

## Structures à Antiphases Périodiques des Phases Intermédiaires Apparaissant Lors de la Décomposition du Spinel Non-Stoechiométrique dans les Systèmes $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$

P. BASSOUL, A. LEFEBVRE, ET J. C. GILLES

*E.S.P.C.I., Laboratoire de Chimie du Solide Minéral 10, rue Vauquelin, 75231 Paris CEDEX 05, France*

Received July 9, 1973

Les phases intermédiaires apparaissant lors de la décomposition du spinelle non-stoechiométrique dans les systèmes  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  présentent des structures à antiphases périodiques dérivant de la structure spinelle. Dans tous les cas, le vecteur d'antiphase est du type  $\frac{1}{4}\langle 110 \rangle$ ; il n'affecte pas le sous-réseau des ions oxygène qui est continu dans tous les domaines de macle. Ces domaines apparaissent au sein de la phase intermédiaire pour relâcher les contraintes dues à la déformation de la maille spinelle initiale.

De nombreux oxydes mixtes de formule générale  $\text{M}^{\text{II}} \text{M}_2^{\text{III}} \text{O}_4$  et de structure spinelle présentent un important domaine de non-stoechiométrie ( $\gamma$ ) qui va s'élargissant à haute température vers les fortes teneurs en oxyde d'élément trivalent; c'est le cas en particulier de plusieurs oxydes à base d'alumine et de galline. A basse température la phase spinelle non-stoechiométrique se décompose en un mélange de deux phases: spinelle stoechiométrique ( $\gamma_0$ ) et alumine  $\alpha$  ou galline  $\beta$ . Cependant dans de nombreux cas la décomposition de la phase  $\gamma$  se fait par l'intermédiaire d'une phase métastable. Le premier cas signalé a été dans le système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , celui de la phase  $\phi$  mise en évidence et étudiée par Jagodzinski (1). Plus récemment Colin (2) a mis en évidence dans les systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  (Fig. 1) et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  de telles phases intermédiaires qu'il a caractérisées par leur diagramme de poudres.

Nous avons étudié les phases intermédiaires que l'on rencontre lors de la décomposition du spinelle non-stoechiométrique dans les systèmes  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  à la

composition  $\text{NiAl}_6\text{O}_{10}$ . Ces phases en effet ne sont pas sans présenter de nettes analogies structurales. Pour réaliser cette étude, nous avons préparé des cristaux que nous avons étudiés par les méthodes du cristal oscillant et de Weissenberg, ainsi que par microscopie électronique.

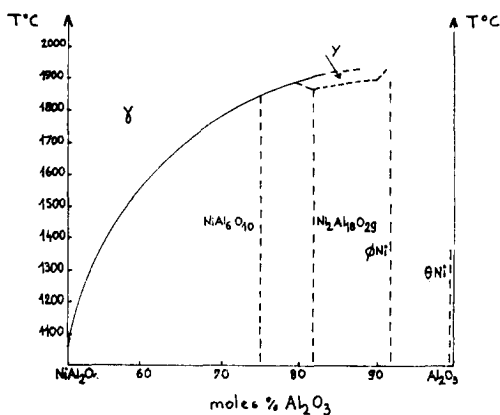


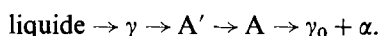
FIG. 1. Le système  $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$  d'après Colin (2). Toutes les phases sauf  $\gamma$  sont métastables.

### Obtention des Phases Intermédiaires

Le principe de l'obtention de ces cristaux est la fusion du spinelle non-stoechiométrique suivie d'un refroidissement dans des conditions bien déterminées.

#### 1. Phases Intermédiaires de Composition $NiAl_6O_{10}$ (3-4)

La transformation  $\gamma \rightarrow \gamma_0 + Al_2O_3$  ( $\alpha$ ) se fait par l'intermédiaire de deux phases très voisines  $A'$  et  $A$ , pratiquement indiscernables par leur seul spectre de poudres; les seules différences entre  $A$  et  $A'$  concernent les intensités relatives de certaines interférences. On observe la succession:



Ces diverses étapes sont facilement mises en évidence par des conditions différentes de préparation:

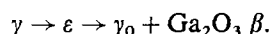
- Fusion et trempe à l'eau: spinelle  $\gamma$ ,
- Fusion et refroidissement à l'air: phase  $A'$ ,
- Fusion de zone: phase  $A$ ;

la technique de fusion de zone permet en effet un refroidissement moins rapide qu'un simple refroidissement à l'air et assure la transforma-

tion  $A' \rightarrow A$ . D'autre part le recuit du spinelle de composition  $NiAl_6O_{10}$  en dessous du domaine d'homogénéité de  $\gamma$  conduit toujours au biphasé spinelle + alumine  $\alpha$  par l'intermédiaire des phases  $A'$  et  $A$ .

#### 2. Phase Intermédiaire $\varepsilon$ dans le Système $Ga_2O_3$ - $MgO$

La phase intermédiaire  $\varepsilon$  se rencontre par refroidissement de gallate de magnésium spinelle de teneur en magnésie comprise entre 50 et 80% moles  $MgO$ . On observe la succession



Il est possible d'isoler le spinelle non-stoechiométrique  $\gamma$  par trempe à l'eau d'un échantillon chauffé à une température juste supérieure à la limite du domaine d'homogénéité de  $\gamma$ : on traverse ainsi très rapidement la zone de température où la vitesse de la transformation  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  est élevée.

Toutes les autres conditions de préparation, fusion et trempe à l'eau, fusion de zone, refroidissement à l'air de la phase  $\gamma$  conduisent à la phase  $\varepsilon$ , cependant toujours accompagnée de spinelle.



FIG. 2. Cliché de Weissenberg du gallate  $\varepsilon$ — $R[001]_c$ —Strate 0.

### Caractéristiques Générales des Spectres de Diffraction des Phases $\varepsilon$ et A

Les spectres de diffraction des phases  $\varepsilon$  et A, obtenus par la méthode de Weissenberg présentent un certain nombre de caractéristiques communes.

a. On observe toutes les taches fondamentales d'une structure spinelle.

b. Ces taches fondamentales présentent une structure fine; une étude attentive de cette structure fine permet de conclure à une déformation de la maille cubique du spinelle et à un maillage complexe que nous précisons plus loin.

Pour le gallate  $\varepsilon$ , la déformation est monoclinique comme le montre l'examen des clichés de Weissenberg (Figs. 2 et 3); la présence systématique de spinelle et de galline n'a pas permis de déterminer avec précision sur diagramme de poudres les paramètres du gallate  $\varepsilon$ .

Pour l'aluminate A la déformation, triclinique, a été précisée à l'aide du diagramme de poudres:

$$\begin{aligned} a' &= 7.86_0 \text{ \AA} & \alpha &= \beta = 90^\circ 42' \\ b' &= 7.96_0 \text{ \AA} & \gamma &= 89^\circ 56' \\ c' &= 8.01_5 \text{ \AA} \end{aligned}$$

c. Le spectre de ces phases présente d'autre

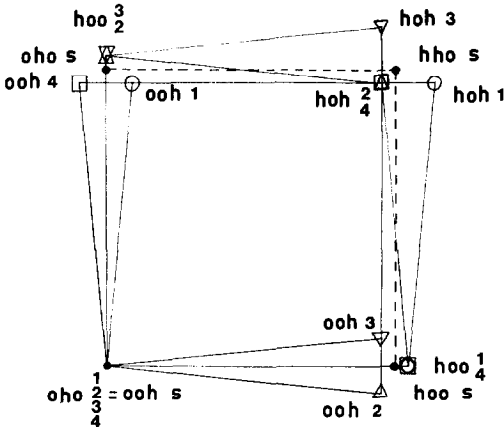


FIG. 3. Structure fine des taches  $h00$ ,  $0h0$ ,  $hh0$  obtenues par superposition des réseaux réciproques de quatre individus monocliniques et de la phase spinelle non déformée. (○) 1; (△) 2; (▽) 3; (□) 4; (●) s spinelle non déformé. L'axe  $b$  des mailles monocliniques est confondu avec l'axe  $c$  du spinelle non déformé.

part un grand nombre de réflexions supplémentaires (taches satellites) qui se placent au sixième des rangées réciproques  $\langle 310 \rangle^*$  pour  $\varepsilon$  et  $\langle 311 \rangle^*$  pour A.

### Réseau réciproque de la phase $\varepsilon$

Le spectre de diffraction X de la phase  $\varepsilon$  présente en général une symétrie pseudocubique due au maillage (Fig. 4):

Les fondamentales d'indices impairs possèdent 6 directions de satellites dans des directions  $\langle 310 \rangle^*$  groupées deux par deux dans trois plans de type  $(001)^*$ ;

Les fondamentales d'indices  $hkl$  pairs avec  $h+k=4n$  et  $k+l=4p$  ( $n$  et  $p$  entiers) n'ont aucun satellite;

Les autres fondamentales d'indices pairs possèdent 8 directions  $\langle 310 \rangle^*$  de satellites situées dans deux plans de type  $(001)^*$  sur trois.

Les caractéristiques de ce spectre permettent de définir sans ambiguïté le réseau réciproque d'un individu de macle. Chaque individu de macle est caractérisé par une seule direction de satellisation du type  $\langle 310 \rangle^*$ ; pour l'individu qui possède la direction de satellisation  $[310]^*$ , seules les réflexions  $hkl$  telles  $h+k=4n+2$  ( $n$  entier) possèdent les deux satellites correspondants.

La symétrie pseudocubique du spectre de diffraction est due à la présence de 12 types d'individus de macle admettant pour plans de macle des plans du type  $\{110\}$  et  $\{100\}$ .

Soit en effet une tache d'indices impairs  $h_1k_1l_1$ ; si  $h_1+k_1=4n+2$  l'imparité des indices entraîne  $h_1-k_1=4n_1$  ( $n$  et  $n_1$  entiers). Dans un individu de macle, seulement la moitié des fondamentales impaires équivalentes dans l'holoédrie cubique auront des satellites. Le maillage ne fournit donc des satellites à chaque fondamentale impaire que dans une direction  $\langle 310 \rangle^*$  sur deux, ce qui fait 6 directions. Un raisonnement semblable permet de rendre compte de l'entourage des fondamentales paires: la présence de 12 individus de macle fait apparaître des satellites dans deux directions de type  $\langle 310 \rangle^*$  sur trois (8 directions) autour des fondamentales  $h_2k_2l_2$  ( $h_2=2p$ ,  $k_2=2q$ ,  $l_2=2r$ ) si  $p+q$ ,  $q+r$  et  $r+p$  n'ont pas tous la même

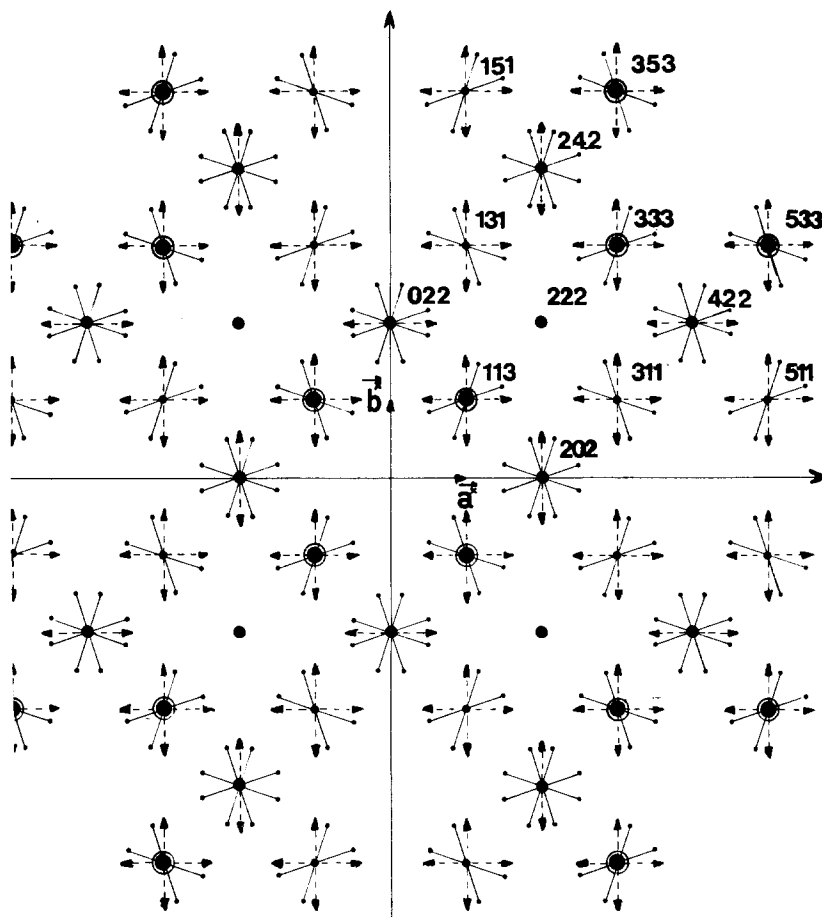


FIG. 4. Principales réflexions du spectre de diffraction X du gallate  $\epsilon$  à 12 individus de macle. (●) Strate 1; (◎) Strate 2; (◐) Strate 3; (←→) plan de satellites perpendiculaire à ( $a^*$ ,  $b^*$ ).

parité (220, 422); lorsque ces trois expressions ont la même parité la fondamentale paire correspondante n'est entourée d'aucun satellite (400, 222).

Cependant tous les cristaux étudiés de gallate  $\epsilon$  ne présentent pas cette symétrie pseudo-cubique; il arrive en effet qu'il n'y ait présents que 8 ou même seulement 4 individus de macle; l'étude d'un échantillon à 4 individus a montré que pour un individu dont la direction de satellisation est  $[310]^*$  les fondamentales  $h k l$  telles que  $h + k = 4n + 2$  (taches à satellites) sont systématiquement éteintes. La Fig. 5 le prouve clairement: les taches 202, 422, 242, entourées de satellites comprennent chacune la seule réflexion du spinelle  $\gamma$ ; la

tache 222 (sans satellite) présente une structure fine: elle comprend à la fois la réflexion 222 du spinelle et les réflexions 222 des 4 individus de macle de la phase  $\epsilon$ .

### Modèle Structural pour le Gallate $\epsilon$

Le gallate de magnésium est donc caractérisé par un spectre de diffraction qui dérive du celui du spinelle par extinction des taches  $h k l$  telles que  $h + k = 4n + 2$  au profit de satellites situés à  $\frac{1}{2} [310]^*$ .

Cette loi d'extinction des fondamentales du spinelle et la présence de satellites dans une seule direction  $[310]^*$  permettent d'établir

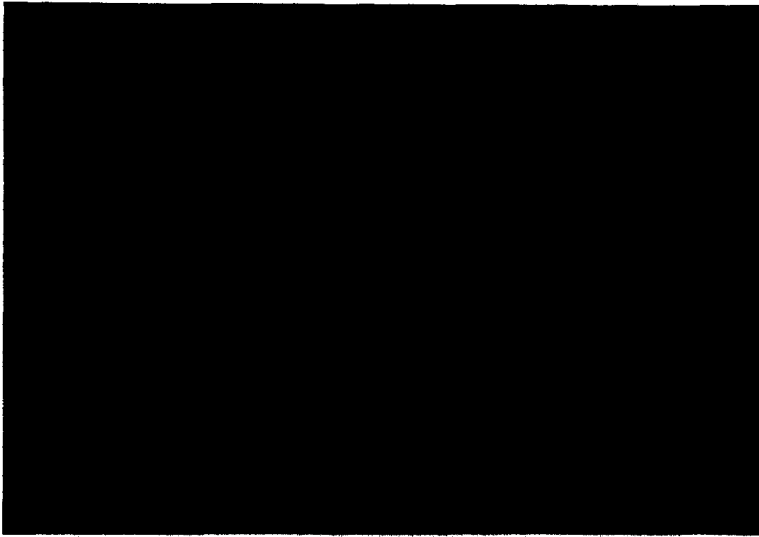


FIG. 5. Cliché de Weissenberg du gallate  $\epsilon$  à quatre individus de maclé.  $R[001]_s$ —Strate 2.

l'existence d'un système d'antiphases périodiques de seconde espèce: plan d'antiphase (310), vecteur d'antiphase  $\mathbf{R} = \frac{1}{4} [110]$ . Ce vecteur d'antiphase laisse en première approximation le sous réseau des ions oxygène inchangé. La structure du gallate construite sur ce principe se décrit à l'aide d'une maille monoclinique dont les paramètres, à la déformation près, s'expriment en fonction des paramètres de la structure spinelle

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_m &= \frac{3}{4}\mathbf{a}_s + \frac{3}{4}\mathbf{b}_s, \\ \mathbf{b}_m &= \mathbf{c}_s, \\ \mathbf{c}_m &= -\frac{5}{4}\mathbf{a}_s + \frac{3}{4}\mathbf{b}_s. \end{aligned}$$

L'étude de ce modèle structural met en évidence sur chaque plan d'antiphase des sites tétraédriques et octaédriques adjacents; on sait que pour des questions d'encombrement liées à la déformation de l'empilement des ions oxygène, de tels sites ne peuvent être occupés simultanément dans une structure de type spinelle; il apparait donc probable que les lacunes du gallate  $\epsilon$  sont groupées sur ces sites de façon analogue à ce que nous avons montré dans le cas de la phase  $\delta_1$  des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{AlN}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$  (5). Cette exigence structurale permet de penser que la teneur molaire en  $\text{MgO}$  de la phase  $\epsilon$  ne devrait pas être supérieure à 30%.

La détermination précise de la position des

ions dans la structure du gallate  $\epsilon$  exigerait une étude structurale complète que le maillage et la présence de spinelle cohérent ne permettent pas d'envisager.

#### Réseau Réciproque de l'Aluminate $\text{NiAl}_6\text{O}_{10}$

Les caractéristiques générales du réseau réciproque de  $\text{NiAl}_6\text{O}_{10}$  ont déjà été indiquées. Il reste d'une part à préciser les différences que présentent les phases A et A', d'autre part à interpréter ce réseau réciproque.

#### Phases A et A'

Les différences que présentent les clichés de Weissenberg des phases A et A' sont les suivantes: dans les clichés de la phase A':

Toutes les réflexions supplémentaires sont diffuses;

Certaines de ces réflexions sont reliées par des trainées de diffusion;

Seuls les satellites d'ordre 1 sont intenses.

#### Interprétation du réseau réciproque de $\text{NiAl}_6\text{O}_{10}$

Le spectre de diffraction X de  $\text{NiAl}_6\text{O}_{10}$  présente comme celui du gallate  $\epsilon$  une symétrie pseudo-cubique due au maillage; précisons l'environnement de chaque fondamentale spinelle:

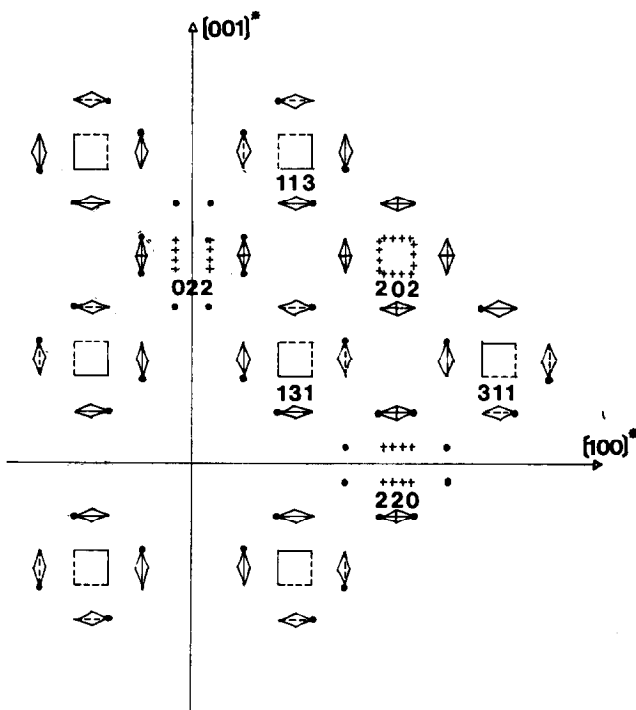


FIG. 6. Principales réflexions du spectre de diffraction X de l'aluminat A'. Les doublets représentés ci-dessus schématisent les trainées de diffusion reliant certains satellites. Les altitudes indiquées pour chaque doublet sont données par rapport à l'altitude de la réflexion fondamentale correspondante unité:  $\{010\}$ .

- |                       |                          |                      |
|-----------------------|--------------------------|----------------------|
| (—) $+1/2$            | (●) doublet de diffusion | (◇) $-1/6$           |
| (---) $-1/2$          | reliant deux satellites  | (◇) $+1/6$           |
| ++++ $+1/2$ et $-1/2$ | situés aux altitudes     | (◇) $+1/6$ et $-1/6$ |
|                       | $+1/6$ et $-1/6$         |                      |

Les fondamentales d'indices impairs possèdent 9 directions de satellite de type  $\langle 311 \rangle^*$ ;

Les fondamentales d'indices  $hkl$  pairs avec  $h+k=4n$  et  $k+l=4p$  ( $n$  et  $p$  entiers) n'ont aucun satellite;

Les autres fondamentales d'indices pairs possèdent les 12 directions  $\langle 311 \rangle^*$  de satellites.

La Fig. 6 montre la répartition de ces satellites autour de quelques réflexions fondamentales du spinelle:

Les 18 satellites des réflexions impaires sont regroupés en 12 doublets (si chaque doublet correspond à une paire de satellites reliés par une trainée de diffusion dans le cas de la phase A');

Les 24 satellites des réflexions paires sont regroupés en 16 doublets.

Si l'on compare ce spectre à celui du gallate  $\epsilon$  on constate que si les réflexions sans satellites sont les mêmes, le nombre de satellites est différent. Il n'est pas possible de trouver une loi d'apparition des satellites dans le cas de  $\text{NiAl}_6\text{O}_{10}$  en admettant pour chaque individu de macle une seule direction de modulation de type  $\langle 311 \rangle^*$ . Par contre on remarque que les deux systèmes de satellisation coïncident si l'on choisit d'attribuer aux phases A et A' non pas une direction mais un doublet de directions de satellisation. Dans ces conditions chaque individu de macle des phases A et A' de  $\text{NiAl}_6\text{O}_{10}$  possède deux directions de modulation de type  $\langle 311 \rangle^*$  (par exemple  $[\bar{1}31]^*$  et  $[\bar{1}\bar{3}\bar{1}]^*$ ) et une loi d'apparition de satellite  $h+k=4n+2$  du même type que celles déjà observées pour la gallate  $\epsilon$ .

L'observation de la phase A en microscopie électronique a permis de mettre en évidence le système de macle (4) et l'emploi de la technique du fond noir d'établir que la loi d'extinction des fondamentales spinelle est la même que pour le gallate  $\varepsilon$ ; considérons en effet l'échantillon de la Fig. 7, il est constitué de deux familles A et B de domaines de macle, chaque famille comprenant elle même 2 types de domaines de macle.

Les fonds noirs réalisés avec les réflexions fondamentales du spinelle montrent qu'il y a toujours extinction simultanée des deux types d'individus de macle à l'intérieur d'une même famille. Le tableau indique les indices des réflexions utilisées pour réaliser les différents fonds noirs et les extinctions de domaines de macle correspondantes:

et conduit à la maille directe définie ci-dessous:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}' &= -3\mathbf{a}_s - \frac{2}{3}\mathbf{b}_s + \frac{2}{3}\mathbf{c}_s, \\ \mathbf{b}' &= 3\mathbf{a}_s - \frac{2}{3}\mathbf{b}_s + \frac{2}{3}\mathbf{c}_s, \\ \mathbf{c}' &= \frac{2}{3}\mathbf{b}_s - \frac{1}{2}\mathbf{c}_s. \end{aligned}$$

L'extinction systématique des réflexions fondamentales possédant des satellites est caractéristique des structures à antiphases périodiques. Chaque individu de macle possède une *structure à antiphases monopériodiques à deux directions* (6-7) dont les vecteurs d'antiphases sont déterminés sans ambiguïté à l'aide de la loi d'extinction: tous les domaines de macle d'une même famille possèdent le même vecteur d'antiphase puisqu'ils correspondent à la même loi d'extinction. Toutes les lois d'extinction étant du type  $h+k=$

311	115	113	511	113	311	313	422	531	400	404	622	224
B	B	B	B	A	A	A	A	A	—	—	—	—

On en déduit que:

Les domaines de la famille B sont éteints pour toute fondamentale telle que  $h-k=4n+2$  (par exemple 113 Fig. 7a).

Les domaines de la famille A sont éteints pour toute fondamentale telle que  $h+k=4n+2$  (par exemple 113 Fig. 7b).

Aucun des domaines des familles A et B n'est éteint lorsque les fonds noirs sont réalisés avec des réflexions du type 400, 440 ou 222 (Fig. 7c) pour lesquelles  $h \pm k = 4n$ .

On peut donc affirmer que *les lois d'apparition des satellites déduites de la diffraction X sont aussi des lois d'extinction des fondamentales correspondantes*. Pour un individu de macle possédant les 2 directions de modulation  $[131]^*$  et  $[1\bar{3}\bar{1}]^*$ , la matrice exprimant la maille triclinique réciproque en fonction de la maille réciproque du spinelle s'écrit:

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{6} & \frac{1}{2} & \frac{1}{6} \\ \frac{1}{6} & \frac{1}{2} & \frac{1}{6} \\ \frac{2}{3} & \frac{2}{3} & 0 \end{pmatrix},$$

$4n+2$ , les vecteurs d'antiphase sont du type  $\frac{1}{4}\langle 110 \rangle$ .

### Conclusion

La structure du gallate de magnésium  $\varepsilon$  et celle des phases A et A' de composition  $\text{NiAl}_6\text{O}_{10}$  se déduisent de celle du spinelle par l'introduction d'antiphases périodiques. Dans les deux cas le vecteur d'antiphase  $\mathbf{R} = \frac{1}{4}[110]$  laisse inchangé, en première approximation le sous-réseau des ions oxygène qui est continu dans tous les domaines de macle; ces derniers ne diffèrent que par l'ordre sur les sites cationiques résultant de l'orientation des parois d'antiphase périodiques à l'intérieur de chaque domaine de macle.

On a noté, aussi bien pour le gallate  $\varepsilon$  par étude aux RX que pour l'aluminate  $\text{NiAl}_6\text{O}_{10}$  en microscopie électronique, la tendance de ces phases à former des groupements de 4 familles de micro-individus de macle. Ce micromaclage permet le relâchement des contraintes qui apparaissent lors de la transformation spinelle  $\rightarrow$  phase intermédiaire du

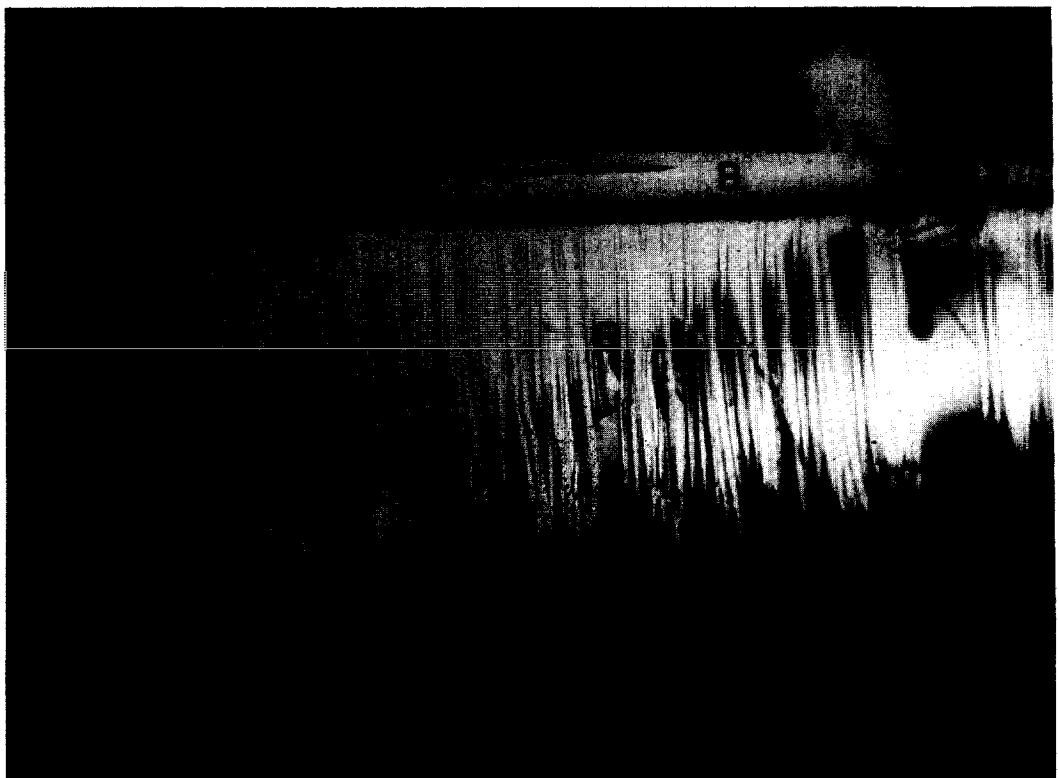
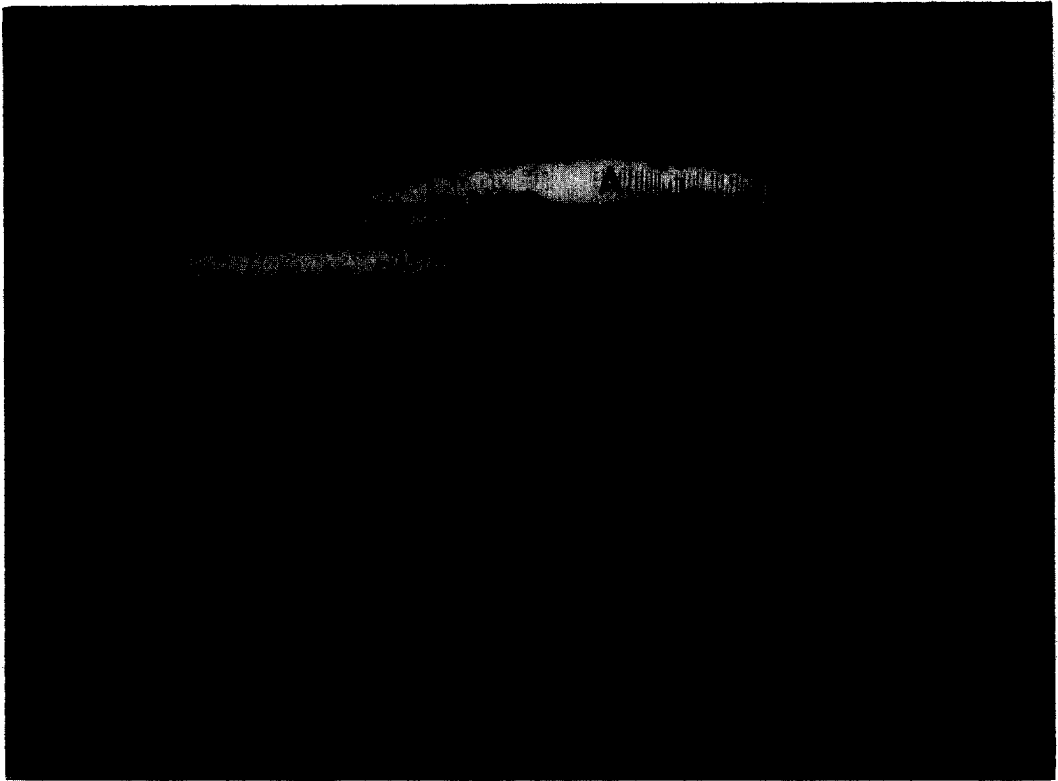






FIG. 7. Micrographies électroniques en fond noir de la phase A. (a)  $g = 115$ ; (b)  $g = 113$ ; (c)  $g = 400$ .

fait de la distorsion de la maille cubique du spinelle: chaque germe de phase intermédiaire est donc à l'origine d'un groupement de 4 individus: ceux qui ont la direction des satellites (ou du doublet de satellites) dans un même plan, par exemple  $(100)^*$ , et leurs plans de macle en zone.

Le caractère monodirectionnel de la structure à antiphases périodiques du gallate  $\varepsilon$  permet de déterminer la maille élémentaire et la position idéale des sites atomiques; la phase  $\text{NiAl}_6\text{O}_{10}$  possède une structure à antiphases périodiques à deux directions; il n'est pas possible dans ce cas de proposer un modèle structural plus précis. Nous avons pu mettre en évidence dans la transformation  $\gamma \rightarrow A$  un stade intermédiaire  $A'$ ; il correspond à une structure imparfaitement ordonnée pour laquelle la périodicité des parois d'antiphase subit des fluctuations importantes.

Plusieurs auteurs ont cherché à expliquer l'apparition de telles phases métastables lors

de la décomposition d'un aluminat spinelle non stoechiométrique; la raison invoquée pour expliquer le phénomène est qu'une des phases de l'état final stable ( $\gamma_0 + \alpha$ ) est l'alumine  $\alpha$  dans laquelle l'empilement des ions oxygène est de type hexagonal compact alors qu'il est de type cubique compact dans le spinelle  $(I, 8)$ ; dans ces conditions on ne devrait pas observer une telle phase intermédiaire lors de la décomposition d'un gallate spinelle puisque dans  $\text{Ga}_2\text{O}_3\beta$  l'empilement des ions oxygène est également de type cubique compact à la déformation près. La mise en évidence du gallate  $\varepsilon$  montre l'insuffisance de cette explication.

#### Remerciements

Nous remercions l'équipe du Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide du Professeur Collongues, grâce à qui nous avons pu préparer les cristaux au four à image, ainsi que le Professeur Fayard et Monsieur

Portier qui nous ont permis de réaliser l'étude en microscopie électronique.

### Bibliographie

1. H. JAGDZINSKI, *Z. Kristallogr.* **109**, 388 (1957).
2. F. COLIN, thèse, Paris, 1968. *Rev. int. hautes Temp. Refract.* **5**, 267 (1968).
3. A. LEFEBVRE, J. C. GILLES ET R. COLLONGUES: *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **273**, 61 (1971).
4. A. LEFEBVRE, J. C. GILLES, ET R. COLLONGUES, in "Diagrammes de phases et stoechiométrie." Séminaires de chimie de l'état solide (1971-1972), p. 109. Masson et Cie, Paris (1973).
5. A. LEFEBVRE, J. C. GILLES, ET R. COLLONGUES, *Mater. Res. Bull.* **7**, 557 (1972).
6. P. PERIO ET M. TOURNARIE, *Acta Crystallogr.* **12**, 1032 (1959).
7. D. WATANABE, *J. Phys. Soc. Jap.* **15**, 1030 (1960); **15**, 1251 (1961).
8. G. KATZ, A. W. NICOL, AND R. ROY, *Z. Kristallogr.* **130**, 388 (1969).