

## Evolution Structurale de Nouvelles Pérovskites Lacunaires $Y_x(Ta_{3x}W_{1-3x})O_3$

F. STUDER, Y. MONTFORT ET B. RAVEAU

*Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide Laboratoire de Chimie Minérale Industrielle U.E.R. de Sciences-Université de Caen.*

Received September 27, 1972

De nouvelles pérovskites lacunaires  $Y_x(Ta_{3x}W_{1-3x})O_3$  ont été isolées et leurs domaines d'homogénéité déterminés. L'évolution structurale de ces phases en fonction de la composition et les positions atomiques sont étudiées. La pérovskite  $Y_{0.33}TaO_3$  a fait l'objet d'une étude particulière; deux formes ont été isolées: l'une quadratique (haute température), l'autre orthorhombique (basse température). Une étude par microscopie électronique de la forme orthorhombique met en évidence l'existence de domaines mâclés quasi périodiques; une hypothèse expliquant l'apparition de ces mâcles est également avancée.

New non-stoichiometric perovskites  $Y_x(Ta_{3x}W_{1-3x})O_3$  were isolated and their homogeneity ranges determined. Structural evolution as a function of composition and the atomic positions were studied. The perovskite  $Y_{0.33}TaO_3$  was particularly studied; two forms were isolated: a quadratic one (high temperature) and an orthorhombic one (low temperature). The orthorhombic form observed by electron microscopy and diffraction shows nearly periodic twin bands; an hypothesis is made to explain the occurrence of these twins.

### Introduction

Les précédentes études effectuées au laboratoire (1-4) ont permis d'isoler de nouvelles pérovskites lacunaires diélectriques  $Ln_x(W_{1-3x}M_{3x})O_3$  où Ln est un lanthanide et où M est soit le tantale, soit le niobium au nombre d'oxydation +5. Parmi les éléments à l'état d'oxydation +3, dont les propriétés se rapprochent de celles des terres rares, l'Yttrium présente les conditions requises en raison de sa position dans la classification périodique. Comme le lanthane, il se distingue cependant des autres lanthanides par sa couche électronique externe différente. Par ailleurs, Rooksby et White (5) isolent une pérovskite lacunaire  $Y_{0.33}TaO_3$  dont ils indexent le diagramme de poudre dans une maille monoclinique, de symétrie inférieure à celle des pérovskites  $Ln_{0.33}TaO_3$  de la série lanthanidique. Nous exposons ici, dans un but d'étude comparative, les résultats obtenus pour le système  $Y_{0.33}TaO_3-WO_3$ .

### Technique Experimentale

Les composés de ce système ont été préparés par réaction à l'état solide entre les oxydes  $WO_3$ ,

$Ta_2O_5$  et  $Y_2O_3$ . Les oxydes de départ, intimement mélangés, sont chauffés à l'air, à des températures comprises entre 1200°C et 1400°C, suivant la composition des mélanges réactionnels.

Si les oxydes  $Y_2O_3$  et  $Ta_2O_5$  sont très réfractaires, il n'en est pas de même pour l'oxyde  $WO_3$  qui présente une grande volatilité à des températures supérieures à 1200°C. Nous avons donc été amenés à suivre soigneusement l'évolution de la masse des échantillons au cours des réactions. Toutes les compositions pour lesquelles la perte de masse était supérieure à 1% de la masse d'oxyde  $WO_3$  de départ ont été systématiquement rejetées. Afin d'éviter un départ important d'oxyde  $WO_3$ , les réactions ont été effectuées en creusets de platine munis de couvercles et pendant des temps les plus courts possibles. Les conditions de préparation varient suivant les compositions et seront précisées au cours de l'exposé des résultats.

Les distances réticulaires et les intensités ont été obtenues au moyen d'un diffractomètre à poudre Philips (rayonnement  $K\alpha Cu$ ). Les par a mètres des mailles cristallines ont été établis p a affinement par moindre carré à partir d e distances réticulaires observées. Les intensité é

correspondant aux différentes réflexions ont été mesurées soit par comptage, soit par planimétrie. Quelle que soit la méthode utilisée, nous obtenons des résultats reproductibles. Les intensités corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation et de multiplicité sont introduites dans un calcul de facteurs de structure. Pour une raie de diffraction correspondant à plusieurs groupes d'indices de Miller, l'intensité observée est partagée en composantes proportionnelles aux carrés des facteurs de structures calculés et aux facteurs de multiplicité.

### Resultats

Par réaction des oxydes  $WO_3$ ,  $Ta_2O_5$  et  $Y_2O_3$  à des températures comprises entre  $1200^\circ C$  et  $1400^\circ C$ , pour les compositions correspondant au système  $3x Y_{0.33}TaO_3 - (1 - 3x)WO_3$ , nous obtenons à côté de la pérovskite  $Y_{0.33}TaO_3$  trois nouvelles pérovskites :

- une pérovskites de symétrie orthorhombique notée  $O_I$  pour  $0.04 \leq x < 0.10$
- une pérovskite de symétrie cubique notée  $C$  pour  $0.20 < x \leq 0.24$
- une pérovskite de symétrie quadratique notée  $Q$  pour  $0.24 < x \leq 0.30$

La couleur de ces composés varie du jaune au blanc lorsque  $x$  augmente. Des recuits effectués à des températures comprises entre  $600^\circ C$  et  $800^\circ C$ , n'entraînent pas de gain de masse et permettent d'exclure un départ éventuel d'oxygène. Les caractéristiques cristallographiques de ces composés ainsi que les conditions de préparation sont rassemblées dans le Tableau I.

Pour toutes les autres valeurs de  $x$ , aucune pérovskite n'a pu être obtenue pure; nous observons en effet le plus souvent des mélanges des phases du système  $Ta_2O_5-WO_3$  et de tungstate d'Yttrium  $Y_2(WO_4)_3$  (voir Fig. 1):

- le domaine correspondant à  $0 < x < 0.04$  est constitué d'un mélange de tungstate  $Y_2(WO_4)_3$  et des phases du système  $Ta_2O_5-WO_3$  riches en oxyde  $WO_3$  isotypes des composés  $Nb_2O_5nWO_3$  riches en oxyde  $WO_3$  décrits par Roth et Waring (6).
- Pour  $0.10 \leq x \leq 0.14$ , nous obtenons, quelle que soit la température comprise entre  $1200^\circ C$  et  $1400^\circ C$ , une dismutation en tungstate  $Y_2(WO_4)_3$  et en phases de type bronze de tungstène quadratique  $(MO)_\beta MO_3$  ( $M = Ta, W$ ) isotypes des homologues du niobium décrits précédemment par différents auteurs (7-9).
- La région correspondant à  $0.14 \leq x \leq 0.20$  est constituée de mélanges de tungstate  $Y_2(WO_4)_3$  et de phases  $Ta_2WO_8$  et  $Ta_{22}W_4O_{67}$  décrites par Roth, Waring et Stephenson (10, 11). Ainsi par exemple, pour  $x = 0.20$ , nous observons un mélange de deux phases:  $Y_2(WO_4)_3 + Ta_{22}W_4O_{67}$ .
- Pour  $0.30 < x < 0.33$ : la pérovskite  $Q$  coexiste avec la pérovskite  $Y_{0.33}TaO_3$ .

Les Pérovskites Orthorhombiques  $O_I$   $0.04 \leq x \leq 0.09$

Les diffractogrammes des composés de ce domaine se distinguent de ceux des pérovskites

TABLEAU I  
CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES ET CONDITIONS DE PRÉPARATION DES  
PÉROVSKITES  $Y_x(Ta_{3x}W_{1-3x})O_3$

$x$	Système cristallin	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	Température de formation (°C)	Temps de formation (h)
0.04	Orthorhombique	5.29 <sub>2</sub>	5.37 <sub>2</sub>	3.77 <sub>0</sub>	1400	1/2
0.06	Orthorhombique	5.29 <sub>8</sub>	5.37 <sub>7</sub>	3.77 <sub>4</sub>	1200	1/2
0.08	Orthorhombique	5.30 <sub>5</sub>	5.38	3.77 <sub>8</sub>	1200	1/2
0.22	Cubique	3.82 <sub>7</sub>			1200	1/2
0.24	Cubique	3.83 <sub>3</sub>			1300	1
0.26	Quadratique	3.83 <sub>4</sub>		7.68 <sub>0</sub>	1400	4
0.28	Quadratique	3.83 <sub>3</sub>		7.70 <sub>4</sub>	1400	10
0.30	Quadratique	3.83 <sub>3</sub>		7.72 <sub>7</sub>	1400	24
0.33	Orthorhombique	5.47 <sub>0</sub>	7.75 <sub>0</sub>	5.36 <sub>7</sub>	1400	300

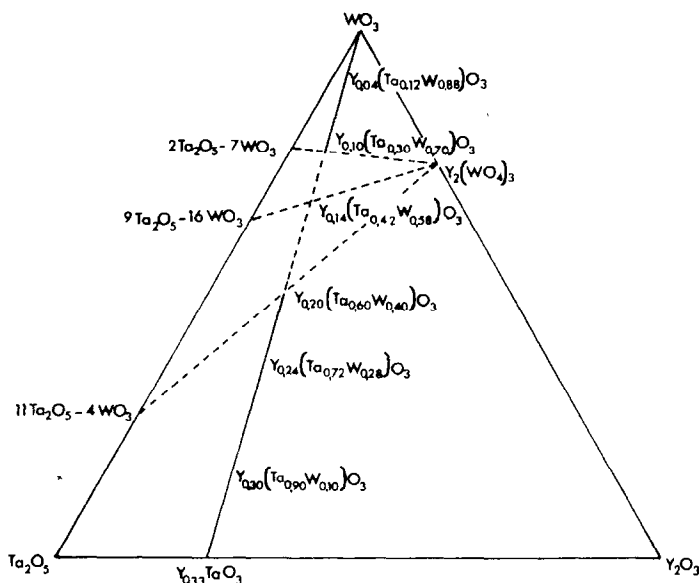


FIG. 1. Système  $Y_{0.33}TaO_3$ - $WO_3$ —Domaine d'homogénéité des pérovskites  $Y_x(Ta_{3-x}W_{1-3x})O_3$

cubiques par le dédoublement de la raie d'indices 111 et par l'éclatement des raies d'indices  $hk0$  en trois raies, alors que la raie  $h00$  est unique. Ces observations mettent en évidence une maille simple monoclinique ( $n = 1$ ), dont les paramètres sont reliés entre eux et au paramètre  $a_c$  de la pérovskite cubique de la façon suivante :

$$a_M \sin \beta = c_M \sin \beta = b_M \simeq a_C$$

L'égalité des paramètres  $a_M$  et  $c_M$ , ainsi que l'existence de raies supplémentaires faibles non indexables dans ce système, notamment pour les faibles valeurs du taux d'insertion, imposent une maille multiple orthorhombique ( $n = 2$ ) de paramètres :

$$a_{0_1} = 2a_M \cos \beta/2 \quad b_{0_1} = 2c_M \sin \beta/2$$

$$c_{0_1} = b_M$$

L'étude structurale de la pérovskite  $Y_{0.05}(Ta_{0.18}W_{0.82})O_3$  à partir de diffractogramme de poudre nous a permis par ailleurs de préciser les positions des atomes dans la maille orthorhombique.

La densité observée pour ce composé ( $d_{exp} = 7.35$ ) implique deux motifs par maille ( $d_{th} = 7.31$ ).

Compte tenu des règles d'extinction, trois groupes d'espace sont possibles :

Cmmm, Cmm2 et C222.

Les calculs de facteur de structure permettent de retenir les positions atomiques suivantes :

Groupe Cmmm

- Ta, W répartis statistiquement en  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
- Y répartis statistiquement en  $0 0 0; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
- $O_1$  répartis statistiquement en  $\frac{1}{2} 0 0; 0 \frac{1}{2} 0$ .
- $O_2$  répartis statistiquement en  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}; \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}; \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$ .

Le facteur de reliabilité calculé à partir des intensités  $R = 0.067$ , montre le bon accord entre les valeurs observées et calculées (voir Tableau II). Ces résultats sont très voisins de ceux obtenus précédemment au laboratoire (1-3) dans le cas des pérovskites  $Ln_x(W_{1-3x}Ta_{3x})O_3$  pour  $Ln = Sm$  et Gd. Nous constatons comme dans le cas des pérovskites des lanthanides qu'une variation de la cote des atomes lourds (groupe Cmm2) conduit à des facteurs de reliabilité notablement plus élevés; une variation de la cote des atomes d'oxygène conduisant au groupe spatial C222, ne peut être exclue en raison du faible pouvoir diffractant de ces derniers.

Les Pérovskites Cubiques  $C 0.20 < x \leq 0.24$

Les composés de ce domaine ne posent pas de problème structural particulier.

L'étude de la pérovskite cubique  $Y_{0.24}(Ta_{0.72}W_{0.28})O_3$  confirme les positions atomiques

habituellement rencontrées pour ce type de composé:

Groupe Pm3m

Ta, W répartis statistiquement en  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$   
 Y et  $\square$  répartis statistiquement en 0 0 0  
 O<sub>1</sub> situés en  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2};$   
 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$

TABLEAU II

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DE LA PÉROVSKITE  
 ORTHORHOMBIQUE Y<sub>0.06</sub>(Ta<sub>0.18</sub>W<sub>0.82</sub>)O<sub>3</sub>

$a = 5.29_8 \text{ \AA}$		$b = 5.37_7 \text{ \AA}$		$c = 3.77_4 \text{ \AA}$		
$h k l$	$d$ obs	$d$ cal	$I_o$	$I_c$		
0 0 1	3.774	3.7741	100	34.1	}	
1 1 0		3.7736		70.6		
0 2 0	2.687	2.6883	64.4	10.5	}	
1 1 1	2.669	2.6685		41		
2 0 0	2.649	2.6487		10.1		
0 2 1	2.189	2.1896		6.4		
2 0 1	2.167	2.1681	16.2	6.2	}	
0 0 2	1.887	1.8870	20.2	6.8		
2 2 0		1.8868		14.7		
1 3 0	1.6973	1.6977	38.7	6.6	}	
1 1 2	1.6878	1.6878		13		
2 2 1		1.6876		12.7		
3 1 0	1.6775	1.6777		6.4		
1 3 1	1.5478	1.5482		7.9		
0 2 2	1.5444	1.5445		25.3		4.2
2 0 2	1.5369	1.5369				4.1
3 1 1	1.5328	1.5330				7.6
0 4 0	1.3441	1.34415	2			
2 2 2	1.3342	1.33425	12.5	7.1	}	
4 0 0	1.3239	1.32440		1.8		
0 4 1	1.2659	1.26625	13.1	2.1	}	
1 3 2	1.2620	1.26210		4.3		
0 0 3	1.2581	1.25803		0.9		
3 3 0		1.25785		2.1		
3 1 2	1.2538	1.25380		4.2		
4 0 1	1.2497	1.24967		2		
2 4 0	1.1986	1.19864		1.5		
1 1 3	1.1933	1.19346		8.5		3
3 3 1		1.19330				3
4 2 0	1.1879	1.18803		1.5		
2 4 1	1.1423	1.14240	6	1.7		
0 2 3	1.1394	1.13945		1		
2 0 3	1.1363	1.13637		1		
4 2 1	1.1331	1.13320		1.7		

Ces calculs ont été effectués avec les facteurs d'agitation isotropes suivants:

$$B_{Ta,W} = 1 \text{ \AA}^2 \quad B_{Ox} = 1 \text{ \AA}^2 \quad B_Y = 1 \text{ \AA}^2$$

Le facteur de reliabilité  $R = 0.06$ , calculé sur les intensités des 14 premières raies, avec des facteurs d'agitation isotropes ( $B_Y = 0.2 \text{ \AA}^2$ ;  $B_{Ox} = 1.5 \text{ \AA}^2$ ;  $B_{Ta,W} = 1 \text{ \AA}^2$ ) montre le bon accord entre les intensités observées et calculées. La densité observée pour ce composé, ( $d_{exp} = 7.45$ ) est également en bon accord avec la densité théorique correspondant à un motif par maille ( $d_{th} = 7.43$ ).

Les Pérovskites Quadratiques  $Q$   $0.24 < x \leq 0.30$

L'isotypie de ces phases avec les pérovskites quadratiques  $Sm_x(W_{1-3x}Ta_{3x})O_3$  met également en évidence l'analogie du comportement du samarium et de l'Yttrium. Les diffractogrammes de ces composés présentent comme ceux des pérovskites cubiques une raie d'indice 111 unique et s'en distinguent par un dédoublement des raies d'indice  $h00$ , faisant apparaître une distorsion quadratique de la maille cubique. L'existence de raies supplémentaires impose le doublement du paramètre  $c$ . Nous avons donc comme dans le cas du samarium une maille quadratique multiple ( $n = 2$ ) dont les paramètres obéissent aux relations:

$$c_Q \approx 2a_Q \approx 2a_c$$

L'étude structurale de la pérovskite Y<sub>0.30</sub>(Ta<sub>0.90</sub>W<sub>0.10</sub>)O<sub>3</sub> à partir de son diffractogramme confirme les résultats (2, 3) obtenus précédemment dans le cas des pérovskites  $Sm_x(Ta_{3x}W_{1-3x})O_3$   $Q$  et  $Gd_x(Ta_{3x}W_{1-3x})O_3$  O<sub>II</sub> (1). Nous retrouvons en effet pour cette pérovskite l'existence d'un ordre sur les ions Yttrium.

La densité observée pour ce composé ( $d_{exp} = 7.52$ ) implique deux motifs par maille ( $d_{th} = 7.49$ ). Le facteur de reliabilité le plus faible  $R = 0.07$  a été obtenu pour les positions atomiques suivantes:

Groupe spatial P4/mmm

Y et  $\square$  répartis statistiquement en 0 0  $\frac{1}{2}$   
 $\square$  en 0 0 0

Ta, W répartis statistiquement en  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$  et  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \bar{z}$   
 avec

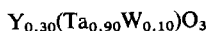
$$z = 0.238$$

O<sub>1</sub> —  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$  et  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$   
 O<sub>2</sub> —  $0 \frac{1}{2} z$  et  $0 \frac{1}{2} \bar{z}$   
 avec

$$z = 0.26_2$$

Le Tableau III qui donne les intensités et les distances interréticulaires montre le bon accord entre les valeurs observées et calculées.

TABLEAU III

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DE LA  
PÉROVSKITES QUADRATIQUE

$$a = 3.83_3 \text{ \AA} \quad c = 7.72_7 \text{ \AA}$$

<i>hkl</i>	<i>d</i> obs	<i>d</i> cal	<i>I</i> <sub>o</sub>	<i>I</i> <sub>c</sub>
0 0 1	7.72 <sub>5</sub>	7.72 <sub>7</sub>	2.4	2.5
0 0 2	3.863	3.863 <sub>4</sub>	97.0	33.7
1 0 0	3.833	3.832 <sub>8</sub>		68.2
1 0 1	3.434	3.433 <sub>6</sub>	4.0	3.5
1 0 2	2.721	2.7209 <sub>5</sub>	100.0	69.2
1 1 0	2.710	2.7107 <sub>0</sub>		35.0
0 0 3	2.575	2.5756 <sub>0</sub>	2.1	1.6
1 1 1	—	2.5574 <sub>4</sub>		0.3
1 1 2	2.218	2.2187 <sub>1</sub>	14.2	10.1
0 0 4	1.9316	1.9317 <sub>0</sub>	33.3	11.2
2 0 0	1.9162	1.9164 <sub>0</sub>		23.5
1 1 3	1.8671	1.8670 <sub>0</sub>	36.0	39.0
2 0 1	—	1.8600 <sub>4</sub>		0.2
1 0 4	1.7249	1.7250 <sub>0</sub>	33.3	12.2
2 0 2	1.7162	1.7167 <sub>9</sub>		6.5
2 1 0	1.7140	1.7140 <sub>8</sub>	1.0	13.3
2 1 1	1.6730	1.6734 <sub>0</sub>		1.0
1 1 4	1.5724	1.5730 <sub>3</sub>	30.3	13.2
2 1 2	1.5666	1.5668 <sub>0</sub>		13.7
0 0 5	—	1.5453 <sub>6</sub>	1.8	0.06
2 0 3	1.5372	1.5374 <sub>9</sub>		1.4
1 0 5	1.4329	1.4332 <sub>5</sub>	18.0	2.4
2 1 3	—	1.4269 <sub>6</sub>		0.03
2 0 4	1.3598	1.3604 <sub>8</sub>	15.7	12.0
2 2 0	1.3552	1.3551 <sub>0</sub>		6.4
1 1 5	1.3429	1.3424 <sub>6</sub>	1.0	0.4
2 2 1	—	1.3347 <sub>3</sub>		0.06
0 0 6	1.2879	1.2878 <sub>0</sub>	1.0	0.9
2 1 4	1.2821	1.2821 <sub>0</sub>		8.2
2 2 2	1.2790	1.2787 <sub>2</sub>	20.0	4.4
3 0 0	1.2777	1.2776 <sub>0</sub>		2.2
3 0 1	1.2607	1.2604 <sub>9</sub>	8.5	0.3
1 0 6	1.2210	1.2207 <sub>4</sub>		5.0
3 0 2	1.2129	1.2130 <sub>0</sub>	2.3	5.7
3 1 0	1.2121	1.2120 <sub>4</sub>		5.8
2 0 5	—	1.2029 <sub>7</sub>	0.1	0.1
2 2 3	1.1996	1.1992 <sub>4</sub>		0.6
3 1 1	—	1.1974 <sub>0</sub>	0.03	0.6
1 1 6	1.1633	1.1631 <sub>6</sub>		1.4
3 1 2	1.1565	1.1564 <sub>6</sub>	8.5	3.4
2 1 5	1.1480	1.1477 <sub>6</sub>		2.3

Ces calculs ont été effectués avec des facteurs d'agitation isotropes:

$$B_{Ta,w} = 0.5 \text{ \AA}^2 \quad B_{Ox} = 1.5 \text{ \AA}^2 \quad B_Y = 0.2 \text{ \AA}^2$$

La Pérovskite  $Y_{0.33}TaO_3$ 1. Etude de la Pérovskite Orthorhombique  
 $Y_{0.33}TaO_3$  (1400°C)

L'étude de la pérovskite  $Y_{0.33}TaO_3$  effectuée par Rooksby, White et Langston (5) met en évidence pour ce composé une maille monoclinique de paramètres:

$$a = 3.82_8 \text{ \AA} \quad b = 3.83_9 \text{ \AA} \quad c = 7.74_9 \text{ \AA} \\ \gamma = 90.9^\circ$$

Cependant l'indexation des plans réticulaires du diagramme de poudre de cette phase, donnée par ces auteurs ne correspond pas aux paramètres de la maille monoclinique. Nous observons en effet dans le diffractogramme de ce composé des raies supplémentaires non indexables dans une telle maille. Nous avons donc entrepris une étude plus approfondie de cette phase.

L'examen du diffractogramme de cette phase met en évidence une double distorsion monoclinique-quadratique de la maille pérovskite simple ( $n=1$ ). Nous observons en effet un dédoublement de la raie d'indices 111 et des raies d'indices  $h00$ , conduisant à une maille monoclinique dont les paramètres obéissent aux relations:

$$a_M \sin \beta = c_M \sin \beta \simeq b_M \simeq a_C \\ a_M = c_M = 3.83_2 \text{ \AA} \quad b_M = 3.87_5 \text{ \AA} \quad \beta = 91.1^\circ$$

L'existence de raies de surstructures analogues à celles rencontrées pour les composés quadratiques  $Y_x(Ta_{3x}W_{1-3x})O_3$  et  $Sm_x(Ta_{3x}W_{1-3x})O_3$  et la pérovskite orthorhombique  $Gd_x(Ta_{3x}W_{1-3x})O_3$  impose par ailleurs le doublement du paramètre  $b_M$  conduisant à une maille monoclinique multiple ( $n=2$ ) de paramètres:

$$b'_M = 2b_M \simeq 2a_M \sin \beta = 2c_M \sin \beta \simeq 2a_C \\ b'_M = 7.75_0 \text{ \AA} \quad a_M = c_M = 3.83_2 \text{ \AA}$$

Cette dernière maille ne permettant pas d'indexer toutes les raies du diffractogramme, une étude par diffraction et microscopie électroniques de cette phase s'est avérée nécessaire; les diagrammes de diffraction électronique de cette phase font apparaître les résultats suivants:

L'examen des réflexions ( $h0l$ )<sub>M</sub> (voir Fig. 2a) met en évidence en plus du réseau de taches fortes correspondant à la maille monoclinique de paramètres  $a_M = c_M \simeq a_C$ , un réseau de taches supplémentaires conduisant à une maille multiple orthorhombique de paramètres:

$$a_O = 2a_M \cos \beta/2 \quad c_O = 2c_M \sin \beta/2.$$

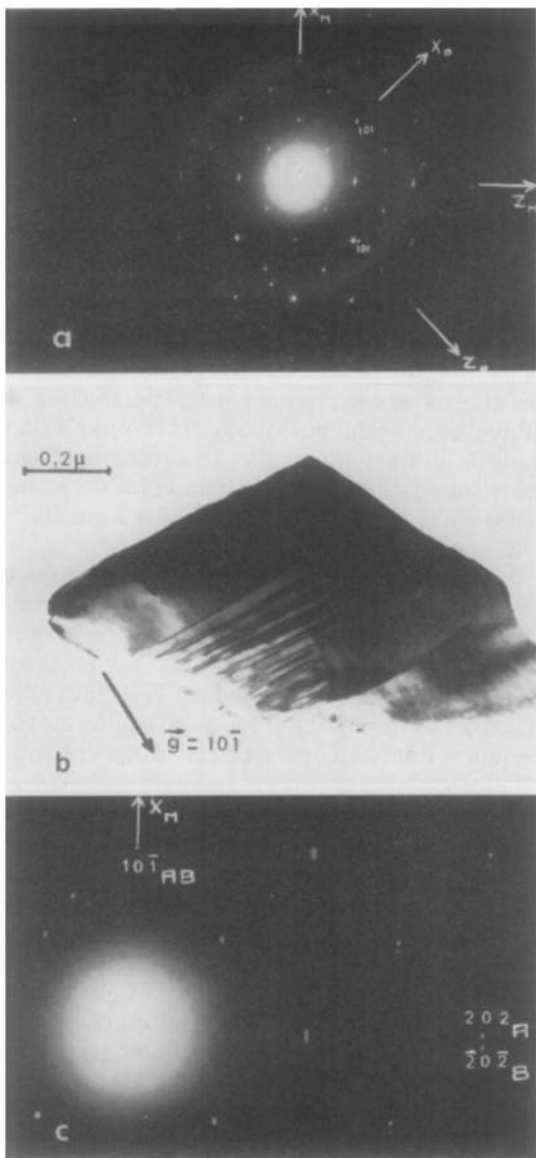


FIG. 2a. Diagramme de diffraction électronique de la pérovskite orthorhombique  $Y_{0.33}TaO_3$ : réflexions  $(h0l)_0$  et  $(h0l)_M$ . Les réflexions  $(101)$  et  $(10\bar{1})$  notées pour références sont celles de la maille monoclinique ( $a_M = c_M = 3.882 \text{ \AA}$ ) et correspondent respectivement aux réflexions 200 et 002 de la maille orthorhombique multiple.

FIG. 2b. Domaines parallèles quasi-périodiques de la pérovskite orthorhombique  $Y_{0.33}TaO_3$ . Le plan de môle est un plan  $(10\bar{1})$ .

FIG. 2c. Dédoublage des réflexions  $(h0l)_0$  de la pérovskite  $Y_{0.33}TaO_3$  mettant en évidence l'orientation relative de domaines môleés ayant en commun le plan  $(10\bar{1})_0$ . L'axe  $X_M$  de la maille monoclinique est reporté pour mémoire.

TABLEAU IV

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DU COMPOSÉ  
 $Y_{0.33}TaO_3$

Orthorhombique			Quadratique		
$a = 5.470 \text{ \AA}$			$a = 3.832 \text{ \AA}$		
$b = 7.75 \text{ \AA}$			$c = 7.746 \text{ \AA}$		
$c = 5.367 \text{ \AA}$					
$hkl$	$d_{obs}$	$d_{cal}$	$hkl$	$d_{obs}$	$d_{cal}$
010	7.752	7.750	001	7.746	7.747
020	3.876	3.875	002	3.873	3.872
101	3.832	3.831	100	3.833	3.832
111	3.434	3.4345	101	3.435	3.435
200	2.735	2.7352	102	2.724	2.7239
121	2.725	2.7244	110	2.710	2.7096
002	2.684	2.6837	003	2.582	2.5819
030	2.583	2.5833	111	2.558	2.5576
210	2.579	2.5793	112	2.220	2.2202
220	2.234	2.2346	004	1.9362	1.9364
022	2.205	2.2063	200	1.9162	1.9160
040	1.9371	1.9375	113	1.8690	1.8692
202	1.9156	1.91565	201	1.8596	1.85995
230	1.8775	1.87810	104	1.7283	1.72827
032	1.8608	1.86118	202	1.7153	{ 1.71733 1.71372 }
212	1.8593	1.85968	210		
141	1.7275	{ 1.72899 1.72658 }	114	1.5750	1.57545
301		212	1.5675	1.56715	
222	1.7168	1.71726	005	1.5480	1.54912
103	1.7003	1.70053	203	1.5384	1.53862
311	1.6849	1.68527	105	1.4365	1.43620
113	1.6598	1.66101	213	1.4275	1.42782
240	1.5810	1.58104	204	1.3619	1.36197
321	1.5769	1.57711	220	1.3552	1.35485
042	1.5710	1.57090	006	1.2910	1.29093
123	1.5570	1.55718	214	1.2834	1.28332
050	1.5502	1.55000	222	1.2780	{ 1.27882 1.27733 }
232	1.5387	1.53874	300		
151	1.4352	{ 1.43687 1.43548 }	301	1.2605	1.26031
331		106	1.2234	1.22338	
400	1.3671	1.36762	302	1.2125	{ 1.21306 1.21178 }
242	1.3617	1.36223	310		
250	1.3484	1.34853	205	1.2045	1.20464
410	1.3466	1.34682			
052	1.3423	1.34222			
004	1.3412	1.34187			
060	1.2916	1.29167			
420	1.2896	1.28966			
341	1.2887	1.28902			
114	1.2851	1.28520			
143	1.2780	1.27807			
303	1.2770	1.27710			
024	1.2676	1.26800			

Pour différents plans du réseau réciproque, nous retrouvons à côté du réseau de taches fortes correspondant au paramètre  $b_M \simeq a_C$  un réseau

de taches supplémentaires conduisant à un doublement du paramètre  $b_M$ , soit:  $b_O = b'_M \simeq 2a_C$ .

Ces deux premiers résultats ont permis d'indexer toutes les raies du diffractogramme de la pérovskite  $Y_{0.33}TaO_3$  avec une bonne précision (voir Tableau IV) dans une maille orthorhombique multiple ( $n = 4$ ) de paramètres:

$$a_O = 5.47_O \text{ \AA} \quad b_O = 7.75_O \text{ \AA} \quad c_O = 5.36_7 \text{ \AA}$$

Certains échantillons présentent des réflexions supplémentaires très faibles correspondant à un triplement du paramètre  $b_O$ , soit une distance de 23 Å environ. Ce phénomène pourrait être dû à l'apparition d'un ordre différent sur l'ion Yttrium; une étude est actuellement en cours qui devrait permettre de préciser la répartition de ces ions dans la structure.

L'étude en microscopie électronique par transmission met en évidence l'existence de domaines parallèles quasi périodiques (de l'ordre de 350 Å) (voir Fig. 2b). Par ailleurs, le dédoublement des réflexions (voir Figs. 2a et 2c) montre que dans une zone contenant une seule famille de bandes, la pérovskite se présente sous deux orientations distinctes *A* et *B*. La zone est formée d'un empilement de lamelles ayant alternativement ces deux orientations. La surface de séparation entre deux lamelles successives est un plan parallèle au plan (101) dont la direction est la même dans les orientations *A* et *B* (voir Fig. 2c) qui se déduisent l'une de l'autre par une symétrie par rapport à ce plan. Il semble par analogie avec la morphologie des sous-oxydes  $NbO_x$  étudiés par Montfort, Maisseu, Allais et Deschanvres (12) et avec les feldspaths alcalins étudiés par Willaime et Gandais (13) que l'apparition des mâcles pourrait être expliquée par la nucléation de cette pérovskite dans une matrice de pérovskite  $Y_{0.33}TaO_3$  de plus haute symétrie; la nucléation en domaines mâclés conduirait 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; c'est pourquoi il nous a semblé intéressant, compte tenu de l'analogie de cette phase avec les pérovskites quadratiques, d'étudier la possibilité de la transformation orthorhombique-quadratique.

## 2. Étude de la Transformation Orthorhombique-Quadratique

Par chauffage de la pérovskite  $Y_{0.33}TaO_3$  orthorhombique à une température supérieure à

1500°C, nous obtenons en accord avec Iyer et Smith (14) la forme quadratique de type *Q* dont la maille a pour paramètres:

$$a_Q = 3.83_2 \text{ \AA} \quad c_Q = 7.75_0 \text{ \AA}$$

Cette transformation est de plus réversible: un recuit prolongé à 1100°C de la forme quadratique conduit à la pérovskite initiale de symétrie orthorhombique. L'identité des paramètres  $c_Q$  et  $b_O$  aux erreurs de mesure près, est en accord avec une transition quadratique-orthorhombique caractérisée par une déformation angulaire de la maille dans un plan perpendiculaire à l'axe  $c_Q(b_O)$ .

L'étude des compositions correspondant à  $0.30 < x < 0.33$  à des températures supérieures à 1500°C, confirme cette transformation orthorhombique-quadratique et conduit à ces températures à une seule phase de symétrie quadratique *Q* pour  $0.24 \leq x < 0.33$ .

## Conclusion

Ces résultats montrent l'analogie des pérovskites  $Y_x(Ta_{3x}W_{1-3x})O_3$  avec les bronzes oxygénés de lanthanides et d'Yttrium  $Ln_xWO_3$  et  $Y_xWO_3$  (15-17), et avec les pérovskites lacunaires  $Ln_x(Ta_{3x}W_{1-3x})O_3$  étudiées précédemment au laboratoire.

Nous retrouvons pour ces pérovskites une évolution structurale comparable à celle rencontrée pour leurs homologues du gadolinium et du samarium:

croissance sensiblement linéaire des paramètres de la maille lorsque  $x$  augmente pour chaque sous-domaine.

augmentation de la symétrie de la maille élémentaire avec le taux d'insertion pour  $x \leq 0.24$ .

mise en ordre des ions Yttrium pour les valeurs de  $x$  plus élevées ( $x > 0.24$ ).

Les pérovskites  $Y_x(Ta_{3x}W_{1-3x})O_3$  se distinguent cependant de celles de gadolinium et de samarium par leur domaine d'homogénéité moins étendu et fractionné en deux zones séparées par des domaines de dismutation. Les pérovskites d'Yttrium du type  $O_1$  présentent de plus une déformation de la maille élémentaire plus importante que celle rencontrée pour les homologues du gadolinium et du samarium. Le caractère particulier de l'Yttrium est également souligné par l'existence pour la pérovskite

$Y_{0.33}TaO_3$  d'une forme orthorhombique jamais rencontrée pour les pérovskites de lanthanides, et dont l'étude par diffraction et microscopie électroniques a révélé l'existence de domaines mâclés quasi-périodiques. La mise en évidence de la transition orthorhombique-quadratique réversible pour cette composition est en accord avec l'hypothèse avancée pour expliquer l'apparition des mâcles.

### Références

1. G. DESGARDIN AND B. RAVEAU, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1972, **34**, 509.
2. G. DESGARDIN, Thèse de Doctorat d'Etat, 11 mars 1972, Caen.
3. G. DESGARDIN AND B. RAVEAU, *J. Inorg. Nucl. Chem.* à paraître.
4. A. DESCHANVRES, G. DESGARDIN, ET B. RAVEAU, *J. Inorg. Nucl. Chem.* à paraître.
5. M. P. ROOKSBY, E. A. D. WHITE, ET S. A. LANGSTON, *J. Amer. Ceram. Soc.* **48**, 447 (1965).
6. R. S. ROTH ET J. L. WARING, *J. Res. N.B.S.* **70A**, 281 (1966).
7. A. W. SLEIGHT ET A. MAGNELI, *Acta Chem. Scand.* **18**, 2007 (1964).
8. A. W. SLEIGHT, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1102 (1966).
9. N. C. STEPHENSON, *Acta Cryst.* **24**, 637 (1968).
10. R. S. ROTH ET N. C. STEPHENSON, "The Chemistry of extended defects in non-metallic solids," (Leroy Eyring and Michael O'Keefe, Eds.) 1970.
11. R. S. ROTH, J. L. WARING, ET H. S. PARKER, *J. Solid State Chem.*, **2**, 445 (1970).
12. Y. MONFORT, A. MAISSEU, G. ALLAIS, ET A. DESCHANVRES, *J. Cryst. Growth*, **13/14**, 829 (1972).
13. C. WILLAIME ET M. GANDAIS, *Phys. Stat. Sol. (a)* **9**, 529 (1972).
14. P. N. IYER ET A. J. SMITH, *Acta Cryst.* **23**, 740 (1967).
15. W. OSTERTAG, *Inorg. Chem.* **5**, 758 (1966).
16. H. S. SHANKS ET G. E. DANIELSON, *J. Appl. Phys.*, **38**, 4923 (1967).
17. B. BROYDE, *Inorg. Chem.*, **6**, 1588 (1967).