au lieu de $T > 1000^\circ\text{C}$ pour les composés les plus riches en cuivre. Ceci justifie l'existence d'un domaine plus étendu pour les composés du tantale que pour les composés du niobium. Dans l'un et l'autre cas, le taux d'introduction maximum du couple $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ti}^{\text{IV}}$ est voisin de celui obtenu dans $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($x = 0.20$) [7], confirmant ainsi la grande parenté structurale du corindon et du type LiNbO_3 .

Les diffractogrammes de poudre des composés substitués sont isotypes de celui de LiNbO_3 (LiTaO_3), dans tout le domaine d'existence. Leur indexation a été réalisée à partir de la maille hexagonale multiple de la maille primitive rhomboédrique. Le tableau I regroupe les valeurs des paramètres a et c et du volume de la maille hexagonale.

Tableau I
Paramètres et volume de la maille hexagonale
Parameters and volume of the hexagonal cell
 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_3$

M^{V}	$M^{\text{V}} = \text{Nb}$			$M^{\text{V}} = \text{Ta}$		
	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å})^3$	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å})^3$
$x = 0$	5.1476(4)	13.853(1)	318.1	5.154(1)	13.773(3)	317.1
$x = 0.05$	5.146 (1)	13.850(2)	317.9	5.1522(6)	13.770(3)	316.8
$x = 0.11$	5.1407(6)	13.847(2)	317.1	5.1426(7)	13.777(3)	315.8
$x = 0.19$	5.1362(7)	13.856(3)	316.8	5.1402(4)	13.778(1)	315.5
$x = 0.25$				5.1384(9)	13.779(3)	315.3

Le volume de la maille diminue faiblement, en accord avec la variation limitée des rayons ioniques. Toutefois, le paramètre a décroît alors que le paramètre c reste stable ou même augmente très peu. Cette anisotropie de la variation de a et c n'a pas été observée pour les composés $\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_3$ de type corindon [7]. Elle constitue un fait structural nouveau, lié vraisemblablement à l'existence de deux types de sites différenciés, dans le type LiNbO_3 . L'étude de la structure d'un niobate et d'un tantalate substitué a donc été entreprise.

Structures des composés $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x^{\text{V}}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_3$ $\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, x = 0.19$ et $\text{M}^{\text{V}} = \text{Ta}, x = 0.25$.

L'étude structurale a été faite à partir des diffractogrammes de poudre. Après avoir vérifié les règles d'extinction systématique sur les réflexions hkl ($-h+k+l \neq 3n$) et $h0.l$ ($l = 2n + 1$), le groupe d'espace de $\text{LiNb}(\text{Ta})\text{O}_3$: R3c a été retenu. Nous avons utilisé comme modèles de départ, les jeux de positifs atomiques déterminés par S.C. ABRAHAMS et Coll. [3,8] pour LiNbO_3 et LiTaO_3 . 34 réflexions observées, c'est à dire 40 (hkl) pour le niobate substitué et 33 réflexions, 43 (hkl) pour le tantalate substitué ont servi aux déterminations des paramètres atomiques grâce à un programme d'affinement par moindres carrés utilisant les intensités des diffractogrammes [9]. Le nombre d'informations restreint limite la précision de ces résultats. Toutefois, les résultats obtenus par S.C. ABRAHAMS à partir des données d'un monocristal de LiNbO_3 [3] et de celles d'un échantillon polycristallin (21 réflexions), [4] sont très voisins.

Au delà de la vérification de l'isotypisme de la structure de nos composés substitués avec celle du type LiNbO_3 , nous nous sommes intéressés spécialement à deux aspects: d'une part la détermination du caractère polaire de la structure (déplacement des atomes par rapport au centre des octaèdres), d'autre part, la répartition des différents éléments métalliques donc les phénomènes d'ordre sur les deux familles de sites octaédriques. Ainsi, pour chaque composé, cinq modèles ont été testés: trois pour la distribution $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ti}^{\text{IV}}$, avec à chaque fois une position du site lithium ($z \approx 0.29$) conforme au meilleur résultat de $\text{LiNb}(\text{Ta})\text{O}_3$ et deux pour la localisation du lithium en $z \approx 0.21$ (position symétrique de $z \approx 0.29$ par rapport au plan oxygène $z \approx 0.25$ ou éclatée en $z \approx 0.29$ et $z \approx 0.21$). La comparaison des résultats de ces différents modèles est donnée dans les tableaux II et III.

Tableau II

Paramètres atomiques et distribution des métaux } $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x^{\text{V}}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_3$
Atomic parameters and distribution of metals }

M_x^{V}	Li	M^{V}	O	Distribution et RI		
$\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}$ $x = 0.19$	$z = 0.287(2)$ $B = 1.6(\text{Å})^2$	$z = 0.002(1)$ $B = 0.9(\text{Å})^2$	$x = 0.065(3)$ $y = 0.382(6)$ $z = 0.065(3)$ $B = 0.4(\text{Å})^2$	$(\text{Li}_{1-x}, \text{Cu}_x)$ $(\text{Nb}_{1-x}, \text{Ti}_x)$ RI = 0.080	$(\text{Li}, \text{Cu}, \text{Ti})_{\text{stat}}$ $(\text{Nb}, \text{Cu}, \text{Ti})_{\text{stat}}$ RI = 0.087	$(\text{Li}_{1-x}, \text{Ti}_x)$ $(\text{Nb}_{1-x}, \text{Cu}_x)$ RI = 0.099
$\text{M}^{\text{V}} = \text{Ta}$ $x = 0.25$	$z = 0.294(3)$ $B = 2.5(\text{Å})^2$	$z = 0.002(3)$ $B = 0.5(\text{Å})^2$	$x = 0.065(4)$ $y = 0.378(8)$ $z = 0.068(4)$ $B = 0.2(\text{Å})^2$	$(\text{Li}_{1-x}, \text{Cu}_x)$ $(\text{Ta}_{1-x}, \text{Ti}_x)$ RI = 0.070	$(\text{Li}, \text{Cu}, \text{Ti})_{\text{stat}}$ $(\text{Ta}, \text{Cu}, \text{Ti})_{\text{stat}}$ RI = 0.071	$(\text{Li}_{1-x}, \text{Ti}_x)$ $(\text{Ta}_{1-x}, \text{Cu}_x)$ RI = 0.074

Tableau III

Comparaison des modèles de position du site (Li,Cu)
Comparison of models for the position of (Li,Cu) site

Compositions	$(\text{Li}_{0.81}\text{Cu}_{0.19})(\text{Nb}_{0.81}\text{Ti}_{0.19})\text{O}_3$	$(\text{Li}_{0.75}\text{Cu}_{0.25})(\text{Ta}_{0.75}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$
z_1 $B_1(\text{Å})^2$	0.287(2) 1.6	0.287(2) 1.6
z_2 $B_2(\text{Å})^2$	0.210(3) 6.5	0.210(3) 7
RI	0.080	0.088
		0.108
		0.070
		0.067
		0.076

Les faits significatifs sont les suivants:

- le caractère polaire de $\text{LiNb}(\text{Ta})\text{O}_3$ est conservé dans les composés substitués par

le couple (Cu^{II}-Ti^{IV}). Du fait de la présence de Cu^{II} ou (et) Ti^{IV} sur le site lithium, la localisation de ce dernier devient plus fiable. Elle se fait en $z \approx 0.29$, comme le montrent les valeurs élevées des facteurs d'agitation thermique isotrope pour la valeur $z \approx 0.21$ et l'éclatement en $z \approx 0.29$ et $z \approx 0.21$. (B varie de 6.5 à 11.5 (Å)).

- le problème de la distribution du couple (Cu^{II}-Ti^{IV}) ne peut être totalement résolu. Les meilleures valeurs du facteur RI sont obtenues pour les remplacements (Li, Cu^{II}) et (M^V, Ti^{IV}), mais une répartition mixte (Li, Cu^{II}, Ti^{IV}) et (M^V, Cu^{II}, Ti^{IV}) ne peut être exclue.

- les paramètres de position de la famille oxygène (x et y essentiellement) sont modifiés par rapport aux valeurs déterminées pour LiNbO₃ [3] (x = 0.049 ; y = 0.345 ; z = 0.065) et LiTaO₃ [8] (x = 0.053 ; y = 0.340 ; z = 0.70). Il apparaît ainsi que les distances M-O et O-O sont changées alors que les distances M-M varient très peu comme le montrent les données du Tableau IV.

Tableau IV

Comparaison des distances interatomiques.

Comparison of the interatomic distances.

(Li, M^V)_{1-x}(Cu^{II}, Ti^{IV})_xO₃ and LiM^VO₃

Distances (Å)	M ^V = Nb x=0.19	LiNbO ₃	M ^V = Ta x=0.25	LiTaO ₃
(Li, Cu ^{II} , Ti ^{IV})-O	2.082 2.092	2.068 2.238	2.053 2.111	2.041 2.312
(M ^V , Cu ^{II} , Ti ^{IV})-O	2.017 2.022	1.889 2.112	2.015 1.996	1.891 2.070
(Li...)-(Li...) (M ^V ...)-(M ^V ...)	3.759	3.765	3.752	3.759
(Li...)-(M ^V ...)	2.972 3.039 3.390	3.010 3.054 3.381	2.858 3.019 3.437	3.003 3.058 3.374
O-O	2.463	2.719	2.483	2.734
6 distances	3.348	3.362	3.365	3.425

L'introduction du couple (Cu^{II}-Ti^{IV}) et donc la présence de métaux en solution solide sur les deux types de sites se traduit par une égalisation nette des distances M-O. Toutefois, la distortion des octaèdres est très marquée, comme en témoigne la dispersion accrue des distances O-O. L'existence de distances O-O plus courtes (2.46 à 2.48 Å) indique un renforcement local de la covalence de certaines liaisons M-O, sans doute en relation avec la présence de Cu^{II}. L'ensemble de ces effets est globalement moins accusé dans le tantalate substitué que dans le niobate, en ac-

cord avec le caractère légèrement plus ionique du premier [10]. Une discussion complète de ces phénomènes sera proposée au moment de la publication des résultats des mesures des propriétés diélectriques.

Spectres de RPE.

Les composés très faiblement substitués (x = 0.005) présentent un spectre que l'on peut attribuer à celui d'un ion Cu^{II} isolé. A l'hélium liquide, il apparaît une structure hyperfine avec une bande parallèle correctement résolue (Figure 1). La présence du cuivre dans les octaèdres induit une déformation locale de type axial en accord avec les valeurs mesurées de $g_{\perp} = 2.203$ et $g_{\parallel} = 2.483$ ($g_{\parallel} > g_{\perp}$). Pour le paramètre A_z de l'Hamiltonien de spin, la valeur $A_z = 67.10 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ peut être proposée à partir de la structure de la bande parallèle. Une simulation de spectre serait nécessaire pour confirmer la validité de ces valeurs.

Les compositions plus riches en cuivre (x = 0.05) voient la structure hyperfine disparaître. Le spectre, enregistré à l'hélium liquide, (Figure 2) comporte un signal quasi-isotrope.

Fig.1. Spectre RPE à 4 K du tantalate substitué ($x=0.005$) en poudre.

- a) Structure hyperfine de l'ion Cu^{II} isolé.
 b) Résolution de la bande parallèle

ESR spectrum at 4 K of a substituted tantalate ($x=0.005$)-powder sample.

- a) Hyperfine structure of single Cu^{II}.
 b) Resolution of the parallel band.

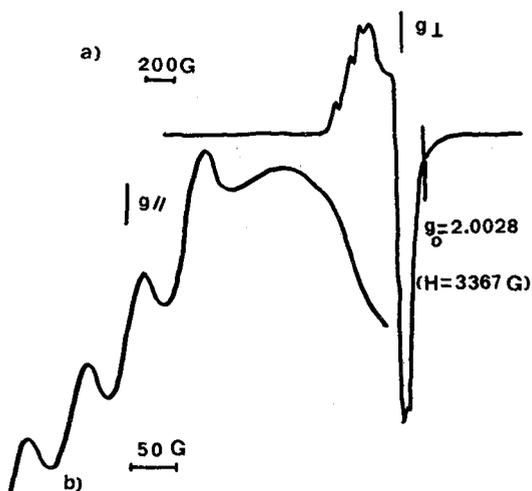
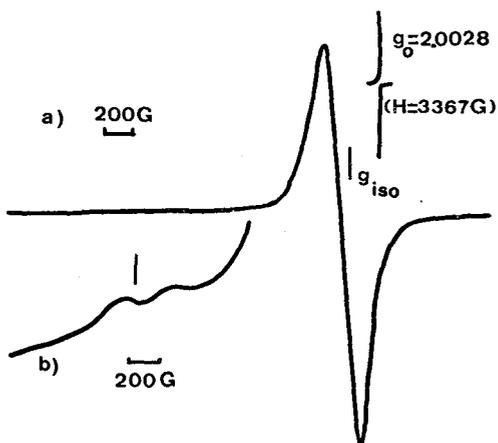


Fig.2. Spectre RPE à 4 K de paires Cu^{II} dans le tantalate substitué ($x=0.05$).

- a) Transition $\Delta m = 1$
 b) Transition $\Delta m = 2$ - gain (x 25)

ESR spectrum at 4 K of Cu^{II} pairs for a substituted tantalate. ($x=0.05$).

- a) Transition $\Delta m = 1$
 b) Transition $\Delta m = 2$ - gain (x 25)



Celui-ci est centré sur la valeur $g_{iso} = 2.29 \pm 2/3 (2g_{\perp} + g_{\parallel})$. A côté de ce signal intense apparaissent deux bandes très faibles l'une à $g \approx 4.69$ et l'autre mal résolue à $g \approx 3.9$. L'existence d'une bande

en champ moitié ($g \approx 4.69$) de celui de la transition $\Delta m = 1$, peut être reliée à la transition $\Delta m = 2$ due à une interaction d'échange dans une paire d'ions Cu^{II} comme cela a déjà été mis en évidence dans des zéolites Y échangées par Cu^{II} [11], des silicates de type milarite substitués par le cuivre [12] et des composés de type rutile $Ti_{1-x}Cu_x/3Nb_{2x/3}O_3$ [13]. A ce stade de l'étude des spectres RPE, il n'est pas possible de préciser quel type de paires d'ions Cu^{II} est impliquée: par exemple au sein d'une même couche octaédrique ou entre deux couches octaédriques adjacentes.

IV - CONCLUSION

Les nouveaux niobates (tantalates) substitués $Li_{1-x}M^V_{1-x}Cu_xTi_xO_3$ ($M^V = Nb$ $x \leq 0.19$, $M^V = Ta$ $x \leq 0.25$) présentent une structure de la famille corindon avec un ordre de type $LiNbO_3$. La distribution du couple Cu^{II}-Ti^{IV} est vraisemblablement mixte avec une tendance au remplacement préférentiel $Li + Cu^{II}$; $M^V + Ti^{IV}$. Une structure hyperfine en RPE a été caractérisée pour un composé très dilué ($x = 0.005$). Des interactions de couplage entre Cu^{II} voisins sont détectées quand la teneur en cuivre augmente ($x = 0.05$). L'introduction du couple Cu^{II}-Ti^{IV} ne détruit pas le caractère polaire de la structure. Les premiers résultats des mesures diélectriques sur les tantalates substitués montrent l'existence d'une transition état ferroélectrique état paraélectrique avec une température de Curie peu modifiée pour les faibles teneurs

en Cu: $x = 0.05$, $T_c = 650^\circ\text{C}$ et nettement abaissée pour une forte teneur : $x = 0.25$, $T_c = 375^\circ\text{C}$ (LiTaO_3 $T_c = 655^\circ\text{C}$). Les travaux actuellement en cours concernent la caractérisation des propriétés diélectriques, en relation avec la transition de phase état ferroélectrique -état paraélectrique.

REFERENCES

- [1] Glass, A.M., Phys.Rev. 172 (1968) 564.
- [2] Nassau, K., Levinstein, H.J. et Loiacono, G.M., J.Phys.Chem.Solids 27 (1966) 989.
- [3] Abrahams, S.C., Reddy, J.M. et Bernstein, J.L., J.Phys.Chem.Solids 27 (1966) 997.
- [4] Abrahams, S.C., Levinstein, H.J. et Reddy, J.M., J.Phys.Chem.Solids 27 (1966) 1019.
- [5] Wells, A.F., Structural Inorganic Chemistry Oxford (1984) 267.
- [6] Bertaut, E.F., Corliss L., Forrat F., Alenoard R. et Pauthenet R., Phys.Chem.Solids 21 (1961) 234.
- [7] Mouron P. et Choynet J., Rev.Chim.Min.21 (1984) 740.
- [8] Abrahams S.C. et Bernstein J.L., J.Phys.Chem.Solids 28 (1967) 1685.
- [9] Pham, C.C., Choynet J. et Raveau B., Bull.Acad.Roy. Belg.Cl.Sci.61 (1975) 473.
- [10] Gervais F., Solid State Comm. 18 (1976) 191.
- [11] Chien-Chung, C., et Lunsford, J.H., J.Chem.Physics 57 (1972) 2890.
- [12] Choynet, J., Cornet, D., Hemidy, J.F., Nguyen, N., et Dat, Y., J.Solid State Chem.40 (1981) 161.
- [13] Grandin, A., Borel, M.M., Michel, C., et Raveau, B., Mat.Res.Bull.18 (1983) 239.