

Oxydes de type perovskite du systeme Ca-Nb-O

MARYVONNE HERVIEU, FRANCIS STUDER ET BERNARD RAVEAU

Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide, L.A. 251, Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France

Received March 7, 1977; in final form, May 2, 1977

L'étude du système Ca-Nb-O a permis d'isoler trois types de pérovskites: Ca_xNbO_3 ($0.9 \leq x \leq 1$), $\text{Ca}(\text{Ca}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq \frac{1}{2}$), et $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_{8-x}$, dont les caractéristiques cristallographiques ont été établies par diffraction X et par microscopie et diffraction électroniques. Les pérovskites $\text{Ca}(\text{Ca}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$, qui correspondent à la présence de calcium dans les sites octaédriques, sont caractérisées à haute température, comme les phases Ca_xNbO_3 , par une symétrie orthorhombique et par l'existence de domaines mîclés. Des recuits à plus basse température de ces composés font apparaître pour $x = \frac{1}{2}$ et $x = \frac{1}{4}$ deux formes monocliniques dont la structure a été interprétée par une mise en ordre des ions calcium et niobium dans les sites octaédriques. Le composé $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_{8-x}$ est caractérisé par une maille quadratique: un modèle d'ordre des cations dérivé de celui de $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ est proposé, en accord avec le groupe d'espace $P4/nnc$ observé. Une nouvelle série de phases multiples, dérivée de la pérovskite, $\text{Ca}_n\text{Nb}_n\text{O}_{3n+2}$, a été observée ($n = 4.25; 4.5$ et 5), pour laquelle des phénomènes d'intercroissance ont été mis en évidence.

Three perovskite-like phases of the Ca-Nb-O system have been isolated, Ca_xNbO_3 ($0.9 \leq x \leq 1$), $\text{Ca}(\text{Ca}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq \frac{1}{2}$), and $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_{8-x}$. X-ray powder diffraction and electron microscopy and diffraction were used to obtain crystallographic data of these phases. The high temperature form of $\text{Ca}(\text{Ca}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$ perovskites, where calcium ions occupy partially the octahedral sites, presents an orthorhombic symmetry and quasi-periodic twin bands like Ca_xNbO_3 compounds. Two monoclinic forms (for $x = \frac{1}{2}$ and $x = \frac{1}{4}$) were found by heating $\text{Ca}(\text{Ca}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$ compounds at lower temperature for long periods; ordering of calcium and niobium ions in octahedral sites is proposed for that structure. The $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_{8-x}$ compound presents a quadratic cell: ordering of the cations derived from $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ structure is proposed in agreement with the observed space group $P4/nnc$. A new multiple-phase family, with general formula $\text{Ca}_n\text{Nb}_n\text{O}_{3n+2}$, was obtained for $n = 4.25, 4.5$, and 5 ; electron microscopy shows intergrowth phenomena.

Introduction

Les études des systèmes $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$ et CaO-NbO_2 effectuées par différents auteurs, mettent en évidence l'aptitude du calcium et du niobium à former des oxydes de type pérovskite. Deux types de composés ont en effet été obtenus: les niobates de calcium dont les compositions sont situées dans le domaine $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8\text{-Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (1-3), et un oxyde ternaire de niobium (IV), CaNbO_3 (4). Aucun composé appartenant à ce type structural et caractérisé par la présence simultanément du niobium aux deux états d'oxydation IV et V,

n'a été isolé dans le système Ca-Nb-O, à notre connaissance. De plus, les données relatives aux composés précédemment cités sont souvent incomplètes quant à leurs caractéristiques structurales et parfois contradictoires quant à leur composition. Le présent travail est donc, dans un premier temps, consacré à la synthèse et à l'étude structurale de pérovskites des systèmes $\text{CaNbO}_3\text{-Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8\text{-Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ et $\text{CaNbO}_3\text{-CaNb}_2\text{O}_6$. Par ailleurs, la structure du composé $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (5-6) qui dérive de la pérovskite, nous a conduit à l'étude du système $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-CaNbO}_3$.

Methodes experimentales

Synthèse chimique

La synthèse des oxydes ternaires du niobium dans lesquels le niobium présente simultanément deux états d'oxydation IV et V, s'est avérée délicate: une température minimale de 1300–1350°C est nécessaire pour avoir une réaction totale, et les composés obtenus sont naturellement très facilement oxydables; de plus, une température maximale de 1500°C a été imposée, car, au-delà de cette température, une perte notable d'oxygène a été observée. Les réactions effectuées en tubes scellés de silice n'ont donc pas permis d'obtenir des résultats satisfaisants. Nous avons synthétisés ces oxydes en deux étapes. Dans un premier temps, les mélanges de carbonate CaCO_3 et d'oxyde Nb_2O_5 , pris dans les proportions convenables, sont broyés dans un mortier d'agate, puis chauffés en creuset de platine à l'air à 1250°C. Un contrôle de la perte de masse due au départ de CO_2 est alors effectué. Dans une seconde étape, les produits obtenus sont broyés et intimement mélangés au niobium métallique suivant les proportions déduites des équations de réaction. Le mélange est alors chauffé en creuset de molybdène, en atmosphère d'argon désoxygéné, au moyen d'un four haute fréquence Philips (6 kW–4.3 MHz). La température est contrôlée à l'aide d'un pyromètre optique: les réactions sont effectuées à des températures comprises entre 1300 et 1350°C pour les composés $\text{Ca}_n\text{Nb}_n\text{O}_{3n+2}$ et entre 1400 et 1500°C pour les phases Ca_xNbO_3 et $\text{Ca}(\text{Ca}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$. Après un temps de chauffage d'une heure, la

tension est coupée: le refroidissement de l'échantillon s'effectue très rapidement. La conservation de la masse est alors vérifiée.

Dans le cas des niobates, les mélanges d'oxyde Nb_2O_5 et de CaCO_3 préalablement chauffés à 1250°C sont ensuite portés à 1420°C soit dans un four à résistances à l'air, soit dans le four haute fréquence sous argon. Les deux techniques opératoires conduisent à des résultats identiques.

Analyse par diffraction X

Les diffractogrammes X de poudre ont été enregistrés au moyen d'un goniomètre Philips pour la raie $K\alpha\text{Cu}$.

Etude par diffraction et microscopie électroniques

Les poudres finement broyées dans l'alcool éthylique sont déposées sur des grilles de carbone. Pour chaque composition, une trentaine de cristaux est examinée au moyen du microscope EM 200 Philips.

La perovskite Ca_xNbO_3

Résultats

Les oxydes Ca_xNbO_3 ont été synthétisés à 1450–1500°C à partir des oxydes Nb_2O_5 et CaCO_3 , puis de niobium métallique mélangés dans les proportions correspondant à l'équation de la réaction:

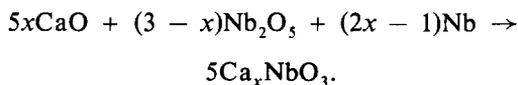


TABLEAU I

LES PÉROVSKITES ORTHORHOMBIQUES Ca_xNbO_3 ^a

Compositions limites	Maille orthorhombique			V (Å) ³	d_{obs}	d_{calc}
	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)			
CaNbO_3	5.63 ₁	7.90 ₅	5.53 ₁	246.20	4.88	4.88 ₁
$\text{Ca}_{0.9}\text{NbO}_3$	5.63 ₈	7.89 ₅	5.53 ₀	246.15	4.78	4.77 ₄

^a Données cristallographiques des compositions limites.

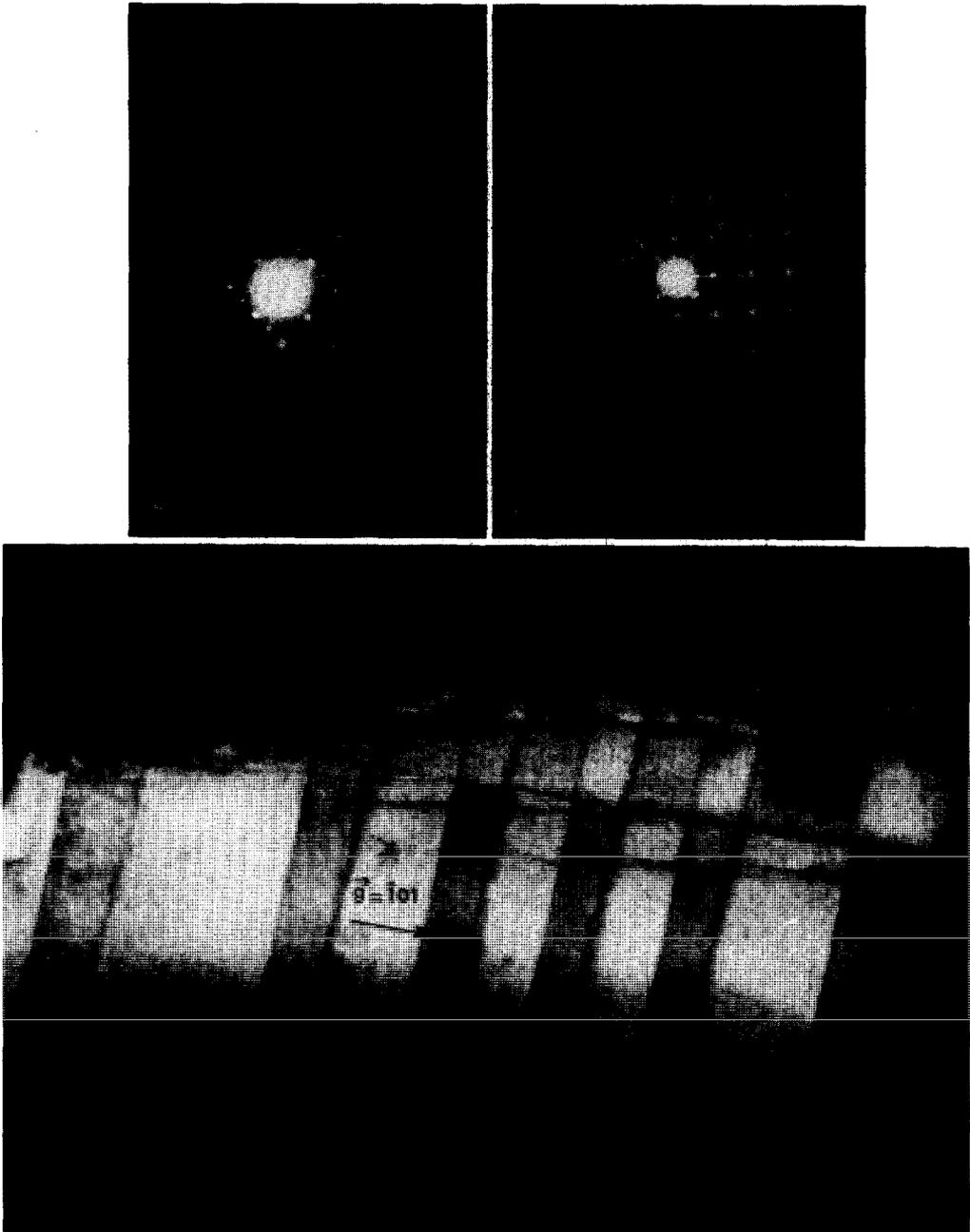


FIG. 1. Clichés de diffraction électronique de la pérovskite CaNbO_3 , (a) Plan $(101)_0$ de la maille orthorhombique multiple. (b) Plan $(010)_0$ montrant le dédoublement des réflexions $(h0l)_0$. (c) Mise en évidence par microscopie électronique de domaines mâclés quasi-périodiques dans la pérovskite CaNbO_3 .

Cette pérovskite se présente sous la forme d'une poudre noire bien cristallisée; son domaine d'homogénéité est peu étendu: $0.9 \leq x \leq 1$.

Les diffractogrammes de ces composés mettent en évidence une isotypie très nette avec la pérovskite CaSnO_3 (7). Ils ont été indexés dans une maille multiple orthorhom-

bique $Z = 4$; la distortion monoclinique de la maille simple correspondante est très faible. Les paramètres des deux limites de ce domaine sont peu différents (Tableau I) et les valeurs des densités en bon accord avec les densités théoriques, témoignent de l'existence de ce domaine.

Le composé CaNbO_3 a fait l'objet d'une étude particulière par microscopie et diffraction électronique. L'étude systématique de cette composition a montré l'existence de deux types de cristaux:

—la plupart des cristaux sont caractérisés par une maille orthorhombique: $b_0 \simeq 2a_c$, $a_0 \simeq a_c (2)^{1/2}$ et $c_0 \simeq a_c (2)^{1/2}$, en accord avec l'indexation des diffractogrammes. Les diagrammes de diffraction électronique des plans $(\bar{1}01)_0$ et $(010)_0$ mettent en évidence ces résultats (Figs. 1a et 1b).

Les conditions de réflexion observées: $0kl$ ($k + l = 2n$) et $hk0$ ($h = 2n$) conduisent aux groupes d'espace $Pnma$ et $Pn2_1a$, seuls possibles.

—quelques cristaux sont caractérisés par l'apparition de taches de surstructure conduisant au doublement des paramètres a_0 et c_0 .

L'étude en microscopie électronique des cristaux les plus nombreux révèle l'existence de domaines parallèles quasi-périodiques de l'ordre de 135 nm (Fig. 1c) analogues à ceux rencontrés pour la pérovskite $\text{Y}_{0.33}\text{TaO}_3$ (8) dont la maille orthorhombique est caractérisée par des paramètres très voisins. Le dédoublement des réflexions $(h0l)_0$ (Fig. 1b) met en évidence l'existence de domaines mâclés ayant en commun le plan $(\bar{1}01)_0$.

Discussion

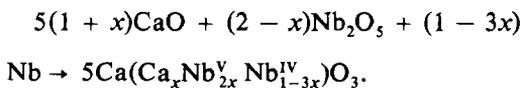
Ces résultats appellent une comparaison avec ceux obtenus par Lamure et Colas (4) qui n'ont pu en effet obtenir CaNbO_3 par action des mélanges équimoléculaires de NbO_2 et CaO , vraisemblablement en raison des températures trop basses auxquelles ils ont opéré (entre 1200 et 1350°C). Nous avons vérifié qu'en opérant à 1250°C, en tube de silice scellé sous vide, aucune phase de ce type

n'était présente. Par ailleurs, ces auteurs pensent avoir obtenu CaNbO_3 par action d'un excès de CaO sur NbO_2 à 1200°C. Les caractéristiques cristallographiques qu'ils donnent pour cette phase ($a = 5.56$, $b = 5.77$, $c = 8.016$ Å), bien que de type pérovskite, diffèrent notablement des nôtres. Le volume de la maille de cette dernière phase ($V = 257.16$ Å³) est très supérieur à celui que nous observons ($V = 246.20$ Å³): nous obtenons en effet un volume pratiquement égal à celui de CaSnO_3 ($V = 246.70$ Å³) (7) en accord avec les tailles des ions Nb(IV) et Sn(IV) (9). Il est donc vraisemblable que la phase obtenue par Lamure et Colas correspond à une composition plus riche en calcium. Une étude sommaire des réactions entre CaNbO_3 et CaO , vient confirmer cette hypothèse; pour des compositions plus riches en CaO nous observons une phase de type pérovskite dont le diffractogramme a été indexé dans une maille orthorhombique de paramètres: $a = 5.74$, $b = 7.99$, et $c = 5.58$ Å. Compte tenu de la cristallisation médiocre de cette phase, nous n'avons pu l'étudier de façon plus approfondie.

Les Pérovskites $\text{Ca}(\text{Ca}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$

Résultats

Les pérovskites orthorhombiques $\text{Ca}(\text{Ca}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$. Par chauffage des mélanges d'oxydes Nb_2O_5 et CaCO_3 puis de niobium métallique entre 1400 et 1450°C, suivi d'une trempe, une nouvelle solution solide de type pérovskite a été isolée suivant le bilan réactionnel:



Le domaine d'existence de cette solution est très étendu: $0 \leq x \leq \frac{1}{3}$. Tous les termes de cette solution solide se présentent sous la forme d'une poudre bleue foncée, à l'exception de la limite $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = \frac{1}{3}$), obtenue par action de CaCO_3 et Nb_2O_5 qui est, naturellement, blanche.

TABLEAU II

LES PÉROVSKITES ORTHORHOMBIQUES $\text{Ca}(\text{Ca}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$; DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES

Composition	Maille orthorhombique multiple			Maille monoclinique unitaire			$V (\text{Å})^3$	d_{obs}	d_{calc}
	$a_0 (\text{Å})$	$b_0 (\text{Å})$	$c_0 (\text{Å})$	$a_M = c_M$	b_M	β			
CaNbO_3	5.63 ₁	7.90 ₅	5.53 ₁	3.94 ₆	3.94 ₅	91°03'	61.55	4.88	4.88 ₅
$\text{Ca}(\text{Ca}_{0.05}\text{Nb}_{0.95})\text{O}_3$	5.65 ₃	7.92 ₀	5.53 ₅	3.95 ₆	3.96 ₀	91°12'	61.95	4.75	4.77
$\text{Ca}(\text{Ca}_{0.10}\text{Nb}_{0.90})\text{O}_3$	5.67	7.93 ₅	5.53 ₈	3.96 ₃	3.96 ₂	91°21'	62.29	4.73	4.69
$\text{Ca}(\text{Ca}_{0.15}\text{Nb}_{0.85})\text{O}_3$	11.37 ₈	7.94	11.08	3.97 ₁	3.97 ₀	91°32'	62.56	4.57	4.59
$\text{Ca}(\text{Ca}_{0.20}\text{Nb}_{0.80})\text{O}_3$	11.42 ₇	15.90 ₇	11,08 ₂	3.97 ₉	3.97 ₇	91°44'	62.95	4.45	4.48
$\text{Ca}(\text{Ca}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_3$	11.47 ₁	15.94	11.08 ₄	3.98 ₈	3.98 ₅	91°58	63.33	4.37	4.40
$\text{Ca}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	11.53	16.00	11.12 ₃	4.00 ₃	4.00	92°03'	64.12	4.23	4.23 ₅

Les diffractogrammes de l'ensemble de ces composés ont été indexés dans le système orthorhombique. Le Tableau II, qui rassemble les caractéristiques cristallographiques de ces phases, appelle plusieurs remarques:

— tous ces composés sont caractérisés par une distorsion monoclinique de la maille cubique d'ordre 1: $a_M \sin \beta = c_M \sin \beta \simeq a_c$. L'amplitude de cette distorsion croît lorsque la teneur en calcium augmente.

— Le nombre de surstructures relatives à la maille orthorhombique augmente avec le taux de calcium. Les diffractogrammes des pérovskites correspondant à $x \leq 0.10$ ont été indexés dans une maille orthorhombique contenant quatre motifs $\text{Ca}(\text{Ca}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$,

$$a_0 = 2a_M \sin \beta/2, \quad b_0 = 2b_M,$$

$$c_0 = 2a_M \cos \beta/2.$$

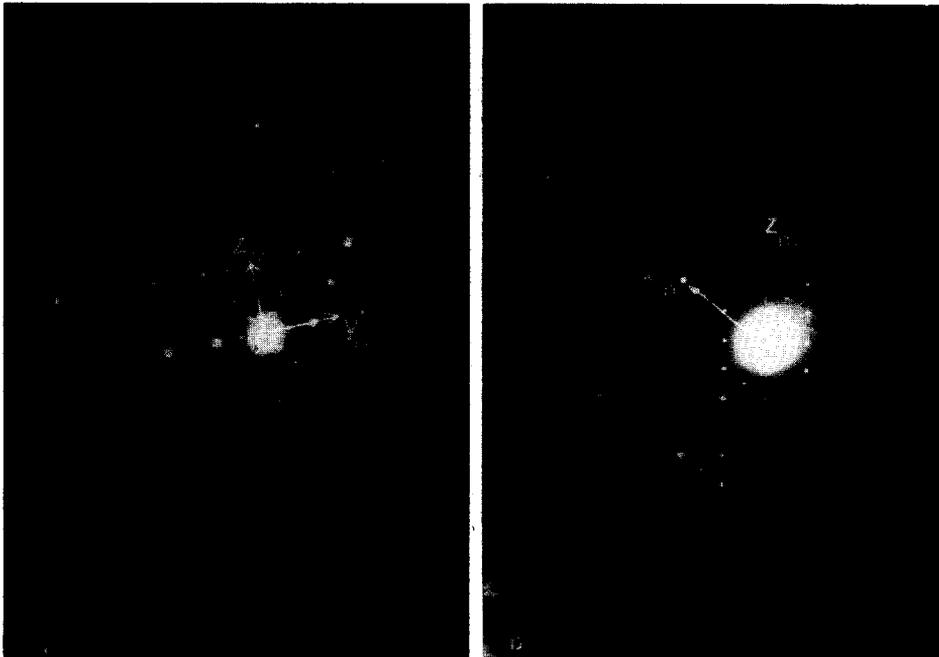


FIG. 2. Clichés de diffraction électronique de la phase $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. (a) Réflexions $(0kl)_0$ de la maille orthorhombique de la forme haute température. (b) Réflexions $(h0l)_M$ de la maille monoclinique de la forme basse température.

Pour $x = 0.15$, un doublement des paramètres a_0 et c_0 est observé. Les raies de surstructure observées pour $x = 0.15$ obligent à doubler les trois paramètres de la maille orthorhombique type CaNbO_3 :

$$\begin{aligned} a_0 &= 4a_M \sin \beta/2, & b_0 &= 4b_M, \\ c_0 &= 4a_M \cos \beta/2. \end{aligned}$$

—Les paramètres de la maille, et par suite, le volume de la maille pérovskite unitaire, augmentent régulièrement avec le taux de calcium.

—Dans tous les cas, les mesures de densité excluent la possibilité d'un défaut notable de calcium ou de niobium par rapport à la stoechiométrie.

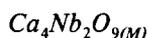
L'étude par microscopie et diffraction électronique de ces composés confirme l'existence de ces surstructures. Elle met en évidence pour $x > 0.15$ les conditions de réflexion hkl ($h + k = 2n$), $0kl$ ($l = 2n$) (Fig. 2a) et $h0l$ ($l = 2n$) conduisant aux groupes d'espace $Cccm$ et $Ccc2$, compatibles avec la structure pérovskite. Nous retrouvons pour tous ces composés des domaines maclés analogues à ceux rencontrés dans la pérovskite CaNbO_3 .

Aux vues de ces observations, il est donc permis de penser que la solution solide obtenue correspond au remplacement statistique, dans CaNbO_3 , du niobium par le calcium dans les sites octaédriques.

Les pérovskites monocliniques $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_{9(M)}$ et $\text{Ca}_5\text{Nb}_3\text{O}_{12(M)}$. Afin de déceler la possibilité d'un phénomène d'ordre entre les ions niobium et calcium des sites octaédriques, des recuits systématiques de l'ensemble de ces composés à plus basse température, 1200°C , ont été effectués.

Dans ces conditions, deux nouvelles formes de type pérovskite ont été obtenues, respectivement pour $x = 0.33$ et $x = 0.25$. Ces transformations sont réversibles: par chauffage à 1400°C de ces composés, puis trempe à température ambiante, les formes orthorhombiques décrites plus haut sont réobtenues. Cependant, il est à noter que pour $x = 0.25$, l'analyse par

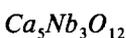
diffraction X met en évidence, quels que soient les conditions et les temps de recuit à basse température, la présence, en phase faible, de la forme orthorhombique de cette pérovskite.



Le diffractogramme de cette phase, bien que voisin de celui de la forme haute température, s'est révélé plus complexe (Fig. 3). Une étude systématique par diffraction électronique a permis de reconstituer le réseau réciproque de ce composé, caractérisé par une maille monoclinique dont les paramètres, affinés à partir des diffractogrammes X sont les suivants:

$$\begin{aligned} a_M &= 9.80_8 \text{ \AA}, & b_M &= 5.53 \text{ \AA}, \\ c &= 17.28_8 \text{ \AA}, & \beta &= 125^\circ 30'. \end{aligned}$$

Le diagramme de diffraction électronique relatif aux réflexions $(h0l)_M$ fait apparaître les conditions de réflexion $l = 2n$ (Fig. 2b). De plus, les résultats obtenus mettent en évidence les conditions de réflexion $0k0$ ($k = 2n$). Dans ces conditions, seul le groupe d'espace $P2_{1/C}$ est possible. La densité observée pour le composé ($d_{\text{exp}} = 4.24$) implique 4 motifs $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ par maille, en bon accord avec la densité théorique ($d_{\text{th}} = 4.26$).



La qualité médiocre des microcristaux de cette phase n'a pas permis de mener à bien son étude par diffraction électronique. Son diffractogramme, bien que voisin de celui de $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, présente cependant des différences notables, portant notamment sur les raies de surstructure: il a été indexé par isotypie (Tableau III) dans une maille monoclinique ayant pour paramètres:

$$\begin{aligned} a &= 9.80_0 \text{ \AA}, & b &= 5.54_7 \text{ \AA}, \\ c &= 11.46 \text{ \AA}, & \beta &= 125^\circ 36'. \end{aligned}$$

Discussion: modèles structuraux

Les distorsions croissantes de la maille pérovskite unitaire et la croissance des paramètres observés pour les phases orthorhombiques $\text{Ca}(\text{Ca}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$ lorsque le



FIG. 3. Diffractogrammes des formes haute et basse température de la pérovskite $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$.

taux en calcium augmente, laissent penser qu'il y a un remplacement progressif du niobium par le calcium dans les sites octaédriques. Les différentes surstructures observées pour ces composés sont vraisemblablement dues à une

distorsion plus ou moins grande de la charpente octaédrique, et non à un phénomène d'ordre entre les ions calcium et niobium des sites octaédriques. L'existence de surstructures plus simples, ne possédant qu'un seul type de

TABLEAU III

LES PÉROVSKITES MONOCLINIQUES $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_{9(M)}$ ET $\text{Ca}_5\text{Nb}_3\text{O}_{12(M)}$ INDEXATION DES SPECTRES DE POUDRE

$\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_{9(M)}$				$\text{Ca}_5\text{Nb}_3\text{O}_{12(M)}$			
$a = 9,808 \text{ \AA}$		$b = 5,53_5 \text{ \AA}$		$a = 9,80_0 \text{ \AA}$		$b = 5,54_7 \text{ \AA}$	
$c = 17,28_8 \text{ \AA}$		$\beta = 125^\circ 30'$		$c = 11,46 \text{ \AA}$		$\beta = 125^\circ 36'$	
d_{obs}	hkl	d_{calc}	I	d_{obs}	hkl	d_{calc}	I
7.044	0 0 2	7.0372	<i>m</i>	4.8124	$\bar{2}$ 0 1	4.8138	<i>tff</i>
4.9002	$\bar{2}$ 0 2	4.9033	<i>m-</i>	4.7663	0 1 1	4.7664	<i>f</i>
4.8208	$\bar{1}$ 1 1	4.8202	<i>m</i>		$\bar{1}$ 1 1	4.7626	<i>f</i>
4.0476	$\bar{2}$ 0 4	4.0544	<i>f</i>	4.6628	0 0 2	4.6596	<i>f</i>
3.9919	$\bar{1}$ 1 3	3.9918		4.6455	$\bar{2}$ 0 2	4.6450	
	2 0 0	3.9924	<i>TF</i>	3.9831	2 0 0	3.9842	
3.5798	0 1 3	3.5789	<i>f+</i>		$\bar{1}$ 1 2	3.9854	<i>F</i>
3.5640	$\bar{2}$ 1 3	3.5622	<i>f+</i>	3.7057	$\bar{2}$ 0 3	3.7070	<i>f</i>
3.5172	0 0 4	3.5186	<i>f+</i>	3.6428	1 1 1	3.6407	<i>f</i>
2.8840	$\bar{2}$ 0 6	2.8812	<i>F</i>	3.5640	0 1 2	3.5676	
2.8358	$\bar{1}$ 1 3	2.8311	<i>TF</i>		$\bar{2}$ 1 2	3.5613	<i>f</i>
2.8158	$\bar{3}$ 1 3	2.8147	<i>TF</i>	2.8686	$\bar{2}$ 0 4	2.8650	<i>F</i>
	0 2 0	2.7675		2.8236	1 1 2	2.8210	
2.7677	$\bar{3}$ 1 4	2.7676	<i>F</i>	2.8159	$\bar{3}$ 1 2	2.8146	<i>TF</i>
2.7104	0 2 1	2.7155		2.7737	0 2 0	2.7735	<i>F</i>
2.7048	$\bar{3}$ 0 6	2.7029	<i>f</i>	2.5427	$\bar{2}$ 1 4	2.5455	<i>tff</i>
2.6255	$\bar{3}$ 1 5	2.6262	<i>tff</i>	2.4949	$\bar{1}$ 2 2	2.4964	<i>f</i>
2.6034	$\bar{3}$ 1 1	2.6007	<i>f</i>	2.4427	$\bar{4}$ 0 3	2.4435	<i>f</i>
2.5759	0 2 2	2.5755	<i>tff</i>	2.4251	$\bar{1}$ 1 4	2.4268	<i>f</i>
2.5587	$\bar{2}$ 1 6	2.5557	<i>tff</i>	2.4211	$\bar{3}$ 1 4	2.4228	<i>f</i>
2.4958	$\bar{1}$ 2 3	2.4947		2.4076	$\bar{4}$ 0 2	2.4069	
2.4889	1 2 1	2.4874	<i>f</i>	2.3975	3 1 0	2.3956	<i>m</i>
2.4499	$\bar{4}$ 0 4	2.4517		2.3823	0 2 2	2.3832	
2.4394	$\bar{1}$ 1 6	2.4394			$\bar{2}$ 2 2	2.3813	<i>f</i>
2.4249	$\bar{3}$ 1 6	2.4288	<i>tff</i>	2.2765	2 2 0	2.2763	<i>f</i>
	1 1 4	2.4223		2.2662	$\bar{3}$ 0 5	2.2673	<i>tff</i>
2.4075	$\bar{2}$ 2 2	2.4101	<i>f</i>	2.2199	$\bar{2}$ 1 3	2.2210	
2.3982	3 1 0	2.3987		2.2150	2 1 2	2.2126	<i>f</i>
2.3803	0 2 3	2.3837	<i>m</i>	2.2076	$\bar{4}$ 1 2	2.2080	<i>m</i>
	$\bar{2}$ 2 3	2.3787		2.1016	$\bar{4}$ 0 5	2.1020	<i>tff</i>
2.2873	$\bar{2}$ 2 4	2.2858	<i>f</i>	2.0730	3 1 1	2.0725	<i>tff</i>
2.2720	2 2 0	2.2745	<i>f</i>	1.9954	4 0 0	1.9921	
2.2209	2 1 3	2.2205	<i>tff</i>		$\bar{2}$ 2 4	1.9927	<i>F</i>
2.1601	0 1 6	2.1598	<i>f</i>	1.9347	$\bar{1}$ 2 4	1.9341	<i>m</i>
2.1464	$\bar{4}$ 1 6	2.1452	<i>tff</i>				
2.1190	1 2 3	2.1191					
	3 0 2	2.1159	<i>tff</i>				
2.1096	$\bar{3}$ 2 3	2.1122					
	4 0 0	1.9962					
1.9965	$\bar{2}$ 2 6	1.9960	<i>F</i>				

cations dans les sites octaédriques, telles que NaNbO_3 (7) et CaSnO_3 (11), sont en accord avec cette hypothèse. En revanche, les transitions de phases observées à plus basse température, pour les seules valeurs par-

ticulières de $x = \frac{1}{3}$ et $\frac{1}{4}$, permettent d'envisager d'un phénomène d'ordre entre les ions niobium et calcium des sites octaédriques. Cette hypothèse est renforcée par l'existence de composés hexagonaux $A(B, B')\text{O}_3$ dérivés de

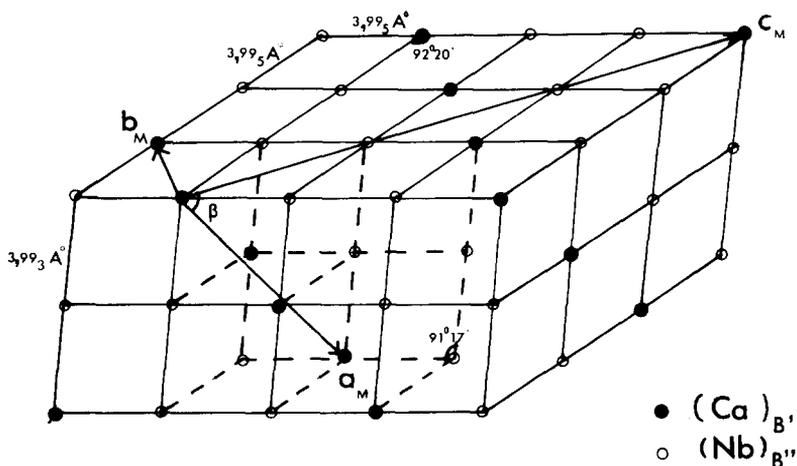


FIG. 4. $(Ca_4Nb_2O_9)_M$: Relations géométriques entre la maille monoclinique (M) et la maille pérovskite unitaire triclinique.

la pérovskite, dans lesquels les ions B et B' sont répartis de façon ordonnée suivant les plans de composition respective B et B' , et parallèles au plan (111) de la maille pérovskite unitaire (10).

$Ca_4Nb_2O_{9(M)}$

Les données cristallographiques obtenues pour ce composé mettent en évidence une distorsion triclinique de la maille pérovskite unitaire. La Fig. 4 montre les relations géométriques entre la maille monoclinique de cette phase et la maille pérovskite triclinique unitaire; les plans $(001)_M$ et $(100)_M$ sont respectivement parallèles aux plans $(001)_P$ et $(111)_P$. Il en résulte les relations paramétriques suivantes:

$$a_M \simeq a_P(6)^{1/2}, \quad b_M \simeq a_P(2)^{1/2}, \\ c_M \simeq 3a_P(2)^{1/2}.$$

Dans la maille monoclinique obtenue, on peut aisément rendre compte de la répartition des cations dans les sites A de coordinence 12, et dans les sites B de coordinence octaédrique par la formulation $(Ca_{12})_A (Ca_4Nb_8)_B O_{36}$. Le nombre des ions niobium des sites B , double de celui des ions calcium, permet d'envisager pour les cations des sites B un phénomène d'ordre voisin de celui rencontré dans les pérovskites hexagonales

$A_3B'B''_2O_9$, décrite par Katz, Galasso, et Ward (12, 13). Dans ces conditions, la distribution des cations des sites B peut être décrite par l'empilement des plans cationiques parallèles au plan $(111)_P$ de la maille pérovskite unitaire ou $(001)_M$ de la maille monoclinique, dans lequel un plan calcium (B') alterne avec deux plans niobium (B'') suivant la séquence $Ca-Nb-Nb-Ca \dots$ (Fig. 4) conduisant à la formulation $(Ca_{12})_A [(Ca_4)_{B'}(Nb_8)_{B''}]O_{36}$.

Un tel modèle explique bien les relations structurales entre les deux formes monoclinique (ordonnée) et orthorhombique (désordonnée) caractérisées respectivement par une distorsion triclinique et monoclinique de la maille pérovskite unitaire: la mise en ordre des ions calcium et niobium, par plans $(111)_P$, impose une déformation de la maille pérovskite unitaire monoclinique, suivant l'une des directions $(111)_P$ conduisant ainsi à une maille unitaire triclinique.

Cette hypothèse de répartition est tout à fait compatible avec le groupe spatial $P2_{1/C}$; elle correspond dans ce groupe à la distribution des ions calcium en $2a$ et $2d$, alors que les ions niobium occupent deux types de sites $4e$ ($x \simeq 0, y \simeq 0, z \simeq \frac{1}{2}; x \simeq \frac{1}{2}, y \simeq \frac{1}{2}, z \simeq \frac{1}{3}$).

La Fig. 5 représente les positions des seuls cations des sites octaédriques en projection sur

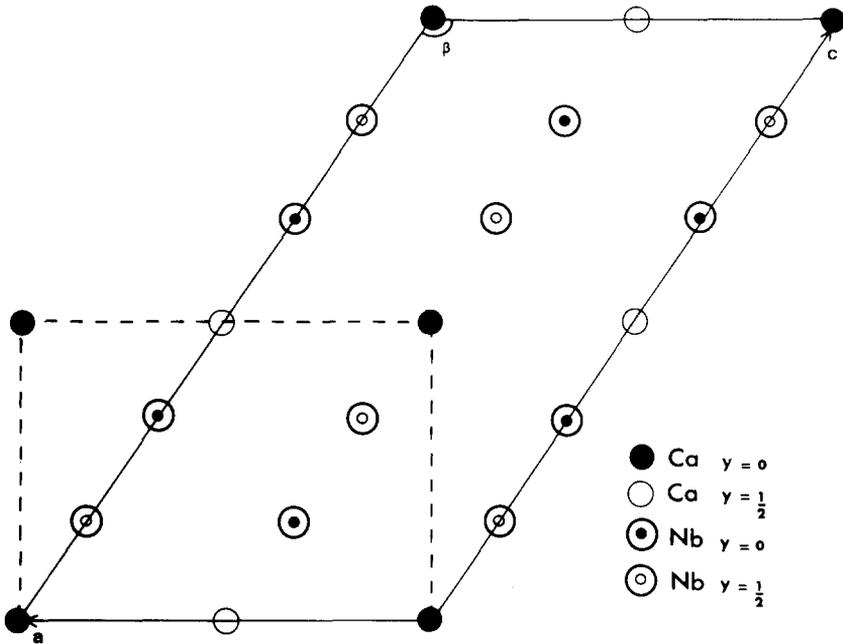


FIG. 5. $(Ca_4Nb_2O_9)_M$: Projection sur le plan $(010)_M$ des cations $(Ca)_{B'}$ et $(Nb)_{B''}$, des sites octaédriques.

le plan $(010)_M$, en supposant pour les ions niobium des positions spéciales correspondant à la pérovskite idéale. Il est clair, d'après cette figure, qu'un tel phénomène d'ordre pourrait conduire à une maille plus petite de paramètres

voisins respectivement de 9.81, 5.53, et 7.06 Å, $\beta = 89^\circ 1''$ (en pointillés). Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus par Nakumura et Ishii, pour $Ca_4Ta_2O_9$ (14). Les diffractogrammes X caractérisés par l'exist-

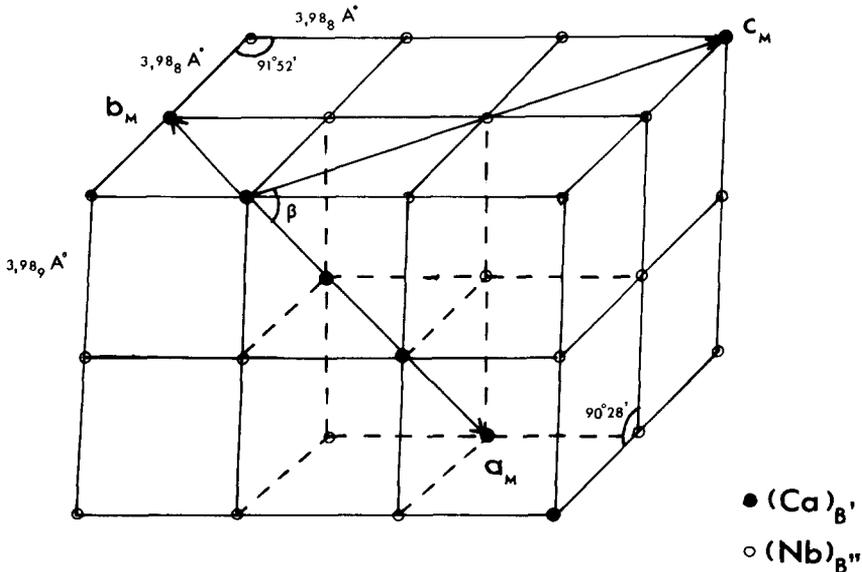


FIG. 6. $(Ca_5Nb_4O_{12})_M$: Relations géométriques entre la maille monoclinique (M) et la maille pérovskite unitaire triclinique.

ence de raies de surstructure de faible intensité, et surtout les diagrammes de diffraction électronique excluent, dans le cas de $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, cette possibilité. Il en résulte donc que les atomes d'oxygène, les ions calcium des sites *A*, et surtout les ions niobium des sites *4e*, occupent des positions légèrement différentes des positions idéales.

$\text{Ca}_5\text{Nb}_3\text{O}_{12(M)}$

Cette pérovskite est également caractérisée, comme la précédente, par une distorsion triclinique de la maille pérovskite unitaire. La Fig. 6 met en évidence les relations entre la maille monoclinique et la maille triclinique unitaire.:

$$a_M \simeq a_P(6)^{1/2}, \quad b_M \simeq a_P(2)^{1/2}, \\ c_M \simeq 2a_P(2)^{1/2}.$$

L'analogie structurale de cette phase avec $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, ainsi que sa composition, permettent d'envisager une répartition ordonnée des cations dans la maille monoclinique, qui peut être représentée par la formulation:

$(\text{Ca}_8)_A[(\text{Ca}_2)_B(\text{Nb}_6)_{B''}]\text{O}_{24}$. La répartition des cations des sites octaédriques est également décrite par des plans parallèles au plan $(111)_P$ ou $(001)_M$ de la maille monoclinique; un plan calcium alterne avec trois plans niobium suivant la séquence: Ca-Nb-Nb-Nb-Ca (Fig. 6). Ce modèle est également en accord avec les dimensions de la maille.

La Pérovskite $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_{8-x}$

Résultats

Par chauffage à 1400°C à l'air du carbonate CaCO_3 et de l'oxyde Nb_2O_5 , une phase de type pérovskite est mise en évidence pour la composition $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ en accord avec les résultats obtenus par Rowland, Bright, et Jongejan (15). Cette dernière n'a cependant pas pu être préparée à l'état pur: elle apparaît toujours mélangée à de faibles quantités des composés $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ et $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. Par chauffage du mélange $3\text{CaCO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ au four H.F. en atmosphère d'argon à 1600°C, la phase pérovskite est obtenue à l'état pur. La couleur

TABLEAU IV
LA PÉROVSKITE ORDONNÉE $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_{8-x}^a$

d_{obs}	hkl	d_{calc}	<i>I</i>	d_{obs}	hkl	d_{calc}	<i>I</i>
13.7570	1 0 1	13.7604	<i>m+</i>	2.8657	3 1 7	2.8626	<i>tf</i>
8.4499	2 0 0	8.4500		2.8150	6 0 0	2.8166	<i>TF</i>
8.4179	1 1 2	8.4198	<i>f</i>		5 3 2	2.8155	
6.8822	2 0 2	6.8829	<i>tf</i>	2.7567	6 1 1	2.7594	<i>m-</i>
5.9804	2 2 0	5.9750	<i>ttf</i>		4 3 5	2.7532	
4.5983	2 3 1	4.5983			5 0 5	2.7532	
4.5902	3 0 3	4.5886	<i>m-</i>	2.7076	6 1 2	2.7052	<i>m-</i>
4.2267	4 0 0*	4.2250	<i>f</i>	2.5051	6 3 1	2.5052	
3.9832	3 3 0	3.9832			3 2 8	2.5065	<i>f</i>
	4 0 2	3.9802	<i>F</i>		5 4 3	2.5036	
3.7824	2 4 0	3.7790	<i>tf</i>		4 1 8	2.4030	
3.4450	4 0 4	3.4415	<i>tf</i>	2.4013	7 0 1	2.4018	<i>tf</i>
3.3432	4 3 1	3.3462	<i>m-</i>		6 3 3	2.4005	
	5 0 1			2.2288	4 8 3	2.2295	<i>tf</i>
3.3139	5 1 0	3.3144	<i>tf</i>	2.2191	7 3 0	2.2191	
3.1866	4 2 4	3.1872	<i>tf</i>	2.2159	554-714	2.2169	<i>tf</i>
3.1130	5 2 1	3.1133	<i>tf</i>		6 2 6	2.2141	
2.9664	0 0 8	2.9662		1.9916	6 6 0	1.9917	
	4 4 1	2.9641	<i>f</i>		8 0 4	1.9901	<i>F</i>

^a $a = 16.9 \text{ \AA}; c = 23.73 \text{ \AA}$.

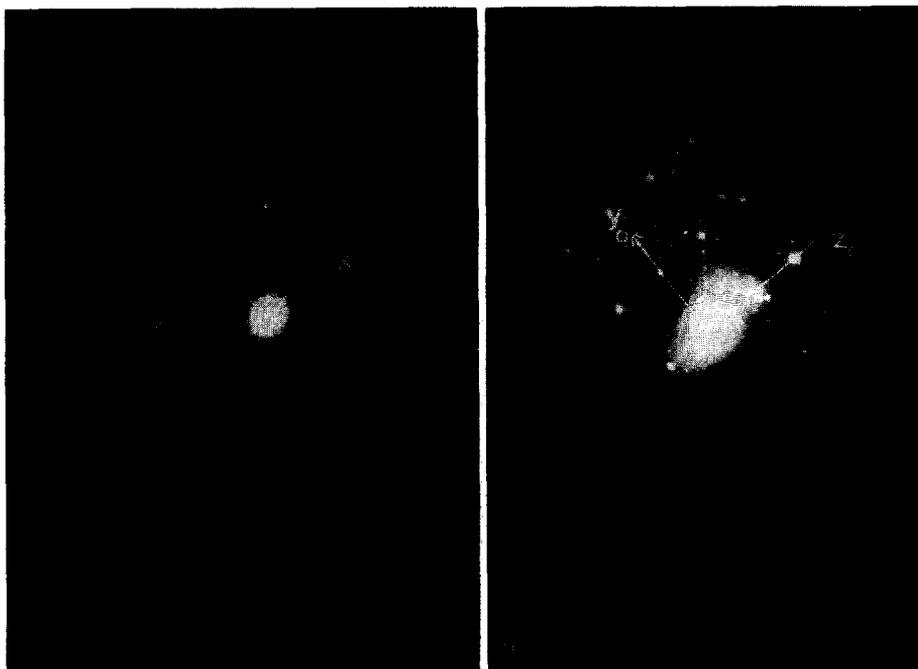


FIG. 7. Clichés de diffraction électronique de la phase $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_{8-x}$. (a) Réflexions $(hk0)_Q$. (b) Réflexions $(0kl)_Q$, mise en évidence des conditions de réflexion $h + l = 2n$.

bleu pâle du produit après réaction, indique un faible départ d'oxygène conduisant à la formulation $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_{8-x}$. L'étude de l'oxydation à l'air de ce composé, par thermogravimétrie, permet de déterminer la valeur $x = 0.10 (\pm 0.01)$. L'étude par diffraction électronique de cette phase, met en évidence une maille quadratique, dont les paramètres ont été affinés à partir des diffractogrammes X (Tableau IV):

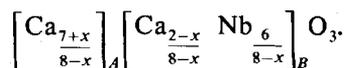
$$a = 16.90 \text{ \AA}, \quad c = 23.73 \text{ \AA}.$$

L'examen des clichés de diffraction électronique (Figs. 7a, 7b) fait apparaître les conditions de réflexion suivantes: $hk0$ ($h + k = 2n$), $0kl$ ($k + l = 2n$), et hhl ($l = 2n$) conduisant au groupe d'espace $P4/nnc$, seul possible.

Discussion: interprétation structurale

Les études structurales des pérovskites, effectuées par différents auteurs, montrent que les sites anioniques et les sites cationiques B , de coordinence octaédrique, sont le plus

souvent totalement occupés, alors qu'un écart à la stoechiométrie, notable, voire important, peut être observé dans les sites A de coordinence 12. Compte tenu de cette hypothèse, il est possible de rendre compte de la structure de cette phase par la formulation:



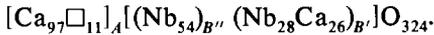
Dans ces conditions, la maille quadratique observée pour $x = 0.10$ doit contenir 108 motifs de ce type, conduisant à la formulation $\text{Ca}_{123.03}\text{Nb}_{82.02}\text{O}_{324}$. Compte tenu de l'erreur expérimentale sur la valeur de x , la structure idéale de cette phase peut être représentée par la formulation $[\text{Ca}_{97}\square_{11}]_A[\text{Ca}_{26}\text{Nb}_{82}]_B\text{O}_{324}$. La densité observée pour cette composition ($d_{\text{exp}} = 4.32$) est en très bon accord avec la densité théorique calculée sur la base d'un motif $\text{Ca}_{123}\text{Nb}_{82}\text{O}_{324}$ par maille ($d_{\text{th}} = 4.34_6$).

L'isotypie de cet oxyde avec les composés de type $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ dont la structure peut être décrite soit dans une maille cubique de paramètre voisin de 8 \AA ($a_c \simeq 2a_p$), soit encore

dans une maille quadratique de paramètres a et c respectivement voisins de $4(2)^{1/2} \text{ \AA}$ ($a_0 \simeq a_p(2)^{1/2}$) et 8 \AA ($c_0 \simeq 2a_p$) fait apparaître les relations suivantes:

$$a \simeq 3a_0 \quad \text{et} \quad c \simeq 3c_0.$$

Il est donc permis d'envisager un phénomène d'ordre entre les ions calcium et niobium des sites B , voisin de celui observé entre les ions NH_4^+ et Fe^{3+} dans $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$. L'arrangement des cations des sites octaédriques dans la maille quadratique de cette phase peut en effet être décrit par deux types de plans (011). Des plans simples uniquement occupés par les ions niobium, alternent avec des plans mixtes occupés simultanément par des ions niobium et calcium (Fig. 8), conduisant à la formulation:



Dans une telle hypothèse, le triplement des paramètres a et c de la maille quadratique par

rapport à la maille originale de type $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ résulterait d'un ordre entre les ions calcium et niobium des plans mixtes, correspondant aux sites B'' .

Le groupe d'espace, $P4/nnc$, observé pour cette phase est tout à fait compatible avec ce modèle. On peut en effet aisément rendre compte de l'arrangement des ions niobium des sites B' , correspondant aux plans simples "niobium" en répartissant ces derniers dans les positions suivantes: $2b$, $8j$ ($x \simeq \frac{2}{3}$), $8h$ ($x \simeq \frac{1}{3}$), $16k$ ($x \simeq 0, y \simeq \frac{1}{3}, z \simeq \frac{1}{6}$), $16k$ ($x \simeq \frac{1}{3}, y \simeq \frac{2}{3}, z \simeq \frac{1}{6}$) et $4e$ ($z \simeq \frac{1}{6}$); les ions calcium et niobium, des plans mixtes, correspondant aux sites B'' , seront alors répartis de façon ordonnée, entre les sites suivants: $2a$, $4e$ ($x \simeq \frac{1}{3}$), $8i$ ($x \simeq \frac{2}{3}$), $8h$ ($x \simeq \frac{1}{3}$), $16k$ ($x \simeq \frac{1}{6}, y \simeq \frac{1}{6}, z \simeq \frac{1}{6}$), et $16k$ ($x \simeq \frac{1}{2}, y \simeq \frac{1}{6}, z \simeq \frac{1}{6}$). Le nombre des ions calcium, et niobium, obtenus pour cette composition, implique alors que les sites $2a$ soient occupés par des ions calcium, alors que les sites $4e$ seraient occupés par des ions niobium. Dans ces conditions, quatre types de distributions

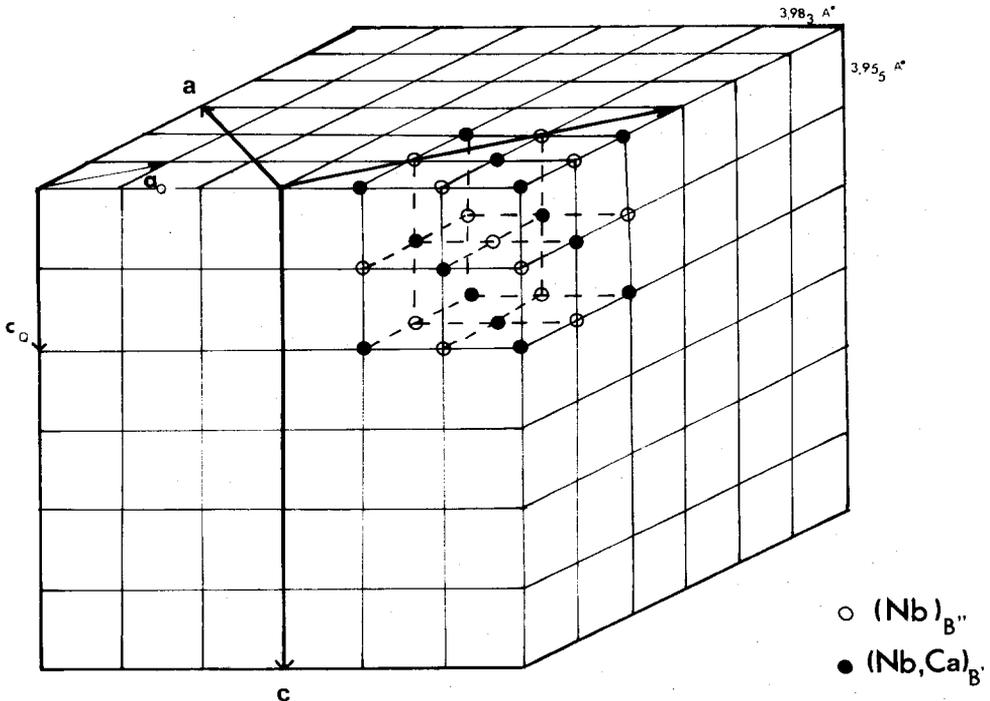


FIG. 8. La pérovskite ordonnée $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_{8-x}$: relations entre la maille quadratique et la maille de type $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$.

ordonnées des atomes de niobium et de calcium ($24 + 24$), restant entre les sites $8h$, $8i$, et $2 \times 16(k)$ sont alors possibles.

Cette hypothèse structurale expliquerait également la métastabilité du composé $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, qui serait caractérisé par un état d'ordre partiel, presque parfait, des ions niobium et calcium des sites B'' , conduisant,

pour la maille quadratique de mêmes dimensions, à la formulation: $[\text{Ca}_{98.5}\square_{9.5}]_A[(\text{Nb}_{54})_{B'}(\text{Nb}_{27}\text{Ca}_{27})_{B''}]_B\text{O}_{324}$.

Les Composés $\text{Ca}_n\text{Nb}_n\text{O}_{3n+2}$

Le niobate $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, dont la structure a été établie par Megaw (5), constitue le terme

TABLEAU V

$\text{Ca}_n\text{Nb}_n\text{O}_{3n+2}$					
n	Composition	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Plan $0kl$ Fig.
5	$\text{Ca}_5\text{Nb}_5\text{O}_{17}$	3.86 ₆	31.92	5.47 ₆	9
4.5	$\text{Ca}_9\text{Nb}_9\text{O}_{31}$	3.85 ₇	58.75	5.49 ₅	10
4.25	$\text{Ca}_{17}\text{Nb}_{17}\text{O}_{57}$	3.85 ₅	111.84	5.50	11

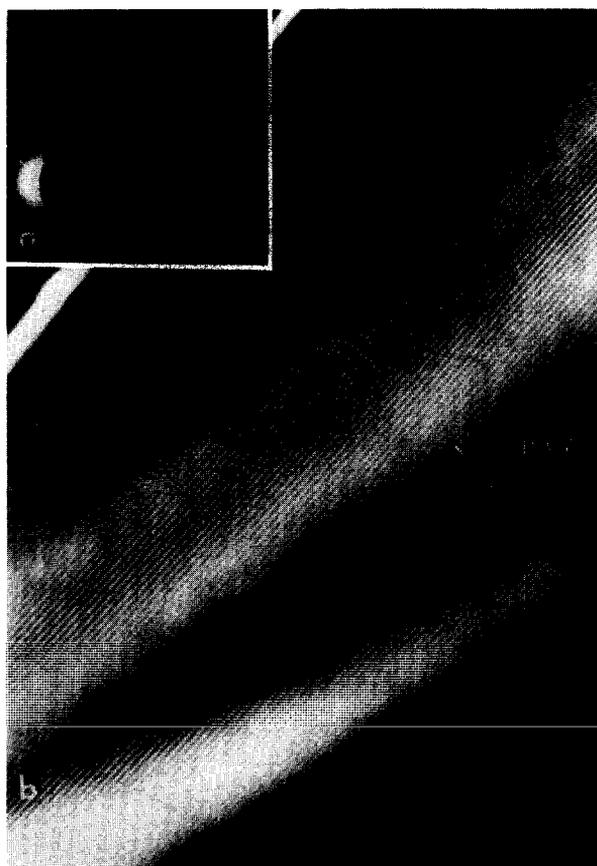


FIG. 9. (a) Plan (100) du terme $n = 5$ de la série $\text{Ca}_n\text{Nb}_n\text{O}_{3n+2}$. (b) Résolution des plans (010) équidistants de 31.92 Å.

$n = 4$ d'une série de phases multiples de formulations $A_n B_n X_{3n+2}$ mises en évidence simultanément par plusieurs équipes, lors de l'étude des systèmes $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ - NaNbO_3 et $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ - CaTiO_3 (6, 16-18). Les auteurs montrent que le réseau de ces composés est caractérisé par des feuillets crénelés d'octaédres BX_6 , de type pérovskite et fortement distordus, dont l'épaisseur est de n octaédres. Les ions A (La, Ca, Na) sont insérés dans les cages "pérovskites" et entre les feuillets assurant ainsi la cohésion du réseau. Compte tenu de ces résultats et de l'existence des deux composés limites $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ et CaNbO_3 , l'obtention de phases isotypes, $\text{Ca}_n\text{Nb}_n\text{O}_{3n+2}$ pouvait être envisagée.

Résultats

Par chauffage des mélanges d'oxyde Nb_2O_5 et de carbonate CaCO_3 , deux termes de cette série ont été isolés: $n = 5$ et 4.5; le terme $n = 4.25$ a été mis en évidence mais n'a pu cependant être obtenu de façon quantitative: il apparaît toujours mélangé à de faibles quantités de termes $n = 4, 4.5$, et 5.

Le composé $\text{Ca}_5\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ ($n = 5$)

Des monocristaux de qualité médiocre du terme $n = 5$, ont été obtenus. L'étude de leurs diagrammes de Weissenberg a permis d'indexer sans ambiguïté le diffractogramme de cette phase dans le système orthorhombique

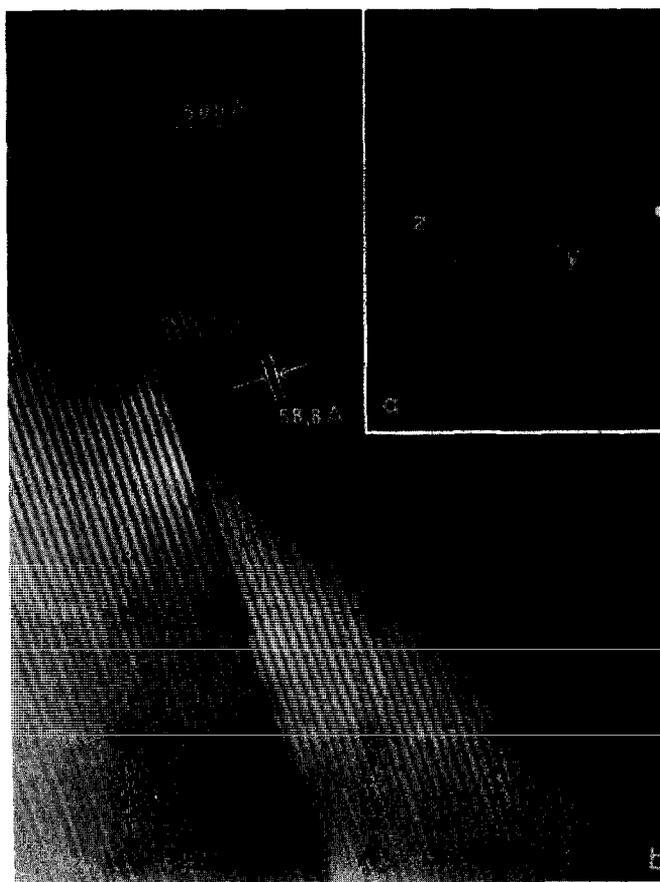


FIG. 10. (a) Plan (100) du terme $n = 4.5$ de la série $\text{Ca}_n\text{Nb}_n\text{O}_{3n+2}$. (b) Résolution des plans (010) équidistants de 58.75 Å.

(Tableau V). L'étude par diffraction électronique de microcristaux de cette phase vient confirmer ces résultats, comme le montre le diagramme relatif au plan $0kl$ (Fig. 9a). La résolution des plans (010) équidistants de 31.92 Å, a été obtenue par microscopie électronique (Fig. 9b).

Le composé $Ca_9Nb_9O_{31}$ ($n = 4.5$)

Le diffractogramme du terme 4.5 qui correspond à une intercroissance des termes $n = 4$ et 5, a été aisément identifié à celui des composés $NaCa_8Nb_9O_{31}$ et $CaLa_8Ti_9O_{31}$, permettant ainsi de préciser les paramètres de la maille (Tableau V).

La Fig. 10 présente la résolution des plans (010), équidistants de 58.75 Å et le plan de diffraction correspondant. Le terme 4.5 correspond à un empilement régulier de groupes de 4 et de 5 octaédres, noté 1 par Fayard et coll. (19).

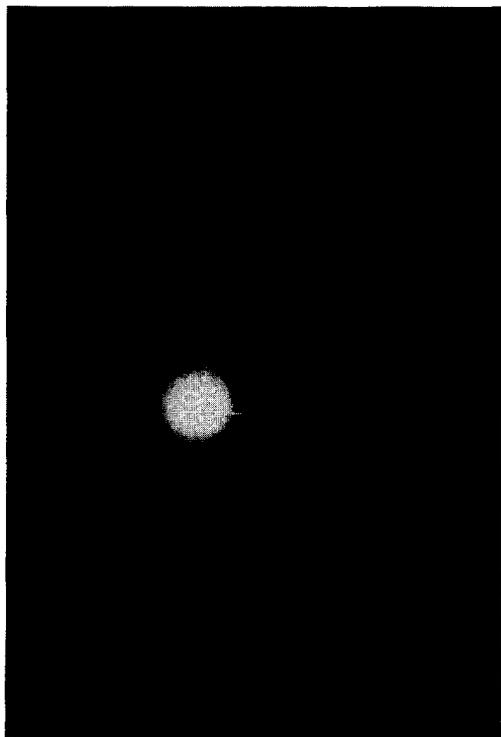


FIG. 11. Plan de diffraction (100) du terme $n = 4.25$.

Le composé $Ca_{17}Nb_{17}O_{57}$ ($n = 4.25$)

Bien qu'il n'ait pu être obtenu à l'état pur, l'étude par diffraction électronique de microcristaux de ce composé, a permis d'indexer son diffractogramme (Tableau V) dans une maille orthorhombique de paramètres $a = 3.85_3$, $b = 111.84$, et $c = 5.50$ Å. Le cliché de diffraction électronique du plan $0kl$ (Fig. 11), confirme les valeurs de ces paramètres. Nous n'avons pu étudier ces plans en résolution directe, tous les cristaux observés se sont décomposés sous le faisceau électronique.

Polytypismes dans les phases $Ca_nNb_nO_{3n+2}$

Des structures à mailles géantes pour les termes tels que $4 < n < 4.5$, résultent d'intercroissances multiples de termes $n = 4$ et $n = 5$, ont été observées par microscopie électronique (Fig. 12). Ces termes d'intercroissances complexes sont analogues à ceux mis en évidence et étudiés par Fayard et coll. (19) dans les phases $(Ca, Na)_nNb_nO_{3n+2}$. En reprenant le système de notation de ces auteurs, où un terme est identifié par le nombre de couches de 4 octaédres, séparées par une seule couche de 5 octaédres, nous avons observé par résolution directe des plans du réseau (Fig. 12) les termes 1., 2., 3., 4., et 7.; les séquences 223, 2223 semblent les plus stables. Remarquons de plus, que le terme noté 2. qui correspond à la composition 4,33 (... 445445 ...) est le plus fréquent. D'autre part, les micrographies 9 et 11 correspondent à deux zones différentes d'un même cristal dans lequel les termes notés 2., 3., 4., et 7. apparaissent en intercroissance avec le terme 1. (... 4545 ...).

Ces premiers résultats mettent en évidence l'aptitude du niobium (IV) à donner des phases multiples $Ca_nNb_nO_{3n+2}$. Il faut remarquer que, quelles que soient les températures comprises entre 1200 et 1500°C et les durées des traitements thermiques, nous n'avons jamais observé la formation de termes $n \geq 6$. Ces observations sont à rapprocher de celles effectuées par Fayard et coll. (19) pour les phases $(Ca, Na)_nNb_nO_{3n+2}$, qui ont signalé que les termes $n \geq 7$ étaient difficiles à obtenir. Une

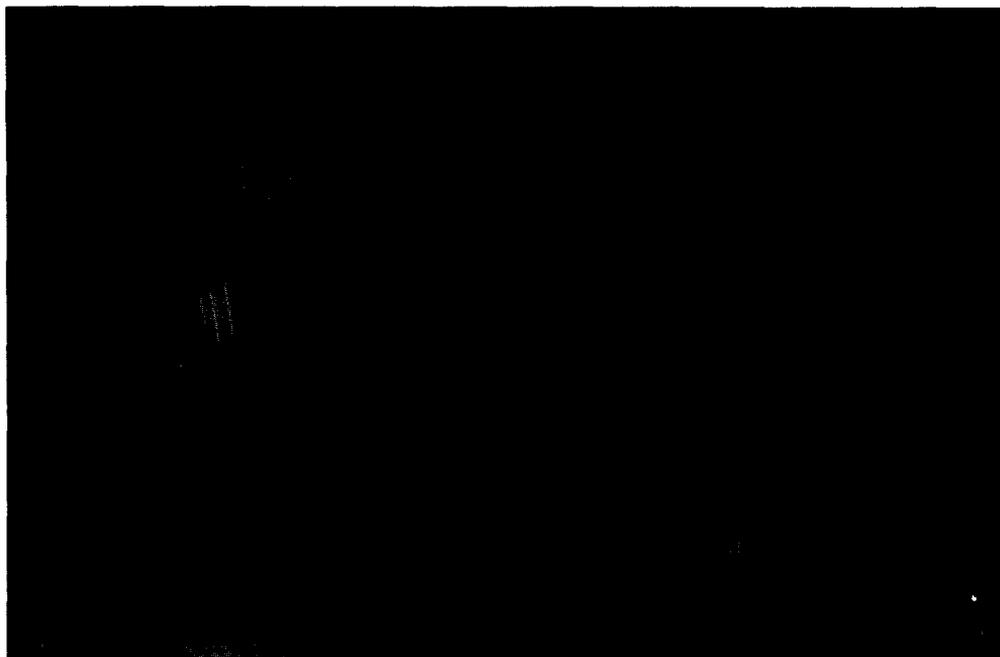


FIG. 12. Mise en évidence par microscopie électronique d'intercroissances complexes pour les termes 1., 2., 3., 4., et 7. dans les composés $\text{Ca}_n\text{Nb}_n\text{O}_{3n+2}$ ($4.5 = n + 4$).

recherche systématique des conditions d'existence et de préparation ainsi qu'une étude approfondie par microscopie électronique de ces phases seront nécessaires, pour permettre de préciser ces phénomènes d'intercroissances.

Conclusion

Les résultats obtenus au cours de cette étude, font apparaître la grande aptitude du niobium et du calcium à donner des oxydes de type pérovskite ou de structure dérivée; la présence dans la plupart des phases obtenues, du niobium simultanément à deux états d'oxydation IV et V, laisse espérer pour ces dernières des propriétés électriques intéressantes.

Bibliographie

1. IBRAHIM, BRIGHT, ET ROWLAND, *J. Amer. Ceram. Soc.* **45**, 239 (1962).
2. JONGEJAN, *J. Less Common Metals* **19**, 193 (1969).
3. H. J. GOLDSCHMIDT, *Metallurgia* 241 (Déc. 1960).
4. J. LAMURE ET J. L. COLAS, *C.R. Acad. Sci. Paris* **270**, 700 (1970).
5. J. K. BRANDON ET H. D. MEGAW, *Philos. Mag.* **21**, 189 (1970).
6. A. CARPY, P. AMESTOY, ET J. GALY, *C.R. Acad. Sci. Paris* **277**, 501 (1973).
7. M. D. MEGAW, *Proc. Phys. Soc. London* **58**, 133 (1946).
8. F. STUDER, Y. MONFORT, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **7**, 269 (1975).
9. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr.* **25**, 925 (1969).
10. L. KATZ ET R. WARD, *Inorg. Chem.* **3**, 205 (1964).
11. M. WELLS ET D. MEGAW, *Proc. Phys. Soc.* **78**, 1258 (1961).
12. F. GALASSO, L. KATZ, ET R. WARD, ET R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 820 (1959).
13. F. GALASSO, J. L. BARRANTE, ET L. KATZ, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 2830 (1961).
14. T. NAKAMURA ET I. ISHII, *Mat. Res. Bull.* **11**, 1097 (1976).
15. J. ROWLAND, BRIGHT, ET JONGEJAN, *Mines Branch Research Report*, R 48 (1959).
16. M. NANOT, F. QUEYROUX, J. C. GILLES, A. CARPY, ET J. GALY, *J. Solid State Chem.* **11**, 272 (1974).
17. R. PORTIER, M. FAYARD, A. CARPY, ET J. GALY, *Mat. Res. Bull.* **9**, 371 (1974).
18. M. NANOT, F. QUÉROUX, J. C. GILLES, R. PORTIER, ET M. FAYARD, *Mat. Res. Bull.* **10**, 313 (1975).
19. R. PORTIER, A. CARPY, M. FAYARD, ET J. GALY, *Phys. Stat. Solidi (a)* **30**, 683 (1975).