

Etude par Diffraction X et Microscopie Electronique du Système $\text{CaTiO}_3\text{-Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

JEAN-CLAUDE GRENIER, GÉRARD SCHIFFMACHER,*
PAUL CARO,* MICHEL POUCHARD, ET
PAUL HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405, Talence, France

Received November 1, 1976

In order to check the extended defect model previously proposed for the nonstoichiometric perovskite $A_nM_nO_{3n-1}$ ($n \geq 2$), the $\text{Ca}_2\text{Ti}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{6-x}$ solid solution has been studied by means of X-ray diffraction and electron microscope investigations. The results show the existence of a continuous evolution ($0 \leq x \leq 1$) with two different regions. Close to the CaTiO_3 composition ($0 \leq x \lesssim 0.40$) the oxygen vacancies seem to be randomly distributed and the symmetry remains pseudocubic. In the composition range $0.55 \lesssim x \leq 1$, the electron microscope patterns show an ordering of the defects: the oxygen vacancies are ordered in the $(0k0)$ planes in strings parallel to the $[101]$ direction. It is concluded from these observations that perpendicular to the Oy direction isolated planes of tetrahedra arranged in rows separate planes of corner-linked octahedra. The $n = 2; 2.5; 3$, et 4 terms of the $A_nM_nO_{3n-1}$ series have been identified. C.S. planes characteristic of classical nonstoichiometric oxides with small cations do not appear: instead, tetrahedra planes succeed to the previous octahedra planes as the degree of nonstoichiometry increases.

Afin de vérifier le modèle de non-stoechiométrie proposé dans un travail précédent pour les perovskites lacunaires $A_nM_nO_{3n-1}$ ($n \geq 2$), la solution solide $\text{Ca}_2\text{Ti}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{6-x}$ a été étudiée par diffraction X et microscopie électronique. Les résultats montrent l'existence d'une évolution continue ($0 \leq x \leq 1$) avec deux domaines différents. Pour les compositions proches de CaTiO_3 ($0 \leq x \lesssim 0.40$), les lacunes oxygénées semblent être distribuées statistiquement et la symétrie demeure pseudo-cubique. Dans le domaine de compositions $0.55 \lesssim x \leq 1$, les images de microscopie électronique montrent un ordre des défauts: les lacunes d'oxygène sont ordonnées dans les plans $(0k0)$ en rangées parallèles à la direction $[101]$. Ces observations ont permis de conclure que perpendiculairement à la direction Oy des plans isolés de files de tétraèdres séparent des plans d'octaèdres liés par leurs sommets. Les termes $n = 2; 2.5; 3$ et 4 des séries $A_nM_nO_{3n-1}$ ont été identifiés. Des plans de cisaillement rencontrés dans les oxydes non-stoechiométriques classiques de petits cations n'ont pas été mis en évidence: par contre, des plans de tétraèdres se substituent aux plans d'octaèdres initiaux lorsque le degré de non-stoechiométrie augmente.

Les travaux de A. Magnéli et de D. Wadsley ont montré que dans les solides minéraux les lacunes anioniques tendaient à s'associer en "défauts étendus" constitués de plans de cisaillement lorsque les cations sont de petite taille ($1-4$). La diffraction X s'avère

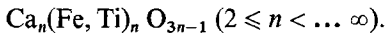
insuffisante pour l'étude de ces phénomènes de ségrégation lorsque ces plans ne sont pas eux-mêmes ordonnés; il est nécessaire d'avoir recours à des techniques plus fines, en particulier la microscopie électronique.

* Laboratoire des Terres Rares, C.N.R.S., 1, Place Aristide Briand, 92190 Meudon-Bellevue (France).

Lors d'un travail récent, nous avons mis en évidence une nouvelle famille de phases formulées $A_3M_3O_8$ (ou $AMO_{2.67}$), dont la

structure dérivait de celles de la brownmillérite et de la perovskite par ordonnancement des lacunes d'oxygène. Nous proposons également un modèle plus général pour l'arrangement des lacunes d'oxygène permettant de prévoir l'existence de nouvelles séries de composés non-stoechiométriques $A_nM_nO_{3n-1}$ ($n \geq 2$) (5).

La mise en évidence du terme $n = 3$ nous a incités à une étude systématique de l'ordonnancement des lacunes au sein d'un système $AMO_3-A_2M_2O_5$. Notre choix s'est porté sur le système $CaTiO_3-Ca_2Fe_2O_5$ pour lequel le gros cation A demeure constamment le calcium et où le remplacement de deux atomes de titane par deux atomes de fer de rayons ioniques proches ($r_{Ti^{4+}} = 0.605 \text{ \AA}$, $r_{Fe^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$ (6)) crée une lacune d'oxygène: $2Ti^{4+} + O^{2-} \rightarrow 2Fe^{3+} + \square$. La variation du rapport $R = Ca_2Fe_2O_5/CaTiO_3$ équivaut à faire évoluer le taux de lacunes x des phases formulées, $Ca_2Ti_{2-2x}Fe_{2x}O_{6-x}\square_x$ ($0 \leq x \leq 1$), c'est-à-dire le terme n de la série



La Non-Stoechiométrie des Oxydes $A_nM_nO_{3n-1}$

Pour décrire la non-stoechiométrie en oxygène au sein des oxydes plusieurs mécanismes ont été proposés; ils dépendent essentiellement du taux de lacunes et de leur arrangement au sein du réseau. Lorsque ce taux est important, les lacunes peuvent s'ordonner régulièrement comme dans $SrFeO_{2.75}$ (8); elles peuvent également provoquer un réarrangement structural par formation de plans de cisaillement; c'est le cas des séries homologues W_nO_{3n-1} , W_nO_{3n-2} ou Ti_nO_{2n-1} (9-12). Ce dernier mécanisme conduit parfois aussi à la formation de structures à blocs telles celles observées dans les systèmes $WO_3-Nb_2O_5$ ou $NaNbO_3-Ca_2Nb_2O_7$ (13, 14).

Pour des composés $A_nM_nO_{3n-1}$ l'existence d'un rapport constant entre les éléments A et M interdit la formation de plans de cisaillement analogues à ceux observés pour les phases dont la structure dérive de celle de ReO_3 . La description de la structure de la brownmillérite nous a permis d'envisager un modèle de non-stoechiométrie différent: les

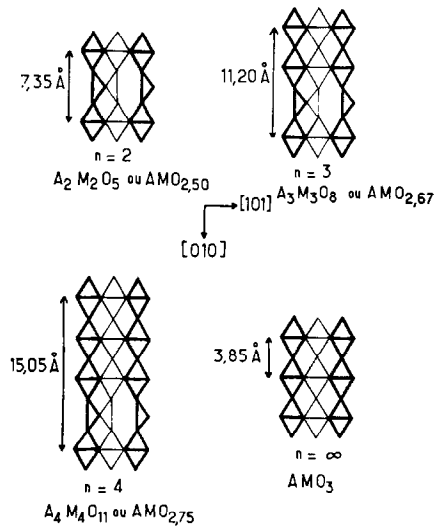
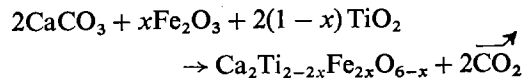


Fig. 1. Ordonnancement idéalisé des octaédres et des tétraédres oxygénés au sein des phases $A_nM_nO_{3n-1}$.

lacunes anioniques s'ordonnent selon des rangées [101] de la maille cubique de la perovskite. Il se produit un réarrangement local avec formation de files de tétraédres (MO_4) à sommets communs. La coordinence des atomes A et M concernés passe respectivement de 12 à 8 et de 6 à 4. De plus les rangées de lacunes s'ordonnent à leur tour dans des plans ($0k0$). On pouvait penser que l'apparition périodique de plans de tétraédres perpendiculaires à l'axe Oy conduirait à la formation de véritables séries de phases non-stoechiométriques $A_nM_nO_{3n-1}$. Nous décrivons à la fig. 1 les structures idéalisées des phases $A_nM_nO_{3n-1}$ pour les termes $n = 2, 3, 4$, et ∞ (5).

Préparation des Echantillons

Les échantillons sont préparés à partir du carbonate de calcium $CaCO_3$ et des oxydes Fe_2O_3 et TiO_2 selon le schéma réactionnel suivant:



Les constituants initiaux intimement broyés sont préchauffés à l'air en nacelle de platine à $1100^\circ C$. La réaction s'achève en 48 heures à $1350^\circ C$. Un recuit de deux semaines à $1100^\circ C$

permet d'obtenir des échantillons polycristallins homogènes et proches des conditions d'équilibre.

Analyse Radiocristallographique

Trois termes de la série Ca_n(Fe, Ti)_nO_{3n-1} sont actuellement connus. Ce sont les termes limites $n = 2$ ($x = 1$) Ca₂Fe₂O₅, $n = \infty$ ($x = 0$) CaTiO₃, ainsi que le terme $n = 3$ ($x = 2/3$) Ca₃Fe₂TiO₈. Nous rappelons au tableau I leurs paramètres cristallins.

Diverses compositions correspondant à $0 \leq R \leq \infty$, soit $0 \leq x \leq 1$, ont été préparées et caractérisées par leur spectre de diffraction X . Trois domaines de composition distincts apparaissent.

1. $0 \leq x \leq 0.40$. Pour les phases de ce domaine les spectres s'indexent sur la base de la maille orthorhombique de CaTiO₃ ou d'une maille multiple cubique. Leurs paramètres sont rassemblés au tableau II.

2. $0.40 \leq x \leq 0.55$. Les limites de ce domaine sont floues. Les raies de diffraction intenses caractéristiques du réseau perovskite s'élargissent en effet progressivement lorsque la concentration en lacunes augmente. Simultanément des petites raies apparaissent et la distorsion orthorhombique caractéristique du

terme $n = 3$ s'affirme, entraînant finalement un éclatement des raies intenses.

3. $0.55 \leq x \leq 1.00$. Les spectres X caractérisent une déformation orthorhombique sensible. Celle-ci résulte dans notre modèle de l'ordre des lacunes. Les spectres des termes $n = 2$ et $n = 3$ en particulier s'indexent parfaitement avec les paramètres théoriques que nous avons calculés pour les phases $A_nM_nO_{3n-1}$ (1): $a_n \simeq (2)^{1/2}a_c$, $b_n \simeq na_c$ (ou $2na_c$ si ce paramètre est doublé), $c_n \simeq (2)^{1/2}a_c$.

Nous avons rassemblé au tableau III les paramètres a_n et c_n et la distance réticulaire de la raie d'intensité maximale d_{1k1} des phases intermédiaires Ca_n(Fe, Ti)_nO_{3n-1} pour $2 \leq n < 4$. Nous y avons ajouté les données relatives à la phase $n = 4$ ($x = 0.50$) pour laquelle on peut encore déterminer avec une bonne précision les paramètres a_n et c_n . Pour $n = 5$ ($x = 0.40$), l'élargissement des raies de la phase pseudocubique ne permet plus que la détermination de d_{1k1} . La fig. 2 représente l'évolution avec x des paramètres a_n , c_n , et de d_{1k1} ($0.67 \leq x \leq 1.00$).

Discussion. Une première analyse des résultats obtenus par diffraction X révèle une évolution continue de la solution solide. Aucun domaine biphasé n'apparaît, mais deux comportements différents des lacunes sont mis en évidence selon les valeurs de x .

Pour des compositions proches de CaTiO₃, les lacunes d'oxygène semblent désordonnées et la symétrie pseudocubique est conservée.

En revanche pour les compositions proches de Ca₂Fe₂O₅ un ordre lacunaire bien déterminé semble apparaître. Il se traduit par la symétrie orthorhombique et des paramètres de l'ordre de ceux prévus par notre modèle.

TABLEAU I

n	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	Réf.
2	5.429	14.776	5.598	(1)
3	5.444	11.210	5.532	(1)
∞	10.732	7.638	10.869	(15)

TABLEAU II

R	x	n	Maille orthorhombique			Maille pseudocubique
			a ($\pm 0.005 \text{ Å}$)	b ($\pm 0.003 \text{ Å}$)	c ($\pm 0.005 \text{ Å}$)	a_m ($\pm 0.004 \text{ Å}$)
0	0	∞	10.732	7.638	10.869	15.275
1/18	0.10	20	10.774	7.649	10.864	15.300
1/8	0.20	10	10.732	7.643	10.839	15.264

TABLEAU III

R	x	n	a_n (± 0.002 Å)	c_n (± 0.002 Å)	d_{1k1} (± 0.001 Å)
1/3	0.40	5	—	—	2.706
1/2	0.50	4	5.444	5.483	2.700
2/3	0.571	7/2	5.445	5.530	2.695
1	0.667	3	5.444	5.532	2.691
3/2	0.750	8/3	5.438	5.536	2.690
2	0.800	5/2	5.434	5.548	2.688
3	0.857	7/3	5.432	5.560	2.684
5	0.909	11/5	5.430	5.572	2.683
∞	1.00	2	5.429	5.598	2.680

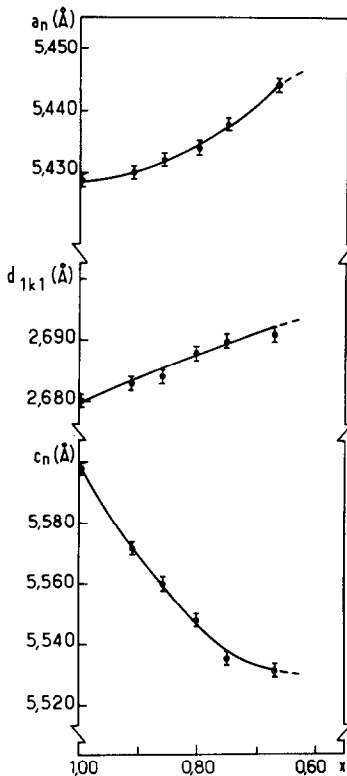


FIG. 2. Evolution avec x des paramètres a_n et c_n et de d_{1k1} pour les phases $\text{Ca}_n(\text{Fe}, \text{Ti})_n\text{O}_{3n-1}$ ($2 \leq n \leq 3$ ou $2/3 \leq x \leq 1$).

Microscopie Electronique: Résultats Experimentaux

L'examen au moyen d'un microscope électronique à haute résolution des échantil-

lons précédents a permis de compléter cette étude. L'appareil utilisé est un microscope JEOL de type JEM 100C avec une résolution de 3 Å entre points et de 1.4 Å entre plans. Les cristaux étudiés ont été broyés entre deux lames de verre, puis déposés sur une grille de carbone. Certains éclats de faible épaisseur permettent une observation par transmission à fort grossissement (750.000). L'absence de platine goniométrique a nécessité l'examen de nombreux cristaux avant qu'une orientation convenable des plans étudiés ait pu être obtenue. Pour chaque composition des clichés de diffraction ont été obtenus suivant diverses directions. Les images correspondantes étaient formées par interférence du faisceau direct et des faisceaux diffractés à travers un diaphragme représenté par un cercle sur les diagrammes de diffraction. Les images étaient légèrement sous-focalisées de manière à optimiser le contraste.

L'apparition d'un plan de tétraèdres (que nous nommerons AMO_2) dans la succession régulière des plans d'octaèdres AMO_3 de la structure perovskite, rompt la périodicité du réseau et devait se traduire par une image du réseau en corrélation directe avec les modèles structuraux attendus.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié préalablement le ferrite bicalcique $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($n=2$). L'image obtenue perpendiculairement à l'axe Oy est constituée de franges régulièrement espacées (fig. 3). L'interfrange mesurée sur une distance de 100 Å environ est de l'ordre de 7.35 Å. Elle corres-

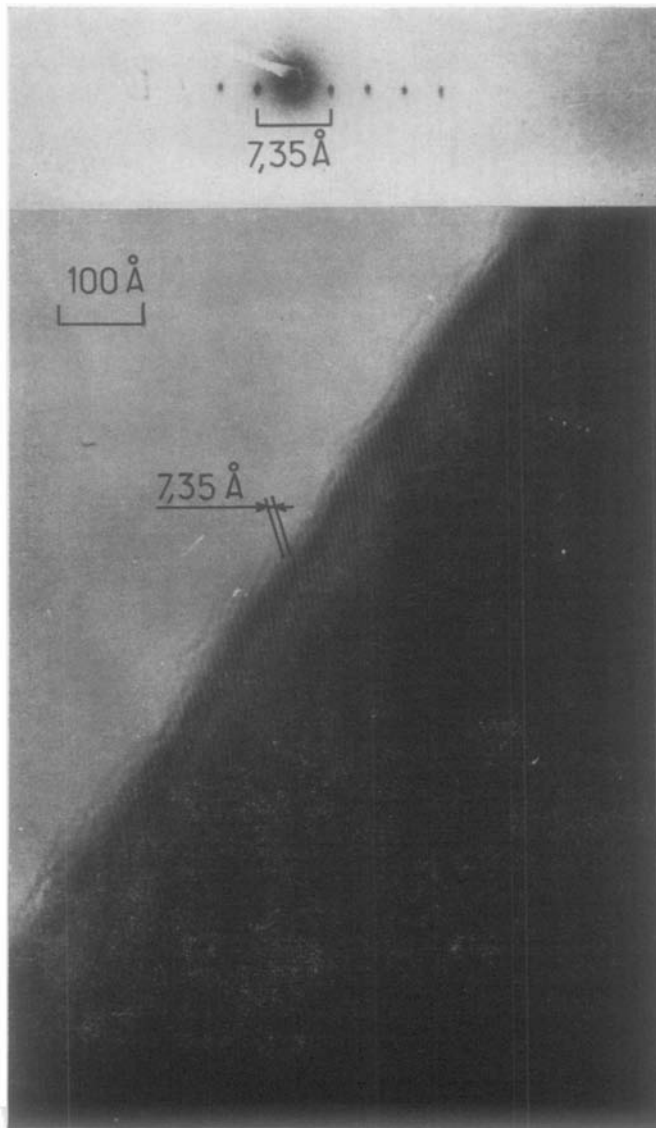


FIG. 3. Diagramme de diffraction électronique et image de réseau de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($n = 2$) perpendiculairement à l'axe Oy .

pond effectivement à la distance entre deux plans de défauts de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (fig. 1). En revanche le doublement du paramètre b n'est pas mis en évidence. Ce résultat est confirmé par un cliché de diffraction électronique (encart fig. 3).

De même l'examen d'une phase isotype $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, dont les paramètres sont $a = 5.572$ Å, $b = 15.73$ Å, et $c = 5.468$ Å, conduit à une

interfrange de 7.85 Å égale aussi à $b/2$ (fig. 4) (16).

Ces deux exemples confirment l'hypothèse émise. Pour les termes $n > 2$ il semblait donc possible de relier l'image observée, en particulier l'interfrange, à l'apparition des plans de tétraèdres AMO_2 .

Terme $n = 3$ ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$). La fig. 5 donne une image du réseau perpendiculairement à

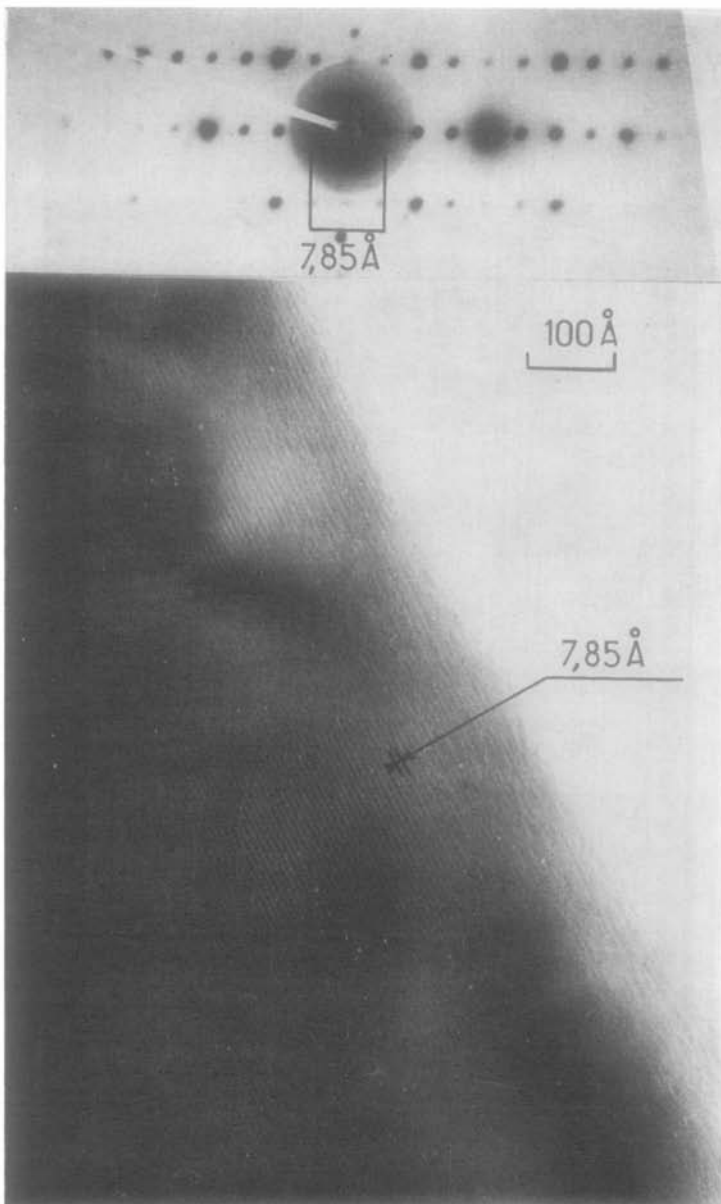


FIG. 4. Diagramme de diffraction électronique et image de réseau de $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ ($n = 2$) perpendiculairement à l'axe Oy.

Oy. L'interfrange mesurée est de l'ordre de 11.2 \AA , distance qui sépare également deux taches symétriques du diagramme de diffraction correspondant. Ce résultat vérifie l'hypothèse structurale émise pour $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$ ou plus généralement pour le terme $n = 3$ ($A_3M_3O_8$) de la série $A_nM_nO_{3n-1}$ (fig. 1).

Phases Intermédiaires $2 < n < 3$.

Pour ce domaine de composition la diffraction X a montré l'existence d'une phase orthorhombique dont les paramètres évoluaient lentement. Il était intéressant d'observer microscopiquement ce que signifiait le passage progressif de $n = 2$ à $n = 3$.

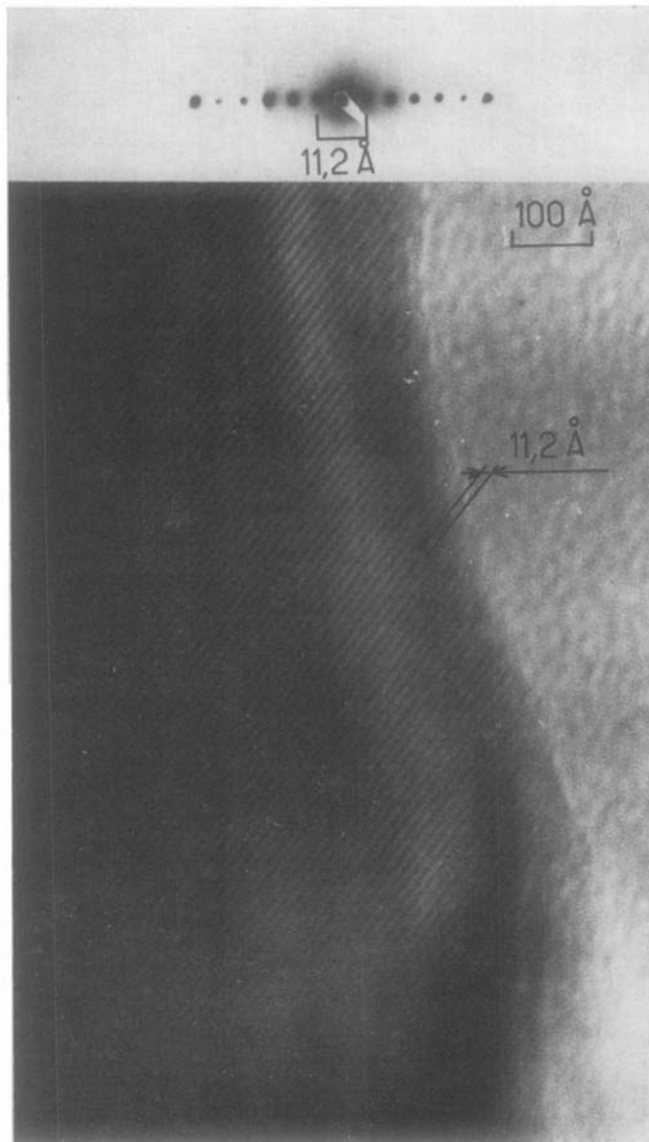


FIG. 5. Diagramme de diffraction électronique et image de réseau de $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$ ($n = 3$) perpendiculairement à l'axe Oy .

Un mélange équimolaire des termes limites conduit à une phase de formulation $\text{Ca}_5\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$ ($n = 2.5$). L'examen au microscope électronique révèle une structure cristalline très largement ordonnée. Contrairement aux termes $n = 2$ et $n = 3$ les franges ne sont pas équidistantes, mais on retrouve une périodicité voisine de 18.6 \AA (espacement D sur la fig. 6

qui pourrait correspondre à $b_n \simeq 5a_c$). Le cristal observé ne présente que trois défauts de périodicité (de type A ou B) sur une distance d'environ 350 \AA .

Dans l'hypothèse de la formation d'une phase $A_nM_nO_{3n-1}$ nous avons représenté à la fig. 7(a) le motif de base de la phase $\text{Ca}_5\text{Fe}_4\text{-TiO}_{13}$. Si nous admettons que le réseau

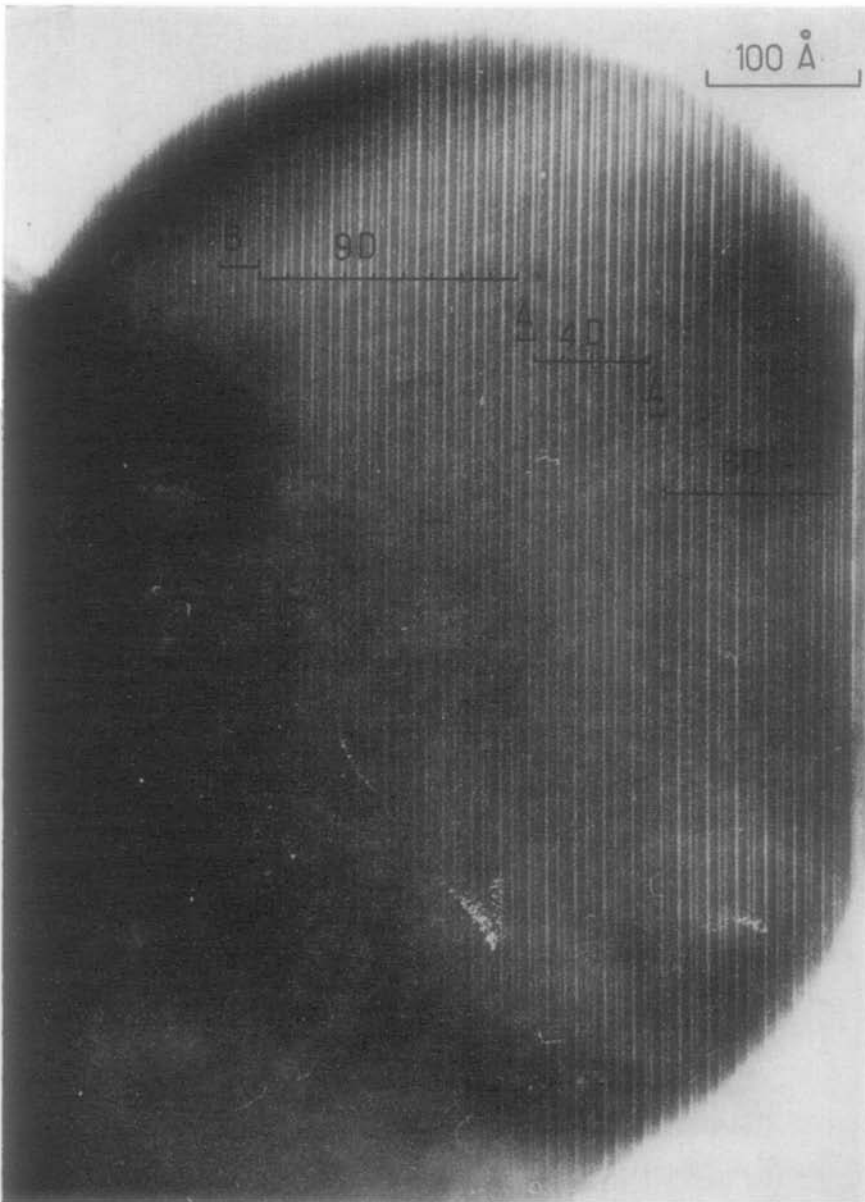
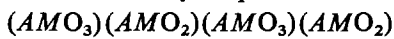
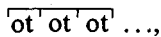


FIG. 6. Image microscopique de réseau de $\text{Ca}_3\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$ ($n = 2.50$) avec $D \simeq 18.6 \text{ \AA}$.

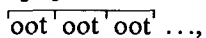
$A_2M_2O_5$ peut être considéré comme une succession suivant Oy de plans



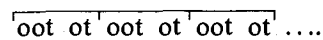
soit



une phase $A_3M_3O_8$ se transcrita



et $\text{Ca}_3\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$ s'écrira



La fig. 7(b) représente schématiquement la variation de densité électronique selon Oy en admettant que dans les plans contenant les tétraèdres celle-ci diminue. On en déduit

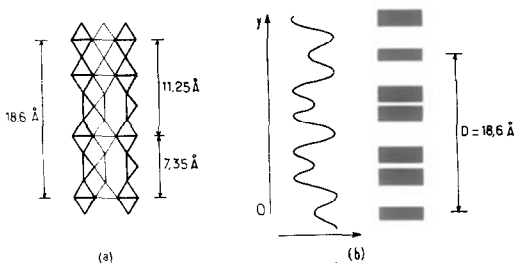
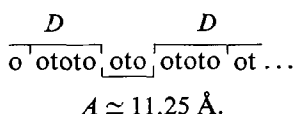


FIG. 7. (a) Structure idéalisée de Ca₅Fe₄TiO₁₃ ($n = 2.5$). (b) Variation schématique de la densité électronique suivant Oy et des franges correspondantes.

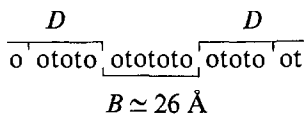
ainsi la succession des franges, une frange noire correspondant à un minimum de densité électronique sur la figure. Ce raisonnement qualitatif permet de corrélérer la structure prévue pour Ca₅Fe₄TiO₁₃ avec l'image directe du réseau observée. Les défauts de périodicité peuvent être indentifiés ainsi :

—défaut A :



Cette séquence correspond à l'absence d'un motif \overline{ot} (A₂M₂O₅).

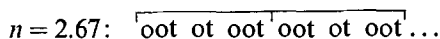
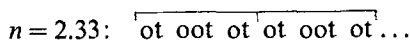
—défaut B :



Cette séquence correspond au contraire à un motif \overline{ot} supplémentaire.

Il est raisonnable de penser que ces défauts se répartissent statistiquement au sein des cristaux de sorte que ceux-ci respectent globalement la composition nominale.

Deux autres phases intermédiaires ont été examinées. Ce sont Ca₇Fe₆TiO₁₈ ($n = 2.33$) et Ca₈Fe₆Ti₂O₂₁ ($n = 2.67$) qui devraient s'annoter théoriquement :



Si cet ordre était effectivement mis en évidence, la périodicité suivant Oy serait

voisine de 26 Å pour $n = 2.33$ (type B) et de 30 Å pour $n = 2.67$.

Mais contrairement au cas où $n = 2.5$, les deux phases ne comportent pas l'ordre à grande distance attendu. Ce phénomène se traduit sur les clichés de diffraction par un allongement des taches suivant la direction $[0k0]$. La fig. 8 ($n = 2.33$) montre une succession désordonnée d'entités différentes que nous avons notées: $D = \text{Ca}_5\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$ ($n = 2.50$); $E = \text{Ca}_7\text{Fe}_6\text{TiO}_{18}$ ($n = 2.33$); $F = \text{Ca}_9\text{Fe}_8\text{TiO}_{23}$ ($n = 2.25$). Ces entités sont en fait elles-mêmes issues des deux motifs de base Ca₂Fe₂O₅ ($n = 2$) et Ca₃Fe₂TiO₈ ($n = 3$). Une observation analogue peut être faite pour le terme $n = 2.67$. Il semble que pour $n = 2.33$ et $n = 2.67$ les mailles cristallographiques soient trop grandes pour que l'équilibre puisse être atteint dans nos conditions de préparation des échantillons.

Le passage du terme $n = 2$ au terme $n = 3$ semble donc s'effectuer par l'addition progressive des feuilletts d'octaèdres perpendiculairement à Oy, le rapport octaèdres/tétraèdres passant de 1 à 2. Ce phénomène explique l'évolution des paramètres observée par diffraction X et justifie la variation de d_{1k1} (fig. 2). En revanche, l'ordre à grande distance entre plans oxygénés ne s'établit que dans les cas simples où $n = 2$; 2.5 et 3. Ce résultat est parfaitement corroboré par l'examen de la phase obtenue pour $n = 2.20$ qu'on peut formuler Ca₁₁Fe₁₀TiO₂₈: on y retrouve effectivement des microdomaines accolés relatifs aux termes $n = 2$ et $n = 2.50$ (fig. 9).

En fait, on pourrait remarquer que tous les empilements de plans observés peuvent être obtenus à partir de deux motifs de base seulement: $n = 2$ (Ca₂Fe₂O₅) noté \overline{ot} et $n = \infty$ (CaTiO₃) noté \overline{oo} . Ces deux entités sont en intercroissance syntaxique (intergrowth). Pour les termes $n = 2.5$ et $n = 3$ cette intercroissance est ordonnée. Les défauts A et B décrits ci-dessus résultent cependant de l'insertion de microdomaines de composition différente dans la structure régulière. Pour $n = 2.33$ et $n = 2.67$ on ne peut plus parler de défauts d'intercroissance, la succession de microdomaines de taille relativement importante correspond à une répartition sta-

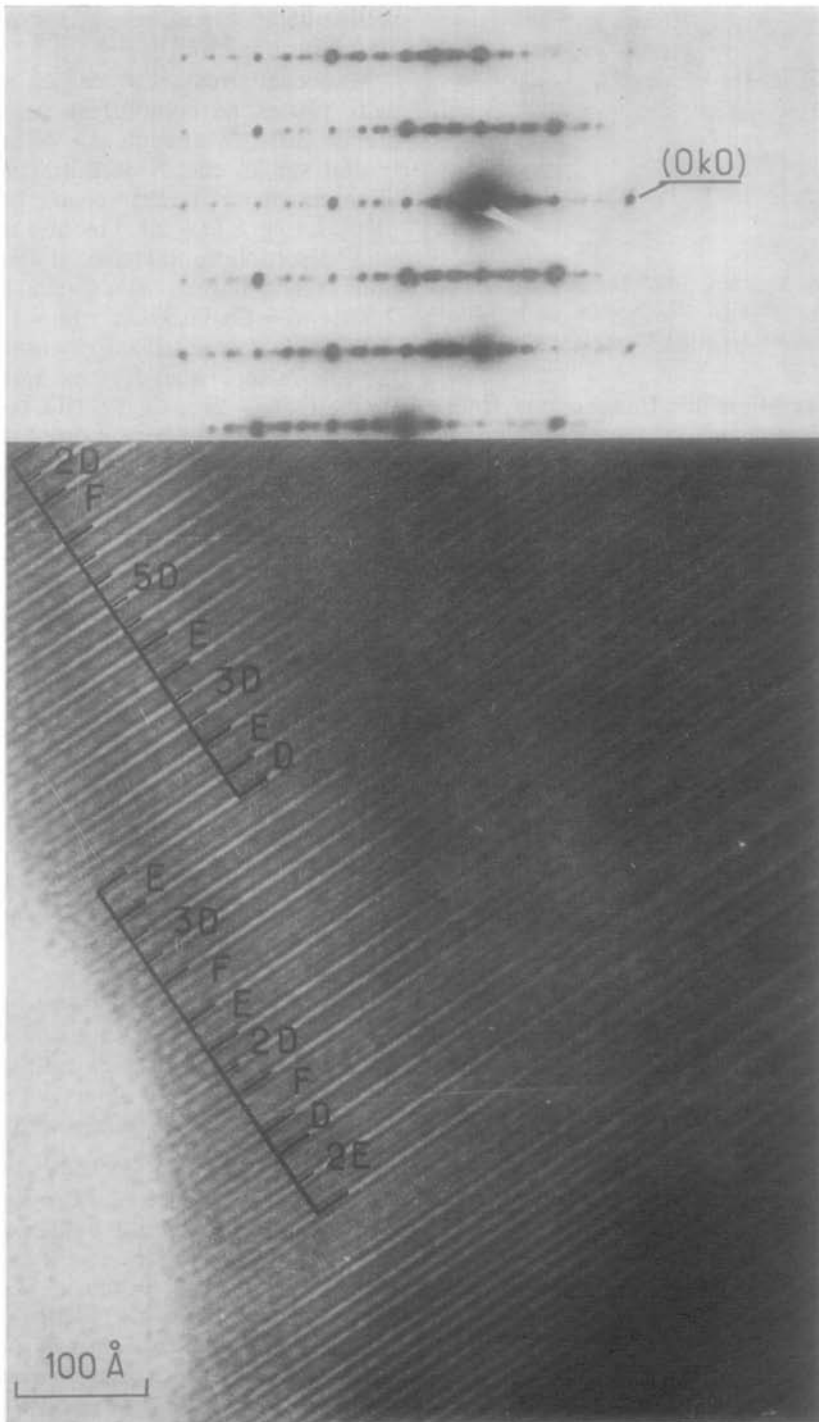


FIG. 8. Diagramme de diffraction électronique et image de réseau de $\text{Ca}_7\text{Fe}_6\text{TiO}_{18}$ ($n = 2.33$) avec $D \simeq 18,6 \text{ \AA}$, $E \simeq 26 \text{ \AA}$ et $E \simeq 33 \text{ \AA}$.

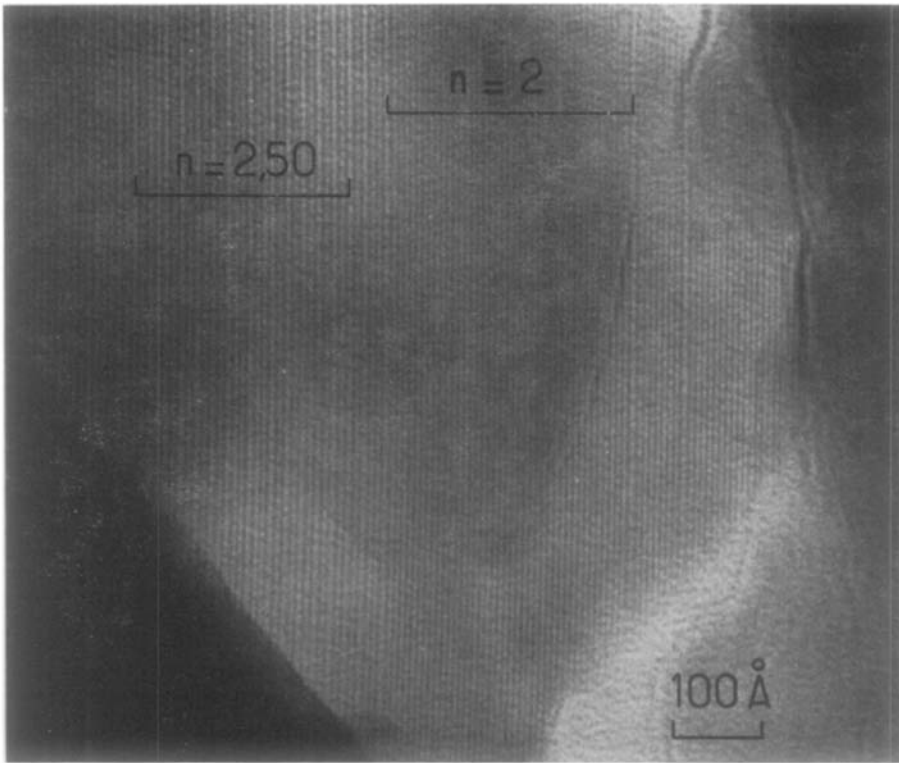


FIG. 9. Image microscopique de réseau de $\text{Ca}_{11}\text{Fe}_{10}\text{TiO}_{28}$ ($n = 2.20$).

tistique qui respecte la composition chimique du composé étudié.

Recherche des Termes $n > 3$.

Nous n'avons pu caractériser de manière sûre par diffraction X une phase ordonnée correspondant au terme $n = 4$. L'observation au microscope de la solution solide de composition $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ a confirmé ce résultat. La structure ordonnée correspondrait à la séquence,

$$\overline{\text{ooot} \text{ ooot} \text{ ooot} \dots}$$

avec une périodicité de 15.10 \AA environ. De nombreux éclats ont été examinés; deux entités stables ont été identifiées correspondant respectivement à $n = 3$ et $n = \infty$. L'ordre prédominant semble donc être:

$$\overline{\text{ooot} \text{ oot} \text{ oot} \text{ ooo} \dots}$$

L'existence de microdomaines correspondant à $n = 4$ a pu toutefois être caractérisée excep-

tionnellement par une interfrange voisine de 15.1 \AA (fig. 10).

Un phénomène analogue a été observé pour le terme intermédiaire $n = 3.5$ ($\text{Ca}_7\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{19}$).

L'examen des diagrammes de diffraction de la phase $\text{Ca}_5\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$ ($n = 5$) révèle la présence de larges domaines de symétrie cubique. Néanmoins, il apparaît de temps en temps des microdomaines dans lesquels se manifeste un ordre lacunaire. La fig. 11 représente un diagramme de diffraction caractéristique de cette phase et l'image de réseau correspondante.

Les diagrammes de diffraction électronique observés pour les termes $n > 5$ laissent apparaître une symétrie cubique. Aucun ordre des lacunes suivant des rangées $[101]$ et des plans $(0k0)$ ne semble plus se manifester, comme le laissait d'ailleurs prévoir l'étude par diffraction X .

Discussion. L'examen au microscope électronique de diverses compositions relatives au système $\text{CaTiO}_3\text{-Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ a permis de

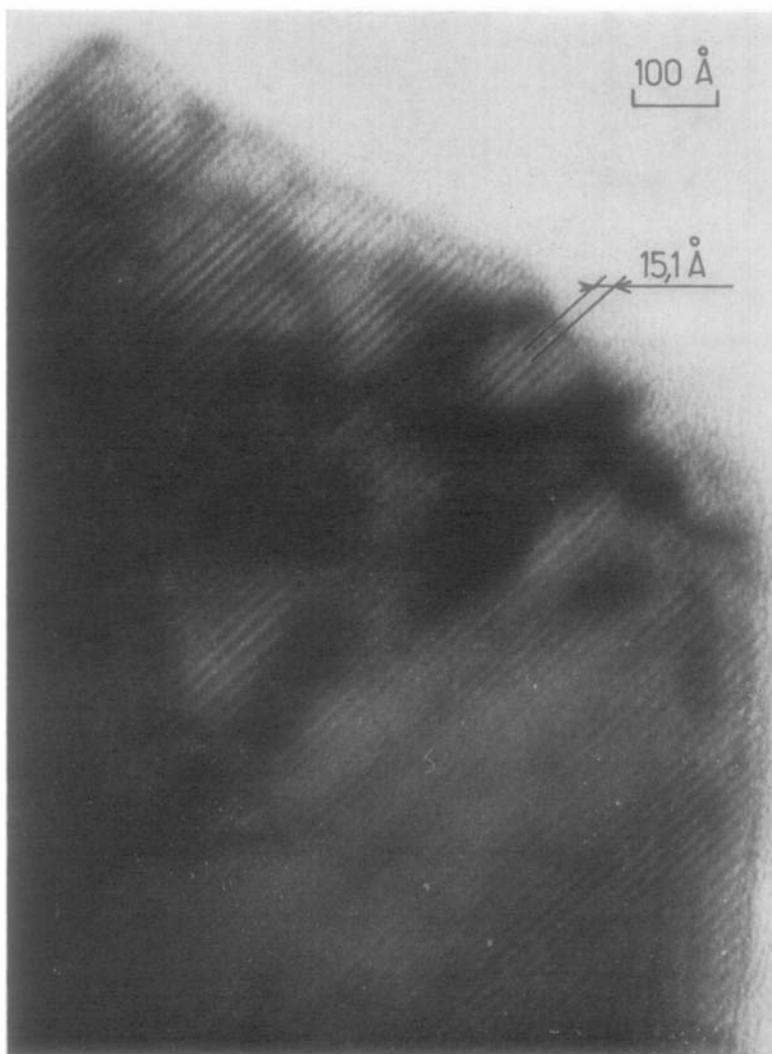


FIG. 10. Image microscopique de réseau d'un domaine correspondant à $n = 4$ de $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$.

préciser les résultats obtenus par diffraction X et notamment dans le domaine ordonné ($x \gtrsim 0.55$), l'agencement des plans d'octaédres et de tétraédres perpendiculaires à l'axe Oy .

Le passage d'un état désordonné à un état ordonné semble s'effectuer assez rapidement au voisinage de $x = 0.50$. Ce phénomène est traduit clairement à la fig. 12 par l'évolution avec x du paramètre moyen \bar{a}_y , mesuré suivant Oy . Pour la phase orthorhombique il est donné par la relation $\bar{a}_y = b_n/k$ et calculé à partir de d_{1k1} , de a_n et de c_n (tableau III). Pour

la phase pseudocubique nous prenons \bar{a}_y égal à $b/2$ ou $a_m/4$ (tableau II).

Conclusions

L'analyse du système $\text{CaTiO}_3\text{-Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ par diffraction X et microscopie électronique a permis de vérifier le modèle structural que nous avons proposé pour les phases non-stoechiométriques de type $A_nM_nO_{3n-1}$ ($n \geq 2$).

Quelques conclusions peuvent être tirées de cette étude :

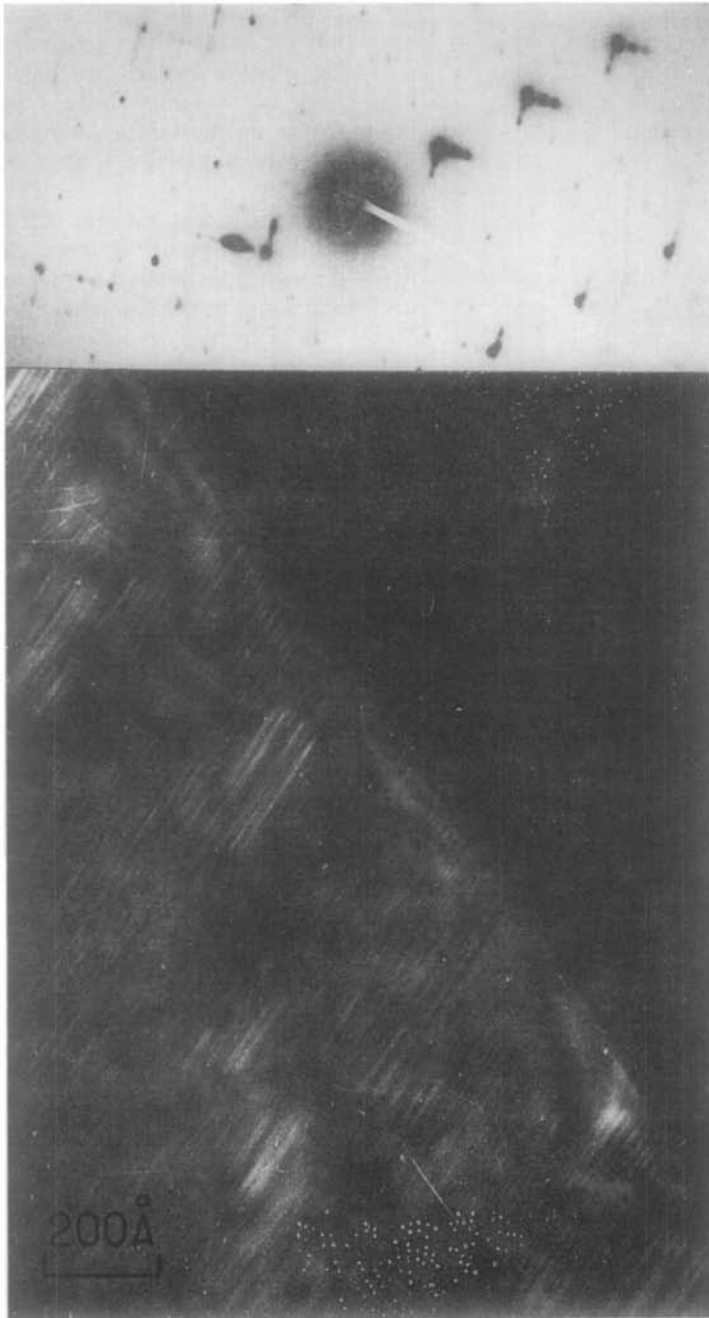


FIG. 11. Diagramme de diffraction électronique et image de réseau de $\text{Ca}_5\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$ ($n = 5$).

—pour un taux de lacunes faible ($x < 0.40$ soit moins de 7% de lacunes d'oxygène), leur répartition semble statistique au sein du

réseau anionique et la structure perovskite est conservée.

—lorsque la concentration en lacunes

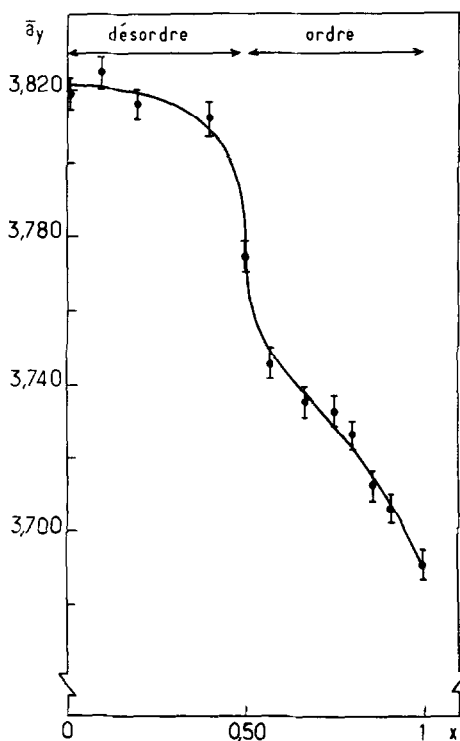


FIG. 12. Evolution avec x du paramètre moyen \bar{a}_y .

augmente ($x > 0.40$), l'ordre à longue distance intervient par l'apparition dans des plans $(0k0)$ de rangées de tétraèdres orientées selon l'axe $[101]$,

— pour des taux en lacunes plus importants encore ($x \gtrsim 0.60$), deux motifs particulièrement stables apparaissent. Nous les avons notés \overline{ot} et \overline{oot} et les avons caractérisés par des franges sur des images directes du réseau.

Dans un large domaine de composition ($0.50 \lesssim x \leq 1$), la non-stoechiométrie des phases $\text{Ca}_n(\text{Fe}, \text{Ti})_n\text{O}_{3n-1}$ est assurée par une succession perpendiculairement à Oy de p plans d'octaèdres $[\text{Ca}(\text{FeTi})\text{O}_3]$ et q plans de tétraèdres $[\text{Ca}(\text{Fe})\text{O}_2]$ ($p \geq q$). Le taux en lacunes est alors donné par la relation $x = 2q/(p + q)$.

Ces phases constituent une intercroissance syntaxique (intergrowth) des termes extrêmes $n = 2$ et $n = \infty$. Dans certains cas simples, cette intercroissance peut être ordonnée ($n = 2; 2.5; 3; 4$), elle conduit alors à de nouvelles structures cristallines. Pour des

phases correspondant à des valeurs intermédiaires de n l'ordre à grande distance n'a pas été observé malgré des recuits prolongés à plus basse température ($\approx 1000^\circ\text{C}$). Il se forme de véritables microdomaines correspondant aux valeurs définies de n les plus proches.

La création d'un nouveau polyèdre de coordination pour l'élément de transition, le tétraèdre, distingue ces phases non-stoechiométriques de celles étudiées antérieurement.

Si la microscopie électronique a permis de mettre en évidence la distribution à grande distance de ces tétraèdres, il n'est pas exclu toutefois que pour des phases pauvres en lacunes oxygénées ces tétraèdres existent à l'état désordonné en constituant éventuellement des files localisées. L'existence de tels tétraèdres impliquant l'association d'au moins deux lacunes d'oxygène, la symétrie pseudocubique de CaTiO_3 serait toutefois conservée. Une étude par spectroscopie Mössbauer devrait permettre de résoudre ce problème.

Il semble difficile pour le moment de généraliser les résultats relatifs au système $\text{CaTiO}_3\text{--Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ à l'ensemble des phases $A_nM_n\text{O}_{3n-1}$ susceptibles de se former dans la mesure où la présence de fer +III est parfaitement compatible avec l'existence simultanée d'octaèdres et de tétraèdres oxygénés au sein du réseau, propriété que ne possèdent pas tous les éléments M des perovskites AMO_3 .

Remerciements

Les auteurs remercient vivement J. Darriet pour les discussions fructueuses auxquelles il a participé au cours de ce travail.

Références

1. A. MAGNÉLI, *Arkiv Kemi* **1**, 513 (1950).
2. A. MAGNÉLI, *Acta Cryst.* **6**, 495 (1953).
3. A. D. WADSLEY, *Rev. Pure and Applied Chem.* **5**, 165 (1955).
4. A. D. WADSLEY, "Non-Stoichiometric Compounds" (Mandelcorn, Ed.), Academic Press (1964).
5. J. C. GRENIER, J. DARRIET, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* **11**, 1219 (1976).
6. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Cryst. B* **25**, 928 (1969).

7. D. WATANABE, O. TERASAKI, A. JOSTSONS, ET J. R. CASTLES, "Extended Defects in Non-Metallic Solids," p. 238, North Holland, Amsterdam (1970).
8. B. C. TOFIELD, C. GREAVES, ET B. E. F. FENDER, *Mat. Res. Bull.* **10**, 737 (1975).
9. J. SPYRIDELIS, P. DELAVIGNETTE, ET S. AMELINCKX, *Mat. Res. Bull.* **2**, 615 (1967).
10. L. A. BURSILL ET B. G. HYDE, *J. Solid State Chem.* **4**, 430 (1972).
11. S. ANDERSON ET A. MAGNÉLI, *Naturwiss.* **43** (1956).
12. L. A. BURSILL, B. G. HYDE, O. TERASAKI, ET D. WATANABE, *Phil. Mag.* **20**, 347 (1969).
13. J. G. ALLPRESS, *J. Solid State Chem.* **1**, 28, 66 (1970), et **2**, 78, 366 (1970).
14. R. PORTIER, M. FAYARD, A. CARPY, ET J. GALY, *Mat. Res. Bull.* **9**, 371 (1974).
15. PADUROW ET SCHLUSTERIUS, *Ber. Deut. Keram. Ges.* **32**, 292 (1955).
16. H. WATANABE ET T. TAKEDA, Proceedings of the International Conference on Ferrites (Y. Hoshino, S. Iida, et M. Sugimoto, (Eds.)), Un. Tokyo Press, 588 (1971).