Evolution des paramètres de maille de LiNbO₃ dopé par le potassium ou le magnésium

O. Cerclier, V. Grachev, J. Estienne, G. Malovichko

► To cite this version:

O. Cerclier, V. Grachev, J. Estienne, G. Malovichko. Evolution des paramètres de maille de LiNbO₃ dopé par le potassium ou le magnésium. Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C4), pp.C4-49-C4-54. 10.1051/jp4:1996406 . jpa-00254289

HAL Id: jpa-00254289

<https://hal.science/jpa-00254289>

Submitted on 1 Jan 1996

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.

Evolution des paramètres de maille de LiNbO_3 dopé par le potassium ou le magnésium

O. Cerclier, V. Grachev*, J. Estienne et G. Malovichko*

Centre de Diffractométrie, Case 29, Université de Provence, 3 place Victor Hugo, 13331 Marseille cedex 03, France

** Institute for Problems of Material Sciences, Ukrainian Academy of Sciences, Krjijanovskogo 3, 252680 Kiev, Ukraine*

Résumé: L'évolution des paramètres de maille a et c de la phase nonstoichiométrique LiNbO_3 du niobate de lithium est comparée aux résultats de la littérature. L'addition d'oxyde de potassium au bain de croissance induit la diminution des deux paramètres montrant une évolution vers la stoechiométrie, sans incorporation de potassium dans le cristal. Au contraire, dans le cas d'ajout d'oxyde de magnésium au bain de croissance, l'augmentation des paramètres indique une substitution du lithium par le magnésium dans le cadre de la solution solide $\text{LiNbO}_3\text{-Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ qui suit la loi de Végard.

Abstract: The evolution of a and c lattice constants of nonstoichiometric LiNbO_3 lithium niobate is compared with literature results. Addition of potassium oxide to the melt induces shortening of both parameters towards the stoichiometry, without incorporation in the crystal of potassium. On the contrary, with magnesium oxide addition in the melt, a lengthening of both parameters is connected with substitution of lithium by magnesium in a $\text{LiNbO}_3\text{-Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ solid solution which obeys Végard's law.

1. INTRODUCTION

Le niobate de lithium LiNbO_3 est un composé non stoechiométrique dont la composition en lithium varie entre 45 et 50 % à 1100 °C [1-8]. En raison de certaines propriétés physicochimiques, d'ailleurs affectées par des écarts à la stoechiométrie, il entre dans un grand nombre d'applications du domaine de l'acoustique, de l'électrooptique ou de l'optique non linéaire [9]. Depuis les premiers travaux de Abrahams, Reddy et Berstein [10] sur la structure de ce composé de groupe d'espace $R3c$, de nombreuses études ont utilisé les techniques de la diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre, pour caractériser des échantillons aux origines diverses.

Des impuretés, apportées par l'origine des matières premières ou sciemment introduites, comme par exemple le potassium ou le magnésium, pouvant modifier d'une manière drastique certaines propriétés physicochimiques de LiNbO_3 [11-14], il nous est apparu intéressant d'étudier, par la diffraction des rayons X sur poudre, l'influence de ces deux éléments sur les paramètres de maille d'une série de monocristaux obtenus par la technique de Czochralski. Afin de minimiser le rôle des impuretés apportées par les matières premières, les monocristaux de la série ont été élaborés à partir Li_2CO_3 et Nb_2O_5 issus d'un même lot [15].

2. METHODE EXPERIMENTALE

2.1 Préparation des échantillons

Les monocristaux sont broyés manuellement sous alcool méthylique dans un mortier d'agate pendant 5 mn. A la poudre ainsi obtenue est ajouté un étalon interne, formé d'un mélange d'oxyde de zinc « specpure » de Johnson et Matthey (fiche PDF 36-141) et de boehmite Pechiney (fiche PDF 21-1307). L'emploi de ces deux étalons permet l'encadrement des différents pics de diffraction du niobiate de lithium. L'ensemble est dispersé sur le support de type ruban adhésif du porte échantillon tournant.

2.2. Enregistrement des données

Les spectres de diffraction de rayons X sont enregistrés pendant 2 heures à l'aide d'un système comprenant:

- un générateur stabilisé travaillant à 40 kV, 25 mA;
- une anode de cuivre à foyer fin;
- un monochromateur en quartz de type Johansson (130 et 510 mm de distances focales) sélectionnant la radiation $K\alpha_1$ de longueur d'onde 0,1540598 nm;
- un détecteur courbe (INEL CPS 120) permettant un enregistrement simultané de la figure de diffraction sur un domaine angulaire de 120 degrés 2θ , fixé sur un goniomètre CGR et placé à la grande distance focale du monochromateur.

Le porte échantillon, situé entre le détecteur courbe et le monochromateur dans la géométrie de transmission, fait un angle constant (25°) par rapport au faisceau de rayons X et tourne sur lui-même avec une vitesse constante d'une rotation par minute. Le logiciel DIFFRACTINEL permet de réaliser la calibration du détecteur courbe à partir des deux étalons internes et l'analyse en termes de position, de largeur et d'intensité de chaque pic. Toutes les réflexions sont utilisées pour l'affinement des paramètres de maille par la méthode des moindres carrés, avec le programme LSUCR d'Appleman et Evans [16].

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Evolution des paramètres cristallins en fonction de la composition en lithium

Nous avons reporté dans le Tableau 1 les paramètres de maille a et c en fonction du pourcentage des fractions molaires x_c dans les cristaux ($x = 100 \cdot [Li]/([Li]+[Nb])$) déduites de celles x_m des bains de croissance correspondant. Pour cela nous avons utilisé les résultats de nos précédents travaux [15] en accord avec ceux de la littérature [17,22]. On note bien l'inversion de composition entre le liquide et le solide de part et d'autre du point de congruence pour lequel $x_m = x_c = 48,45$.

Tableau 1 : Paramètres cristallins à différentes fractions molaires du bain (x_m) et du cristal (x_c)
Lattice constants for various melt (x_m) and crystal (x_c) molal ratio

x_m	x_c	a (Å)	c (Å)
43,0	46,60	5,1529(2)	13,8815(10)
47,4	48,20	5,1503(3)	13,8676(11)
48,6	48,46	5,1497(3)	13,8656(13)
54,5	49,50	5,1485(3)	13,8643(15)

Figure 1: Variation des paramètres a (symbole plein) et c (symbole vide) en fonction de la fraction molaire en lithium dans le cristal (■ : nos données; autres : ref. [1-8]).
Variation of lattice parameters a (solid symbol) and c (open symbol) with lithium molal ratio in crystal (■ : our data; others : ref. [1-8]).

Le diffractogramme relatif au couple $x_m = 43,0$ et $x_c = 46,6$ présente une raie supplémentaire correspondant à la raie la plus intense de la phase LiNb_3O_8 (fiche PDF 36-307); la hauteur de ce pic, comparée à celle de l'enregistrement de la phase pure, nous permet d'estimer sa concentration à moins de un pour cent. Les paramètres a et c correspondant sont donc ceux de la limite riche en niobium du domaine de la solution solide LiNbO_3 .

Nous avons reporté sur la Figure 1 nos résultats avec ceux de la littérature [1-8]. L'ensemble est cohérent et peut se traduire, dans le domaine de concentration étudié, par les relations linéaires (I), (II) et (III), dans lesquelles $\delta x_c = 50 - x_c$ représente l'écart à la composition stœchiométrique.

$$a(\text{\AA}) = 5,2276 - 0,0016 x_c = 5,1476 + 0,0016 \delta x_c \quad (\text{I})$$

$$c(\text{\AA}) = 14,156 - 0,006 x_c = 13,856 + 0,006 \delta x_c \quad (\text{II})$$

$$v(\text{\AA}^3) = 334,536 - 0,3315 x_c = 317,961 + 0,3315 \delta x_c \quad (\text{III})$$

Ces relations peuvent être utilisées pour une détermination de la composition des cristaux de LiNbO_3 à partir de la mesure des paramètres cristallins.

3.2 Evolution des paramètres cristallins avec l'addition de K_2O dans le bain

Dans le Tableau 2 se trouvent reportées les valeurs des paramètres de maille de cristaux obtenus quand de l'oxyde de potassium K_2O est ajouté à un bain de croissance à la composition congruente. Des travaux antérieurs [11,13] ont montré que la pénétration du potassium dans le cristal est très faible, inférieure à 0,02%, alors que la concentration en K_2O dans le bain est supérieure à 11,0%.

Tableau 2 : Paramètres et écart à la stœchiométrie du cristal en fonction de la composition en K_2O dans le bain
 Lattice constants and stoichiometry deviation of lithium niobate crystals from melts with K_2O

K_2O (mol %)	a (Å)	c (Å)	δx_c
3,8	5,1499(3)	13,8654(11)	1,5
7,5	5,1488(3)	13,8602(14)	0,7
11,0	5,1469(3)	13,8594(14)	0,0

La diminution conjointe des deux paramètres cristallins a et c, quand augmente la concentration en K_2O dans le bain, est à rapprocher de celle observée pour la solution solide, lorsque les cristaux s'enrichissent en lithium (Tableau 1). En admettant la validité des équations précédentes, nous pouvons à partir de l'équation (III), calculer l'écart à la stœchiométrie δx_c correspondant à chaque ajout de K_2O au bain de croissance. On constate alors que l'ajout de K_2O au bain permet d'atteindre la composition stœchiométrique dans le cristal.

3.3 Evolution des paramètres cristallins avec l'addition de MgO dans le bain

Dans le Tableau 3 se trouvent reportées les valeurs des paramètres de maille des cristaux quand de l'oxyde de magnésium MgO est ajouté en proportions croissantes, à un bain à la composition congruente. Contrairement au cas précédent, le magnésium pénètre dans le cristal avec un coefficient de distribution de 1,2, conjointement à une diminution de la concentration en lithium [4,20]. Les paramètres de maille augmentent régulièrement, et aucune raie supplémentaire n'est observée dans la figure de diffraction. La similitude des propriétés physicochimiques entre le lithium et le magnésium, éléments diagonalement voisins dans la classification périodique, laisse supposer une substitution du premier par le second.

Tableau 3 : Paramètres cristallins en fonction de la composition en MgO dans le bain
 Lattice constants of lithium niobate crystals from melts with MgO

MgO (mol %)	a (Å)	c (Å)
2,0	5,1504(3)	13,8709(13)
4,0	5,1513(2)	13,8735(10)
6,0	5,1519(2)	13,8738(10)
16,5	5,1542(3)	13,8830(12)

En outre, l'oxyde de magnésium se combine dans un rapport molaire 4:1 avec l'oxyde de niobium pour donner la céramique $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ [23] qui cristallise dans le système hexagonal, de groupe d'espace $\overline{P}3\text{c}1$ (sous groupe de $R\overline{3}c$), avec pour paramètres $a = 5,1624(2) \text{ \AA}$ et $c = 14,0240(12) \text{ \AA}$ [24], valeurs supérieures mais voisines de ceux de LiNbO_3 à la composition congruente, pour lequel $a = 5,1497 \text{ \AA}$ et $c = 13,8656 \text{ \AA}$. Il en résulte qu'une solution solide entre les deux pôles $\text{Li}_2\text{O}, \text{Nb}_2\text{O}_5$ et $4\text{MgO}, \text{Nb}_2\text{O}_5$ peut être envisagée, pour laquelle, si la loi de Végard s'applique, les deux relations (IV) et (V), où x_{Mg} représente la fraction molaire en magnésium

$$a = 5,1497 + 0,0127 x_{\text{Mg}} \quad (\text{IV})$$

$$c = 13,8656 + 0,1584 x_{\text{Mg}} \quad (\text{V})$$

seront vérifiées. Sur la Figure 2, nous avons reporté les valeurs des paramètres a et c calculées à partir de la loi de Végard, celles obtenues par Grabmaier [4] et les nôtres, exprimées en fonction de la concentration molaire en magnésium dans les cristaux.

Figure 2: Variation des paramètres a (symbole plein) et c (symbole vide) en fonction de la fraction molaire en magnésium dans la solution solide $\text{LiNbO}_3\text{-Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (●: nos données; ▲: ref. [4]; ■: Végard).
Variation of lattice constants a (solid symbol) and c (open symbol) with magnesium molal ratio in $\text{LiNbO}_3\text{-Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ solid solution (●: our data; ▲: ref. [4]; ■: Végard).

Dans le domaine de composition étudié la loi de Végard est assez bien respectée pour le paramètre c alors que l'on observe une légère déviation négative pour le paramètre a .

4. CONCLUSION

L'analyse de tous les paramètres de maille connus de la solution solide LiNbO_3 démontre clairement leur croissance linéaire quand l'écart à la stoechiométrie augmente.

Lorsque de l'oxyde de potassium est ajouté au bain, une diminution des paramètres a et c est observée, confirmant de précédents travaux selon lesquels x_c tend vers 50.

Quand de l'oxyde de magnésium est ajouté au bain, les deux paramètres a et c augmentent. Le métal pénètre alors dans le cristal pour donner une solution solide $\text{Li}_2\text{O}, \text{Nb}_2\text{O}_5 - 4\text{MgO}, \text{Nb}_2\text{O}_5$ qui suit la loi de Végard.

REFERENCES

- [1] Lerner P., Legas C., Dumas J.P., *J. Cryst. Growth*, **3/4** (1968), 231-235.
- [2] Redfield D., Burke W.J., *J. Appl. Phys.*, **45** (1971) 4566.
- [3] Abrahams S.C. et Marsh P. *Acta Cryst.* **B42** (1986) 61-68.
- [4] Grabmaier B.C. et Otto F., *J. Cryst Growth*, **79** (1986) 682-688.
- [5] IYi N., K. Kitamura K., Izumi F. et al., *J. Sol. State Chem.*, **101** (1992) 340-352.
- [6] Wilkinson A.P., Cheetham A.K., Jarman R.H., *J. Appl. Phys.*, **74** (1993) 3080-3083.
- [7] Zotov N., Boysen H., Frey F. et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **55** (1994) 145-152.
- [8] Boysen H. et Altorfer F., *Acta Cryst.* **B50** (1994) 405-414.
- [9] Grabmaier B.C., Properties of Lithium Niobate (EMIS Datareviews Series N° 5, 1989).
- [10] Abrahams S.C., Reddy J.M., Bernstein J.L., *J. Phys. Chem. Solids* **27** (1966) 997-1012.
- [11] Räuber A, Current Topics in Material Sciences 1 (Ed. by E.Kaldis, North-Holland, Amsterdam 1978) pp 481-600.
- [12] Schirmer O., Thiemann O., Wöhlecke M., *J. Phys. Chem. Solids* **52** (1991) 185.
- [13] Malovichko G.I., Grachev V.G., Kokanyan E.P., Schirmer O.F. et al., *Appl. Phys.*, **A56** (1993) 103-108.
- [14] Malovichko G.I., Grachev V.G., Schirmer O.F., *Solid State Commun.* **89**, (1994) 195.
- [15] Malovichko G.I., Grachev V.G., Gabrielyan V.T., Kokanyan E.P., *Sov. Phys.- Sol. State Phys.*, **28** (1986) 1453.
- [16] Appleman D.E., Evans H.T., Jr., *Report PB216188*, (1973) US Dept. of Commerce, Nat. Techn. Inform. Service, 5825 Port Royal Rd., Springfield, VA 22151, USA.
- [17] Carruthers J.R., Peterson G.E., Grasso M., Bridenbaugh P.M., *J. Appl. Phys.*, **42** (1971) 1846.
- [18] Bordui P.F., Norwood R.G., Bird C.D., Calvert G.D., *J. Cryst. Growth*, **113** (1991) 61-68.
- [19] Svaasand L.O., Eriksrud M., Kenode G.N., Grande A.P., *J. Cryst. Growth*, **22** (1974) 230.
- [20] Grabmaier B.C., Wersing W., Koestler W., *J. Cryst. Growth*, **110**, (1991) 339-347.
- [21] Földvari I., Polgar K., Voszka R., Balasanyan R.N., *Crystal Res. Growth*, **19**, (1984) 1659.
- [22] Furukawa Y., Sato M., Kitamura K., Yajima Y. et Minakata M., *J. Appl. Phys.*, **72** (8), (1992) 3250-3254.
- [23] Bertaut F., Corless L. Forrat F. *C.R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **251** (1960) 1733-1735.
- [24] McMurdie H. F. et al. *Powder Diffr.* **2** (2), (1987), 106-117.