

Phases $A_nB_nO_{3n+2}$ des systèmes $La_2Ti_2O_7-CaTiO_3$, $Nd_2Ti_2O_7-CaTiO_3$ et $Ca_2Nb_2O_7-CaTiO_3$. II. Nouvelles caractéristiques cristallographiques et interprétation du maillage révélé par microscopie électronique

MONIQUE NANOT, FRANCINE QUEYROUX,
ET JEAN-CLAUDE GILLES

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

ET RICHARD PORTIER

CECM, 15, rue Georges Urbain, 94400, Vitry, France

Received August 22, 1980; in revised form October 20, 1980

The simultaneous use of X-ray diffraction and electron microscopy techniques enables us to explain the structural characteristic features of $A_nB_nO_{3n+2}$ phases in the systems: $La_2Ti_2O_7-CaTiO_3$, $Nd_2Ti_2O_7-CaTiO_3$, and $Ca_2Nb_2O_7-CaTiO_3$; and the systematic twinning of the observed crystals. The latter seems to be correlated with the making, during the growth, of "defect sheets," whose symmetry element induces the orientation in position of the two twin crystals.

Introduction

Cette publication fait suite à un article paru dans cette même revue (1), sous l'intitulé: étude cristallographique des termes $n = 4, 5, 5$ et 6 des séries $(La, Ca)_nTi_nO_{3n+2}$, $(Nd, Ca)_nTi_nO_{3n+2}$ et $Ca_n(Ti, Nb)_nO_{3n+2}$. Elle est consacrée: —d'une part aux caractéristiques structurales d'une nouvelle forme du terme $n = 5$, $(Nd_4Ca)Ti_5O_{17}$, et à celles de la phase hybride $n = 4,33$, $(La_4Ca_{0,33})Ti_{4,33}O_{14,99}$ (2). —d'autre part à l'étude par microscopie électronique en transmission de l'ensemble des phases mises en évidence ($n = 4,33, 4,5, 5$ et 6).

Nous rappellerons d'abord les particularités essentielles de ces nouvelles phases.

Résultats structuraux antérieurs: termes $n = 4,5, 5$ et 6

Les phases de formule générale $A_nB_nO_{3n+2}$ que nous avons mises en évidence présentent toutes une structure qui, bâtie sur le même modèle, dérive de la structure pérovskite (p) par des cisaillements périodiques parallèles au plan $(0\bar{1}1)_p$. Ces cisaillements, non conservatifs en composition, délimitent des feuillets de structure pérovskite déformée, parallèles au plan $(0\bar{1}1)_p$, et d'épaisseur n octaèdres (ou d'épaisseur moyenne n octaèdres dans le cas des phases hybrides pour lesquelles n est fractionnaire) (Fig. 1).

Suivant la direction $[100]_p$, chaque feuillet est constitué de couches X et Y ,

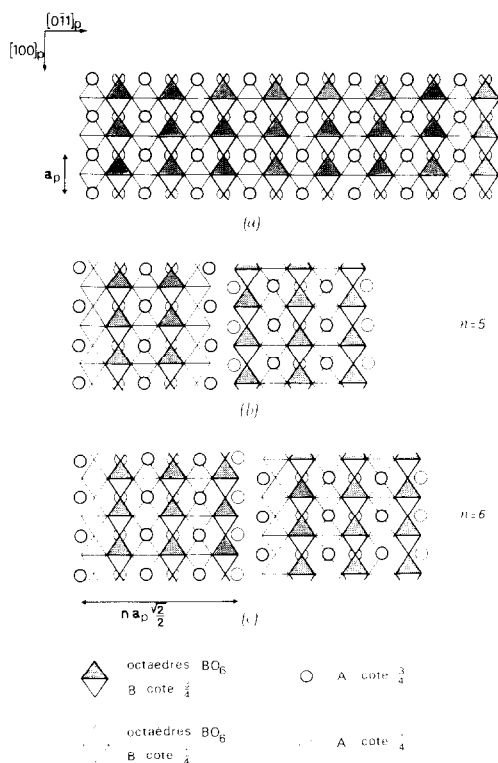


FIG. 1. Projection suivant $[011]_p$ de la structure idéalisée: (a) de la pérovskite; (b et c) des termes $n = 5$ et 6.

d'épaisseur a_p , qui se différencie essentiellement par l'inclinaison, par rapport au plan perpendiculaire à cette direction, du plan de base des octaédres BO_6 . Suivant la direction $[0\bar{1}1]_p$, ces feuillettes se succèdent, de deux en deux, de deux façons différentes conduisant ainsi aux modes d'arrangement I (XY) et II (XX ou YY) compatibles respectivement avec une symétrie monoclinique et orthorhombique (cf. Ref. (1)). Nous avons montré que le mode d'arrangement des feuillettes le plus fréquemment rencontré est de type I. Il détermine une symétrie monoclinique; celle-ci s'accompagne d'un maillage systématique par méridienne, entraînant pour les clichés de Weissenberg une symétrie apparente orthorhombique (Tableau I, Fig 2). L'élément de maille peut être, soit un mi-

TABLEAU I
CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES DES TERMES $n = 4, 5, 5$ ET 6

n	Composés	Symétrie et groupes d'espace possibles
4,5	$(La_4Ca_{0.5})Ti_{4.5}O_{15.5}$ $(Nd_4Ca_{0.5})Ti_{4.5}O_{15.5}$ $Ca_{4.5}(Nb_4Ti_{0.5})O_{15.5}$	Monoclinique $P 112_1/b$ ou $P 112_1$
5	$(La_4Ca)Ti_5O_{17}$ $(Nd_4Ca)Ti_5O_{17}$ $Ca_5(Nb_4Ti)O_{17}$	Monoclinique $P 112_1/b$ ou $P 112_1$
6	$(La_4Ca_2)Ti_6O_{20}$ $(Nd_4Ca_2)Ti_6O_{20}$ $Ca_6(Nb_4Ti_2)O_{20}$	Orthorhombique $P bn2_1$ Monoclinique $P 112_1$

roir parallèle au plan (010), soit un axe binaire parallèle à la direction $[100]$ ou tout autre élément de symétrie faisant passer de la classe de Lauë $2/m$ à la classe $m m m$. Nous avons choisi arbitrairement le miroir parallèle au plan (010) pour décrire les clichés de diffraction X.

Nouvelles données cristallographiques

1. Terme $n = 5$: $(Nd_4Ca)Ti_5O_{17}$

Récemment nous avons mis en évidence, dans le cas particulier du terme $n = 5$ du

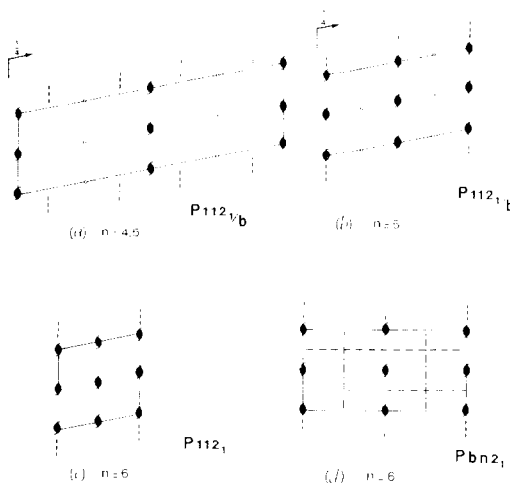


FIG. 2. Position des éléments de symétrie: termes $n = 4, 5$ (a); $n = 5$ (b); $n = 6$ (c et d). \dashv , trace des plans de cisaillement.

système $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$, des cristaux qui, bien qu'obtenus dans les mêmes conditions opératoires que ceux étudiés précédemment (1, 2), s'en distinguent par la plus grande complexité de leur spectre de diffraction X. Ceux-ci révèlent une symétrie orthorhombique et une maille dont les dimensions sont les mêmes que celles de la maille orthorhombique *apparente* précédemment déterminée: $a = 7,676 \text{ \AA}$, $b = 62,44 \text{ \AA}$, $c = 5,443 \text{ \AA}$ (Fig. 3). Les clichés de Weissenberg obtenus par rotation autour de la direction [001] se différencient de ceux observés pour les cristaux monocliniques et maclés uniquement par la présence de taches supplémentaires, telles que $h = 2n + 1$, situées sur des rangées du réseau réciproque parallèles à la direction [010]*. Ces taches se placent à mi-distance de celles observées pour les individus monocliniques 1 et 2 (Fig. 4a et b).

L'impossibilité de trouver un groupe spatial sans avoir à justifier un grand nombre d'extinctions systématiques ainsi que l'absence de taches nouvelles, pour les

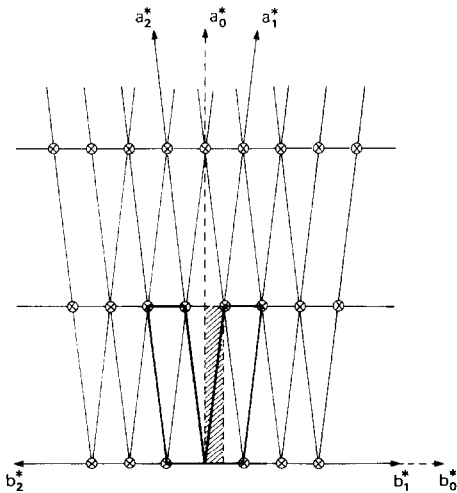


FIG. 3. Disposition des réseaux réciproques des deux individus de maclé dans le cas des termes $n = 5$ monocliniques. En trait plein: mailles monocliniques. En pointillé: maille orthorhombique apparente. \times , noeuds de l'individu 1; \circ , noeuds de l'individu 2.

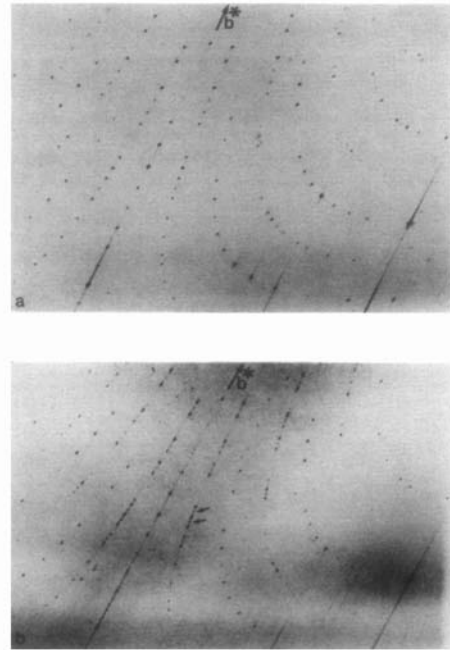


FIG. 4. Terme $n = 5$ $(\text{Nd}_4\text{Ca})\text{Ti}_8\text{O}_{17}$. Clichés de Weissenberg (rotation [001], $\lambda\text{CuK}\alpha$, strate O). (a) Sans taches supplémentaires: cristaux monocliniques maclés; (b) avec taches supplémentaires.

rangées du réseau réciproque autres que celles que nous venons de désigner, nous ont incités à concevoir pour ces cristaux la coexistence en intercroissance syntaxique:—de l'arrangement de type I avec maillage: symétrie vraie monoclinique.

—de l'arrangement de type II: maille orthorhombique vraie de dimensions $a = 7,676 \text{ \AA}$, $b = 31,22 \text{ \AA}$, $c = 5,443 \text{ \AA}$ conformes à celles prévues par notre hypothèse structurale (cf. Fig. 4b et 5 de la Réf. 1). Cette maille (Fig. 5) ne doit pas être confondue avec la maille orthorhombique apparente liée au maillage (Fig. 3).

La comparaison des Figs. 3 et 5 rend compte des remarques précédemment formulées. De plus, l'examen des clichés de Weissenberg montre que les taches de diffraction de l'individu orthorhombique ont une possibilité d'existence compatible avec le groupe $P 2_1 2_1 2_1$, seul groupe permis pour

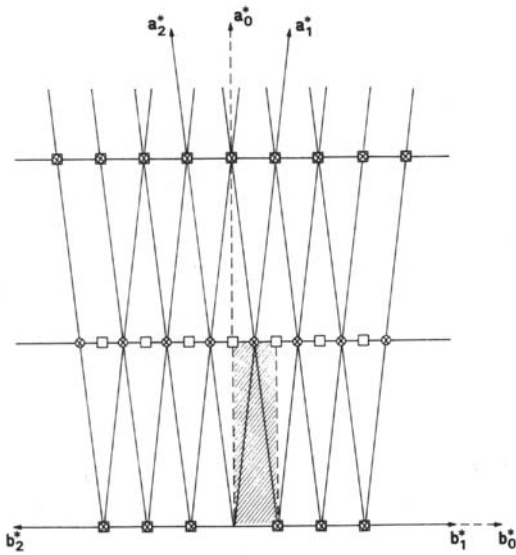


FIG. 5. Disposition relative des réseaux réciproques: des individus de maile 1 (\times) et 2 (\circ); de l'individu orthorhombique (\square). En pointillé: maille orthorhombique vraie.

un terme $n = 5$ présentant un arrangement des feuillets structuraux de type II. Les axes binaires hélicoïdaux parallèles aux directions $[100]$ et $[001]$ se situent respectivement au milieu des feuillets et dans les plans de cisaillement (Fig. 6a).

2. Terme $n = 4,33$: $(La_4Ca_{0,33})Ti_{4,33}O_{14,99}$

Les résultats cristallographiques relatifs aux termes $n = 5$ monocliniques et déduits de l'examen des clichés de Weissenberg sont transposables dans leur intégralité au terme $n = 4,33$ du système $La_2Ti_2O_7$ - $CaTiO_3$. Les groupes spatiaux possibles sont donc $P112_1$ et $P112_{1/b}$. Les axes binaires hélicoïdaux sont placés dans les plans de cisaillement situés entre les feuillets de 4 octaèdres d'épaisseur, les centres d'inversion dans les feuillets de 5 octaèdres d'épaisseur (Fig. 6b).

La valeur élevée du paramètre cristallin b rend imprécise l'indexation du diagramme de poudre et par suite la détermination des dimensions de la maille. Aussi est-ce essen-

tiellement à titre indicatif que nous mentionnons les valeurs suivantes: $a = 7,80 \text{ \AA}$, $b = 83,6 \text{ \AA}$, $c = 5,53 \text{ \AA}$, $\gamma = 98^\circ$.

Etude par microscopie électronique en transmission des phases $A_nB_nO_{3n+2}$ ($A = La, Nd, Ca$; $B = Ti, Nb$)

Parallèlement à l'étude par diffraction X a été réalisé un examen des échantillons en microscopie électronique en transmission. La technique utilisée a été celle des images monodimensionnelles ou images de réseau, où seuls les faisceaux diffractés appartenant à une même rangée contribuent à la formation d'une image constituée par un système de franges (3).

Les micrographies présentées dans cet article ont été effectuées en champ sombre avec un microscope Philips EM 300 sur des éclats provenant d'échantillons fondus ou recuits (4). Le faisceau incident étant parallèle au plan des feuillets structuraux, les

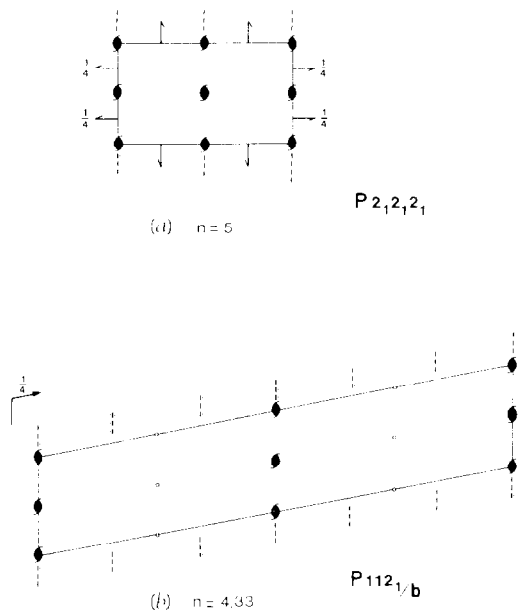


FIG. 6. Position des éléments de symétrie: (a) terme $n = 5$ orthorhombique, $(Nd_4Ca)Ti_5O_{17}$; (b) terme $n = 4,33$ du système $La_2Ti_2O_7$ - $CaTiO_3$. \vdots , trace des plans de cisaillement.

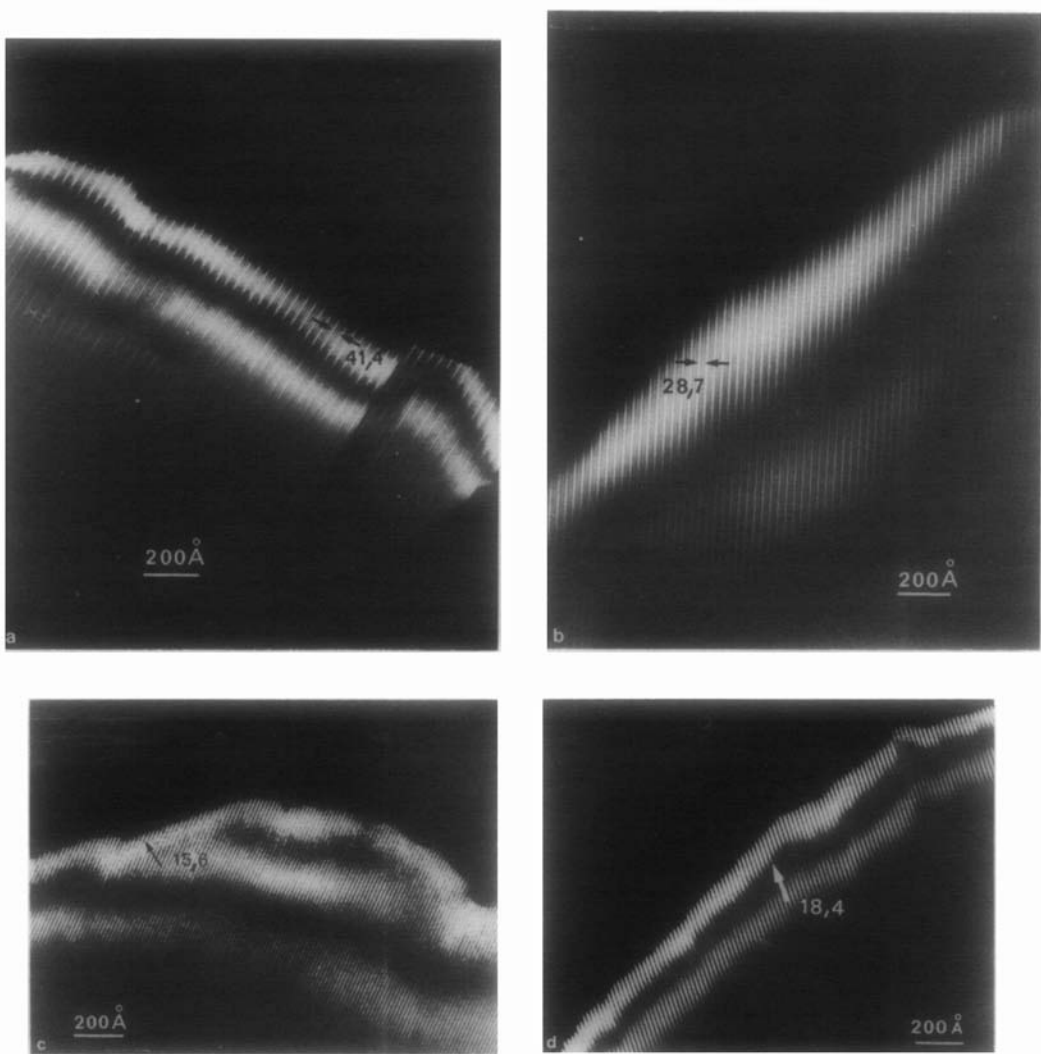


FIG. 7. Images de réseau: (a) terme $n = 4,33$: $(\text{La}_4\text{Ca}_{0,33})\text{Ti}_{4,33}\text{O}_{14,96}$ (Séquence 445); (b) terme $n = 4,5$: $(\text{Nd}_4\text{Ca}_{0,5})\text{Ti}_{4,5}\text{O}_{15,5}$ (Séquence 45); (c) terme $n = 5$: $(\text{La}_4\text{Ca})\text{Ti}_5\text{O}_{17}$; (d) terme $n = 6$: $(\text{La}_4\text{Ca}_2)\text{Ti}_6\text{O}_{20}$.

images de réseau ont été réalisées soit à partir de plusieurs faisceaux diffractés de la rangée $[010]^*$, soit à partir d'une rangée non centrale.

1. Images de réseau réalisées à partir d'une rangée centrale (taches de diffraction $0k0$)

L'image monodimensionnelle obtenue

dans ces conditions est constituée, pour la majorité des éclats étudiés, par un système régulier de franges dont l'interfrange correspond à l'épaisseur des feuillets structuraux (Fig. 7).

Pour certains éclats cependant nous avons mis en évidence:

(a) l'existence de *polytypisme extra-séquentiel*, c'est-à-dire avec variation de la

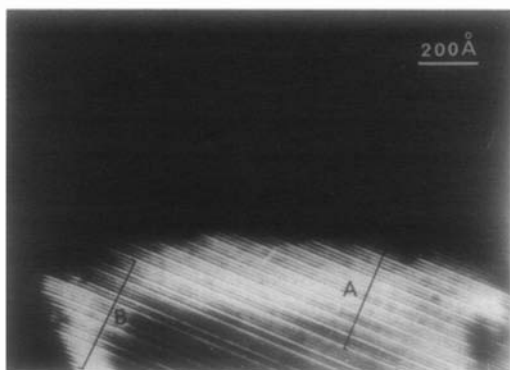


FIG. 8. Polytypisme extra-séquentiel: terme $n = 4,33$ du système $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$.

longueur de la séquence (5). La micrographie présentée Fig. 8 révèle deux régions A et B correspondant respectivement aux séquences 445 et 444545 (terme $n = 4,33$ du système $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$). La Fig. 9 met en évidence l'arrangement 45 (zone A) et 4455 (zone B) pour le terme $n = 4,5$ du système $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$.

(b) l'existence de *défauts extra-séquentiels* modifiant le nombre de feuillets constituant la séquence. C'est le cas des défauts indiqués en C Fig. 9: formation locale de la séquence 455.

(c) l'existence de *défauts intra-séquentiels* qui se traduisent par une variation accidentelle de l'épaisseur des feuillets structuraux. La Fig. 10a illustre la présence de tels défauts dans le cas du terme $n = 6$, $(\text{Nd}_4\text{Ca}_2)\text{Ti}_6\text{O}_{20}$: apparition de feuillets de 7,9 et 10 octaédres d'épaisseur.

2. Images de réseau réalisées à partir d'une rangée non centrale

Nous nous limiterons dans cet article aux observations, faites dans le cas du terme $n = 6$ $(\text{Nd}_4\text{Ca}_2)\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ de groupe spatial $P6n2_1$, celles-ci s'étant avérées les plus riches en informations. L'image de réseau observée dans ces conditions révèle un contraste de bandes alternativement claires et sombres (Fig. 10b). Le contraste

s'inverse pour une légère modification de l'orientation de l'échantillon, donc des conditions d'excitation des faisceaux diffractés. Cette observation rappelle les résultats obtenus pour les ferrites hexagonaux par Van Landuyt et coll. (6) et suggère que les bandes successives sont en relation de macle. Dans notre cas, nous avons pensé que le maclage est lié à formation, au cours de la croissance du cristal, de "feuillets défauts" dont l'élément de symétrie détermine en position la disposition relative des individus de macle. Il nous a semblé raisonnable de supposer que tout "feuillet défaut" contenant un nombre impair (ou pair) d'octaédres présente, bien qu'il soit isolé, les mêmes éléments de symétrie que les feuillets structuraux des termes n impair (ou n pair) connus.

L'interprétation de la Fig. 10b nous a conduit, dans ces conditions, à considérer les trois cas suivants:

(a) Le "feuillet défaut" contient un nombre impair d'octaédres: Apparition d'un contraste. Les Figs. 2b et 6a montrent que les seuls éléments de symétrie possibles pour un feuillet contenant un nombre impair d'octaédres sont soit un centre d'inversion, soit un axe binaire hélicoïdal parallèle à la direction [100]. Ces éléments de symétrie n'existent pas pour le composé $(\text{Nd}_4\text{Ca}_2)\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ considéré, de groupe

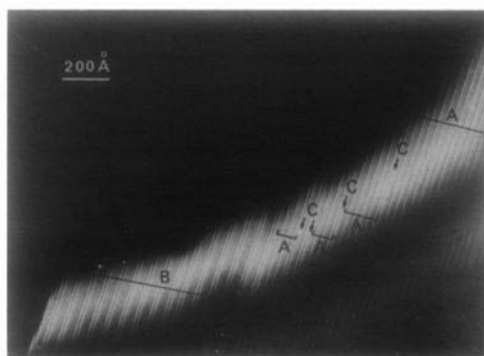


FIG. 9. Polytypisme et défauts extra-séquentiels: phase hybride $n = 4,5$ du système $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$.

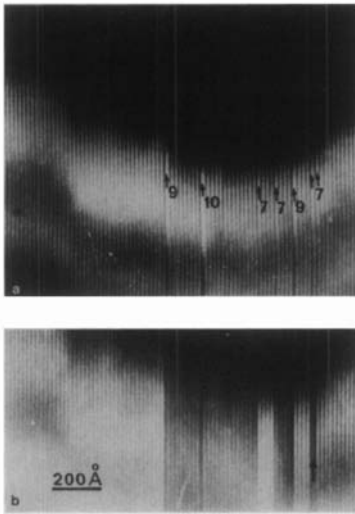


FIG. 10. Image de réseau du composé $(\text{Nd}_4\text{Ca}_2)\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ obtenue à partir de taches de diffraction: (a) d'une rangée centrale; (b) d'une rangée non centrale (les nombres indiqués désignent l'épaisseur, exprimée en octaèdres, du feuillet défaut).

d'espace $Pbn2_1$ (Fig. 2d). Ils peuvent, par suite, jouer le rôle d'élément de macle et permettent de rendre compte, du même coup, du contraste observé Fig. 10b. Dans le cas où le "feuillet défaut" présente un axe binaire hélicoïdal, on peut également passer d'un individu de macle à l'autre par un centre d'inversion qui n'est alors pas situé au milieu du "feuillet défaut". Ce centre d'inversion résulte du produit à droite de l'axe hélicoïdal par le miroir b du terme $n = 6$ et constitue un autre élément du complexe associé à l'opération de macle (7).¹ Une étude systématique de ces contrastes d'inversion sera envisagée ultérieurement.

On remarque que ce maillage, qui s'accompagne d'une variation locale de composition, ne peut être décelé par dif-

¹ C'est à la suite d'une erreur matérielle que l'un d'entre nous a attribué le cliché présenté Fig. 10b au terme $\text{Ca}_6\text{Nb}_4\text{Ti}_2\text{O}_{20}$ et interprété le maillage à l'aide d'un "feuillet défaut" présentant un plan de symétrie (8).

fraction X, la symétrie des clichés ($m m m$) restant inchangée.

(b) Le défaut est constitué de deux feuillets contenant un nombre impair d'octaèdres: Absence de contraste. C'est ce que l'on observe pour les deux feuillets consécutifs de 7 octaèdres d'épaisseur situés à droite Fig. 10b (\uparrow). L'absence de contraste, dans ce cas, est liée au fait que les seuls éléments de symétrie du défaut constitué par ces deux feuillets sont des axes binaires hélicoïdaux parallèles à la direction [001], axes présents dans le groupe $Pbn2_1$ du terme $n = 6$ considéré (cf. Fig. 2b et 6a).

(c) Le "feuillet défaut" contient un nombre pair d'octaèdres: Absence de contraste. Les seuls éléments de symétrie possibles pour un tel feuillet (axe binaire hélicoïdal parallèle à la direction [001] ou miroir translatore n parallèle au plan (010), sont présents dans le groupe du terme $n = 6$ considéré (Fig. 2c et d). Cette remarque exclut toute possibilité de maillage et justifie l'absence de contraste au niveau du feuillet de 10 octaèdres d'épaisseur Fig. 10b.

Il apparaît donc que les termes orthorhombiques correspondant à des valeurs de n paires ne peuvent être maclés que si le "feuillet défaut" contient un nombre impair d'octaèdres. Cette condition entraîne une variation locale de composition au niveau du "feuillet défaut".

Nous avons étendu ces différentes considérations cristallographiques aux autres phases mises en évidence. Il en résulte que pour toutes les phases de symétrie monoclinique ainsi que pour le terme $n = 5$ orthorhombique, l'éventualité d'un maillage sans variation locale de composition est toujours possible, le "feuillet défaut" pouvant être un feuillet de la séquence (cf. Tableau II). Ce maillage ne peut être décelé par rayons X que dans le cas des phases monocliniques, la symétrie $2/m$ des clichés devenant $m m m$.

Il est bien évident que pour toutes ces

TABLEAU II
 MACLAGE SANS VARIATION LOCALE DE COMPOSITION AU NIVEAU DU "FEUILLET DÉFAUT"

Phase n	Groupe spatial	Épaisseur du "feuillet défaut" (exprimée en nombre d'octaèdres)	Élément de symétrie du "feuillet défaut" servant d'élément de macle en position
4,33	$P 112_1$	4	miroir $n \parallel (010)$
		5	axe $2_1 \parallel [100]$ ou centre d'inversion
	$P 112_1/b$	4	miroir $n \parallel (010)$
		5	axe $2_1 \parallel [100]$
4,5	$P 112_1$	4	miroir $n \parallel (010)$
		5	axe $2_1 \parallel [100]$ ou centre d'inversion
	$P 112_1/b$	4	miroir $n \parallel (100)$
		5	axe $2_1 \parallel [100]$
5	$P 112_1$	5	axe $2_1 \parallel [100]$ ou centre d'inversion
		5	axe $2_1 \parallel [100]$
		5	centre d'inversion
6	$P 112_1$	6	miroir $n \parallel (010)$

phases, un maclage avec variation locale de composition est également toujours possible.

Conclusion

L'emploi conjugué des techniques de diffraction X et de microscopie électronique en transmission permet de rendre compte des principales caractéristiques structurales des phases $A_nB_nO_{3n+2}$ mises en évidence et du maclage systématique des cristaux étudiés. Ce maclage apparaît lié à la formation, au cours de la croissance, de "feuillets défauts" dont l'élément de symétrie détermine en position la disposition relative des individus de macle. Suivant les caractéristiques structurales de la phase envisagée et la nature du "feuillet défaut",

le maclage peut s'accompagner ou non d'une variation locale de composition.

Références

1. M. NANOT, F. QUEYROUX, ET J. C. GILLES, *J. Solid State Chem.* **28**, 137 (1979).
2. M. NANOT, F. QUEYROUX, ET J. C. GILLES, *Mater. Res. Bull.* **12**, 915 (1977).
3. G. THOMAS, R. SINCLAIR, ET R. GRONSKY, 6th European Congress on Electron Microscopy, Jerusalem, 1976.
4. M. NANOT, F. QUEYROUX, J. C. GILLES, R. PORTIER, ET M. FAYARD, *Mater. Res. Bull.* **10**, 313 (1975).
5. R. PORTIER, A. CARPY, M. FAYARD, ET J. GALY, *Phys. Status Solidi A* **30**, 683 (1975).
6. J. VAN LANDUYT, S. AMELINCKX, J. A. KOHN, ET D. W. ECKART, *J. Solid State Chem.* **9**, 103 (1974).
7. R. PORTIER ET D. GRATIAS, "Cristallographie des transitions de phases." Ecole d'été d'Aussois, Septembre, 1979.
8. R. PORTIER ET M. FAYARD, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* **2**, 481 (1977).