

Structures Lamellaires: Syntaxie, Polytypie et Non-stoechiométrie

PAUL E. CARO

Laboratoire des Terres Rares du CNRS 92-Bellevue, France

Received June 5, 1972

Cet article rappelle quelques principes élémentaires utiles pour l'étude de certains cas de non-stoechiométrie dans l'état solide. Les structures des composés lamellaires sont caractérisées, en général, par la présence de feuillets structuraux "moléculaires", correspondant à des modes de liaison simples, entre lesquels sont insérés, selon le cas, des anions, des cations, des blocs structuraux ou des molécules. Les feuillets ont une symétrie quaternaire ou ternaire; dans ce dernier cas, les structures peuvent être polytypiques. Le phénomène de syntaxie se produit entre polymorphes ou entre substances de compositions chimiques différentes, ayant des affinités structurales (plans atomiques identiques). Dans certains cas, une syntaxie ordonnée entre blocs structuraux permet de rendre compte des compositions chimiques des phases multiples observées dans certains systèmes non-stoechiométriques, notamment pour les composés des terres rares. Syntaxie ordonnée et polytypisme, qui peuvent d'ailleurs se produire simultanément, conduisent à la répétition régulière de motifs structuraux ou chimiques sur de très longues distances cristallines. Ces phénomènes, inexplicables, d'ordre dans les solides rappellent les phénomènes d'ordre observables dans le domaine de la chimie biologique.

The paper recalls elementary principles useful for the understanding of some types of nonstoichiometry in the solid state. The structures of layered compounds are mostly characterized by the existence of layered "molecular" entities exhibiting a simple type of bonding; in between are inserted, depending on the case, cations, anions, structural frameworks, or molecules. The layers have a quaternary or a ternary symmetry; in the last case the structures can be polytypic. The phenomenon of syntaxy occurs between polymorphs or between species with different chemical compositions but with structural affinities (identical atomic planes). In some cases an ordered syntaxy between structural blocks yields the chemical compositions of the multiple phases observed for some nonstoichiometric systems, for instance rare earth ones. Ordered syntaxy and polytypism, which can occur simultaneously, give a regular repetition of structural or chemical elements over very long crystalline distances. Those phenomena of order in solids, as yet unexplained, recall ordering phenomena observed in the scope of biological chemistry.

Depuis quelques années, les solides possédant des structures lamellaires, ou des structures composites constituées d'empilements de blocs structuraux de natures différentes, ont particulièrement retenu l'attention des chimistes spécialistes des problèmes de l'état solide. Les recherches mettent en évidence quelques principes généraux élémentaires qu'il nous paraît intéressant de dégager, car il nous semble qu'ils pourraient contribuer efficacement à la connaissance de quelques problèmes non résolus en chimie minérale, notamment dans le domaine des structures des composés nonstoechiométriques, et plus particulièrement, les structures des phases multiples bien définies, mais de compositions irrationnelles et rapprochées qui apparaissent dans certains systèmes binaires, par exemple

ceux qui correspondent à un cation sous deux états d'oxydation différents associés au même anion [systèmes LnO_x (Ln = terres rares)], ou ceux qui correspondent à un même cation associé à deux anions différents (LnF_3 - Ln_2O_3 par exemple), ou encore deux cations et deux anions (LnFCO_3 - CaCO_3), etc.

I. Caractères distinctifs des structures "lamellaires"

Les structures lamellaires sont nombreuses et variées. Cependant, elles se définissent par quelques caractères simples:

1. l'existence d'un axe cristallographique privilégié par rapport auquel peut être décrit

l'édifice cristallin. La présence de cet axe se décèle, par exemple, par des plans de clivage facile perpendiculaires à l'axe, ou par le mécanisme de croissance cristalline.

2. l'existence d'une entité structurale exprimant une liaison chimique grandement développée dans deux directions de l'espace par rapport à la troisième, c'est-à-dire un feuillet structural plan dû à des directions de liaison particulièrement simples pour l'un ou l'autre des atomes constitutifs (métal ou métalloïde). Par exemple: liaison tétraédrique sp^3 (feuillet $(Si_2O_5)_n^{2n-}$ des silicates (1) et feuillet $(LnO)_n^{n+}$ (2) ou $(LnS)_n^{n+}$ (3) des systèmes ternaires bianioniques de terres rares), ou liaison triangulaire sp^2 [feuillet du graphite qui sont des super-molécules aromatiques, et feuillet $(LnF)_n^{2n+}$ dans les composés fluorés des terres rares (4)].

3. les structures des composés lamellaires correspondent à la possibilité d'insérer, entre les feuillets "moléculaires" ainsi définis, une grande variété de substances qui peuvent être:

a. des ions:

cations positifs si la charge électrique globale du feuillet est négative (silicates du type phyllite comme les micas phlogopite et muscovite).

anions négatifs si la charge électrique globale du feuillet est positive, comme c'est le cas pour les systèmes ternaires bianioniques de terres rares [les "oxysels" des terres rares comme par exemple les oxychlorures $(LnO)Cl$].

b. un autre feuillet "moléculaire" (c'est-à-dire un édifice plan résultant aussi de liaisons directionnelles simples), mais de charge électrique opposée. Le cas se rencontre pour les silicates où des feuillets hydroxydes de charge globale positive s'insèrent entre les feuillets anioniques.

c. un feuillet qui soit une tranche d'un réseau cristallin tridimensionnel et qui s'insère entre les feuillets "moléculaires" de façon à assurer la neutralité électrique. C'est le cas par exemple pour les composés ternaires ou quaternaires de symétrie quadratique formés par le bismuth avec le niobium (ou le titane) et l'oxygène ou le fluor, qui sont caractérisés par la présence de feuillets structuraux "bismuthyl" $(BiO)_n^{n+}$ [analogues au feuillet $(LnO)_n^{n+}$ (C_4) des oxysels de terres rares] séparés par des tranches plus ou moins étendues de structure pérovskite, ou par des groupements d'octaèdres NbO_6 (5).

d. dans le cas où les feuillets sont électriquement neutres, des molécules neutres peuvent également être insérées, comme par exemple

des molécules organiques telles que la pyridine dans la structure de TaS_2 (6).

4. dans d'autres cas enfin, le feuillet structural "moléculaire" est difficile à reconnaître, ou à identifier, et on observe l'alternance, plus ou moins ordonnée, le long de l'axe d'empilement de blocs de structures différentes. C'est le cas pour la famille des ferrites hexagonaux.

II. Une caractéristique géométrique de base: le polytypisme

Les différentes familles de composés évoquées ci-dessus ont en commun une propriété structurale de base: la symétrie fondamentale des feuillets est soit ternaire, soit quaternaire.

Ceci conduit à des structures qui sont soit hexagonales (ou pseudo-hexagonales, ou rhomboédriques) soit quadratiques. Bien entendu, il existe des structures de symétrie plus basse si les feuillets sont décalés les uns par rapport aux autres. Mais une structure lamellaire donnée peut toujours se rattacher soit à un motif de symétrie ternaire, soit à un motif de symétrie quaternaire. Par exemple, dans le cas des silicates, les micas se rattachent à un motif $(Si_2O_5)_n^{2n-}$ de symétrie ternaire, et les silicates du type apophyllite à un motif $(Si_2O_5)_n^{2n-}$ de symétrie quaternaire.

La raison de base pour cette propriété élémentaire est la suivante: les liaisons simples divisent également l'espace plan, divisant donc le plan en triangles tous semblables, et ceci ne peut se réaliser que de deux façons: soit par un découpage en triangles équilatéraux (symétrie ternaire), soit par un découpage en triangles rectangles isocèles (symétrie quaternaire). Cette propriété géométrique est connue depuis la plus haute antiquité et a été notamment invoquée par Platon (7) pour une description de la matière. Celle-ci, dans un espace tridimensionnel, utilise en outre les polyèdres élémentaires divisant également l'espace, c'est-à-dire principalement le tétraèdre, l'octaèdre et le cube.

Ceci pourrait passer pour une évidence, mais on doit remarquer que le découpage ternaire du plan s'accompagne immédiatement d'une complication qui n'existe pas pour le découpage quaternaire. En effet, si l'on veut placer les uns au-dessus des autres des plans identiques à découpage ternaire, on peut le faire d'une façon régulière (harmonieuse) selon trois modes (deux seulement pour le découpage quaternaire). Il s'agit des modes bien connus d'empilement notés A, B, C par les cristallographes: ABC

structure cubique face centrée, AB structure hexagonale compacte.

Or, on sait qu'entre ces deux types extrêmes d'empilements, il existe une foule d'intermédiaires qui se rencontrent dans les substances polytypiques (8). Par exemple, outre les successions classiques AB (2H) et ABC (3C) on connaît:

- 4H ABCB (SiC, ZnS, métaux des terres rares)
 6H ABCACB (SiC, ZnS)
 9R ABABCBCAC (ZnS, structure du samarium métal)
 15R ABCBACABACBCACB (SiC, ZnS)
 etc.

Le caractère principal des substances polytypiques est que, quelle que soit sa longueur, le motif structural ainsi symbolisé, se répète *exactement* dans tout le cristal. Ce phénomène est le plus formidable problème que doit actuellement affronter la recherche en chimie minérale structurale. En effet, aucune théorie jusqu'à ce jour n'a pu expliquer les raisons de la fidèle duplication du motif sur d'aussi grandes distances cristallines. Le polytypisme est un caractère fondamental des substances lamellaires. L'exemple le plus fameux est le carborundum, SiC; ZnS est aussi un remarquable polytype; les substances les plus typiquement lamellaires sont l'iodure de cadmium CdI₂ (et aussi CdBr₂ et PbI₂), MoS₂, NbSe₂ et TaSe₂, le graphite lui-même, de nombreux argiles (chlorites), etc.

Le polytypisme est une propriété potentielle de toute substance lamellaire à symétrie ternaire

Le choix polytypique que possède un feuillet succédant à un autre, est un facteur d'incertitude dans la détermination des structures cristallines, en effet il existe apparemment des cas où la succession peut se produire de manière statistique ou être de très longue période. De plus le polytypisme est une forme de polymorphisme et les matériaux peuvent contenir un ou plusieurs polytypes, ce qui rend l'étude de ces composés très difficile.

III. La syntaxie

Le terme de syntaxie (ou intercroissance syntaxique) a été proposé pour la première fois en 1935 par Ungemach de Strasbourg (9) pour décrire "le groupement à axes parallèles de deux modifications polymorphiques d'une même

substance chimique, avec rapport rigoureusement rationnel entre les paramètres des deux mailles élémentaires et entre leurs paramètres cristallographiques; tous les caractères cristallins étant nettement distincts d'une espèce à l'autre". Ceci s'appliquait aux polymorphes coquimbite et paracoquimbite de Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O. Le même terme peut décrire l'association de plusieurs individus polytypiques.

Plus tard, en 1953, Donnay et Donnay (10) ont montré que la syntaxie peut se produire pour deux substances chimiques de compositions différentes, et ceci à partir de l'exemple des minéraux de la famille de la bastnaesite (système LnFCO₃-CaCO₃). Dans un même "monocristal" on trouve en effet des "parties" correspondant aux différents minéraux bastnaesite LnFCO₃, parisite 2LnFCO₃-CaCO₃, roentgenite 3LnFCO₃-2CaCO₃, synchisite LnFCO₃-CaCO₃, voire tysonite LnF₃. Les structures sont pseudo-hexagonales et les accolements se font soit par le plan de base (0001) (intercroissance syntaxique bidimensionnelle), les axes *c* des deux espèces étant alors communs, soit d'une façon tridimensionnelle, les axes *c* des deux espèces étant distincts, mais parallèles. Une intercroissance syntaxique tridimensionnelle de ce type a été observée également par l'auteur et ses collaborateurs (11) pour Ln₂O₃-A et B en couches minces. Ln₂O₃-A et B et les composés du système de la bastnaesite, ont des structures lamellaires qui sont basées sur les feuillets structuraux de symétrie ternaire (LnO)_n²ⁿ⁺ (C₃) et (LnF)_n²ⁿ⁺ (4).

Donnay et Donnay (10) établissent également les structures de ces minéraux de la famille de la bastnaesite. Celles-ci sont constituées d'un empilement de 4 types de plans perpendiculaires à l'axe hexagonal *c*. Il y a un motif chimique constitué par l'alternance de plans: (LnF)_n²ⁿ⁺ que nous noterons A, Ca²⁺ (C) et deux types de plans CO₃²⁻, verticaux entre plans (LnF)_n²ⁿ⁺ (B) et légèrement inclinés entre plans Ca²⁺ et (LnF)_n²ⁿ⁺ (D). Le motif chimique de la bastnaesite est:

ABAB...

(ne pas confondre ces lettres, qui représentent cette fois des entités chimiques, avec la notation classique de l'ordre polytypique), celui de la parisite:

ABADCDABADCD....

celui de la roentgenite:

ABADCDADCDABADCDADCD....

celui de la synchisite:

ADCDADCD....

Cet empilement se complique du *choix polytypique*, si bien que pour la parisite, par exemple, la maille cristallographique vraie se répète tous les 6 motifs chimiques (Fig. 1). Donnay et Donnay n'avaient pas remarqué, ce que fit plus tard McConnell (12), que le terme extrême de la série était la variété μ de CaCO_3 la vaterite, hexagonale, correspondant au motif chimique:

CDCD....

Les structures des composés peuvent alors être considérées comme une insertion du motif LnFCO_3 dans la structure de la vaterite (ou vice-versa), mais il s'agit d'une *insertion ordonnée*. On voit qu'à la limite, en réduisant un type structural à deux ou trois plans atomiques, on observe une *syntaxie ordonnée* (périodique ou modulée) entre les composés extrêmes du système LnFCO_3 et $\mu\text{-CaCO}_3$. La régularité de la périodicité pose immédiatement un problème fondamental de même nature que celui de la régularité polytypique. D'autres exemples de syntaxie ordonnée sont fournis par des recherches récentes. Ces exemples offrent un modèle pour l'interprétation de certains phénomènes de non-stoechiométrie.

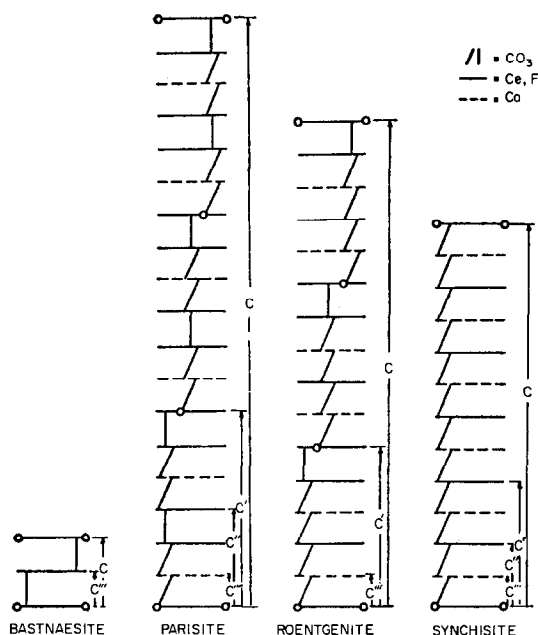


FIG. 1 Représentation schématique des structures cristallines des minéraux de la famille de la bastnaesite selon Donnay et Donnay (10).

IV. La syntaxie ordonnée

Les composés du type bastnaesite et les phases de Sillen correspondant à l'insertion du motif $(\text{BiO})_n^{n+}$ de symétrie quaternaire dans des structures perovskites, sont des exemples intéressants mais assez limités de syntaxie ordonnée. Un exemple beaucoup plus spectaculaire est fourni par les ferrites hexagonaux (13).

Ces composés sont des oxydes complexes contenant du baryum, du fer trivalent et l'un ou l'autre des cations divalents Zn, Ni, Co ou Fe (Me).

Leur structure se décrit par l'alternance le long d'un axe d'ordre 3 de trois types de blocs structuraux:

l'un noté S de composition $\text{Me}_2\text{Fe}_4\text{O}_8$, peut être symbolisé par deux plans oxygène de symétrie ternaire successifs (pour une succession de blocs S l'ordre polytypique est ABC); la hauteur de ce bloc est 4,8 Å.

un second noté M de composition $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ de hauteur 11,6 Å, correspond à l'introduction d'un plan oxygène dans lequel 1/4 des atomes a été remplacé par le baryum, soit cinq plans:

O, (O, Ba), O, O, O

un troisième noté Y de composition $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ de hauteur 14,5 Å, correspond à six plans:

O, (O, Ba), (O, Ba), O, O, O

Les quelques 61 ferrites hexagonaux connus à ce jour, correspondent tous à une alternance de ces blocs (M et S ou M et Y).

Le fait remarquable est que les motifs chimiques se répètent régulièrement (comme les motifs ABC pour les polytypes), par conséquent la *syntaxie des individus chimiques M et S ou M et Y est régulière*. On a principalement des successions du type M_2Y_n , soit MY_nMY_n ; mais il y a aussi des individus plus particuliers. On obtient de très longues périodes; le record est une valeur de 1577 Å pour l'axe c (comptenu du polytypisme), motif: $\text{MY}_6\text{MY}_{10}\text{MY}_7\text{MY}_{10}$ ($\text{Ba}_{70}\text{Me}_{66}\text{Fe}_{444}\text{O}_{862}$). Les structures ne sont naturellement pas solvables par diffraction de rayons X, la méthode expérimentale d'étude est la microscopie électronique à haute résolution.

Les causes de la répétition exacte de ces longues périodes chimiques est un problème de même nature que celui du polytypisme. C'est la question de la transmission de "l'information" dans les

structures cristallines, pour laquelle aucun mécanisme n'apparaît bien clairement.

V. Non-stoechiométrie et structures ordonnées

Nous avons montré récemment (4, 14) qu'un mode comparable d'insertion à intervalles réguliers d'un motif constitué de quelques plans structuraux dans une structure hôte, permettait d'interpréter toutes les compositions chimiques connues (15) des phases des systèmes non stoechiométriques LnO_x ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$), ainsi que celles de quelques autres systèmes. Les structures hôtes contiennent naturellement l'un ou l'autre des feuilletts structuraux lamellaires des terres rares; dans le cas des LnO_x , il s'agit du feuillet formé de tétraèdres OLn_4 joints par leurs arêtes, de formule $(\text{LnO})_n^{n+}$ et de symétrie ternaire (notée C_3), qui est une tranche $\text{Ln}-\text{O}-\text{O}-\text{Ln}$ parallèle à (111) d'un réseau LnO_2 de type fluorine. On peut en général décrire la structure hôte sous la forme d'une succession le long de l'axe d'empilement de trois plans (ou paires de plans identiques), notée ADCD (Les lettres représentent ici encore des entités chimiques et non des positions géométriques, par exemple C représente les deux plans d'oxygène (111) compris entre les plans métalliques (111) dans une structure LnO_2 de type fluorine). Comme dans le cas de la famille de la bastnaesite (voir plus haut), un motif AB vient alors s'insérer à intervalles réguliers, modulant la succession ADCD. Le feuillet structural "moléculaire" correspond par exemple à la succession des plans DCD.

Ce mode d'insertion, conduisant à des successions du type $\text{AB}(\text{ADCD})_n$, permet de rendre compte de la composition chimique discrète des phases observées (une phase pour chaque valeur entière de n), mais il ne permet pas de prévoir réellement la structure. Cependant, si l'hypothèse est exacte, on est conduit à admettre que la détermination des paramètres cristallographiques, donc de la maille élémentaire, est une entreprise difficile. D'abord parce que la combinaison du polytypisme et de la syntaxie ordonnée peut conduire à des périodes de répétition du réseau de points selon l'axe d'empilement absolument énormes. Ensuite, sur d'aussi longues périodes les possibilités de désordre ou d'accident, par exemple la syntaxie (au sens de Donnay et Donnay) entre deux individus correspondant à des syntaxies ordonnées différentes, ou encore la syntaxie (au sens d'Ungemach) entre deux

polymorphes polytypiques ne sont peut être pas négligeables.

Ces substances correspondraient à des substitutions (ou insertions) plans d'atomes par plans d'atomes, donc à un genre de "solutions solides" différent du cas d'une substitution atomes par atomes (c'est-à-dire points d'un réseau de points à points d'un réseau de points), ou du concept de "lacunes" ponctuelles. Nous avons montré ailleurs que cette conception revient à substituer une notion "platonicienne" de l'état solide à la vision traditionnelle "démocritienne" (16). Dans le cas d'un solide "platonicien" lamellaire, le réseau régulier de points (la maille élémentaire) perd toute signification, en conséquence la diffraction de rayons X ne peut rendre que très imparfaitement compte de la structure.

On remarquera que finalement la syntaxie, ordonnée ou non, n'est possible que parce que des substances de compositions chimiques différentes contiennent structurellement des plans d'atomes *identiques* ou *équivalents* de symétrie ternaire ou quaternaire.

Notre description des solides lamellaires non-stoechiométriques n'est pas très éloignée de celles qu'ont introduites Magnéli et Wadsley au moyen de leurs plans de cisaillement pour l'explication de certains systèmes non-stoechiométriques et de certaines "solutions solides" (17, 18). On retrouve la conception de "microdomaines" de phases de structures définies en accollement épitaxique.

Cependant les systèmes suggèrent qu'outre le phénomène d'accolement épitaxique conduisant en somme à des matériaux composites très similaires aux matériaux "contreplaqués" utilisés par l'industrie du bois, un autre phénomène important joue un grand rôle: il s'agit de l'ordre développé par l'insertion, ordre qui s'étend sur de longues distances. L'existence de cet ordre (chimique, mais aussi cristallographique dans le cas du polytypisme) rappelle immédiatement certains phénomènes observés en chimie biologique. Ce défi au second principe de la thermodynamique a récemment été commenté par Prigogine (19) dans le contexte justement de la chimie biologique. Loin de l'équilibre thermodynamique certains systèmes pourraient présenter des effets "non linéaires" conduisant à des "structures dissipatives" caractérisées par une répartition périodique dans l'espace de certains paramètres notamment les compositions chimiques. A cet égard, les composés non stoechiométriques ressemblent fortement à des

structures dissipatives "gelées." Il est remarquable d'ailleurs que les syntaxies ordonnées, et les syntaxies tout court, disparaissent par une élévation modérée de la température, comme c'est le cas par exemple pour les systèmes LnO_x (15) et les systèmes $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-LnF}_3$ (20).

L'étude des composés non-stoechiométriques ouvre donc, à notre avis, des perspectives vers des phénomènes qui dépassent le cadre étroit de la discipline spécialisée. Ces systèmes ont en outre l'avantage de fournir pour la compréhension du mécanisme de création de structures ordonnées des modèles infiniment plus simples que les systèmes biologiques complexes du type ADN par exemple.

References

1. A. F. WELLS, "Structural Inorganic Chemistry," 3rd ed., p. 765, Oxford Univ. Press (Clarendon), London (1962).
2. P. E. CARO, *J. Less-Common Metals* **16**, 367 (1968).
3. M. C. DAGRON ET F. THEVET, *Ann. Chim.* **6**, 67 (1971).
4. P. E. CARO, Proceedings of the 5th Materials Research Symposium "Solid State Chemistry"—NBS Special Publication (364. pp. 367-383 (1972)).
5. A. F. WELLS, "Structural Inorganic Chemistry," 3rd ed., p. 671, Oxford Univ. Press (Clarendon), London (1962).
6. F. R. GAMBLE, J. H. OSIECKI, M. CAIS, R. PISHARODY, F. J. DI SALVO, ET T. H. GEBALLE, *Science* **174**, 493 (1971).
7. PLATON, "Le Timée," Oeuvres complètes Tome 2, ed. de la Pléiade, pp. 472-476, Gallimard, Paris (1969).
8. A. R. VERMA ET P. KRISHNA, "Polymorphism and Polytypism in Crystals," Wiley, New York (1966).
9. H. UNGEMACH, *Z. Kristallogr.* **91**, 1 (1935).
10. G. DONNAY ET J. D. H. DONNAY, *Amer. Mineral.* **38** 932 (1953).
11. C. BOULESTEIX, P. E. CARO, M. GASGNIER, C. HENRY LA BLANCHETAIS, ET G. SCHIFFMACHER, *Acta Crystallogr., Sect. A* **27** 552 (1971).
12. J. D. C McCONNELL, *Mineral Mag.* **32**, 535 (1960).
13. J. A. KOHN, D. W. ECKART, ET C. F. COOK, JR., *Science* **172**, 519 (1971).
14. P. E. CARO, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **273**, 1169 (1971).
15. L. EYRING, *Advan. Chem. Ser.* **n71**, 67 (1967).
16. P. E. CARO, Séminaires de Chimie de l'Etat Solide VI "Diagrammes de phase et non-stoechiométrie," Masson, Paris (1972), à paraître.
17. A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* **14**, 660 (1961)
18. L. A. BURSILL, B. G. HYDE, ET D. K. PHILP, *Phil. Mag.* **23**, 1501 (1971).
19. I. PRIGOGINE, *Recherche* **3**, 547 (1972).
20. B. TANGUY ET J. PORTIER, Communication personnelle.