

Les pérovskites $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

MARYVONNE HERVIEU ET BERNARD RAVEAU

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

Received May 16, 1978; in revised form July 12, 1978

De nouvelles pérovskites, $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ont été isolées et caractérisées par diffraction X et électronique. Les oxydes $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1$, présentent à basse température deux formes monocliniques M_1 et M_2 , et à haute température, deux formes orthorhombiques O_1 et O_2 et une forme quadratique Q . Les pérovskites M_1 et M_2 correspondent à un phénomène d'ordre cationique de type 1:2, à la fois sur les sites octaédriques et dodécaédriques. Les formes O_1 et O_2 sont caractérisées par une répartition statistique des ions métalliques. La forme quadratique Q a été interprétée comme un état ordonné, structure de transition entre O_2 et M_2 . De nombreux phénomènes de mûlage, compatibles avec les états d'ordre envisagés, ont été observés par microscopie électronique.

New perovskite-like compounds $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ were prepared and investigated by X-ray and electron diffraction. They exhibit two low-temperature monoclinic forms, M_1 and M_2 , and at high temperature, two orthorhombic forms, O_1 and O_2 , and a tetragonal one, Q . M_1 and M_2 oxides agree with a layer-like ordering of Ca and Nb ions in a 1:2 manner on the octahedral and 12-fold sites. O_1 and O_2 forms are characterized by a random distribution of metal ions. The tetragonal form Q was interpreted as a 1:1 type of order, with transition structure between O_2 and M_2 . A number of twinning phenomena, in agreement with the suggested ordering state, was observed by electron microscopy.

Introduction

La plupart des niobates et tantalates de type pérovskite de formulation $A^{\text{II}}(B_{1/3}^{\text{II}}B_{2/3}^{\text{V}})\text{O}_3$ actuellement connus sont caractérisés par une symétrie hexagonale, résultant d'un phénomène d'ordre entre les cations B^{II} et B^{V} (1). Ces derniers forment des plans parallèles aux couches AO_3 , donc normaux à la direction [111] de la maille pérovskite unitaire, et sont répartis de telle sorte qu'un plan B^{II} alterne avec deux plans B^{V} , conduisant à une séquence d'empilement dite de type "1:2". Dans une étude des oxydes $\text{Ba}(\text{B}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, Galasso et Pyle (2) montrent que les tailles relatives des cations B^{II} et B^{V} jouent un rôle important dans

l'établissement de cet ordre qui décroît avec la différence de taille entre ces cations. A cet égard, la pérovskite $\text{Ca}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ récemment étudiée au laboratoire (3) présente un comportement particulier; deux formes ont, en effet, été isolées: l'une, orthorhombique, stable à haute température, correspond à une répartition statistique des ions calcium et niobium dans les sites de coordination six, et la seconde, monoclinique, stable en-dessous de 1250°C est due à un ordre 1:2 entre les ions calcium et niobium dans ce même type de sites. Ces derniers résultats soulignent deux caractéristiques importantes du calcium qui, par sa taille relativement petite pour les sites de coordination 12, entraîne des déformations

monocliniques ou tricliniques de la maille pérovskite unitaire, et par sa taille relativement élevée vis à vis des sites octaédriques, permet l'établissement d'un ordre de type 1:2.

Afin de déterminer l'influence des différents facteurs gouvernant l'évolution structurale et les phénomènes d'ordre-désordre dans ces phases, le présent travail est consacré à l'étude de la substitution du calcium des sites dodécaédriques par un cation de plus grande taille, le strontium, dans la pérovskite $\text{Ca}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$.

Methodes experimentales

Synthèse chimique

Les mélanges d'oxyde Nb_2O_5 et de carbonates CaCO_3 et SrCO_3 intimement broyés dans un mortier d'agate, sont préalablement chauffés à 1250°C à l'air en creuset de platine. Le départ de CO_2 est suivi par thermogravimétrie. Les produits obtenus sont alors broyés et chauffés pendant deux à huit heures à des températures comprises entre 1200 et 1400°C . Tous les oxydes se présentent, après réaction, sous la forme de poudres blanches bien cristallisées.

Méthodes d'analyse cristallographique

En raison de la complexité des spectres due aux éventuelles déformations de la maille, une étude par diffraction X et microscopie électronique, simultanément, est indispensable. Les diffractogrammes X de poudre ont été enregistrés au moyen d'un goniomètre Philips pour la raie $K\alpha$ du cuivre. Les poudres étudiées par diffraction et microscopie électroniques sont finement broyées dans l'alcool éthylique puis déposées sur grilles de carbone. Pour chaque composition, environ cinquante cristaux sont examinés au moyen d'un microscope EM 200 Philips.

Etude a basse temperature: Les perovskites monocliniques $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

Résultats

A l'issue des recuits à 1230°C des mélanges préalablement décarbonatés, une possibilité importante de remplacement du calcium par le strontium dans la pérovskite $\text{Ca}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ est mise en évidence. Deux nouvelles phases de type pérovskite $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ont ainsi été isolées pour $0 \leq x \leq 1$.

La pérovskite monoclinique M_1 ($0 \leq x < \frac{1}{3}$)

Les diffractogrammes de ces phases ont été indexés par isotypie avec la pérovskite $\text{Ca}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ décrite précédemment (3) dans une maille monoclinique de mêmes dimensions; les relations avec le paramètre moyen de la maille pérovskite unitaire sont les suivantes:¹

$$\begin{aligned} a_{M_1} &\approx a_p 6^{1/2}, & b_{M_1} &\approx a_p 2^{1/2}, \\ c_{M_1} &\approx 2a_p 3^{1/2}, & \beta_{M_1} &\approx 90^\circ. \end{aligned}$$

L'examen par diffraction électronique de ces phases, confirme les conditions d'extinction identiques à celles du niobate de calcium, impliquant ainsi le groupe d'espace $P2_1/n$. Le tableau I, qui rassemble leur caractéristiques, montre que le volume de la maille augmente régulièrement avec x , en raison du remplacement du calcium par le strontium de plus grande taille.

La pérovskite monoclinique M_2 ($\frac{1}{3} < x \leq 1$)

Les clichés de diffraction électronique (Fig. 1) montrent que ces phases présentent une maille de dimensions voisines de celles observées pour les composés précédents,

¹ Les paramètres c_{M_1} et β_{M_1} diffèrent de ceux donnés précédemment (3) par suite d'un choix différent de la maille monoclinique afin de faciliter la description de la structure et ses relations avec la maille M_2 . Le passage du réseau précédemment utilisé au réseau M_1 s'effectue par un changement d'axes tels que: $a_2 = \bar{a}_1$, $b_2 = \bar{b}_2$, $c_2 = a_1 + c_1$ impliquant un passage du groupe d'espace $P21/c$ à $P21/n$ (l'origine étant conservée).

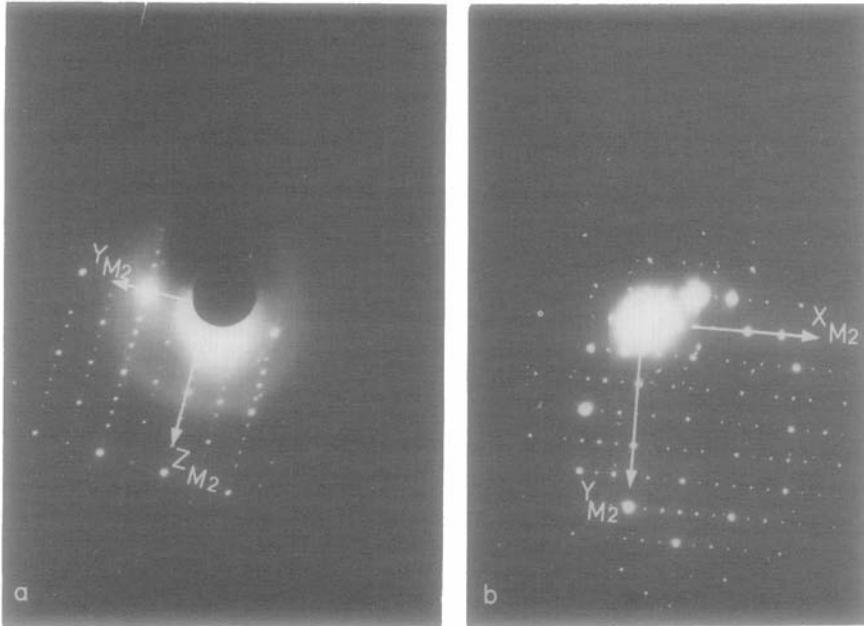


FIG. 1. Clichés de diffraction électronique du composé $[\text{Sr}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{M_2}$ monoclinique. (a) Plan $(100)_{M_2}$. (b) Plan $(010)_{M_2}$.

mais s'en distinguent par l'absence de conditions d'extinction, conduisant aux groupes d'espace $P2$, Pm , $P2/m$. De plus, l'indexation des diffractogrammes X fait apparaître pour β la valeur particulière 90° (tableau I), impliquant que les trois groupes, $P222$, $Pmm2$ et $Pmmm$ sont également possibles. Toutefois un examen du réseau des atomes métalliques des pérovskites ABO_3 montre que la maille de symétrie orthorhombique est incompatible avec cette structure.

La composition $\text{Sr}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
($x = \frac{1}{3}$)

Cette composition, pour laquelle nous observons toujours un mélange de deux pérovskites M_1 et M_2 , marque la discontinuité entre ces deux domaines. Cette rupture est d'ailleurs retrouvée dans l'évolution du paramètre c de la maille monoclinique. Aux erreurs expérimentales près, il n'a pas été possible de mettre en évidence un domaine biphasé autour de $x = \frac{1}{3}$. D'après l'évolution du volume de la maille (tableau

I), il est vraisemblable que les deux formes M_1 et M_2 correspondent à la composition $x = \frac{1}{3}$ et non à un mélange de deux pérovskites limites situées de part et d'autre de cette composition.

Discussion: modèles structuraux

Quelle que soit la valeur de x , il est raisonnable de 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 $[\text{Ca}_{12-12x}\text{Sr}_{12x}]_A[\text{Ca}_4\text{Nb}_8]_B\text{O}_{36}$, rapportées à la maille monoclinique. Les dimensions de la maille, ses relations avec la maille pérovskite unitaire (Fig. 2), permettent d'envisager, aussi bien pour M_1 que pour M_2 , un ordre de type 1 : 2 pour les cations des sites octaédriques, analogue à celui proposé pour la limite $\text{Ca}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (3) et pour $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ (4). Parallèlement au plan $(111)_P$ de la maille pérovskite unitaire ou $(001)_M$ de la maille monoclinique, un plan calcium (B') alterne donc avec deux plans niobium (B'')

TABLEAU I
 LES PÉROVSKITES $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$ MONOCLINIQUES: DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES

Compositions	Maille monoclinique multiple				Maille triclinique unitaire				d_{obs}	d_{calc} ($Z = 12$)	
	a_m (Å)	b_m (Å)	c_m (Å)	β_m	$a_p = c_p$ (Å)	b_p (Å)	β_p	γ_p			V (Å ³)
M_1											
$\text{Ca}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$	9,80 ₈	5,53 ₅	14,07 ₄	90°54'	3,99 ₅	3,99 ₃	92°11'	90°30'	63,67	4,26	4,23 ₅
$\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$	9,83 ₃	5,56 ₂	14,15 ₀	90°51'	4,01 ₃	4,00 ₉	92°09'	90°31 ₂ '	64,42	4,33	4,30
$\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$	9,84	5,58 ₃	14,17 ₆	90°47'	4,02 ₂	4,01 ₅	92°06'	90°36 ₆ '	64,89	4,50	4,48 ₈
$\text{Ca}_{0,666}\text{Sr}_{0,333}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$	9,86	5,60	14,21 ₁	90°42'	4,03 ₂	4,06 ₂	92°01'	91°28 ₈ '	65,39	—	4,55
M_2											
$\text{Ca}_{0,666}\text{Sr}_{0,333}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$	9,92	5,67 ₅	13,95	90°	4,02 ₈	4,04 ₂	90°251'	90°06 ₆ '	65,42	—	4,55
$\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$	9,93 ₅	5,68 ₅	14,02 ₂	90°	4,03 ₅	4,05 ₃	90°25 ₂ '	90°06'	66,00	4,58	4,59
$\text{Ca}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$	9,97	5,70	14,08	90°	4,04 ₉	4,06 ₈	90°27'	90°04 ₈ '	66,58	4,72	4,73
$\text{Ca}_{0,333}\text{Sr}_{0,666}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$	9,97 ₅	5,71 ₉	14,12	90°	4,05 ₉	4,07 ₄	90°25 ₈ '	90°01 ₈ '	67,17	4,80	4,83
$\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$	9,99	5,73	14,16	90°	4,06 ₈	4,08 ₁	90°25 ₂ '	90°00 ₈ '	67,55	4,94	4,90
$\text{Ca}_{0,166}\text{Sr}_{0,833}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$	10,02 ₅	5,74 ₅	14,17 ₅	90°	4,07 ₇	4,09 ₂	90°24 ₆ '	90°00 ₈ '	68,02	4,99	4,98
$\text{Ca}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$	10,03 ₂	5,75 ₀	14,22	90°	4,08 ₂	4,09 ₇	90°25 ₈ '	90°04 ₂ '	68,33	5,03	5,02
$\text{Sr}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$	10,04 ₆	5,75 ₄	14,27	90°	4,09 ₁	4,10 ₇	90°28 ₈ '	90°10 ₈ '	68,74	5,11	5,11

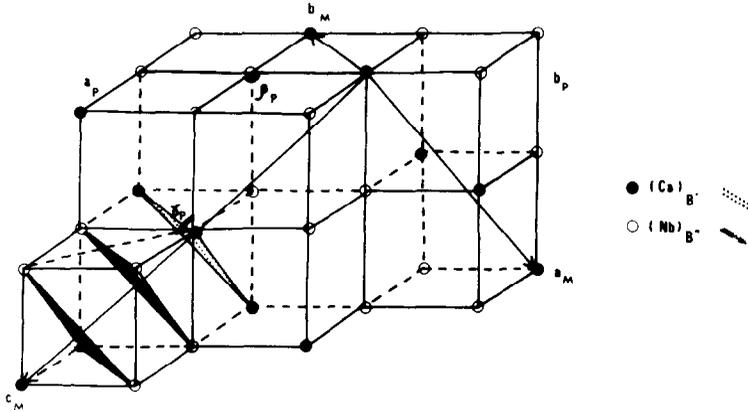


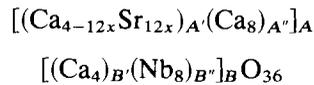
FIG. 2. Relations géométriques entre les mailles monocliniques multiples M_1 et M_2 et la maille pérovskite unitaire.

(Fig. 2) conduisant à la formulation $[Ca_{12-12x}Sr_{12x}]_A[(Ca_4)_B(Nb_8)_{B''}]_B O_{36}$. Cet ordre des cations calcium et niobium des sites octaédriques est représenté à la figure 3a en projection sur le plan $(010)_M$ en supposant, pour les ions niobium, des positions spéciales correspondant à la pérovskite idéale; il est compatible pour M_1 avec le groupe $P2_1/n$ et conduit à retenir pour M_2 le groupe $P2/m$ seul compatible avec cet arrangement.

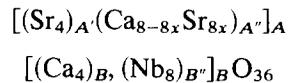
La différence de comportement structural entre M_1 et M_2 peut être expliquée sur la base de considérations géométriques. La pérovskite M_2 se distingue de M_1 par la valeur de β rigoureusement égale à 90° . La distorsion triclinique de la maille pérovskite unitaire est alors beaucoup plus faible que celle observée pour la phase M_1 (tableau I). Ces observations laissent penser que M_2 se différencie de M_1 par un léger glissement des plans AO_3 les uns par rapport aux autres, et par suite, des plans calcium et niobium des sites octaédriques, de telle sorte que ces plans deviennent perpendiculaires à la direction $\langle 111 \rangle$ de la maille pérovskite unitaire, les rapprochant ainsi des pérovskites cubiques et pérovskites hexagonales $A(B_{1/3}^{II}B_{2/3}^V)O_3$ (1).

Pour les deux structures, M_1 et M_2 , un arrangement ordonné du calcium et du strontium dans les sites A de coordinence 12

est également possible. Compte tenu de l'ordre 1:2 des cations des sites octaédriques, ces cations peuvent en effet occuper deux types de plans $(111)_P$ ou $(001)_M$: les plans A' localisés entre deux plans d'atomes de niobium (B'') et les plans A'' localisés entre un plan calcium (B') et niobium (B'') (Fig. 3a). Une séquence d'empilement de ces plans correspond également à un ordre de type 1:2: $A'-A''-A''-A'-A''-A''-A'$. La phase M_1 pourrait alors être caractérisée par une occupation préférentielle des plans A' par le strontium suivant la formulation:



(Fig. 3b), alors que la phase M_2 correspondrait à la présence de strontium dans les sites A'' suivant la formulation



(Fig. 3c). Cette occupation préférentielle des sites A' par les ions strontium pourrait être liée à la nature de la liaison Nb-O, dont l'octaédre peut subir des déformations notables, permettant ainsi l'insertion entre les couches NbO_3 d'un cation de plus grande taille, tel que le strontium sans glissement de

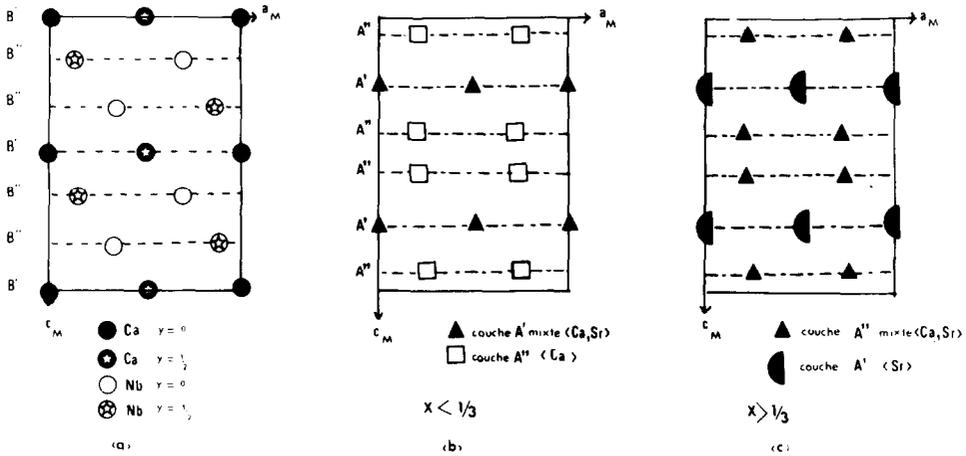


FIG. 3. Projection sur le plan $(010)_{M_2}$ des couches AO_3 et des plans octaédriques B' et B'' . (a) Alternance des plans B' et B'' selon une séquence 1:2. (b) Occupation des couches AO_3 pour $x < \frac{1}{3}$. (c) occupation des couches AO_3 pour $x > \frac{1}{3}$.

ces dernières, alors que l'introduction de strontium entre des plans B' (Ca) et B'' (Nb) pourrait entraîner des perturbations plus importantes en raison de la plus grande rigidité des liaisons Ca–O. Les informations sur poudre sont malheureusement trop peu nombreuses pour permettre la vérification d'un tel modèle. Ce dernier est toutefois en accord avec l'existence pour $x = \frac{1}{3}$, des deux formes M_1 et M_2 : la première forme M_1 correspondrait à la présence des ions strontium dans les seuls sites A' , alors que la seconde, M_2 , correspondrait à un état de désordre partiel caractérisé par la présence d'ions Sr^{2+} dans les sites A'' . Des temps de recuit variables à 1230°C permettant de faire varier les quantités relatives de ces deux formes pour la composition $(Sr_{1/3}Ca_{2/3}) \times (Ca_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ sans modification des paramètres, viennent renforcer cette hypothèse.

Il faut remarquer que le composé limite $Sr(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ a déjà été décrit précédemment par Galasso et Pyle (5) dans une maille hexagonale de paramètres: $a = 5,76 \text{ \AA}$, $c = 7,16 \text{ \AA}$; nos résultats confirment l'ordre 1:2 proposé par ces auteurs, mais font apparaître une distorsion notable de la maille pérovskite unitaire qui laisse penser

que les atomes sont légèrement déplacés de leurs positions idéales dans la pérovskite.

Phénomènes de mûchage dans la pérovskite M_2

De nombreux cristaux mûclés ont été observés pour cette phase, quelle que soit la valeur de x . La figure 4a présente les deux domaines mûclés notés I et II. Les plans de diffraction correspondants $(001)_{II}$ de la zone II et $(2\bar{6}1)_I$ de la zone I, sont donnés respectivement aux figures 4b et c. L'examen des plans (110) des deux individus (Fig. 4d), montre que le plan $(\bar{1}12)$ de la maille monoclinique est le plan de mûcle, les deux axes c_I et c_{II} faisant un angle de 70° . La nature de ces mûcles est en accord avec les phénomènes d'ordre proposés pour les cations, comme le montre la figure 5 qui représente les relations entre les deux domaines.

Etude à haute température: Les perovskites orthorhombiques et quadratiques $(Ca_{1-x}Sr)_x(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

Résultats

Par chauffage des pérovskites précédentes ou des mélanges de départ préalablement

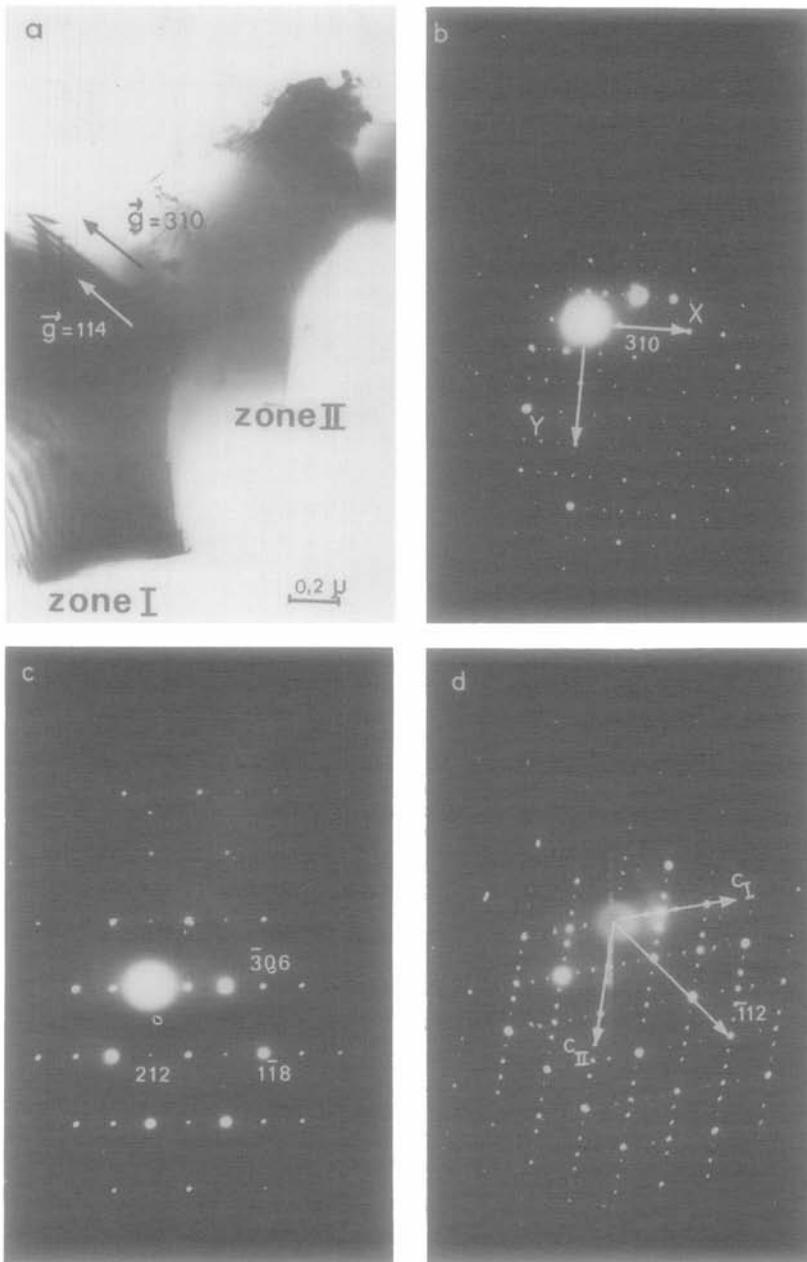


FIG. 4. Exemple de m \acute{a} clage dans les p \acute{e} rovskites monocliniques M_2 . (a) Mise en \acute{e} vidence par microscopie \acute{e} lectronique des deux domaines m \acute{a} cl \acute{e} s, not \acute{e} s I et II. (b) Zone II; clich \acute{e} de diffraction \acute{e} lectronique correspondant: plan $(001)_{II}$. (c) Zone I; clich \acute{e} de diffraction \acute{e} lectronique correspondant: plan $(2\bar{6}1)_I$. (d) Clich \acute{e} de diffraction du plan $(110)_{M_2}$ mettant en \acute{e} vidence le r \acute{o} le du plan $(\bar{1}12)_{M_2}$.

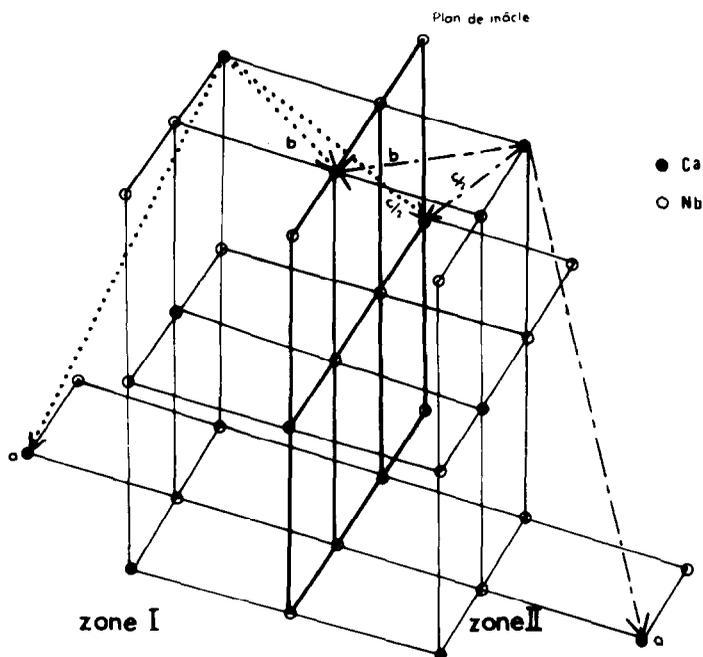


FIG. 5. Relations entre les deux domaines de part et d'autre du plan de macle $(\bar{1}12)_{M_2}$ dans les pérovskites monocliniques M_2 .

décarbonatés, à des températures comprises entre 1350 et 1400°C de nouvelles phases de type pérovskite $(Ca_{1-x}Sr_x)(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ sont isolées pour $0 \leq x \leq 1$.

L'étude des diffractogrammes de ces composés met en évidence une évolution structurale continue, mais l'examen des clichés de diffraction électronique conduit à distinguer trois types de cristaux; deux d'entre eux ont une symétrie orthorhombique et le troisième une symétrie quadratique. Le tableau II rassemble les caractéristiques cristallographiques de ces composés.

Les pérovskites orthorhombiques O_1 et O_2 :
 $0 \leq x \leq \frac{1}{3}$

Ces composés sont caractérisés par une distorsion monoclinique de la maille pérovskite unitaire: $a_p \sin \beta = c_p \sin \beta = 4 \text{ \AA}$. L'amplitude de cette distorsion diminue lorsque x augmente (tableau II). Leur iso-

typie avec la pérovskite orthorhombique $Ca(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (3), a permis d'indexer leurs diffractogrammes dans le même système cristallin. Les clichés de diffraction électronique mettent en évidence deux types de cristaux suivant la valeur de x .

Pour $0 \leq x \leq 0,10$, un seul type de cristaux, notés O_1 , est observé, caractérisés par des paramètres voisins de ceux de la limite $Ca(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O_3$:

$$a_{O_1} = 4a_p \sin \beta/2, \quad b_{O_1} = 4b_p,$$

$$c_{O_1} = 4a_p \cos \beta/2.$$

Les conditions de réflexion observées pour ces cristaux— hkl ($h+k=2n$), $0kl$ ($l=2n$) et $h0l$ ($l=2n$)—conduisent aux groupes d'espace $Cccm$ et $Ccc2$.

Pour $0,10 < x \leq \frac{1}{3}$, nous observons une maille orthorhombique huit fois plus petite. Cette seconde catégorie de cristaux, notés O_2 , présente avec la maille pérovskite uni-

taire les relations suivantes:

$$a_{O_2} = 2a_p \sin \beta/2, \quad b_{O_2} = 2b_p,$$

$$c_{O_2} = 2a_p \cos \beta/2.$$

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

Pour tous les oxydes O_1 et O_2 , nous observons des domaines mâclés analogues à ceux rencontrés dans la pérovskite $CaNbO_3$ (Fig. 6).

Les pérovskites quadratiques Q: $\frac{2}{3} \leq x \leq 1$

A partir de $x = \frac{1}{3}$, l'absence de distorsion monoclinique de la maille pérovskite unitaire fait apparaître une maille quadratique de paramètres:

$$a_Q = 2a_p, \quad c_Q = 2b_p.$$

L'absence de conditions d'extinction (Fig. 7) conduit à huit groupes d'espace possibles: $P4/mmm$, $P422$, $P\bar{4}2m$, $P4/m$, $P\bar{4}m2$, $P4mm$, $P\bar{4}$ et $P4$.

Les pérovskites du domaine " $\frac{1}{3} < x < \frac{2}{3}$ "

Les diffractogrammes X de ces phases ont été indexés dans une maille orthorhombique de type O_2 (tableau II). L'étude par diffraction électronique met cependant en évidence, à côté des cristaux de type O_2 , une seconde catégorie de type Q . Les essais d'indexation dans le système quadratique des spectres X font de plus apparaître que toutes les raies relatives à la maille quadratique sont également présentes dans ces spectres. L'évolution des paramètres de la maille, obtenus à partir des diffractogrammes, montre sans ambiguïté qu'il ne peut s'agir d'un mélange des deux phases limites $(Ca_{2/3}Sr_{1/3})(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ et $(Ca_{1/3}Sr_{2/3}) \times (Ca_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. Nous observons en effet pour les deux mailles type O_2 et Q une augmentation du volume de la maille lorsque x augmente; de plus, l'examen des composés orthorhombiques de ce domaine montre une diminution progressive de la distorsion monoclinique de la maille pérovskite unitaire, qui devient nulle pour $x = \frac{2}{3}$.

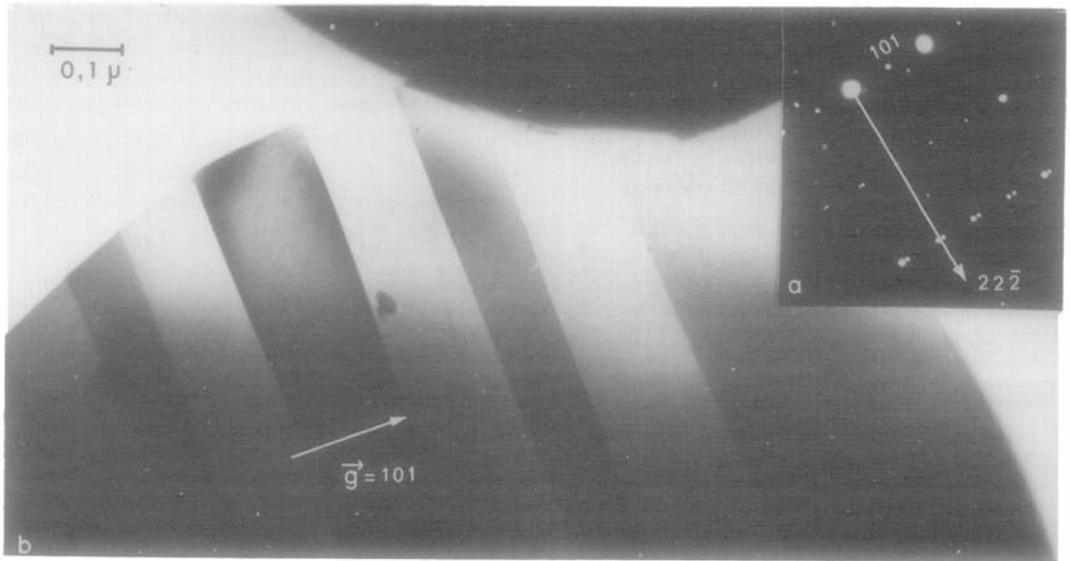


FIG. 6. La pérovskite $[(Ca_{0,75}Sr_{0,25})(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O_3]_{O_1}$. (a) Cliché de diffraction électronique du plan $(\bar{2}42)_{O_2}$ montrant le dédoublement des réflexions (hkh) . (b) Mise en évidence par microscopie électronique de domaines mâclés.

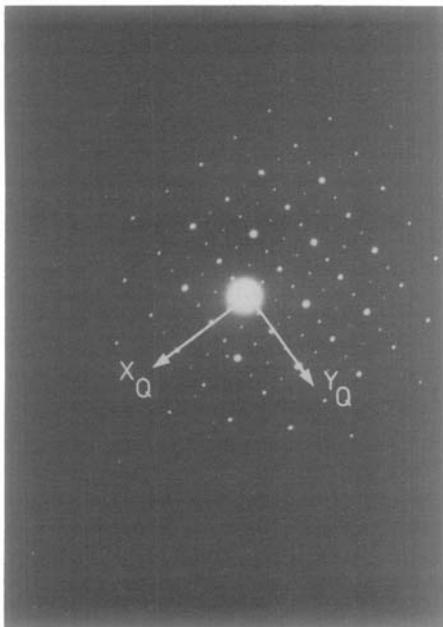


FIG. 7. Cliché de diffraction électronique du plan $(001)_O$ de la pérovskite $\text{Sr}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3Q}$.

L'existence de deux formes O_2 et Q pour une même composition, est également confirmée par l'observation de cristaux mixtes dans lesquels coexistent les deux types de mailles. La figure 8 présente le cliché de diffraction électronique d'un tel cristal. Elle montre également les relations entre les plans $(001)_O$ de la maille quadratique et $(010)O_2$ de la maille orthorhombique; les réflexions $(h0l)O_2$ sont dédoublées par suite de la présence de mâcles dues à la distorsion monoclinique de la maille unitaire, identiques à celles observées précédemment pour les pérovskites O_1 et O_2 .

Discussion: modèles structuraux

Les pérovskites orthorhombiques O_1 et O_2

L'isotypie de ces composés avec les pérovskites CaNbO_3 et $\text{Ca}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (3) permet d'envisager une répartition statistique des cations strontium et calcium d'une part, et niobium et calcium d'autre part, respectivement sur les sites A et B . La

décroissance de l'intensité des taches de sur-structure lorsque le taux de strontium augmente est vraisemblablement due à un phénomène d'ordre entre les cations. Les groupes d'espace observés sont d'ailleurs incompatibles avec un ordre 1:2 ou 1:1 des cations sur les sites A ou B .

Il est intéressant de noter qu'au-delà de $x = \frac{1}{3}$, la décroissance du paramètre a_{O_2} et l'augmentation simultanée du paramètre b_{O_2} , conduisent à une valeur pratiquement constante de la diagonale de la maille pérovskite unitaire qui caractérise l'empilement de trois couches AO_3 . Il semble donc que dès qu'un tiers des sites A sont occupés par les ions strontium, l'épaisseur des couches AO_3 varie peu.

Les pérovskites quadratiques Q

La similitude de ces composés avec les pérovskites $\text{Sr}(\text{Ca}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ (6) et $\text{La}(\text{Ni}_{0,5}\text{Ru}_{0,5})\text{O}_3$ (7) qui présente une maille quadratique de dimensions voisines, conduit à envisager un ordre 1:1 entre les cations calcium et niobium des sites octaédriques. L'arrangement des cations des sites B peut donc être décrit, perpendiculairement à la direction $[111]_p$ de la maille unitaire, par un empilement de plans B' et B'' , alternativement; les ions calcium et niobium sont répartis de façon statistique dans les plans mixtes B' et les plans simples B'' sont uniquement occupés par les ions niobium, ce qui conduit, pour une maille quadratique, à la formule $[(\text{Ca}_{8-8x}\text{Sr}_{8x})]_A[(\text{Ca}_{8/3}\text{Nb}_{4/3})_B, (\text{Nb}_4)_{B''}]_B\text{O}_{24}$. Ce type d'ordre rapproche ces phases des pérovskites $A(B'_{0,5}B''_{0,5})\text{O}_3$ de type $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ décrites par Galasso (1), également caractérisées par un ordre 1:1 des cations des sites B ; elles s'en distinguent seulement par un léger déplacement des cations des sites octaédriques, par rapport à leurs positions idéales dans le réseau cubique à faces centrées de type $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$.

Les groupes d'espace obtenus sont tout à fait compatibles avec cette distribution des cations. Pour confirmer ce modèle, des

TABLEAU II
 LES PÉROVSKITES $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, HAUTE TEMPÉRATURE: DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES

Compositions	Type de symétrie	Maille multiple			Maille pérovskite unitaire			V (Å^3)	d_{obs}	d_{calc}
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	a_p	b_p	β_p			
$\text{CaCa}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$	O ₁	11,53	16,00	11,12 ₃	4,00 ₅	4,00	92°01 ₈ '	64,11	4,23	4,23 ₅
$(\text{Ca}_{0,90}\text{Sr}_{0,10})(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	O ₁	11,54	16,04	11,18	4,01 ₇	4,02	91°51 ₃ '	64,67	4,28	4,31 ₆
$(\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	O ₂	5,77 ₈	8,05 ₂	5,63	4,03 ₄	4,02 ₆	91°36 ₈ '	65,49	4,52	4,45
$(\text{Ca}_{0,66}\text{Sr}_{0,33})(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	O ₂	5,78 ₀	8,06 ₈	5,65 ₈	4,04 ₄	4,03 ₄	91°12 ₆ '	65,96	4,54	4,51
$(\text{Ca}_{0,60}\text{Sr}_{0,40})(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_2$	O ₃	5,77 ₈	8,08 ₈	5,67 ₅	4,04 ₉	4,04 ₄	91°01 ₈ '	66,30	4,61	4,57
$(\text{Ca}_{0,45}\text{Sr}_{0,55})(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_2$	O ₃	5,76 ₂	8,11 ₈	5,71 ₅	4,05 ₈	4,05 ₉	90°37 ₆ '	66,83	4,76	4,72
$(\text{Ca}_{0,33}\text{Sr}_{0,66})(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	Q	8,12 ₅	8,12 ₅	8,13 ₂	4,06 ₃	4,06 ₆	90°00	67,10	4,79	4,82 ₅
$(\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75})(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	Q	8,14		8,14 ₇	4,07	4,07 ₄	90°00	67,48	4,94	4,90
$(\text{Ca}_{0,15}\text{Sr}_{0,85})(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	Q	8,15 ₉		8,16 ₇	4,08	4,08 ₄	90°00	67,96	4,97	4,98
$\text{Sr}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	Q	8,19		8,20 ₉	4,09 ₅	4,10 ₅	90°00	68,83	5,14	5,10

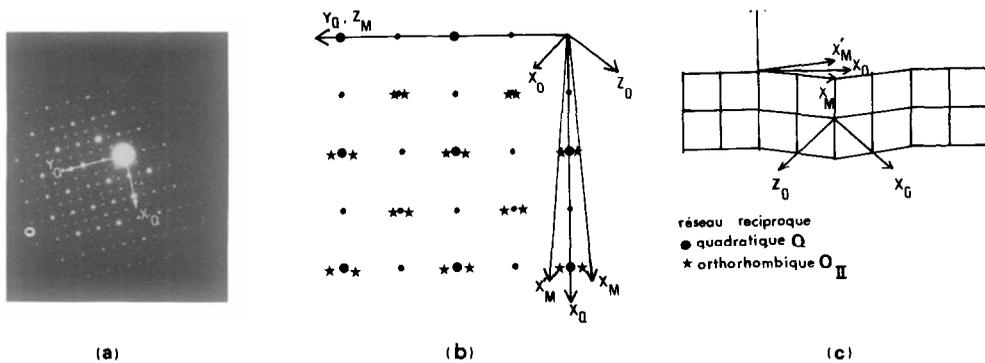


FIG. 8. (a) Cliché de diffraction électronique d'un cristal mixte $(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, haute température, les deux réseaux O_2 et Q apparaissent étroitement imbriqués. (b) Représentation graphique du réseau réciproque $(a, c)\text{O}_2$ et $(a, b)\text{O}$ du même composé, expliquant l'éclatement des réflexions réciproques communes aux deux surstructures et l'unicité des réflexions de surstructure Q . (c) Schéma montrant la possibilité d'imbrication des réseaux quadratique et orthorhombiques mâclés, construits sur des mailles unitaires de paramètres a_p .

calculs d'intensités pour la phase limite $\text{Sr}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ont été effectués dans les différents groupes pour différentes répartitions des cations dans les sites B . Les meilleurs résultats ont été obtenus pour les coordonnées atomiques du groupe $P\bar{4}$, données dans le tableau III. Les valeurs du facteur de confiance calculé sur les

intensités— $R_1=0,06$ pour 47 réflexions visibles; $R_1=0,08$ pour les 227 réflexions possibles—montrent que l'ordre 1:1 envisagé est le plus probable. Les distances $B'-\text{O}$ comprises entre 2,14 et 2,21 Å, et $B''-\text{O}$ comprises entre 1,89 et 1,99 Å, sont en bon accord avec les tailles relatives des ions calcium et niobium.

TABLEAU III
PÉROVSKITE $\text{Sr}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{O}$: POSITION DES ATOMES

Groupe $P\bar{4}$, origine en $\bar{4}$				
(8 Sr)	4h	$x=0,25$	$y=0,25$	$z=0,255$
	4h	$x=0,25$	$y=0,25$	$z=0,739$
$\frac{8}{3}\text{Ca} + \frac{4}{3}\text{Nb}$ répartis statistiquement	1a	0 0 0		
	1c	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$		
	2g	$0 \frac{1}{2} z$		$z=0,479$
8 Nb	1b	$0 0 \frac{1}{2}$		
	1d	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$		
	2g	$0 \frac{1}{2} z$		$z=-0,022$
24 O	2e	0 0 z		$z=0,2696$
	2f	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$		$z=0,2694$
	2g	$0 \frac{1}{2} z$		$z=0,2304$
	2g	$0 \frac{1}{2} z$		$z=0,7696$
	4h	$x=0,248$	$y=0,584$	$z=0,5$
	4h	$x=0,230$	$y=-0,084$	$z=0,5$
	$x=0,248$	$y=-0,084$	$z=0,0$	
	$x=0,230$	$y=0,584$	$z=0,0$	

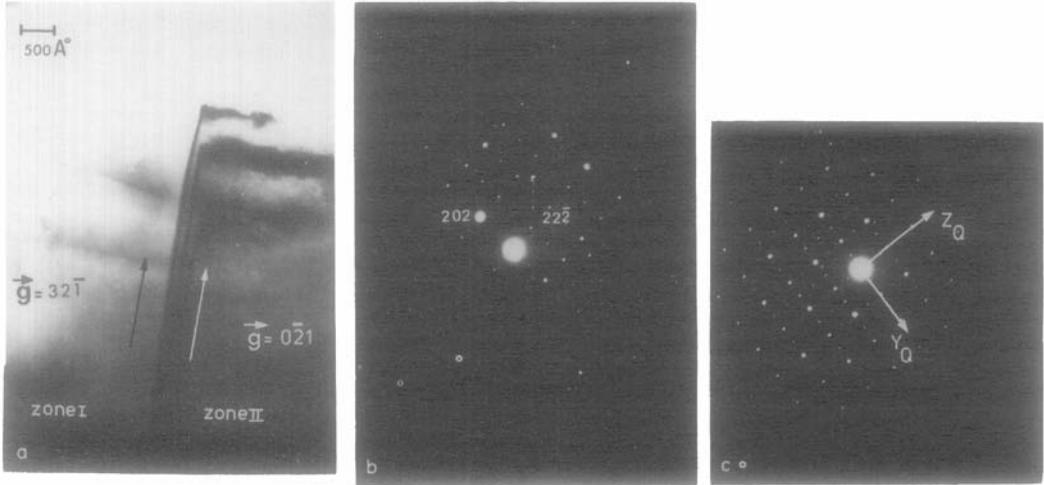


FIG. 9. Mise en évidence de deux zones mâclées dans la phase $[(Ca_{1-x}Sr_x)(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O_3]_Q$, quadratique. (a) Cliché de diffraction électronique du plan $(\bar{1}21)_Q$, observé pour la zone I. (b) Cliché de diffraction électronique du plan $(100)_Q$, observé pour la zone II.

Ce modèle de répartition des ions calcium et niobium permet d'expliquer les résultats obtenus pour les valeurs de x comprises entre $\frac{1}{3}$ et $\frac{2}{3}$: les deux types de cristaux, O_2 et Q , observés, correspondraient respectivement à des états désordonnés et ordonnés des cations niobium et calcium dans les sites B . Les cristaux mixtes observés en diffraction électronique seraient alors constitués de zones de désordre (O_2) et de zones plus ordonnées (Q). L'existence, à basse température, pour ce domaine de composition, d'une phase monoclinique M_2 plus ordonnée, conduit à considérer la phase Q comme état ordonné, structure de transition entre O_2 et M_2 .

Cristaux mâclés de type Q

Pour les composés de symétrie quadratique Q , nous avons observé un grand nombre de cristaux mâclés. La figure 9a présente les deux zones notées I et II d'un tel cristal; les plans de diffraction correspondant à chacune des zones, soit $(\bar{1}21)_Q$ et pour la zone I et $(100)_Q$ pour la zone II, sont donnés par les figures 9b et c. Le plan de macle, $(012)_Q$, est incliné par rapport à ces deux plans (Fig. 9a). Ce type de macle est compa-

tible avec l'ordre 1:1 proposé pour ces pérovskites comme le montre la figure (10) qui présente les relations entre les deux domaines.

Conclusion

L'étude de la substitution du calcium par le strontium dans la pérovskite $Ca(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, met en évidence, outre une large possibilité de remplacement, des phénomènes d'ordre-désordre, liés prin-

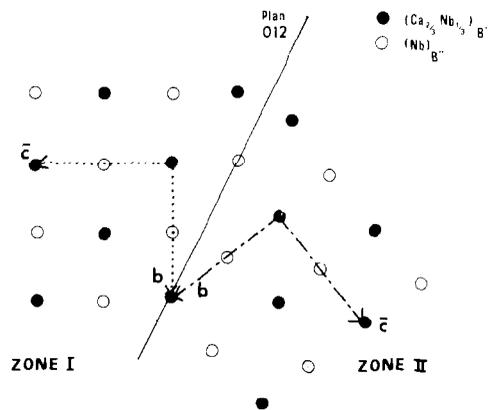


FIG. 10. Représentation schématique du plan $(001)_O$, relation entre les deux zones du cristal.

cipalement aux tailles relatives des ions des sites *A* et *B*. Les résultats obtenus par diffraction électronique laissent entrevoir des mécanismes plus complexes. Une investigation de composés plus riches en strontium, par cette méthode, est envisagée.

Bibliographie

1. F. GALASSO, "Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds," International Series of Monographs in Solid State Physics (R. Smoluchowski et N. Kurti, Eds.). Vol. 5 (1969).
2. F. GALASSO ET J. PYLE, *Inorg. Chem.* **2**, 482 (1963).
3. M. HERVIEU, F. STUDER ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **22**, 273 (1977).
4. T. NAKAMURA ET I. ISHII, *Mat. Res. Bull.* **11**, 1097 (1976).
5. F. GALASSO ET J. PYLE, *J. Phys. Chem.* **67**, 1561 (1963).
6. G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 993 (1965).
7. F. GALASSO ET W. DARBY, *Inorg. Chem.* **4**, 71 (1965).