

## Etude cristallographique des termes $n = 4, 5$ et $6$ des séries $(\text{La}, \text{Ca})_n\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ , $(\text{Nd}, \text{Ca})_n\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ et $\text{Ca}_n(\text{Ti}, \text{Nb})_n\text{O}_{3n+2}$

MONIQUE NANOT, FRANCINE QUEYROUX  
ET JEAN-CLAUDE GILLES

*ESPCI-Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, 10 rue Vauquelin 75231,  
Paris Cedex 05, France*

Received May 25, 1978

The homologous phases corresponding to the formula  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  observed in the systems:  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$  and  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$ , have a structure derived from the structure of perovskite by periodic crystallographic shears, which delimitate  $n$  octahedra thick sheets. In the  $[0\ 1\ 0]^*$  direction, the sheets are following each other with two types of arrangement.

Crystals of terms  $n = 4, 5$  and  $6$  were investigated by X-ray diffraction. According to the type of arrangement of the sheets, the phases studied have either an orthorhombic symmetry or a monoclinic symmetry, this last one giving rise to merohedral twins.

### Introduction

Les phases de formule générale  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  que nous avons mises en évidence dans les systèmes  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$  et  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$  ont fait l'objet de plusieurs publications. Celles-ci ont été consacrées, d'une part, à l'étude par diffraction X du mode de formation et de la stabilité de ces différentes phases, d'autre part, à leur examen en microscopie électronique. (1-4).

Le présent article est relatif à l'étude cristallographique effectuée sur poudres et monocristaux des termes  $n = 4, 5, 6$ : détermination de la symétrie, des paramètres cristallins et du groupe spatial. Pour la bonne compréhension de cet article nous rappellerons les caractéristiques structurales essentielles de ces nouvelles phases.

### Principes structuraux

Le point de départ de la mise en évidence des phases  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  a été, ainsi que nous l'avons déjà montré (1-4), la détermination de la structure cristalline des différents termes  $n = 4$ , de formule  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  ( $\text{A} = \text{La}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ;  $\text{B} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) réalisée par nous-mêmes et différents autres auteurs (5-19).

Toutes les phases  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  possèdent une structure bâtie sur un même modèle. Nous distinguerons néanmoins les phases  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  pour lesquelles  $n$  est un entier et celles pour lesquelles  $n$  est fractionnaire.

1. *n entier*: la structure des phases  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  correspondantes dérive de la structure pérovskite ( $p$ ) par des cisaillements périodiques parallèles au plan  $(0\ \bar{1}\ 1)_p$  et de vecteur  $\frac{1}{10}[5\ \bar{3}\ 3]_p$ . Ceux-ci délimitent des feuilletts, de type pérovskite déformée, parallèles au plan  $(0\ \bar{1}\ 1)_p$ . Chacun d'eux,

d'épaisseur  $n$  octaèdres, a pour composition  $(A_n B_n O_{3n+2})_\infty$ .

Les cations A sont situés d'une part dans les cavités cubooctaédriques au sein des feuillets, d'autre part entre les feuillets où ils assurent la cohésion de la structure (Fig. 1).

2. *n fractionnaire*: les phases correspondantes doivent être considérées comme des phases hybrides résultant de l'intercroissance syntaxique ordonnée de feuillets d'épaisseur différente. Dans ce cas, le  $n$  de la formule générale n'est plus caractéristique du nombre d'octaèdres composant chaque feuillet, il indique seulement un nombre moyen d'octaèdres et la composition de la phase considérée (Fig. 2).

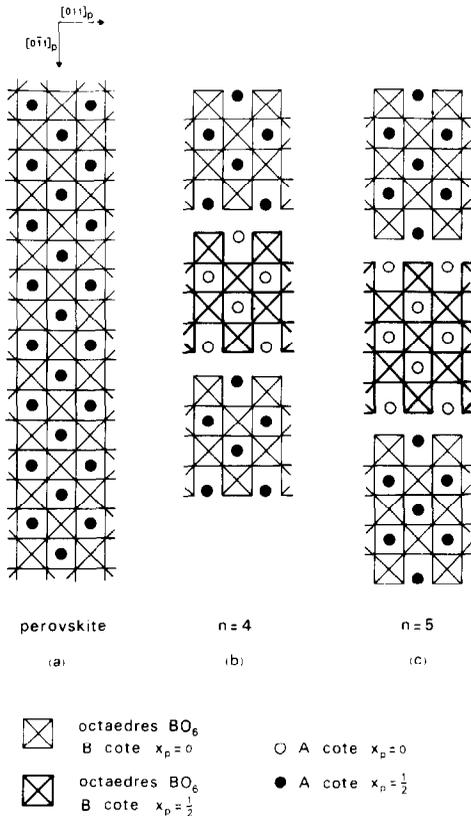


FIG. 1. (a) Projection suivant  $[1\ 0\ 0]_p$  de la structure pérovskite idéalisée. (b) et (c) Projection suivant  $[1\ 0\ 0]_p$  de la structure idéalisée des termes  $n = 4$  et  $n = 5$ .

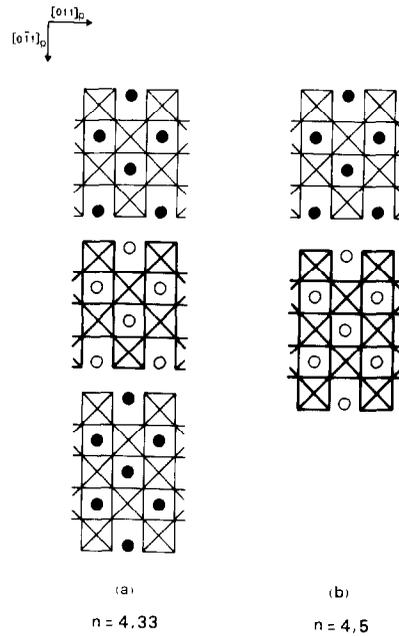


FIG. 2. Représentation de la séquence pour les termes  $n = 4,33$  et  $n = 4,5$ . Structure pérovskite idéalisée. (a)  $n = 4,33$ , (b)  $n = 4,5$ .

De l'étude des composés  $A_2B_2O_7$  il ressort que suivant la direction  $[1\ 0\ 0]$ , chaque feuillet est constitué de couches d'épaisseur  $a_p$ . Celles-ci peuvent:

— soit être toutes identiques. C'est le cas des composés  $Sr_2Ta_2O_7$  (Fig. 3a),  $Ca_2Nb_2O_7$  et  $Sr_2Nb_2O_7$  (Fig. 3b). La symétrie est orthorhombique et le paramètre cristallin  $a_n$  est égal à  $a_p$  (cf. Tableau I).

— soit présenter deux types de disposition, X est Y, qui alternent régulièrement suivant la direction  $[1\ 0\ 0]$ . C'est le cas des composés  $Ca_2Nb_2O_7$ ,  $Sr_2Nb_2O_7$ ,  $La_2Ti_2O_7$  et  $Nd_2Ti_2O_7$  (Fig. 3c). Le paramètre cristallin  $a_n$  est alors égal à  $2a_p$  (cf. Tableau I).

La différence entre les couches X et Y porte essentiellement sur l'inclinaison, par rapport au plan  $(1\ 0\ 0)$ , du plan de base des octaèdres  $BO_6$ .

Suivant la direction  $[0\ 1\ 0]^*$ , les feuillets se succèdent de deux en deux de deux façons différentes, conduisant ainsi à deux modes d'arrangement possibles:

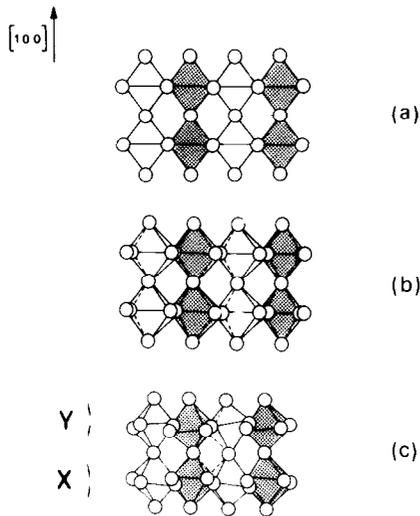


FIG. 3. Représentation des couches X et Y d'un feuillet. (a) et (b): X = Y, (c): X ≠ Y.

— Arrangement de type I représenté par le symbole XY (Fig. 4a); les lettres *i* et *p* placées en indice désignent seulement la parité du feuillet. La symétrie des composés est alors monoclinique.

— Arrangement de type II représenté par le symbole XX (ou YY). Dans ce cas la symétrie des composés est orthorhombique (Fig. 5).

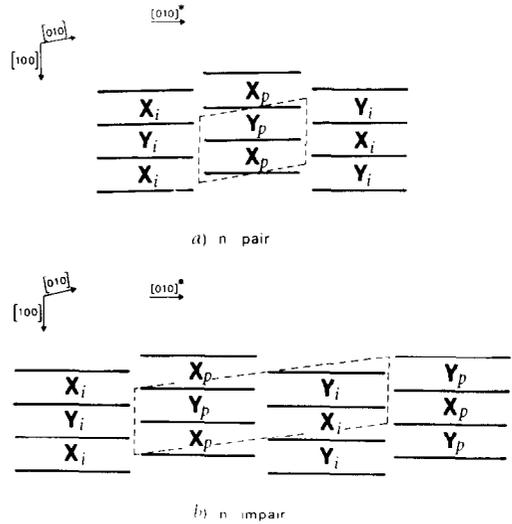


FIG. 4. Arrangement I: symétrie monoclinique.

Pour les couches de même nature ( $X_i, X_p$ ) ou ( $Y_i, Y_p$ ):

— le plan de base des octaèdres BO<sub>6</sub>, pour lesquels les cations B sont à des cotes voisines suivant Oz, présente une même inclinaison par rapport au plan (1 0 0). (Fig. 3).

— la projection, sur le plan (1 0 0), des quatre atomes d'oxygène de la base de ces

TABLEAU I  
CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES DES DIFFÉRENTS TERMES  $n=4$  CONNUS

Composés		Symétrie		Paramètres cristallins (Å) <sup>a</sup>			Groupe spatial
Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	(6)(10)	orthorhombique	X = Y	a = 3,85	b = 26,45	c = 5,50	Cmc2 <sub>1</sub>
	(11)	orthorhombique	X ≠ Y	a = 7,69	b = 26,46	c = 5,50	Pbn2 <sub>1</sub>
	(5, 7, 12)	monoclinique	X ≠ Y	a = 7,72	b = 13,40	c = 5,51	P112 <sub>1</sub>
				γ = 98°, 28			
Sr <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	(9)(18)	orthorhombique	X = Y	a = 3,93	b = 26,73	c = 5,68	Cmc2 <sub>1</sub>
	(17)	orthorhombique	X ≠ Y	a = 7,94	b = 26,65	c = 5,70	Pbn2 <sub>1</sub>
Sr <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	(9)(19)	orthorhombique	X = Y	a = 3,94	b = 27,20	c = 5,69	Cmcm
La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	(16)	orthorhombique	X ≠ Y	a = 7,81	b = 25,74	c = 5,55	Pbn2 <sub>1</sub>
	(8, 14, 15)	monoclinique	X ≠ Y	a = 7,80	b = 13,01	c = 5,55	P112 <sub>1</sub>
				γ = 98°, 60			
Nd <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	(8, 13)	monoclinique	X ≠ Y	a = 7,68	b = 13,02	c = 5,48	P112 <sub>1</sub>
				γ = 98°, 47			

<sup>a</sup> Les paramètres indiqués sont ceux mentionnés dans la publication la plus récente.

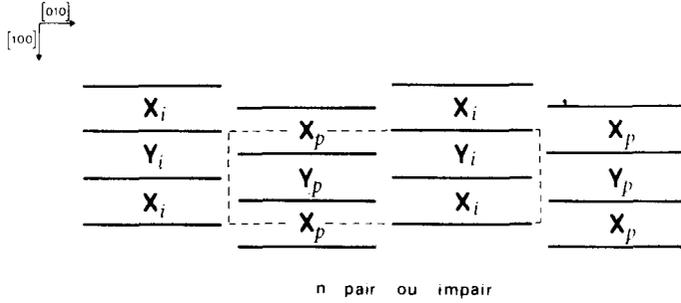


FIG. 5. Arrangement II: symétrie orthorhombique.

mêmes octaèdres se fait selon un quadrilatère de même orientation (Fig. 6).

La particularité pour les termes  $n=4$  d'exister sous des variétés structurales voisines est liée à la possibilité pour la structure pérovskite des feuillet d'être plus ou moins déformée.

L'apparition de ces formes structurales différentes et d'énergie de formation vraisemblablement très voisine, semble dépendre du mode de préparation.

On remarque que les structures observées pour les termes  $n=4$  sont toutes caractérisées par la présence d'axes binaires hélicoïdaux parallèles à la direction  $[0\ 0\ 1]$ .

L'ensemble de ces résultats concernant les termes  $n=4$  nous a permis de prévoir les paramètres cristallins de toute phase  $A_nB_nO_{3n+2}$ .

a. Phases  $A_nB_nO_{3n+1}$  pour lesquelles  $n$  est un nombre entier

Leur symétrie peut être soit monoclinique, soit orthorhombique.

— *symétrie monoclinique* (Fig. 4)

$$a_n = 2a_p$$

$$b_n = \frac{1}{2 \sin \gamma} (na_p\sqrt{2} + 2^\circ K) \quad n \text{ pair}$$

$$b_n = \frac{1}{\sin \gamma} (na_p\sqrt{2} + 2^\circ K) \quad n \text{ impair}$$

$$c_n = a_p\sqrt{2}$$

$$\text{tg} \gamma = -\frac{1}{a_p} (na_p\sqrt{2} + 2^\circ K).$$

— *symétrie orthorhombique*:  $n$  pair ou impair (Fig. 5)

$$a_n = a_p \text{ ou } 2a_p$$

$$b_n = na_p\sqrt{2} + 2^\circ K$$

$$c_n = a_p\sqrt{2}$$

K: distance entre deux feuillet consécutifs est voisine de  $\frac{2}{5}a_p\sqrt{2}$ .

b. Phases  $A_nB_nO_{3n+2}$  pour lesquelles  $n$  est nombre fractionnaire

Nous ne considérerons que les phases hybrides dont la formation est la plus probable, c'est-à-dire celles susceptibles d'apparaître entre deux termes correspondant à des valeurs de  $n$  entières et consécutives.

Nous supposerons ces phases constituées de  $q$  feuillet de  $n'$  octaèdres d'épaisseur et de  $r$  feuillet de  $n''$  octaèdres d'épaisseur. Nous choisirons arbitrairement  $n'$  pair et  $n''$  impair.

$$n = \frac{qn' + rn''}{q + r}.$$

Quelle que soit la disposition des feuillet à l'intérieur de la séquence, celle-ci aura pour longueur suivant la direction  $[0\ \bar{1}\ 1]_p$ :

$$L = (qn' + rn'') \frac{a_p\sqrt{2}}{2} + (q + r)K.$$

La dimension du paramètre  $b_n$  dépend de la parité de  $q$  et  $r$ . Les relation reliant  $L$  et  $b_n$  sont consignées dans le tableau II.

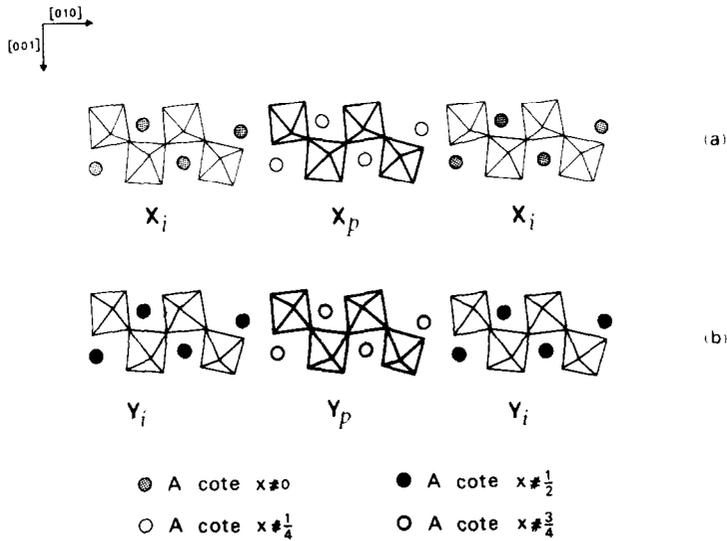


FIG. 6. Arrangement de type II: projection sur le plan (1 0 0) des couches  $X_i$  et  $X_p$ (a);  $Y_i$  et  $Y_p$ (b).

### Résultats expérimentaux

Nous ne rappellerons pas le mode de formation et la stabilité des phases  $A_nB_nO_{3n+2}$  qui ont fait l'objet d'une récente publication (4).

L'étude cristallographique des termes  $n = 4, 5, 5$  et  $6$  réalisée sur monocristaux a été

menée parallèlement à un examen en microscopie électronique décrit précédemment (3).

#### 1. Composés $A_{4,5}B_{4,5}O_{15,5}$

L'étude faite en microscopie électronique a montré que les composés  $A_{4,5}B_{4,5}O_{15,5}$  mis en évidence dans les trois systèmes étudiés

TABLEAU II  
RELATIONS ENTRE LA LONGUEUR DE LA SÉQUENCE  $L$  ET LE  
PARAMÈTRE CRISTALLIN  $b_n$

Symétrie	Parité de $q$ et $r$	$b_n$	$tg \gamma$
Monoclinique $a_n = 2a_p$ $c_n = a_p\sqrt{2}$	$q$ et $r$ pairs	$b_n = \frac{L}{\sin \gamma}$	
	$q$ pair, $r$ impair	$b_n = \frac{2L}{\sin \gamma}$	$\frac{-2L}{(q+r)a_p}$
	$q$ impair, $r$ pair	$b_n = \frac{L}{\sin \gamma}$	
	$q$ et $r$ impairs	$b_n = \frac{2L}{\sin \gamma}$	
Orthorhombique $a_n = a_p$ ou $2a_p$ $c_n = a_p\sqrt{2}$	$q$ et $r$ pairs	$b_n = L$	
	$q$ pair, $r$ impair	$b_n = 2L$	
	$q$ impair, $r$ pair	$b_n = 2L$	
	$q$ et $r$ impairs	$b_n = 2L$	

résultent de l'intercroissance syntaxique ordonnée de feuillets de 4 et 5 octaèdres d'épaisseur, en alternance régulière (3).

L'examen des clichés de Weissenberg révèle une symétrie orthorhombique, quel que soit le système envisagé. Les dimensions de la maille, affinées à partir du diagramme de poudre, sont celles prévues par notre hypothèse:

$$\begin{aligned} &(\text{La}_4\text{Ca}_{0,5})\text{Ti}_{4,5}\text{O}_{15,5} \\ &\left\{ \begin{array}{l} a_n = 7,808 \pm 0,007 \text{ \AA} \\ b_n = 57,10 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ c_n = 5,536 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{array} \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &(\text{Nd}_4\text{Ca}_{0,5})\text{Ti}_{4,5}\text{O}_{15,5} \\ &\left\{ \begin{array}{l} a_n = 7,680 \pm 0,007 \text{ \AA} \\ b_n = 57,00 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ c_n = 5,464 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{array} \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{Ca}_{4,5}(\text{Nb}_4\text{Ti}_{0,5})\text{O}_{15,5} \\ &\left\{ \begin{array}{l} a_n = 7,675 \pm 0,007 \text{ \AA} \\ b_n = 58,88 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ c_n = 5,484 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{array} \right. \end{aligned}$$

Les règles d'existence des taches de diffraction sont les suivantes:

$$\left. \begin{array}{l} hkl \\ 0kl \\ h0l \end{array} \right\} \text{ sans condition}$$

$$hk0 \quad h+k=2n$$

$$h00 \quad h=4n$$

$$0k0 \quad (k=2n)$$

$$00l \quad l=2n$$

Elles coïncident avec celles des groupes spatiaux  $Pm\bar{m}n$ ,  $Pm2_1n$  et  $P2_1mn$  à ceci près que sont éteintes les taches  $h00$  telles que  $h=4n+2$ , ainsi que toutes les taches  $00l$  telles que  $l=2n+1$ .

Si l'on se réfère aux différents modes de déformation et d'arrangement observés pour

les octaèdres, dans les différents termes  $n=4$  connus, on constate que les éléments de symétrie des trois groupes sélectionnés entraînent que le plan de base des octaèdres soit parallèle au plan  $(100)$ . Cette disposition est peu compatible avec une différenciation des couches  $X$  et  $Y$  imposée par la valeur  $2a_p$  du paramètre  $a$ .

Ces différentes observations nous ont donc conduits à envisager pour les composés  $A_{4,5}B_{4,5}O_{15,5}$  étudiés une symétrie monoclinique avec un arrangement des feuillets de type I et une maille ayant les dimensions prévues par notre hypothèse (Fig. 7). Les remarques antérieures concernant la disposition des octaèdres dans les couches  $X_i$  et  $X_p$  (ou  $Y_i$  et  $Y_p$ ) s'appliquent également aux couches  $X'_i$  et  $X'_p$  (ou  $Y'_i$  et  $Y'_p$ ).

Le seul mode de réseau compatible avec ce type de disposition des feuillets est primitif. Les groupes spatiaux possibles sont  $P112_1$  et  $P112_1/b$ .

La symétrie orthorhombique révélée par les clichés de rayons X n'est donc qu'une symétrie apparente liée à l'existence d'un maillage par méridienne. Le plan de maclage est parallèle au plan  $(010)$ ; son orientation est imposée par notre modèle structural et sera donc la même pour toute phase  $A_nB_nO_{3n+2}$  monoclinique et maclée.

La matrice permettant de transformer les vecteurs de base de la maille orthorhombique en ceux de la maille monoclinique s'écrit:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Nous avons, dans cette hypothèse, procédé à une nouvelle indexation des clichés de Weissenberg.

On constate que, quelle que soit la rangée considérée, il y a superposition des noeuds des réseaux réciproques relatifs aux deux individus de maclage 1 et 2.

La matrice qui permet d'obtenir les indices  $h_2k_2l_2$  d'une tache quelconque à partir de

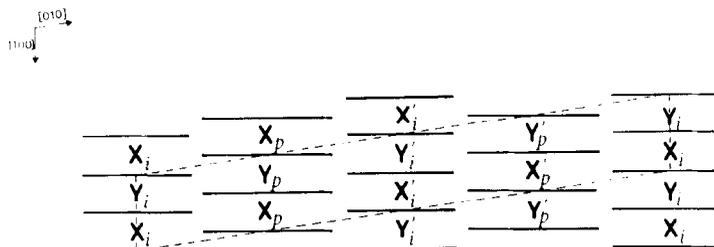


FIG. 7. Disposition de la maille monoclinique des composés A<sub>4,5</sub>B<sub>4,5</sub>O<sub>15,5</sub>. Alternance de feuillets de 4 et 5 octaèdres d'épaisseur. Les cations des couches X'<sub>i</sub> et Y'<sub>i</sub> se déduisent de ceux des couches X<sub>i</sub> et Y<sub>i</sub> par une translation voisine de  $\frac{1}{2}[0 \ 1 \ 1]$ .

ses indices  $h_1 \ k_1 \ l_1$  (et inversement) s'écrit:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \bar{2} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

L'examen des clichés de Weissenberg montre que:

— la possibilité d'existence de toutes les taches de type  $hkl$ ,  $0kl$ ,  $h0l$  et  $h00$  est compatible avec les groupes prévus  $P2_1$  et  $P2_1/b$ . La condition observée  $h = 4n$  pour l'existence des taches  $h00$ , dans l'interprétation orthorhombique, est liée à l'absence fortuite des taches  $h\bar{h}0$  telles que  $h = 4n + 2$ , dans la base monoclinique.

— les taches  $hk0$ ,  $0k0$  et  $00l$  satisfont les relations:

$$\begin{aligned} hk0 & \quad k = 2n \\ 0k0 & \quad (k = 2n) \\ 00l & \quad l = 2n. \end{aligned}$$

Le groupe spatial le plus probable pour les composés A<sub>4,5</sub>B<sub>4,5</sub>O<sub>15,5</sub> est donc  $P112_1/b$ .

Les feuillets de 4 octaèdres d'épaisseur n'étant pas centrosymétriques, les axes

binaires hélicoïdaux et les centres d'inversion sont situés respectivement dans les feuillets de 4 et 5 octaèdres d'épaisseur.

Notons, cependant, que l'éventualité du groupe  $P2_1$  ne doit pas être rejetée. En effet, le choix entre les groupes  $P2_1$  et  $P2_1/b$  pouvant reposer sur des différences très faibles, quant aux positions des atomes dans la maille, les taches  $hk0$  ( $k = 2n + 1$ ) peuvent ne pas être décelées sur les clichés de rayons X en raison de la faiblesse de leur intensité.

Les valeurs des paramètres cristallins des trois composés A<sub>4,5</sub>B<sub>4,5</sub>O<sub>15,5</sub> étudiés sont consignées dans le tableau III.

## 2. Composés A<sub>5</sub>B<sub>5</sub>O<sub>17</sub>

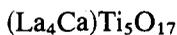
L'observation en microscopie électronique des composés (La<sub>4</sub>Ca)Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub>, (Nd<sub>4</sub>Ca)Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> et Ca<sub>5</sub>(Nb<sub>4</sub>Ti)O<sub>17</sub> montre que ceux-ci sont constitués de feuillets de 5 octaèdres d'épaisseur, se succédant régulièrement (3).

Les clichés de Weissenberg révèlent, pour chacun d'eux, une symétrie orthorhombique et une maille dont les dimensions affinées à partir des diagrammes de poudre sont les

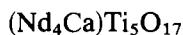
TABLEAU III  
PARAMÈTRES CRISTALLINS DES TERMES  $n = 4,5$  MONOCLINIQUES

Composés	$a_n$ (Å)	$b_n$ (Å)	$c_n$ (Å)	$\gamma$ (degrès)	Z
(La <sub>4</sub> Ca <sub>0,5</sub> )Ti <sub>4,5</sub> O <sub>15,5</sub>	7,808 ± 0,007	57,63 ± 0,05	5,536 ± 0,005	97,79 ± 0,05	8
(Nd <sub>4</sub> Ca <sub>0,5</sub> )Ti <sub>4,5</sub> O <sub>15,5</sub>	7,680 ± 0,007	57,52 ± 0,05	5,464 ± 0,005	97,67 ± 0,05	8
Ca <sub>4,5</sub> (Nb <sub>4</sub> Ti <sub>0,5</sub> )O <sub>15,5</sub>	7,675 ± 0,007	59,38 ± 0,05	5,484 ± 0,005	97,43 ± 0,05	8

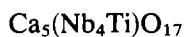
suivantes:



$$\begin{cases} a_n = 7,784 \pm 0,007 \text{ \AA} \\ b_n = 62,64 \pm 0,06 \text{ \AA} \\ c_n = 5,520 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{cases}$$



$$\begin{cases} a_n = 7,676 \pm 0,007 \text{ \AA} \\ b_n = 62,44 \pm 0,06 \text{ \AA} \\ c_n = 5,443 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{cases}$$



$$\begin{cases} a_n = 7,688 \pm 0,007 \text{ \AA} \\ b_n = 64,20 \pm 0,06 \text{ \AA} \\ c_n = 5,481 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{cases}$$

On constate que le paramètre  $b_n$  a une valeur double de celle prévue par notre hypothèse, pour un arrangement de type II.

Les règles d'existence des taches de diffraction sont les suivantes:

$$hkl \quad h+k=2n$$

$$0kl \quad (k=2n)$$

$$h0l \quad (h=2n)$$

$$hk0 \quad (h+k=2n)$$

$$h00 \quad h=4n$$

$$0k0 \quad k=4n$$

$$00l \quad l=2n$$

Elles sont compatibles avec le groupe  $C222_1$ , à ceci près, toutefois, que l'on observe une absence systématique des taches  $h00$  et  $0k0$  telles que  $h=4n+2$  et  $k=4n+2$ .

Le mode de réseau  $C$  observé est incompatible avec un arrangement des feuillettes de type II et une maille ayant les dimensions observées.

L'idéalisation de la structure pérovskite des feuillettes conduit, pour les termes  $n=5$ , à une maille orthorhombique centrée, de

paramètres:  $a = a_p$ ,  $b = na_p\sqrt{2} + 2^\circ\text{K}$ ,  $c = a_p\sqrt{2}$  et au groupe spatial  $Immm$ .

On constate donc que le groupe  $C222_1$  sélectionné n'est pas un sous-groupe du groupe de symétrie de la structure idéalisée.

Ces considérations nous ont fait renoncer à l'éventualité d'une symétrie orthorhombique. Elles nous ont conduits à envisager, pour les composés  $A_5B_5O_{17}$  étudiés, une symétrie monoclinique avec un arrangement des feuillettes de type I et une maille dont les dimensions sont celles prévues par notre hypothèse (Fig. 4b).

Le seul mode de réseau possible avec cette disposition est primitif; les groupes spatiaux compatibles sont  $P112_1$  et  $P112_1/b$ .

La symétrie orthorhombique révélée par les clichés de Weissenberg est liée à un maillage par mériédrie, comme pour les termes  $n=4,5$ .

Le changement de base maille orthorhombique  $\rightarrow$  maille monoclinique s'effectue à l'aide de la matrice suivante:

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

Il y a superposition de tous les noeuds des réseaux réciproques correspondant aux deux individus de maclé 1 et 2 (Fig. 8).

La matrice qui permet d'obtenir les indices  $h_2 k_2 l_2$  d'une tache quelconque à partir de ses indices  $h_1 k_1 l_1$  (et inversement) s'écrit:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

L'examen des clichés de rayons X conduit alors aux conclusions suivantes:

— les taches  $hkl$ ,  $0kl$ ,  $h0l$ ,  $hk0$  et  $h00$  présentent une possibilité d'existence compatible avec les groupes prévus  $P2_1$  et  $P2_1/b$ . La condition  $h=4n$ , pour l'existence des taches  $h00$  (base orthorhombique), est due à l'absence accidentelle des taches

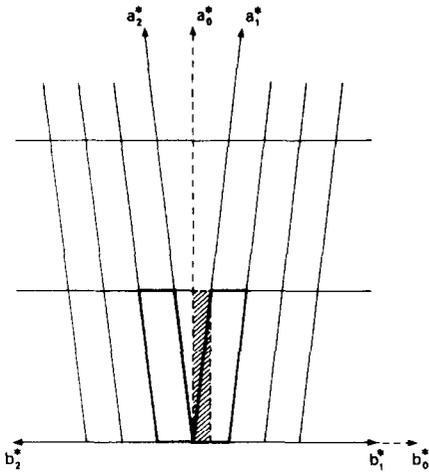


FIG. 8. Orientation des mailles réciproques des deux individus de macle: composés A<sub>5</sub>B<sub>5</sub>O<sub>17</sub>. En trait plein: mailles monocliniques, en pointillé: maille orthorhombique.

*h*(*h*/2)0 telles que *h* = 4*n* + 2 (base monoclinique).

— la règle d'existence *l* = 2*n* pour les réflexions 0 0 *l* confirme la présence d'un axe binaire hélicoïdal parallèle à Oz.

Compte-tenu de la superposition des spectres des deux individus de macle, la présence d'un miroir *b* n'a pu être confirmée que par l'absence systématique des taches *h k* 0 (*h* pair, *k* impair).

Pour les mêmes raisons que précédemment nous émettons, d'autre part, une restriction quant au choix exclusif du groupe *P*2<sub>1</sub>/*b*.

Les axes binaires hélicoïdaux sont situés dans les plans de cisaillement, les centres d'inversion à l'intérieur des feuillets.

Les valeurs des paramètres cristallins de la maille monoclinique des composés A<sub>5</sub>B<sub>5</sub>O<sub>17</sub> sont indiquées dans le Tableau IV.

3. Composés A<sub>6</sub>B<sub>6</sub>O<sub>20</sub>

L'observation en microscopie électronique confirme bien que les composés (La<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>)Ti<sub>6</sub>O<sub>20</sub>, (Nd<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>)Ti<sub>6</sub>O<sub>20</sub> et Ca(Nb<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>)O<sub>20</sub> sont constitués de feuillets de six octaédres d'épaisseur (3).

L'étude par diffraction X montre que les composés (La<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>)Ti<sub>6</sub>O<sub>20</sub> et (Nd<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>)Ti<sub>6</sub>O<sub>20</sub> ont une structure cristalline différente de celle du troisième composé.

a. Composés (La<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>)Ti<sub>6</sub>O<sub>20</sub> et (Nd<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>)Ti<sub>6</sub>O<sub>20</sub>

Le clichés de Weissenberg révèlent une symétrie orthorhombique. Les paramètres cristallins affinés à partir des diagrammes de poudre ont des valeurs conformes à celles prévues par notre hypothèse (cf. Tableau V).

Les règles d'existence relevées pour les taches de diffraction coïncident avec celles des groupes *Pbnm* et *Pbn*2<sub>1</sub>.

Seul le groupe *Pbn*2<sub>1</sub> est compatible avec un arrangement des feuillets de type II et une différenciation des couches X et Y. C'est celui obtenu par Scheunemann et Müller-Buschbaum (11) pour le composé Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, terme *n* = 4. Ce résultat était d'ailleurs prévisible: compte-tenu des arguments qui ont conduit à la conception de cette nouvelle famille de composés, on pouvait s'attendre à ce que tous les termes correspondant à des valeurs de *n* de même parité présentent des caractéristiques

TABLEAU IV

PARAMÈTRES CRISTALLINS DES TERMES *n* = 5 MONOCLINIQUES

Composés	<i>a<sub>n</sub></i> (Å)	<i>b<sub>n</sub></i> (Å)	<i>c<sub>n</sub></i> (Å)	<i>γ</i> (degrés)	<i>Z</i>
(La <sub>4</sub> Ca)Ti <sub>5</sub> O <sub>17</sub>	7,784 ± 0,007	31,56 ± 0,04	5,520 ± 0,005	97,08 ± 0,05	4
(Nd <sub>4</sub> Ca)Ti <sub>5</sub> O <sub>17</sub>	7,676 ± 0,007	31,45 ± 0,04	5,443 ± 0,005	97,01 ± 0,05	4
Ca <sub>5</sub> (Nb <sub>4</sub> Ti)O <sub>17</sub>	7,688 ± 0,007	32,33 ± 0,04	5,481 ± 0,005	96,83 ± 0,05	4

TABLEAU V  
PARAMÈTRES CRISTALLINS DES TERMES  $n=6$  ORTHORHOMBIQUES

Composés	$a_n(\text{Å})$	$b_n(\text{Å})$	$c_n(\text{Å})$	Z
$(\text{La}_4\text{Ca}_2)\text{Ti}_6\text{O}_{20}$	$7,784 \pm 0,007$	$36,80 \pm 0,04$	$5,516 \pm 0,005$	4
$(\text{Nd}_4\text{Ca}_2)\text{Ti}_6\text{O}_{20}$	$7,664 \pm 0,007$	$36,64 \pm 0,04$	$5,436 \pm 0,005$	4

structurales identiques pour un même type d'arrangement des feuillets.

Une détermination structurale a été menée à partir d'un monocristal du composé  $(\text{Nd}_4\text{Ca}_2)\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ . L'affinement conduit dans le groupe  $Pbn2_1$  a fait converger le facteur  $R$  à 0,10. Ce travail a fait l'objet d'une publication antérieure (20).

#### b. Composé $\text{Ca}_6(\text{Nb}_4\text{Ti}_2)\text{O}_{20}$

Les clichés de rayons X révèlent une symétrie orthorhombique et une maille de paramètres:  $a_n = 7,673 \pm 0,007 \text{ Å}$ ;  $b_n = 75,24 \pm 0,07 \text{ Å}$ ;  $c_n = 5,464 \pm 0,005 \text{ Å}$ , le paramètre  $b_n$  ayant une valeur double de la valeur prévue.

Les règles d'existence des taches de diffraction sont les suivantes:

$$hkl \quad h+k=2n$$

$$0kl \quad k=4n$$

$$h0l \quad h=4n, l=2n$$

$$hk0 \quad (h+k=2n)$$

$$h00 \quad (h=4n)$$

$$0k0 \quad (k=4n)$$

$$00l \quad (l=2n).$$

Elles coïncident avec celles des groupes spatiaux  $Cmcm$ ,  $Cmc2_1$  et  $C2cm$  à condition d'admettre que l'absence systématique de nombreuses taches peut être accidentelle. Par ailleurs, le mode de réseau observé est incompatible avec un arrangement des feuillets de type II et une maille ayant les dimensions observées.

Ces observations, ainsi que les résultats obtenus pour les termes  $n=4$ , nous ont incités à envisager pour le composé  $\text{Ca}_6(\text{Nb}_4\text{Ti}_2)\text{O}_{20}$  un arrangement des feuillets de type I—donc une symétrie monoclinique—et une maille dont les dimensions sont celles prévues par notre hypothèse.

Le seul groupe d'espace possible est  $P112_1$ .

La symétrie orthorhombique révélée par les clichés est due à un maillage par mériédrie réticulaire.

La matrice de changement de base maille orthorhombique  $\rightarrow$  maille monoclinique s'écrit:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

La matrice transformant les vecteurs de base de la maille de l'individu 1 en ceux de la maille de l'individu 2 et inversement est la suivante:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Il n'y a superposition des noeuds des réseaux réciproques des deux individus de macle que pour les valeurs de  $h$  paires (Fig. 9).

La combinaison des réseaux réciproques des individus 1 et 2 permet de retrouver aisément les règles d'extinction obtenues dans l'interprétation orthorhombique; cependant la condition  $l=2n$ , dans la règle

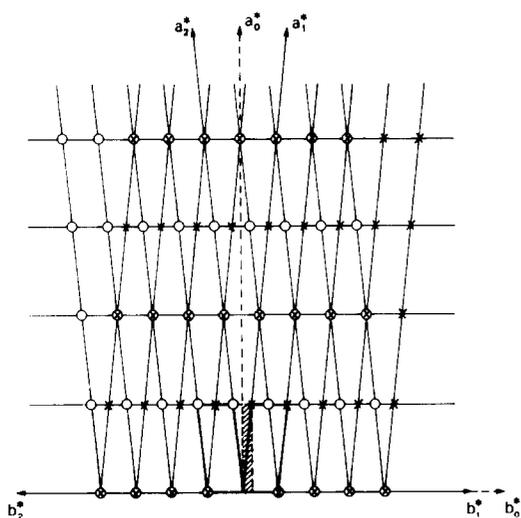


FIG. 9. Représentation des réseaux réciproques des deux individus de maclé: composé Ca<sub>6</sub>(Nb<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>)O<sub>20</sub>. En trait plein: mailles monocliniques, en pointillé: maille orthorhombique. × noeuds de l'individu 1, ○ noeuds de l'individu 2.

d'existence des taches  $h\ 0\ l$  (base orthorhombique), implique la condition fortuite  $l = 2n$  pour l'existence des taches  $4\ h\ \bar{h}\ l$  (base monoclinique).

Les axes binaires hélicoïdaux sont placés dans les plans de cisaillement.

Les paramètres cristallins du composé Ca<sub>6</sub>(Nb<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>)O<sub>20</sub> ont pour valeurs:

$$\begin{aligned} a_n &= 7,673 \pm 0,007 \text{ \AA}; \\ b_n &= 18,91 \pm 0,02 \text{ \AA}; \\ c_n &= 5,464 \pm 0,005 \text{ \AA}; \\ \gamma &= 95,82 \pm 0,05; \quad Z = 2. \end{aligned}$$

### Conclusion

L'étude des termes  $n = 4, 5, 5$  et  $6$  de la série A<sub>n</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+2</sub> que nous avons préparés, est en parfait accord avec notre hypothèse structurale.

Pour chacun d'eux, on observe une différenciation des couches X et Y. Le mode

d'arrangement le plus fréquent pour les feuilletés est de type I. Il détermine pour les composés une symétrie et des dimensions de maille favorables à l'apparition d'un maillage.

### Bibliographie

1. M. NANOT, F. QUEYROUX, ET J. C. GILLES, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C* **277**, 505 (1973).
1. M. NANOT, F. QUEYROUX, J. C. GILLES, A. CARPY, ET J. GALY, *J. Solid State Chem.* **11**, 272 (1974).
3. M. NANOT, F. QUEYROUX, J. C. GILLES, R. PORTIER, ET M. FAYARD, *Mater. Res. Bull.* **10**, 313 (1975).
4. M. NANOT, F. QUEYROUX, ET J. C. GILLES, *Mater. Res. Bull.* **12**, 915 (1977).
5. J. F. ROWLAND, N. F. H. BRIGHT, ET A. JONGEJAN, *Advan. X-ray Anal.* **2**, 97 (1960).
6. L. H. BRIXNER ET K. BABCOCK, *Mater. Res. Bull.* **3**, 817 (1968).
7. J. K. BRANDON ET H. D. MEGAW, *Phil. Mag.* **21**, 189 (1970).
8. F. QUEYROUX, M. HUBER, ET R. COLLONGUES, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **270**, 806 (1970).
9. L. H. BRIXNER ET J. F. WEIHER, *J. Solid State Chem.* **2**, 55 (1970).
10. A. CARPY, P. AMESTOY, ET J. GALY, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **275**, 833 (1972).
11. K. SCHEUNEMANN ET Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 1965 (1974).
12. S. NANAMATSU ET M. KIMURA, *J. Phys. Soc. Japan* **36**, 1495 (1974).
13. M. KIMURA, S. NANAMATSU, T. KAWAMURA, ET S. MATSUSHITA, *J. Appl. Phys. Japan* **13**, 1473 (1974).
14. S. NANAMATSU, M. KIMURA, K. DOI, S. MATSUSHITA, ET N. YAMADA, *Ferroelectrics* **8**, 511 (1974).
15. M. GASPERIN, *Acta Crystallogr. B* **31**, 2129 (1975).
16. K. SCHEUNEMANN ET Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 1879 (1975).
17. K. SCHEUNEMANN ET Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 1679 (1975).
18. N. ISHIZAWA, F. MARUMO, T. KAWAMURA, ET M. KIMURA, *Acta Crystallogr. B* **31**, 1912 (1975).
19. N. ISHIZAWA, F. MARUMO, T. KAWAMURA, ET M. KIMURA, *Acta Crystallogr. B* **32**, 2564 (1976).
20. M. NANOT, F. QUEYROUX, J. C. GILLES, ET R. CHEVALIER, *Acta Crystallogr. B* **32**, 1115 (1976).