

- GELLER, S., WILLIAMS, H. J., SHERWOOD, R. C. & ESPINOSA, G. P. (1961). *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1525–1540.
- GOODENOUGH, J. B. & LONGO, J. M. (1970). *Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. New Series. Editor-in-chief K.-H. HELLWEGE, Group III/Vol. 4a, pp. 126–314. Berlin: Springer-Verlag.
- HERMANN, C., LOHRMANN, O. & PHILIPP, H. (1929–1932). *Strukturbericht II*, pp. 38–40.
- IZMAILZADE, I. G. & KIZHAEV, S. A. (1965). *Sov. Phys. Solid State*, **7**, 236–238.
- KEITH, M. L. & ROY, R. (1954). *Amer. Min.* **39**, 1–23.
- MAREZIO, M., REMEIK, J. P. & DERNIER, P. D. (1966). *Mat. Res. Bull.* **1**, 247–255.
- MAREZIO, M., REMEIK, J. P. & DERNIER, P. D. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1337–1340.
- NORRESTAM, R. (1967). *Acta Chem. Scand.* **21**, 2871–2874.
- REMEIK, J. P. (1956). *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 4259–4260.
- SCHUYFF, A. & HULSCHER, J. B. (1968). *Rev. Sci. Instrum.* **36**, 957–958.
- TOKONAMI, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 486.
- WAINAL, A. & CHENAVAS, J. (1967a). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **264**, 168–170.
- WAINAL, A. & CHENAVAS, J. (1967b). *Mat. Res. Bull.* **2**, 819–822.
- YAKEL, H. L., KOEHLER, W. C., BERTAUT, E. F. & FORRAT, E. F. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 957–962.

Acta Cryst. (1975). B31, 2774

Etude Structurale par Microscopie Electronique des Phases 'de Type Bronzes Oxygénés de Tungstène Quadratiques' des Systèmes AM₂O₆-M₂O₅ (M = Ta, Nb ; A = Eu^{II}, Sr, Pb)

PAR FRANCIS STUDER ET BERNARD RAVEAU

Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide, E.R.A. 305, Laboratoire de Chimie Minérale Industrielle, Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France

(Reçu le 4 mars 1975, accepté le 28 avril 1975)

An electron microscopy study of 'tungsten bronze' type oxides in AM₂O₆-M₂O₅ (M = Ta, Nb; A = Eu^{II}, Sr, Pb) systems gives evidence of two types of superstructure. Crystals with orthorhombic superstructure 17 × 17 Å, mainly observed in ANb₂O₆ compounds, show quasi-periodic twin bands. Crystals with orthorhombic superstructure 12 × 36 Å, observed in compounds containing more niobium or tantalum AO.2.5Nb₂O₅ and A₉Nb₃₄O₉₄, show superstructure domains. A study of domain and fault boundaries is made in the last case. In some crystals of A₉Nb₃₄O₉₄, both superstructures appear close together: this is interpreted as an order-disorder phenomenon.

Introduction

Ce travail fait suite à l'étude des oxydes ternaires de 'type bronzes de tungstène quadratiques' entreprise précédemment au laboratoire (Deschanvres, Leparmentier & Raveau, 1970, 1972; Deschanvres, Desgardin & Raveau, 1972; Fayolle, Studer, Desgardin & Raveau, 1975). Les résultats obtenus dans le cas des systèmes SrM₂O₆-M₂O₅ et PbM₂O₆-M₂O₅ (Deschanvres, Desgardin & Raveau, 1972; Francombe & Lewis, 1958) pour lesquels M est le tantale ou le niobium, et la synthèse récente de composés analogues d'euporium divalent (Fayolle *et al.*, 1975; Desgardin, Fayolle & Raveau, 1973) mettent en évidence de nombreuses phases dont la parenté avec la structure 'bronze de tungstène' ne fait aucun doute. Cependant, à l'exception du niobate PbNb₂O₆ dont la structure a été déterminée à partir d'un monocristal (Labbé, Frey & Allais, 1973), les études par diffraction X de ces phases effectuées sur poudre, ne permettent pas d'apporter des renseignements suffisants pour la

connaissance de la maille réelle et conduisent dans certains cas à des résultats divergents. De plus, les études des composés du système Nb₂O₅-WO₃ (Allpress, 1969, 1972; Iijima & Allpress, 1974) de structure apparentée au 'bronze de tungstène quadratique' laissent prévoir pour ce type de composés l'existence de défauts analogues.

Il nous a donc semblé intéressant d'étudier, par microscopie électronique, les relations structurales entre les phases du type bronze de Magnéli des systèmes AO-M₂O₅ (A = Sr, Pb, Eu^{II}; M = Ta, Nb). Les composés étudiés au cours de ce travail correspondent à trois formulations: AM₂O₆, AO.2.5M₂O₅ et A₉M₃₄O₉₄.

Techniques expérimentales

La synthèse chimique des composés observés en microscopie électronique a été effectuée suivant les techniques opératoires décrites précédemment (Fayolle *et al.*, 1975; Francombe & Lewis, 1958). Pour chaque com-

posé, cinq à dix préparations sont effectuées afin d'assurer la reproductibilité de la synthèse. Les phases obtenues sont préalablement étudiées par diffraction X afin de vérifier leur pureté. Les poudres finement broyées dans l'alcool éthylique sont ensuite déposées sur des grilles de carbone. Pour chaque composition, environ 60 microcristaux sont examinés par microscopie électronique.

Les observations ont été faites en deux temps. Une recherche systématique de microcristaux transparents, effectuée au moyen de l'étage goniométrique du microscope E.M. 200 Philips (résolution pratique 15 Å) a d'abord permis de préciser les différentes surstructures de la maille bronze de Magnéli. Une seconde étude effectuée avec l'étage haute résolution de l'E.M. 200 (résolution pratique 8 Å) sur les microcristaux de meilleure qualité a permis ensuite de déterminer l'orientation des domaines de surstructures par résolution directe des plans de la maille.

Une étude des composés du tantale n'a pu être effectuée de façon systématique en raison de la mauvaise qualité des microcristaux obtenus par broyage. Un phénomène analogue a été observé par Allpress & Roth (1971), lors de l'étude de l'oxyde Ta₂O₅.

Résultats et interprétations

Les composés EuTa₂O₆, EuNb₂O₆ et PbNb₂O₆

L'étude des composés EuTa₂O₆ et EuNb₂O₆ par diffraction X et par diffraction électronique effectuée précédemment au laboratoire (Fayolle *et al.*, 1975), a montré que les caractéristiques cristallographiques de ces phases de 'type bronze de tungstène' présentent des différences notables. Le composé EuTa₂O₆ possède en effet une maille orthorhombique caractérisée par une distorsion orthorhombique de la maille de Magnéli et un doublement du paramètre *c* de cette dernière: $a \approx b \approx 12 \text{ Å}$; $c \approx 2 \times 3,8 \text{ Å}$.

La maille orthorhombique (*O*) de EuNb₂O₆ résulte d'une distorsion monoclinique (*M*) de la maille de

Magnéli et est également caractérisée par un doublement du paramètre *c* de cette dernière:

$$a_o \approx b_o \approx a_M \sqrt{2} \approx c_M \sqrt{2} \approx 17 \text{ Å}; \quad c_o = b_M \approx 2 \times 3,8 \text{ Å}.$$

Comme EuNb₂O₆, PbNb₂O₆ possède une maille orthorhombique permettant de décrire la structure moyenne avec les paramètres $a_o \approx b_o \approx 17 \text{ Å}$ et $c_o \approx 2 \times 3,8 \text{ Å}$. La comparaison des diagrammes de diffraction électronique de ces deux phases [Fig. 1(a), (b)] montre cependant que PbNb₂O₆ se distingue de EuNb₂O₆ par les conditions de réflexion $h+k=2n$ portant sur le réseau de taches $(hk0)_o$. De plus, comme l'ont montré Labbé *et al.* (1973), PbNb₂O₆ présente suivant *a* une surstructure faible impliquant le doublement de ce paramètre.

Le dédoublement des réflexions $(hk0)_o$ est l'indice de la présence de domaines mâclés dont la surface de séparation est parallèle au plan $(\bar{1}10)_o$ de la maille orthorhombique d'ordre 2, ou $(001)_M$ de la maille monoclinique de Magnéli correspondante. L'examen par microscopie électronique d'un monocristal de EuNb₂O₆ met en effet en évidence une succession de mâcles quasi-périodiques (Fig. 2) dont la largeur est de l'ordre de 300 Å alors que l'épaisseur moyenne du cristal est de 1000 Å.

La Fig. 3 représente une disposition possible de ces mâcles: le plan $(001)_M$ de la maille monoclinique '12 × 12 Å' ou $(\bar{1}10)_o$ de la maille orthorhombique d'ordre 2 est identique dans les deux orientations *A* et *B*, seul le plan $(100)_M$ ou $(110)_o$ change d'orientation d'une mâcle à l'autre. L'apparition des mâcles pourrait être expliquée par la nucléation de la forme orthorhombique dans une matrice de symétrie plus élevée; la nucléation en domaines mâclés conduirait ainsi à une augmentation de volume plus faible que la nucléation en domaines monocristallins. L'énergie de déformation qui en résulterait compenserait l'énergie de parois de mâcles.

Les clichés de microscopie électronique obtenus à partir d'échantillons de la phase EuNb₂O₆ chauffée à 1500°C pendant quelques heures viennent confirmer cette hypothèse [Fig. 4(a)]. Nous constatons en effet la disparition des mâcles quasi-périodiques et observons par contre l'apparition de bandes irrégulières déjà orientées suivant l'axe [100] de la maille '12 × 12 Å' de Magnéli. Le contraste de ces bandes correspond probablement aux zones de contraintes, liées à l'apparition de la déformation monoclinique dans la matrice de symétrie quadratique. La diffraction électronique correspondante [Fig. 4(b)] montre d'ailleurs un allongement des réflexions $hk0$ de la maille '12 × 12 Å' suivant l'axe [010]. La faible intensité des réflexions situées au centre des mailles réciproques 12* × 12* Å, permet de penser que la surstructure en '17 × 17 Å' est étroitement liée à la distorsion monoclinique.

Les composés AO.2,5Nb₂O₅ (A = Eu^{II}, Pb, Sr)

Les diagrammes de diffraction électronique sont analogues quelle que soit la nature de l'élément A. Le

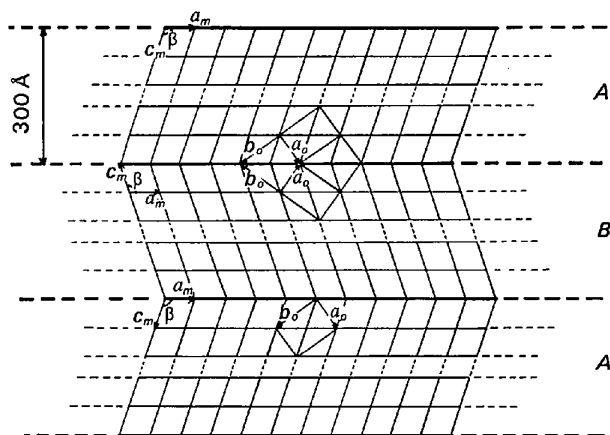


Fig. 3. Disposition théorique possible des mâcles observées dans EuNb₂O₆: le vecteur *C* de la maille monoclinique change de sens d'une mâcle à l'autre.

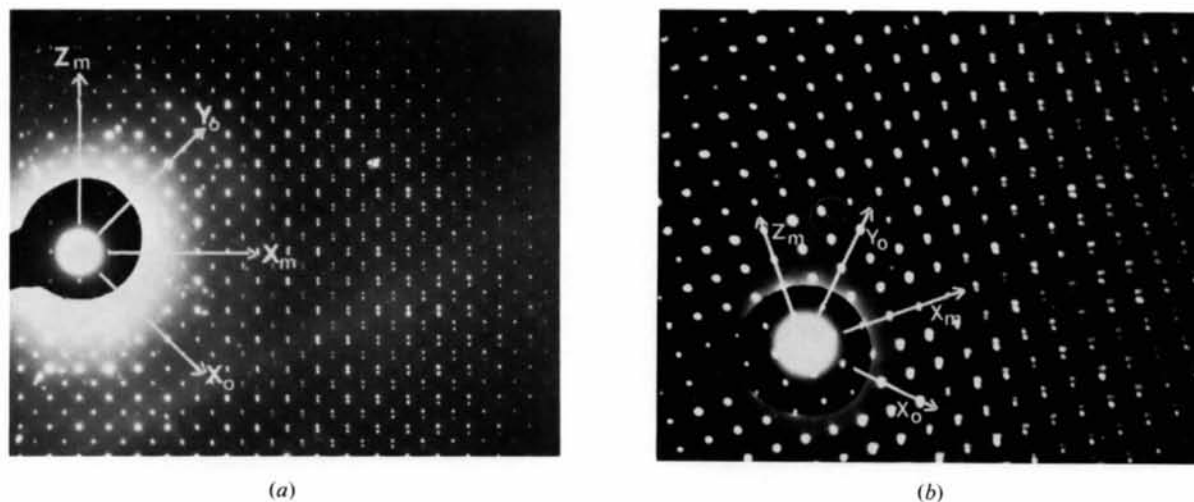


Fig. 1. Clichés de diffraction électronique des phases de type bronze EuNb_2O_6 (a) et PbNb_2O_6 (b): les réflexions $(h0l)_m$ de la maille monoclinique ($12 \times 12 \text{ \AA}$) et $(hk0)_o$ de la maille orthorhombique multiple ($17 \times 17 \text{ \AA}$) sont dédoublées. Dans le cas de PbNb_2O_6 , notons les conditions de réflexion $h+k=2n$ portant sur le réseau $(hk0)_o$.

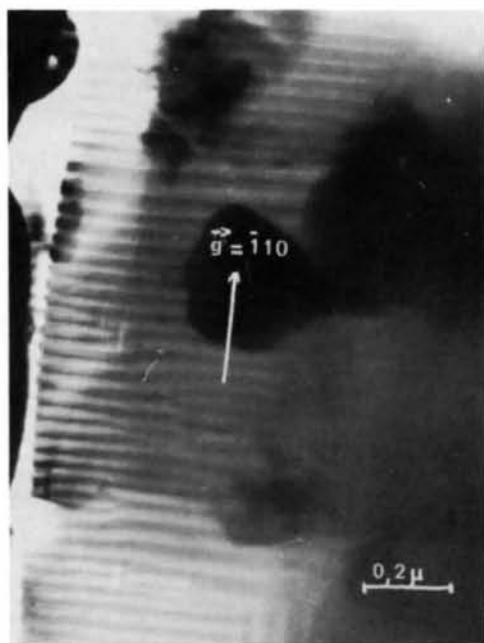


Fig. 2. Mise en évidence par microscopie électronique d'un domaine de macles quasi périodiques. Dans EuNb_2O_6 : la paroi de macles est parallèle au plan $(\bar{1}10)_o$ de la maille orthorhombique ou $(001)_m$ de la maille monoclinique.

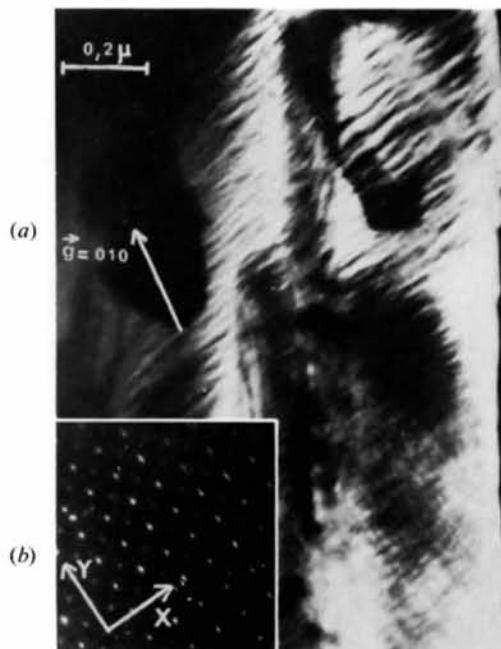


Fig. 4. Microcristal d' EuNb_2O_6 recuit à 1500°C : les zones de contrainte dues à l'apparition de la déformation monoclinique dans une matrice quadratique sont déjà orientées sensiblement suivant l'axe $[100]$ de la maille de Magnéli.

réseau réciproque a^*b^* de ces composés présente à côté des réflexions intenses caractéristiques de la maille de Magnéli, des réflexions de surstructure suivant les axes a et b conduisant au triplement des paramètres a et b [Fig. 5(a)]. Deux possibilités peuvent alors être envisagées:

– Existence d'une maille réelle quadratique analogue à celle observée par Stephenson & Craig (1969), pour le composé $Nb_{16}W_{18}O_{94}$ et de paramètres:

$$a \simeq 3 \times 12 \text{ \AA}; \quad b \simeq 3 \times 12 \text{ \AA}; \quad c \simeq 3,8 \text{ \AA}.$$

– Existence d'une structure en domaines correspondant à des mailles orthorhombiques orientées dans deux directions, et de paramètres:

$$a \simeq 12 \text{ \AA}; \quad b \simeq 3 \times 12 \text{ \AA}; \quad c \simeq 3,8 \text{ \AA}.$$

La résolution directe à partir d'un cristal du composé $EuO.2,5Nb_2O_5$ permet de retenir la seconde possibilité. Nous observons en effet [Fig. 5(b)] deux familles de plans équidistants de 36 Å et orientés à 90°. Les plans (010) sont nettement résolus alors que les plans (100) sont moins bien contrastés, en accord avec les réflexions de surstructure qui sont plus intenses suivant b que suivant a [Fig. 5(a)]. La paroi entre les deux domaines est parallèle au plan (1 $\bar{1}$ 0) de la maille de Magnéli ou (3 $\bar{1}$ 0) de la maille orthorhombique triple. Ces résultats sont donc compatibles avec l'indexation du diffractogramme X dans la maille orthorhombique '12 × 36 Å' proposée par Deschavres, Desgardin & Raveau (1972) et permettent d'écarter l'indexation dans une maille '17 × 17 Å' proposée par Francombe & Lewis (1958) pour le composé $PbO.2,5Nb_2O_5$.

Sur la base des travaux récents de Iijima & Allpress (1974) sur le composé $Nb_{16}W_{18}O_{94}$, il est permis de penser que cette structure en domaines, résulte du remplissage ordonné des canaux pentagonaux suivant a dans un domaine et suivant b dans le domaine voisin, les deux domaines étant reliés par un plan miroir parallèle à (3 $\bar{1}$ 0). Les phases $AO.2,5Nb_2O_5$, dont la formulation $A_7(NbO)_{5,3}Nb_{30}O_{90}$ a été déduite des mesures de densité, posent cependant le problème de la répartition des ions A et des chaînes O–Nb–O dans les canaux de la structure, qui ne pourra être résolu que par une observation à très haute résolution de ces composés.

Les composés $A_9Nb_{34}O_{94}$ ($A = Eu^{II}, Pb$) et $Eu_9Ta_{34}O_{94}$

L'existence des composés $A_9M_{34}O_{94}$ de type 'bronze de tungstène' permettait de penser pour ces phases à une occupation ordonnée des canaux pentagonaux par les chaînes M–O analogue à celle rencontrée dans $Nb_{16}W_{18}O_{94}$ (Iijima & Allpress, 1974; Stephenson & Craig, 1969).

L'examen du composé $Eu_9Ta_{34}O_{94}$, par diffraction électronique montre l'analogie de cette phase avec les composés $AO.2,5Nb_2O_5$ et $Nb_{16}W_{18}O_{94}$. La maille réelle est orthorhombique et correspond au triplement

d'un paramètre de la maille quadratique de Magnéli mis en évidence par résolution directe des plans équidistants de 37 Å (Fig. 6).

L'étude des composés $Pb_9Nb_{34}O_{94}$ et $Eu_9Nb_{34}O_{94}$ est plus complexe. Trois types de cristaux ont été isolés pour ces compositions. Les deux premiers types sont caractérisés par des mailles orthorhombiques respectivement de '12 × 36 Å' et '17 × 17 Å', la troisième catégorie de cristaux contient ces deux types de structures étroitement imbriquées.

Les composés $Eu_9Nb_{34}O_{94}$ et $Pb_9Nb_{34}O_{94}$ orthorhombique '12 × 36 Å'. Les diagrammes de diffraction électronique de ces cristaux sont analogues à ceux des oxydes $AO.2,5Nb_2O_5$ et $Eu_9Ta_{34}O_{94}$ décrits précédemment. L'observation en microscopie électronique à moyenne résolution (Fig. 7) fait apparaître des domaines complexes et étroitement imbriqués de plans équidistants de 37 Å et orientés à 90°. A côté des parois de domaines orientées soit à 45°, soit à 90°, des axes a et b de la maille de Magnéli, ces clichés se caractérisent, comme le montre l'exemple de l'europlum (Fig. 7) par de nombreux défauts dans la surstructure (parois d'antiphase A, B, C, D) à l'intérieur d'un domaine déterminé et par l'inclusion d'une surstructure orientée à 90° dans une surstructure donnée (G).

Deux types de défauts de surstructure sont mis en évidence: les défauts parallèles aux plans de surstructure notés A et B et les défauts dont la direction de propagation est oblique par rapport à ces plans, notés C et D (Fig. 7). Tous ces défauts correspondent à des parois séparant deux domaines de plans équidistants de 37 Å parallèles. Le décalage des plans d'un domaine au domaine voisin correspond à une maille de Magnéli (12 Å) comme le montrent les Figs. 8(a), 8(b), obtenues à plus haute résolution dans le cas d'un défaut du second type (C). On remarque par ailleurs que les changements d'orientation des parois de domaines sont toujours liés à l'apparition de l'un de ces deux types de défauts. Il semble donc que ces zones de défauts et de parois de domaines soient le siège de désordres dans la surstructure ou plus exactement dans l'occupation des canaux pentagonaux. Des zones de désordre dans l'occupation des canaux pentagonaux par les chaînes (Nb–O) correspondant à des défauts du type C ont en effet été mises en évidence par Iijima & Allpress (1974) dans le cas du composé $Nb_{16}W_{18}O_{94}$ dans leur étude à très haute résolution.

Toutefois les défauts se propageant de façon oblique par rapport à la surstructure présentent très souvent des orientations relatives différentes de celles observées par Iijima & Allpress (1974) pour $Nb_{16}W_{18}O_{94}$. En se référant à l'axe b de la surstructure, nous retrouvons les défauts de type C analogues à ceux décrits par Iijima & Allpress (1974) dont l'angle avec b voisin de 20° correspond à une propagation du défaut suivant l'axe $[\bar{1}10]$ de la maille triple orthorhombique. Dans ces conditions, les défauts notés D , orientés à 160° de l'axe b , correspondent à une propagation suivant l'axe

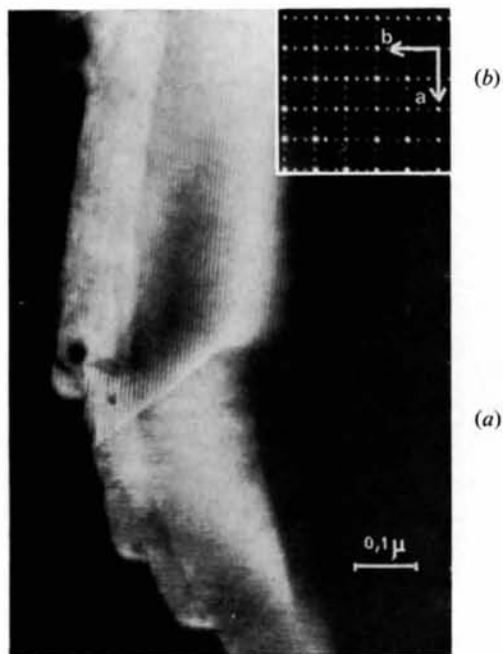


Fig. 5. Diffraction et microscopie électronique d'un microcristal du bronze $\text{EuO}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_5$: le triplement des axes a et b de la maille de Magnéli correspond à l'existence de deux domaines de surstructures orientés à 90° .



Fig. 6. Mise en évidence des plans équidistants de 37 Å dans un cristal de la phase de type bronze $\text{Eu}_9\text{Ta}_{34}\text{O}_{94}$ par résolution directe.

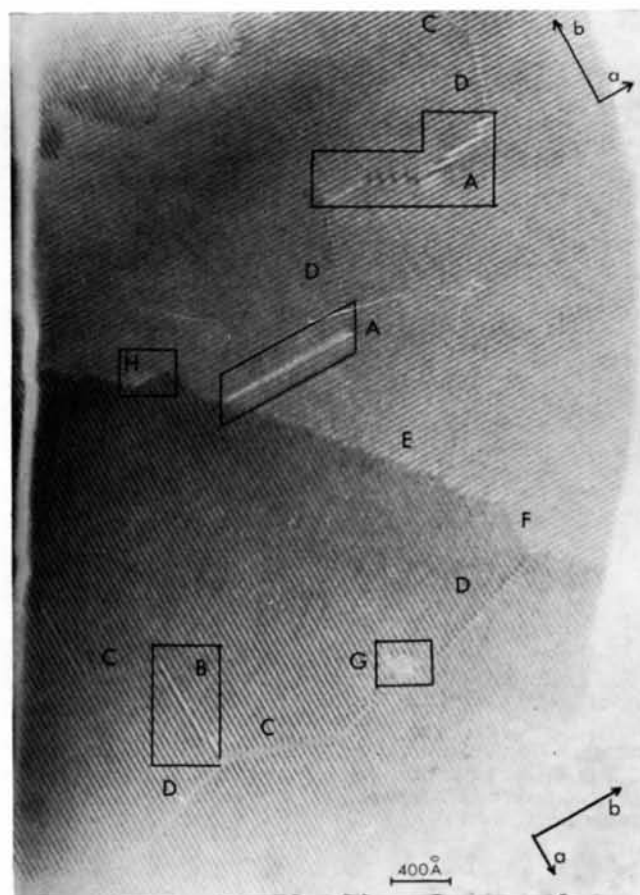
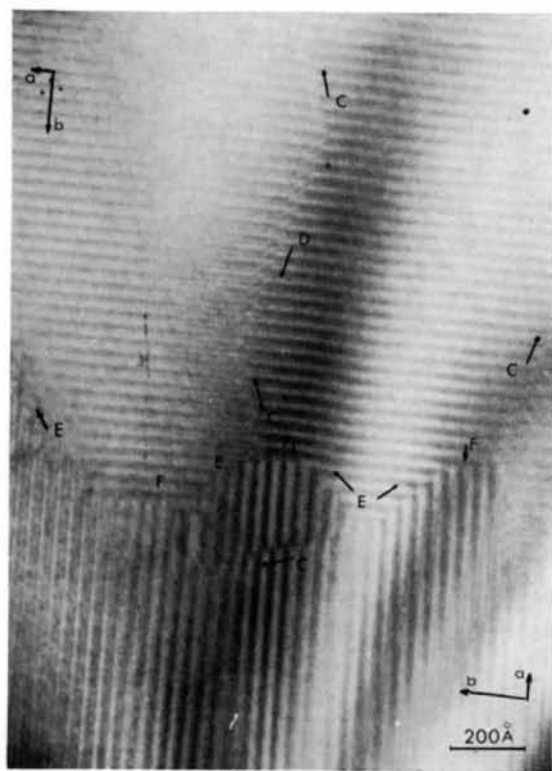
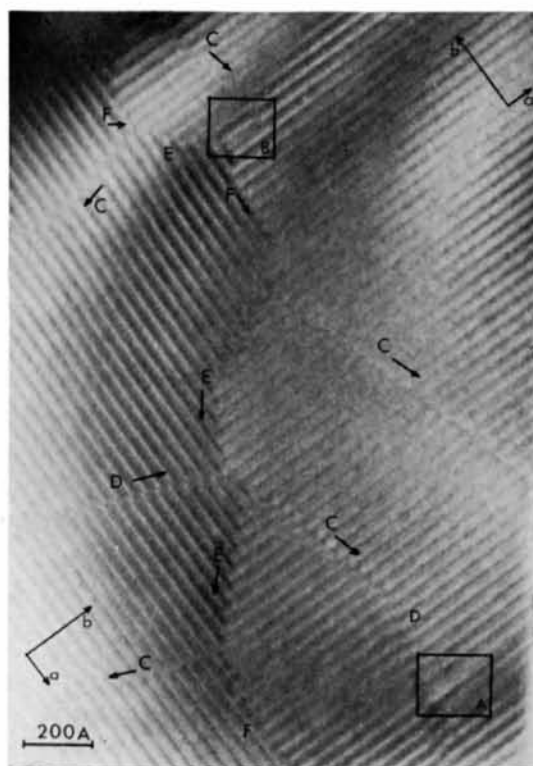


Fig. 7. Mise en évidence des défauts de surstructure dans un cristal d' $\text{Eu}_9\text{Nb}_{34}\text{O}_{94}$ à résolution moyenne: les parois de domaines et les défauts se propagent à travers tout le cristal suivant quelques orientations privilégiées.



(a)



(b)

Fig. 8. Etude à plus haute résolution des défauts et des parois observés dans le même cristal d' $\text{Eu}_9\text{Nb}_{34}\text{O}_{94}$: la résolution de la maille de Magnéli permet de proposer des modèles pour les défauts de surstructure.

[110] et n'ont pas été observés simultanément sur le même cristal du composé $\text{Nb}_{16}\text{W}_{18}\text{O}_{94}$. Nous observons de plus, dans le cas de nos composés un passage continu du défaut *C* au défaut *D* faisant entre eux un angle de 140° (Figs. 7, 8) alors que les observations d'Iijima & Allpress (1974) font apparaître une jonction entre deux défauts *C* faisant entre eux un angle de 40° . Il en résulte que les dispositions relatives des mailles triples de deux domaines voisins situées de part et d'autre des défauts *C*-*D* observés ici sont différentes de celles obtenues par les auteurs précédents pour $\text{Nb}_{16}\text{W}_{18}\text{O}_{94}$ [Fig. 9(a)]. Nous pouvons alors, sans préjuger de l'occupation des canaux pentagonaux, en tenant compte des résultats d'Iijima & Allpress (1974) proposer un modèle permettant d'expliquer la présence des défauts *C* et *D* et leur jonction. La Fig. 9(b) présente donc une hypothèse des dispositions relatives des mailles orthorhombiques $12 \times 36 \text{ \AA}$ de deux domaines voisins séparés par les zones de désordre correspondant à la jonction de deux défauts *C* et *D*. De la même façon, on peut rendre compte des défauts du premier type *A* et *B* parallèles à *b* et de leur rencontre avec les défauts du type *C* (ou *D*) par les dispositions relatives des mailles de surstructure représentées sur la Fig. 9(c).

Les parois de domaines de surstructures orientés à 90° , inclinées soit de 45° sur les axes *a* et *b* (*E*), soit de 90° (*F*), ont également été observées par Iijima & Allpress (1974) pour $\text{Nb}_{16}\text{W}_{18}\text{O}_{94}$. Cependant l'occupation des canaux pentagonaux déterminée dans $\text{Nb}_{16}\text{W}_{18}\text{O}_{94}$, par ces auteurs ne permet pas d'expliquer simplement le passage d'une paroi de domaines orientés

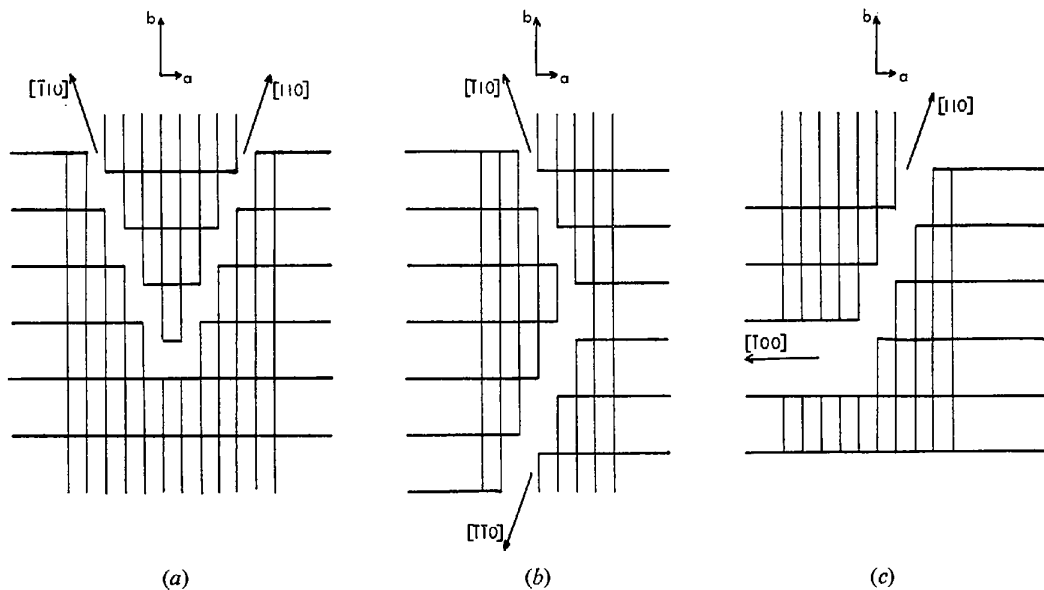


Fig. 9. Modèles expliquant la disposition des mailles triples au passage d'un défaut *C* tel qu'il a été observé par Allpress et coll. (a) et sur nos clichés, au passage d'un défaut de type *D* (b) sur les clichés 7 et 8 et au passage d'un défaut de type *A* (c).

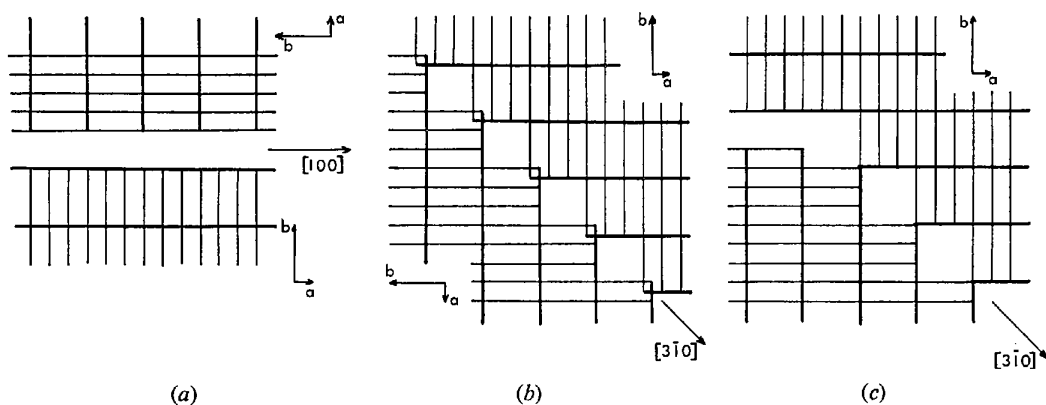


Fig. 10. Disposition des mailles triples au passage d'une paroi de domaines orientée à 45° des axes *a* et *b* (a), orientée à 90° (b) telles qu'elles ont été observées par Allpress et coll. et au passage des deux types de parois de surstructure observé sur nos clichés (c).

tée à 45° des axes a et b de la maille triple, à une paroi orientée à 90° de ces mêmes axes observé dans le cas de nos composés ($E-F$, Figs. 7 et 8).

Les zones de désordre qui constituent précisément les parois de domaines mises en évidence par Iijima & Allpress (1974) montrent que les parois orientées à 45° correspondent en effet à la mise en commun d'un canal pentagonal entre deux mailles orientées à 90° [Fig. 10(b)] impliquant un décalage de l'origine de la maille de Magnéli ($12 \times 12 \text{ \AA}$) d'un vecteur $\frac{1}{2} [110]$, alors que les parois orientées à 90° correspondent à une rotation de 90° de la maille bronze autour de l'axe $[001]$ sans changement d'origine [Fig. 10(a)]. Il n'est donc pas possible de passer simplement d'une paroi orientée à 45° à une paroi orientée à 90° des axes de la maille bronze. La Fig. 10(c) représente le modèle que nous proposons pour expliquer les orientations relatives des parois de domaine E et F et leur jonction.

Il est d'autre part intéressant de remarquer que d'une façon générale le changement d'orientation de la paroi de domaines est accompagné d'un défaut de surstructure appartenant à l'une des catégories étudiées plus haut. Ainsi, après chaque changement d'orientation, la paroi de domaines s'étend sur de courtes distances de l'ordre de 200 à 800 \AA et est rapidement limitée par un défaut de surstructure (Fig. 8). On rencontre également en H (Fig. 7) une paroi de domaines conjuguée à un défaut parallèle à la surstructure. Il est donc raisonnable de penser que les zones de changement d'orientation des parois de domaines sont le siège d'importants phénomènes de désordre dans la surstructure, caractérisés ou induits par les défauts que nous avons observés sur tous nos clichés.

Les composés $Eu_9Nb_{34}O_{94}$ et $Pb_9Nb_{34}O_{94}$ orthorhombiques ' $17 \times 17 \text{ \AA}$ '. Ce type de cristaux présentent en diffraction électronique [Fig. 11(a)] des plans de base réciproques a^*b^* analogues à ceux rencontrés pour $EuNb_2O_6$. Quelle que soit la nature de l'élément d'insertion, plomb ou europium, nous observons dans ce plan les réflexions de surstructure correspondant à la maille ' $17 \times 17 \text{ \AA}$ ' contrairement à $PbNb_2O_6$. Cette observation permet d'écartier la possibilité d'existence pour ces phases d'une composition différente de $A_9Nb_{34}O_{94}$. De plus, à la différence de $EuNb_2O_6$, nous constatons que chaque réflexion est éclatée non plus en deux mais en plusieurs réflexions correspondant chacune à une orientation de mâcles. L'étude par microscopie électronique [Fig. 11(b)] met en effet en évidence des systèmes de mâcles particulièrement développés et sensiblement perpendiculaires.

Il est possible d'expliquer l'éclatement des réflexions dans le plan ab en quatre taches, en combinant trois plans de mâcles qui font entre eux l'angle β voisin de 90° caractérisant la distorsion monoclinique normale à l'axe c de la maille de Magnéli [Fig. 12(a)]. La figure théorique ainsi obtenue est cependant moins complexe que la figure de diffraction électronique pour laquelle les réflexions $hk0$ sont éclatées en cinq ou six taches alors que les réflexions $h00$ et $0k0$ sont éclatées en

quatre taches. Il est alors permis de penser à l'existence dans le cristal de zones de mâlage différentes dont les plans de mâcles sont perpendiculaires entre eux [Fig. 12(b)].

Il faut également remarquer que l'étude en résolution directe permet d'observer les plans équidistants de 17 et 12 \AA (Fig. 13) mettant ainsi en évidence directement la maille multiple ' $17 \times 17 \text{ \AA}$ '.

Les structures ' $17 \times 17 \text{ \AA}$ ' et ' $12 \times 36 \text{ \AA}$ ' étroitement imbriquées. Les diagrammes de diffraction électronique (Fig. 14) de ce troisième type de cristaux mettent en évidence l'imbrication étroite des deux surstructures ' $17 \times 17 \text{ \AA}$ ' et ' $12 \times 36 \text{ \AA}$ ' aussi bien pour $Eu_9Nb_{34}O_{94}$ que pour $Pb_9Nb_{34}O_{94}$. Nous remarquons par ailleurs que les réflexions intenses de la maille ' $12 \times 12 \text{ \AA}$ ', ainsi que les réflexions de surstructure caractérisant la maille ' $17 \times 17 \text{ \AA}$ ' sont multiples alors que les réflexions de surstructure correspondant au triplement des paramètres a et b restent ponctuelles.

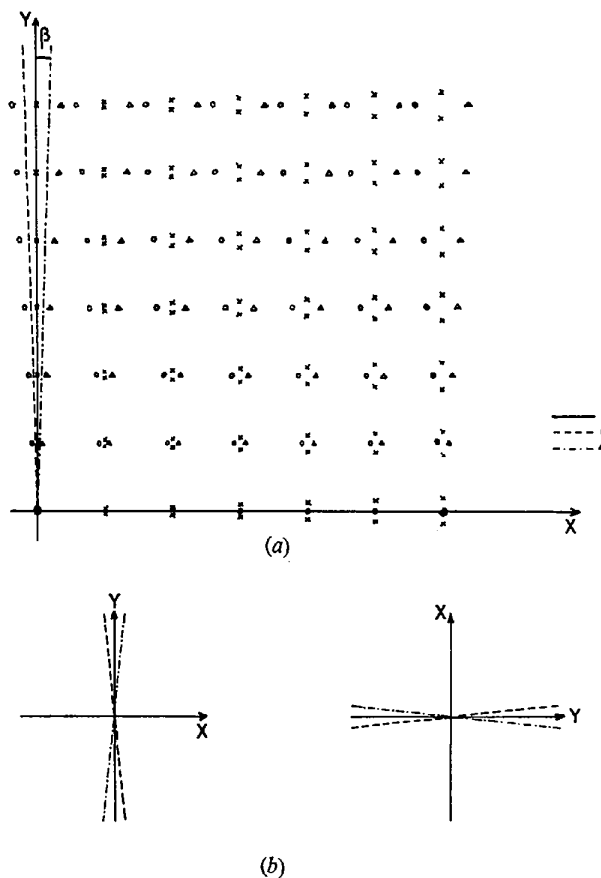


Fig. 12. Représentation théorique du réseau réciproque a^*b^* du composé $Eu_9Nb_{34}O_{94}$ présenté sur la Fig. 11(a) expliquant l'éclatement des réflexions réciproques en quatre taches à partir de la combinaison de trois plans de mâcles analogues à celui de la Fig. 3. Les trois plans sont représentés symboliquement sur la Fig. 12(a) à côté des points qu'ils engendrent. L'éclatement des taches peut être augmenté par le jeu de l'orientation relative des différents plans de mâcles, (b).

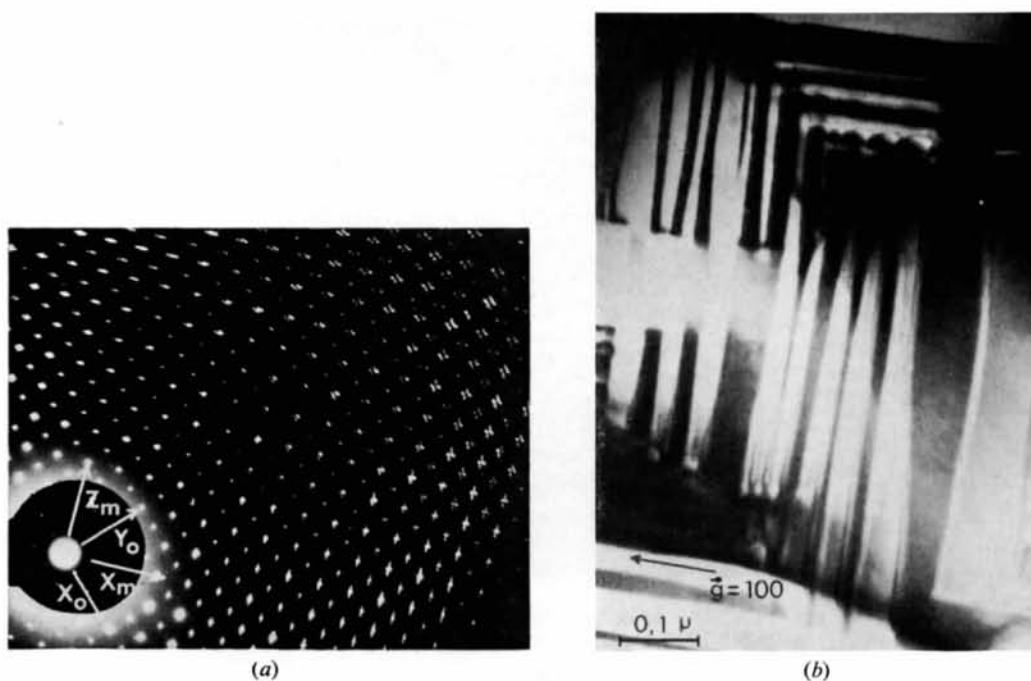


Fig. 11. (a) Diffraction électronique de la phase de type bronze $\text{Eu}_9\text{Nb}_{34}\text{O}_{94}$ montrant la multiplicité des réflexions $(hk0)_o$. (b) Mise en évidence de domaines mâclés très importants dans le même cristal d' $\text{Eu}_9\text{Nb}_{34}\text{O}_{94}$.

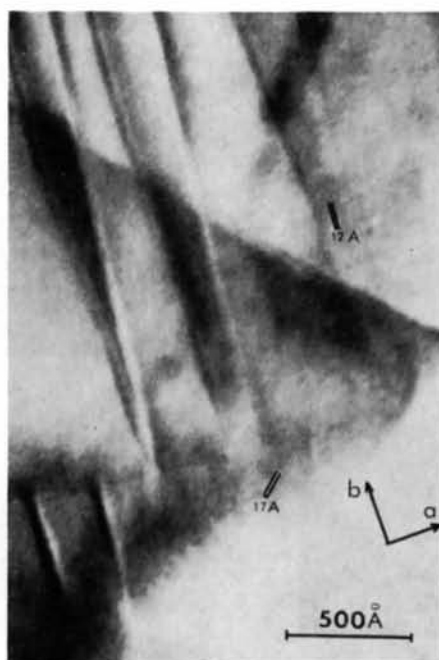


Fig. 13. Ce cliché à plus haute résolution du même cristal d' $\text{Eu}_9\text{Nb}_{34}\text{O}_{94}$ met en évidence les plans de surstructure équidistants de 17 Å à 45° des plans de la maille de Magnéli (12 Å).

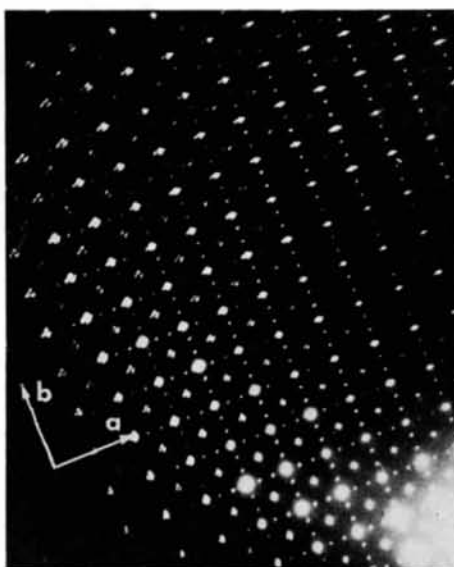
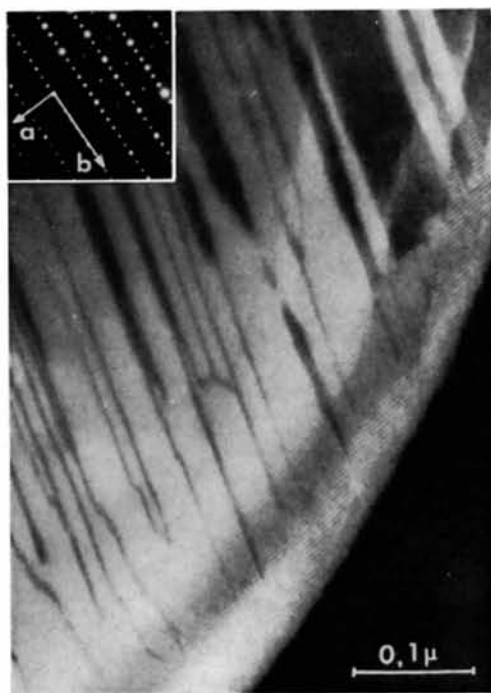
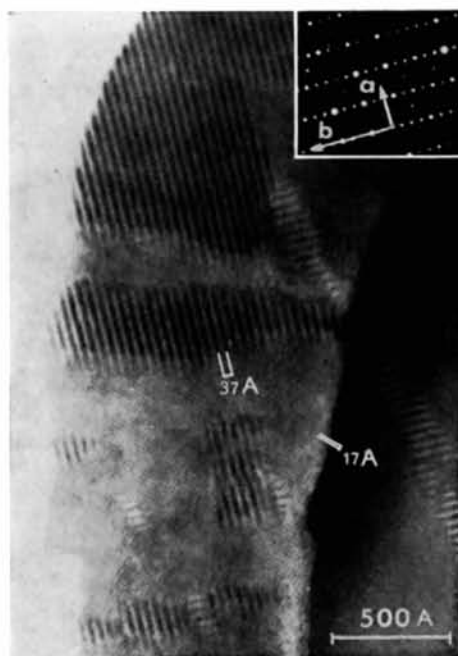


Fig. 14. Cliché de diffraction électronique d'un cristal mixte d' $\text{Eu}_9\text{Nb}_{34}\text{O}_{94}$: les deux types de surstructure apparaissent étroitement imbriqués.



(a)



(b)

Fig. 15. (a) Dans ce cristal de $\text{Pb}_9\text{Nb}_{34}\text{O}_{94}$, à moyenne résolution, nous observons les plans équidistants de 37 Å séparés par des bandes sombres: la diffraction correspondante permet de penser que ces bandes contiennent la surstructure en 17×17 Å. (b) Mise en évidence à plus haute résolution de l'apparition dans une matrice 17×17 Å de la surstructure 12×37 Å dans un autre cristal de $\text{Pb}_9\text{Nb}_{34}\text{O}_{94}$.

Deux hypothèses peuvent être envisagées: (a) Ces cristaux correspondent à l'intercroissance de deux composés ANb_2O_6 et $\text{AO}.2,5\text{Nb}_2\text{O}_5$. (b) Le composé $\text{A}_9\text{Nb}_{34}\text{O}_{94}$ présente dans ces cristaux des zones ordonnées ($12 \times 36 \text{ \AA}$) étroitement reliées à des zones plus désordonnées ($17 \times 17 \text{ \AA}$).

Une première étude effectuée à moyenne résolution dans le cas de $\text{Pb}_9\text{Nb}_{34}\text{O}_{94}$ apporte un argument en faveur de la seconde hypothèse. Nous observons en effet dans ce cas des bandes sombres analogues à des mâcles, qui pénètrent une zone de surstructure contenant des plans équidistants de 37 \AA [Fig. 15(a)]. Le cliché de diffraction électronique correspondant [Fig. 15(a)], qui montre la coexistence des deux surstructures, diffère de PbNb_2O_6 non seulement par la présence des réflexions supplémentaires indiquant un triplement des paramètres a et b , mais également par l'existence des réflexions $hk0$ telles que $h+k=2n+1$ correspondant à la maille ' $17 \times 17 \text{ \AA}$ '. On peut donc affirmer que les bandes sombres observées ici ne correspondent pas à PbNb_2O_6 .

Des cristaux observés à plus haute résolution [Fig. 15(b)] prouvent la coexistence dans un même cristal des deux types de surstructures. Dans ce cristal de $\text{Pb}_9\text{Nb}_{34}\text{O}_{94}$, les zones de plans équidistants de 36 \AA apparaissent dans une zone de plans équidistants de 17 \AA suivant les lignes de nucléation privilégiées. Les parois séparant ces domaines n'ont pas pu être résolues: le cristal est en fait légèrement décalé par rapport au plan de base ab de 10° environ et les parois apparaissent par conséquent en relief dans l'épaisseur du cristal.

Conclusion

Au cours de ce travail, deux types de surstructures ont été principalement étudiés par microscopie et diffraction électroniques. La première, caractérisée par une maille orthorhombique ' $17 \times 17 \text{ \AA}$ ' et prédominante pour les phases ANb_2O_6 , est stabilisée par la formation

de domaines mâclés quasi-périodiques. La seconde, qui correspond à une maille orthorhombique ' $12 \times 36 \text{ \AA}$ ', est obtenue pour les compositions plus riches en niobium et fait apparaître une structure en domaines orientés à 90° dont les parois sont accompagnées de nombreux défauts parallèles à la surstructure ou obliques par rapport à celle-ci. La coexistence dans un même cristal de composition $\text{A}_9\text{Nb}_{34}\text{O}_{94}$, de ces deux surstructures étroitement liées, peut s'expliquer par des zones d'ordre et de désordre dans l'occupation des canaux pentagonaux.

Pour tous ces composés, une étude par microscopie électronique à très haute résolution est nécessaire et doit permettre de préciser les phénomènes d'ordre et de désordre apparaissant dans les canaux de la structure bronze.

Références

- ALLPRESS, J. G. (1969). *Mat. Res. Bull.* **4**, 707-720.
 ALLPRESS, J. G. (1972). *Natl. Bur. Stand. Spec. Publ.* 364, *Solid State Chemistry, Proc. 5th Materials Research Symposium*.
 ALLPRESS, J. G. & ROTH, R. S. (1971). *J. Solid State Chem.* **3**, 209-216.
 DESCHANVRES, A., DESGARDIN, G. & RAVEAU, B. (1972). *Mat. Res. Bull.* **7**, 921-932.
 DESCHANVRES, A., LEPARMENTIER, L. & RAVEAU, B. (1970). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4**, 1316-1319.
 DESCHANVRES, A., LEPARMENTIER, L. & RAVEAU, B. (1972). *Rev. Chim. Min.* **9**, 519-538.
 DESGARDIN, G., FAYOLLE, J. P. & RAVEAU, B. (1973). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **766**, 1101-1104.
 FAYOLLE, J. P., STUDER, F., DESGARDIN, G. & RAVEAU, B. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 57-64.
 FRANCOMBE, M. H. & LEWIS, B. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 696-703.
 IJIMA, S. & ALLPRESS, J. G. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 22-29.
 LABBÉ, P., FREY, M. & ALLAIS, G. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2204-2210.
 STEPHENSON, N. C. & CRAIG, D. C. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2071-2083.