

ANALYSE DE RIETVELD DE LA STRUCTURE DE $\text{Pb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{1+x}$ PAR DIFFRACTION DES NEUTRONS.

P. Garnier, J. Moreau et *J.R. Gavarri
Laboratoire de Chimie-Physique du Solide (URA D0453 au CNRS)
Ecole Centrale de Paris 92295 Châtenay-Malabry Cedex, France
*Adresse actuelle: Université de Toulon et du Var, 83130 La Garde

(Received June 12, 1990; Communicated by E.F. Bertaut)

ABSTRACT

The Rietveld neutron powder profile analysis of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{1+x}$ is reported. The structure is similar to the α -PbO one ($P 4/nmm$; $Z=2$). A contraction of the cell parameters is observed when substituting titanium for lead. The extra oxygen atom is located in the interlayer of the host structure on the site of the electron lone pair of the Pb^{2+} ion; a new interlayer Pb-O bond appears and so the cohesion of the structure increases. The Ti coordination polyhedron is similar for $\text{Pb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{1+x}$ and PbTiO_3 , whose structures are compared.

MATERIALS INDEX : lead, oxygen, titanium.

INTRODUCTION

Le but de cet article est de préciser le modèle structural original que nous avons proposé pour l'oxyde mixte $\text{Pb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{1+x}$ avec $0.04 \leq x \leq 0.08$ (1). Ce composé est obtenu par dissolution de TiO_2 dans le monoxyde PbO. Cet oxyde existe sous deux formes cristallines : une phase orthorhombique (β) stable au-dessus de 491°C et une phase, plus symétrique, quadratique (α), stable à basse température. La phase α est constituée de couches formées d'un plan d'atomes d'oxygène entre deux plans d'atomes de plomb (FIG. 1). Les atomes de plomb sont situés au sommet d'une pyramide régulière dont la base carrée est formée par quatre atomes d'oxygène. L'espace entre les couches est occupé par les paires d'électrons non liés des atomes de plomb divalents, paires dont le rôle stéréochimique est comparable à celui d'un atome d'oxygène (2).

La dissolution de TiO_2 stabilise la phase quadratique à haute et basse température au détriment de la phase orthorhombique. L'atome de titane se substitue à un atome de plomb; l'oxygène excédentaire, apporté par l'atome de titane compte tenu de la différence

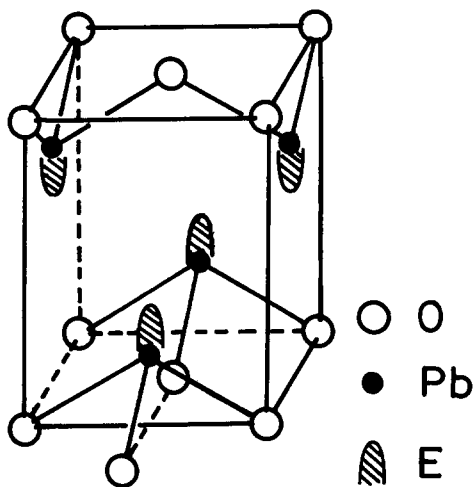


FIG 1
Structure de PbO

de degré d'oxydation, occupe la place de la paire d'électrons non liés E de l'ion Pb^{2+} substitué par l'ion Ti^{4+} (1). D'un point de vue stéréochimique il y a substitution du groupement PbOE par le groupement TiO_2 . C'est un processus analogue qui intervient lors de l'oxydation de PbO en oxydes supérieurs $\text{PbO}_{1.43}$, $\text{PbO}_{1.57}$ et PbO_2 (3).

Une étude structurale par diffraction des neutrons a permis de préciser ce modèle structural et de montrer son analogie avec la structure pérovskite PbTiO_3 .

ETUDE EXPERIMENTALE

Les oxydes mixtes ont été synthétisés par réaction à l'état solide entre PbO et TiO_2 (Merck pour Analyses) pour quatre concentrations molaires en TiO_2 : 2, 4, 6 et 8 %. Les oxydes de départ ont été tamisés (entre 20 et 40 μm) pour homogénéiser les tailles des grains et les produits mélangés soumis deux fois au cycle suivant : broyage, chauffage à 750°C pendant 2 jours.

Les diagrammes de diffraction des rayons X confirment la disparition de TiO_2 et sa dissolution dans PbO . Pour les teneurs introduites de 8 et 6 % en TiO_2 , seule la phase quadratique de PbO est observée. En outre, une faible quantité de PbTiO_3 est observée pour la teneur à 8 %, cette concentration étant très proche de la limite de la solution solide (1). Pour 6 % en TiO_2 , PbTiO_3 n'apparaît que sous forme de traces, dues probablement à des inhomogénéités de composition. Pour les teneurs de 4 et 2 %, un mélange des phases quadratique et orthorhombique de PbO est obtenu, le bioxyde de titane étant dissout dans la variété quadratique.

Les diagrammes de diffraction neutronique sur poudres ont été enregistrés à l'Institut Laue-Langevin (Grenoble) sur le diffractomètre à haute résolution D2B (4). La longueur d'onde utilisée est de 1,5946 Å (monochromateur : Ge) et le domaine exploré couvre l'intervalle de 0 à 148° (2 θ) avec un pas de 0,025° (2 θ).

AFFINEMENTS STRUCTURAUX

Les affinements ont été réalisés par traitement du profil complet de diffraction à l'aide du programme DBW 3.2 (5) qui permet l'analyse simultanée de deux phases cristallines. Un profil gaussien a été utilisé pour représenter les pics de diffraction; la dépendance angulaire de la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM) est décrite par la forme

TABLEAU 1

Facteurs d'accord R_p (facteur de profil), R_{wp} (facteur de profil pondéré), R_{exp} (facteur espéré), R_B (facteurs de Bragg pour le composé mixte α et $PbO\beta$).

Teneur introduite (%)	0 (8)	2	4	6	8
R_w	9,64	7,26	7,13	7,72	7,54
R_{wp}		9,52	9,23	10,21	9,78
R_{exp}		9,92	10,41	9,06	9,08
$R_B(\alpha)$	3,25	4,20	5,71	4,53	4,81
$R_B(\beta)$		2,92	3,82		

TABLEAU 2

Paramètres structuraux affinés pour les phases $PbO\beta$ résiduelles des échantillons à 2 % (Echantillon E2) et 4 % (E4) en TiO_2 . (GSS : $Pbcm$; Pb et O en positions (d) de Wyckoff)

Echantillons	E2	E4	Hill (7)
a (Å)	5,8952 (2)	5,8950 (4)	5,8931 (1)
b (Å)	5,4930 (2)	5,4910 (3)	5,4904 (1)
c (Å)	4,7544 (1)	4,7553 (2)	4,7528 (1)
Pb x	0,2288 (2)	0,2282 (5)	0,2297 (2)
Pb y	-0,0116 (3)	-0,0109 (6)	-0,0116 (3)
Pb B_{iso} (Å ²)	1,26 (2)	1,09 (5)	1,07 (3)
O x	-0,1346 (4)	-0,1383 (8)	-0,1347 (3)
O y	0,0935 (4)	0,0962 (8)	0,0917 (3)
O B_{iso} (Å ²)	1,36 (5)	0,97 (9)	1,14 (5)

quadratique en $\tan(\Theta)$: $FWHM^2 = U * \tan^2\Theta + V * \tan\Theta + W$, les paramètres U, V et W étant affinés. Le fond continu évalué dans des zones sans pics de Bragg est interpolé linéairement entre ces valeurs. Cette détermination a permis de tenir compte d'ondulations du fond continu dans certaines zones du diagramme, ondulations déjà présentes sur le diagramme de diffraction de neutrons de la structure d'accueil $PbO\alpha(6)$. Les intensités des

TABLEAU 3
Paramètres structuraux affines de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{1+x}$ (phase α).

x introduit	0 (8)	0,02	0,04	0,06	0,08	
x affiné		0,048(4)	0,049(3)	0,059(2)	0,063(3)	
a (Å)	3,9777(1)	3,9679(1)	3,9675(1)	3,9670(1)	3,9658(1)	
c (Å)	5,0259(1)	4,9894(2)	4,9871(2)	4,9838(1)	4,9771(1)	
Z	Pb	0,2345(2)	0,2379(4)	0,2381(2)	0,2388(2)	0,2393(3)
	Ti		0,077(9)*	0,101(11)	0,128(9)	0,138(10)
	O ₂		0,432(9)*	0,459(6)	0,472(5)	0,485(5)
Pb	B ₁₁ (Å ²)	1,48(4)	1,59(4)	1,45(3)	1,33(3)	1,27(2)
	B ₃₃ (Å ²)	1,42(5)	1,13(7)	1,15(4)	1,33(3)	1,36(3)
O ₁	B ₁₁ (Å ²)	1,45(5)	1,98(7)	1,56(6)	1,34(5)	1,23(5)
	B ₃₃ (Å ²)	2,70(10)	2,41(14)	2,40(8)	2,33(7)	2,33(8)

* Pour cet échantillon, la teneur en TiO_2 étant faible, la distance Ti-O₂ a été imposée ($\Delta_z = 0,355$).

TABLEAU 4
Distances interatomiques (Å) de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{1+x}$ (Cf. FIG 2) : $d_c = 2z_{\text{Pb}}c$ et $d_i = c - d_c$ sont respectivement les épaisseurs de la couche et de l'intercouche.

x introduit	0 (8)	0,02	0,04	0,06	0,08	PbTiO ₃ (10)
Pb ₁ -O ₁ (x4)	2,312(1)	2,312(1)	2,312(1)	2,313(1)	2,313(1)	
Pb ₂ -O ₂		3,25(2)	3,18(2)	3,15(1)	3,12(1)	
Ti-O ₁ (x4)		2,02(1)	2,05(2)	2,08(1)	2,10(2)	1,98
Ti-O ₂		1,77(9)	1,78(9)	1,72(7)	1,73(7)	1,76
Pb ₁ -Pb ₂	3,877(2)	3,836(3)	3,833(1)	3,827(1)	3,821(1)	
d _c	2,357(3)	2,374(4)	2,375(2)	2,380(2)	2,382(3)	
d _i	2,669(3)	2,615(4)	2,612(2)	2,604(2)	2,595(3)	

pics de diffraction sont calculées dans un domaine égal à quatre fois la largeur à mi-hauteur. Les zones angulaires correspondant aux traces de PbTiO_3 ont été exclues du diagramme (6 et 8 %). Pour les teneurs de 2 et 4 %, les phases $\text{Pb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{1+x}$ et $\text{PbO}\beta$ ont été affinées simultanément.

L'affinement du profil de diffraction a mis en jeu les paramètres géométriques et structuraux suivants : 1 paramètre d'origine angulaire, 1 facteur d'échelle, 3 paramètres de profil, 1 paramètre d'assymétrie, 2 paramètres de maille, 3 coordonnées atomiques, 1 taux d'occupation et 4 facteurs d'agitation thermique anisotropes. Des facteurs isotropes d'agitation thermique ont été fixés ($1.3 \text{ \AA}^2$) pour les atomes de titane et d'oxygène excédentaires, ces atomes en faible concentration sont en effet beaucoup moins sensibles à l'affinement. L'affinement de la phase $\text{PbO}\beta$ fait intervenir 14 paramètres supplémentaires.

L'affinement de la phase $\text{Pb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{1+x}$ a été réalisé à partir du groupe spatial de symétrie de $\text{PbO} \propto$: $P4/nmm$. Les atomes d'oxygène (O_1) de la structure d'accueil occupent les positions (a) de Wyckoff : (0,0,0) et les atomes de plomb les positions (c) : $(\frac{1}{2}, 0, z)$ avec $z \sim 0.235$. Les atomes de titane en substitution et ceux d'oxygène supplémentaires (O_2) ont également été placés sur les positions (c) : en début d'affinement la coordonnée z du titane a été prise égale à celle du plomb et celle de l'oxygène fixée au milieu de l'intercouche ($z = 0.5$). Pour la phase $\text{PbO}\beta$, les coordonnées publiées par Hill (7) ont été prises comme valeurs de départ.

Les affinements sont caractérisés par les facteurs d'accord usuels R_p (facteur de profil), R_{wp} (facteur de profil pondéré) et R_B (facteur de Bragg); le programme minimise le facteur R_{wp} .

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les facteurs d'accord obtenus sont satisfaisants (Cf. TABLEAU 1) et du même ordre de grandeur que ceux obtenus précédemment pour $\text{PbO} \propto$ (8). Le modèle structural proposé par d'autres auteurs (9), qui introduisait la présence de lacunes sur les sites du plomb ($\text{Pb}_{1-2x}\text{Ti}_x\text{O}$) pour tenir compte de la différence de degré d'oxydation entre le plomb et le titane, a également été testé. Les résultats d'affinements semblent plutôt en faveur du modèle sans lacunes que nous avons proposé à la suite de mesure de densité (1). Ainsi pour la composition nominale de 6 % les facteurs R_{wp} et R_B sont meilleurs avec le modèle non lacunaire (10,21 et 4,53 respectivement) qu'avec le modèle lacunaire (10,86 et 5,61 respectivement). Le gain sur les facteurs R correspond à ce qui pouvait être théoriquement espéré compte tenu de la faible concentration en TiO_2 .

L'affinement simultané de la phase $\text{PbO}\beta$ et du composé mixte conduit à un facteur R_B pour $\text{PbO}\beta$ très satisfaisant. Malgré la présence de deux phases, les paramètres affinés ne s'éloignent pas notablement des valeurs de départ (Cf. TABLEAU 2). Ce résultat est en accord avec le fait que TiO_2 ne se dissout pas dans la forme orthorhombique de PbO .

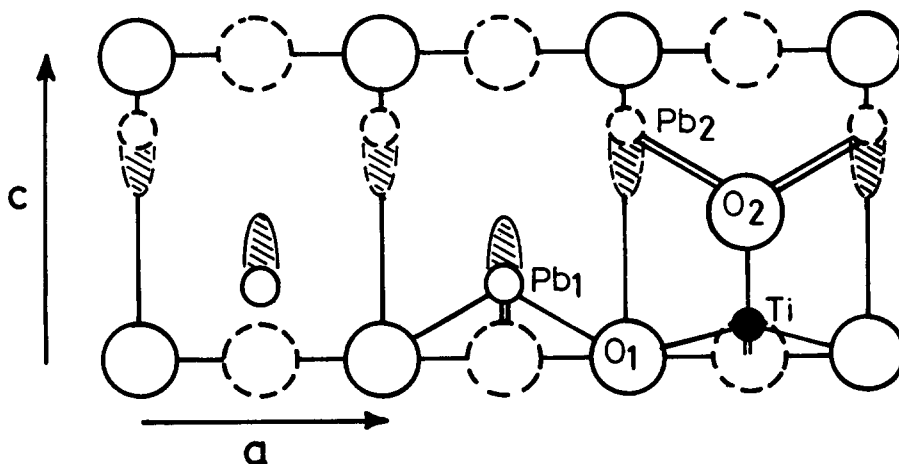


FIG 2

Structure de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{1+x}$: projection sur le plan $\vec{a}, \vec{c}$ d'une maille substituée et de 2 mailles de la structure d'accueil. Les atomes d'oxygène sont représentés par des grands cercles, ceux de plomb par des petits cercles, le titane par des ronds noirs et les paires d'électrons par des lobes hachurés (traits pleins: cote $y=0$ et traits pointillés; cote $y=1/2$).

Les paramètres structuraux de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{1+x}$ et les distances interatomiques sont rassemblés dans les tableaux 3 et 4. Les taux d'occupation affinés, sont en accord avec les mélanges de phase observés. Pour 8 % de TiO_2 introduits, le taux affiné est de 6,3 %, ce qui est cohérent avec la présence de PbTiO_3 . Pour 4 et 2 % de TiO_2 introduits, les taux affinés de 4,9 et 4,8 % sont en accord avec la présence de phase $\text{PbO}\beta$ sans TiO_2 . Dans ces 2 derniers cas, la comparaison des facteurs d'échelle affinés du composé mixte et de $\text{PbO}\beta$ permet d'évaluer le rapport volumique de ces deux phases : on obtient 81,6 % et 49,7 % de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{1+x}$ pour les concentrations de 4 et 2 % respectivement. Considérant que la totalité de TiO_2 est dissoute dans cette phase, la teneur en TiO_2 est respectivement de l'ordre de 4,9 et 4,1, valeurs proches des valeurs directement affinées. Ces résultats confirment le domaine étroit de la solution solide; cependant un composé défini, caractérisé par une surstructure n'a pas été mis en évidence.

Les écarts-types sur les positions du titane sont plus élevés que ceux des autres atomes à cause de sa faible concentration. Comme dans $\text{PbO} \propto$ l'atome de plomb est au sommet d'une pyramide à base carrée formée par quatre oxygènes. La dissolution de TiO_2 ne modifie pas la longueur de la liaison $\text{Pb}_1\text{-O}_1$ de ce polyèdre qui reste rigoureusement constante (2,312 (1) Å). Lorsqu'il y a substitution d'un groupement PbOE par le groupement TiO_2 , il y a création de liaisons supplémentaires ($\text{Pb}_2\text{-O}_2$) entre l'oxygène intercalaire et 4 atomes de plomb de la couche adjacente (Cf. FIG 2). Cette distance, qui décroît quand x augmente, est suffisamment courte (3,25 à 3,12 Å) pour augmenter la

cohésion de la structure perpendiculairement au plan des couches. Cette liaison nouvelle permet d'expliquer la contraction des paramètres des mailles cristallines qui croît avec la teneur en TiO_2 . Cette contraction est plus importante perpendiculairement aux couches de la structure (axe $\vec{c}$) que dans le plan des couches ($\vec{a}$, $\vec{b}$). On doit noter un fait remarquable lié à l'augmentation de la cote z de l'atome de plomb dans la solution solide quand x augmente. Cette contraction est la résultante de deux phénomènes antagonistes : (i) une augmentation de l'épaisseur de la couche définie par la quantité $d_c = 2cz_{\text{Pb}}$ (ii) une diminution plus importante de la distance intercouche $d_i = c - d_c$ (TABLEAU 4), due à la liaison $\text{Pb}_2\text{-O}_2$.

L'atome de titane est lié aux quatre atomes O_1 de la structure d'accueil et à l'oxygène O_2 situé dans l'intercouche. Les 4 distances Ti-O_1 , qui augmentent légèrement avec la concentration x (2,02 à 2,10 Å) sont nettement plus longues que la liaison Ti-O_2 (~ 1.75 Å) quasiment constante (compte tenu des écarts-types plus élevés). Le polyèdre de coordination du titane est donc similaire à celui qu'il a dans la phase quadratique de PbTiO_3 où les quatre liaisons équatoriales (1.98 Å) sont plus longues que la liaison axiale (1.76 Å) (Cf. TABLEAU 4). Dans le cas de PbTiO_3 il existe une sixième liaison Pb-O_2 axiale mais beaucoup plus longue (2.40 Å). La liaison courte Ti-O_2 parallèle à l'axe c , présente comme pour PbTiO_3 un caractère de double liaison et contribue également à la

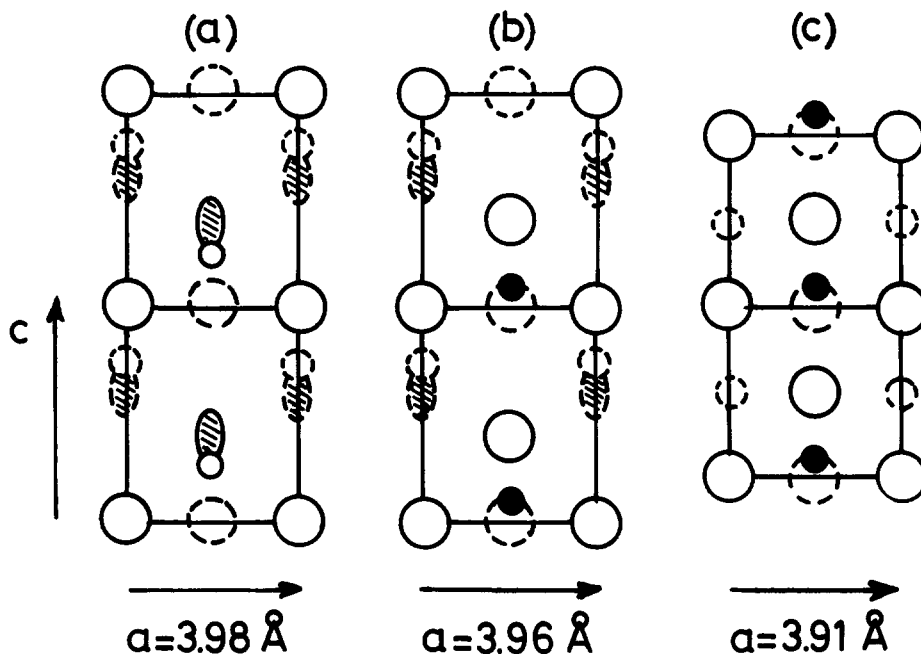


FIG 3

Relations structurales entre: (a) PbO , (b) $\text{Pb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{1+x}$ hypothétique ($x=0.5$) et (c) PbTiO_3 (projection sur le plan $\vec{a}$, $\vec{b}$). Les atomes d'oxygène et de plomb sont représentés par des grands et petits cercles, le titane par des ronds noirs et les paires d'électrons par des lobes hachurés (traits pleins: cote $y=0$ et traits pointillés; cote $y=1/2$).

contraction importante de la structure suivant $\vec{c}$. Cette quasi double liaison est cohérente avec l'apparition d'un mode de vibration vers 820 cm^{-1} pour le composé mixte $\text{Pb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{1+x}$ (1).

CONCLUSION

L'étude par diffraction de neutrons confirme le modèle structural proposé : il y a substitution du groupement PbOE par le groupement TiO_2 . La création de nouvelles liaisons intercouches explique la contraction de la maille et le fait que la dilatation thermique du composé substitué soit plus faible que celle de PbO (1). Les nouvelles liaisons mises en évidence ($\text{Pb}_1\text{-O}_2$, Ti-O_1 et Ti-O_2) sont cohérentes avec les spectres de vibrations infra-rouge (1) et Raman (11).

L'étude structurale montre que le polyèdre de coordination de l'atome de titane dans $\text{Pb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{1+x}$ est très proche de celui qu'il a dans PbTiO_3 , la symétrie (4mm) des deux sites étant identique. Ce fait explique que la dissolution de TiO_2 stabilise la symétrie quadratique au détriment de la symétrie orthorhombique de $\text{PbO}\alpha$ qui ne présente pas de site acceptable par le titane. Il est alors possible de fritter la phase quadratique à 750°C . En outre cette étude permet de comprendre le passage de $\text{PbO}\alpha$ à PbTiO_3 . La figure 3 représente la projection sur le plan $\vec{a}$, $\vec{c}$ des structures de $\text{PbO}\alpha$, du composé substitué $\text{Pb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{1+x}$ et de PbTiO_3 (correspondant à $x=0.50$). Le passage de $\text{PbO}\alpha$ à PbTiO_3 s'obtient par substitution d'un plan PbE sur deux (par exemple celui à la cote +z) par Ti-O , puis de faire coïncider le plan des atomes de plomb non substitués avec celui des oxygènes intercalaires O_2 . Les atomes de plomb divalents ont alors comme polyèdre de coordination un octaèdre déformé, les distances Pb-O étant comprises entre 2,52 et 3,22 Å (10), la paire d'électrons non liés est alors recentrée sur le noyau et son rôle stéréochimique est beaucoup plus réduit.

REFERENCES

1. J. Moreau, P. Boher et P. Garnier, *Mat. Res. Bull.*, **24**, 1241 (1989)
2. J. Galy, G. Meunier, S. Andersson et A. Åstrom, *J. Solid State chem.*, **13**, 142 (1975)
3. J.S. Anderson et M. Sterns, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11**, 272 (1959)
4. A.W. Hewat, *Chem. Scripta*, **26A**, 119 (1986)
5. D.B. Wiles et R.A. Young, *J. Appl. Cryst.*, **14**, 149 (1981)
6. J. Moreau, J.M. Kiat, P. Garnier et G. Calvarin, *Phys. Rev. B*, **39**, 14, 10296 (1989)
7. R.J. Hill, *Acta Cryst.*, **C41**, 1281 (1985)
8. P. Boher, P. Garnier, J.R. Gavarri et A.W. Hewat, *J. Solid State Chem.*, **57**, 343 (1985)
9. G. Flohr et G. Schwitzgebel, *Mat. Res. Bull.*, **16**, 59 (1981)
10. A.M. Glazer et S.A. Mabud, *Acta Cryst.*, **B34**, 1065 (1978)
11. K.Chhor, C. Pommier, P. Garnier et L. Abello, *J. Phys. Chem. Solids* à paraître (1990)