

Structures incommensurables modulées par des défauts dans la transition de phase du bronze de titane $\text{Na}_{1-x}\text{Ti}_4\text{O}_8$: Etude par diffraction électronique et microscopie électronique de haute résolution

D. COLAITIS

E.R. 210 CNRS, 1, place A. Briand, F-92195 Meudon, France

W. COENE ET S. AMELINCKX

Rijkuniversitair Centrum Antwerpen, Groenenborgerlaan 171, B-2020 Anvers, Belgique

ET L. BROHAN ET R. MARCHAND

Laboratoire de Chimie du Solide, U.A. 279 CNRS, Université de Nantes, 2, rue de la Houssinière, F-44072 Nantes, France

Received October 23, 1987

The electron diffraction patterns of the bronze structures $\text{Na}_{1-x}\text{Ti}_4\text{O}_8$, $0 < x < 0.2$, are characterized from 90 to 400 K by the presence of incommensurate superstructure reflections, whose intensity and position varies with composition and temperature. These diffraction patterns are interpreted in terms of a modulation with respect to the occupation of the planes containing Na atoms: the incommensurability results from the presence in a pseudo-periodic way of planes which are either completely or partially occupied by Na atoms. The partial degree of occupation of the latter disordered planes increases with temperature, and their average periodicity varies in a quasi-continuous way. The description of the structure model in terms of a modulation by means of interfaces is confirmed from high-resolution electron micrographs. Moreover, the interpretation of the experimental images and diffraction patterns is verified by computer calculations based upon a dynamic electron diffraction theory. An explanation which does not make use of displacive modulations is useless in the case of stoichiometry of the bronze structure, since then the composition corresponds with the maximum occupation of Na atoms. The interpretation is further compared with the one generally employed for the blue bronze $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$, which displays a similar behavior in certain respects. © 1988 Academic Press, Inc.

I. Introduction

L'oxyde ternaire non stoechiométrique $\text{Na}_{1-x}\text{Ti}_4\text{O}_8$ avec $x \sim 0,2$, obtenu au cours de la réduction du trititanate de sodium $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ par l'hydrogène, est décrit par Andersson et Wadsley en 1962 (1), comme

monoclinique $C2/m$, avec $a = 12,146$, $b = 3,862$, $c = 6,451 \text{ \AA}$; $\beta = 106,85^\circ$; $Z = 2$. La structure d'accueil des ions Na est celle d'une nouvelle forme de dioxyde de titane obtenue par hydrolyse pyrolyse de $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (2), constituée d'octaèdres titane-oxygène mettant en commun des arêtes pour former

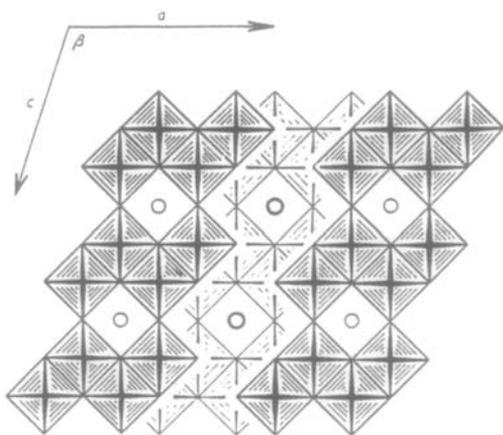


FIG. 1. Représentation idéalisée, d'après (1), de la structure du bronze $\text{Na}_{1-x}\text{Ti}_4\text{O}_8$, avec les octaédres réguliers titane-oxygène. Les cercles représentent les atomes de sodium. On peut voir les 2 couches semblables pour $y = 0$ et $y = \frac{1}{2}$, les atomes et les octaédres avec les traits les plus épais pour $y = 0$, les plus fins pour $y = \frac{1}{2}$. Les chaînes doubles d'octaédres, en zigzag sur y , sont perpendiculaires à la figure.

des doubles couches parallèles au plan (001). Le long de [001], ces doubles couches mettent en commun des sommets et l'ensemble ménage des tunnels selon [010] (fig. 1). L'occupation de ces tunnels dépend de la taille de l'alcalin (3). Les ions Na occupent dans un arrangement désordonné les positions centrales des cages de type pérovskite constituant les tunnels. La composition supérieure limite établie à partir des conditions de symétrie des positions (2a) du groupe d'espace $C2/m$ correspond à l'occupation de toutes les positions et à la stoechiométrie NaTi_4O_8 .

Le bronze stoechiométrique n'ayant jamais été obtenu, Brohan, Marchand et Tournoux (4) ont envisagé trois types de réaction, en se limitant à une composition proche de NaTi_4O_8 . Parmi celles-ci, seule la réaction du sodium sur le dioxyde de titane conduit d'après (4) à un bronze stoechiométrique. Dans tous les cas, les produits obtenus avec $x \sim 0,2$ ou $x = 0$, ont la structure du bronze de Andersson et

Wadsley (1) et ils présentent les propriétés de semi conducteur. Dans le cas du bronze stoechiométrique, les auteurs mettent en évidence par diffraction de rayons X et d'électrons un réseau incommensurable modulé. L'amplitude de la modulation décroît lorsque la température s'élève pour s'annuler progressivement au voisinage de 430 K, température d'une transition de second ordre. Une autre transition, à 630 K, est mise en évidence par des mesures électriques: le comportement du bronze stoechiométrique devient alors métallique. L'ensemble des deux transitions est considéré dans l'optique d'une situation de basse dimensionnalité.

Dans cet article, nous précisons les caractéristiques des figures de diffraction électronique des deux bronzes typiques $\text{Na}_{1-x}\text{Ti}_4\text{O}_8$ avec $x \sim 0,2$ et $x = 0$ dans le but d'éclaircir la relation structure propriétés physiques. L'analyse de ces figures ainsi que celle des images de haute résolution montre qu'elles sont associées à une modulation par interfaces précédant, dans le cas de $x = 0$, la transition de second ordre à 430 K, et résultant de l'introduction pseudo périodique de défauts planaires dans la structure de base TiO_2 . Ce type de modulation a été appliqué précédemment avec succès à des structures évoluant continûment avec la température ou (ou et) la composition (5, 6), l'évolution pouvant être, de plus, accompagnée par la relaxation des positions atomiques au voisinage des interfaces (7).

Nous montrons que la modulation peut être associée à un processus d'ordre lacunes-atomes Na qui n'a de sens que si x est différent de zéro. Ce processus est donc simulé pour $x = 0,2$ et $x = 0,1$ par le calcul à l'ordinateur des diagrammes de diffraction et des images de haute résolution d'un ensemble de modèles modulés. Le phénomène physique simple basé sur l'ordre partiel suffit à expliquer les résultats expérimentaux sans qu'il soit nécessaire d'intro-

duire de façon annexe des déformations, qui ne sont pas exclues quoique non observées.

II. Diffraction électronique

II.1. Réflexions du réseau de base

Les réflexions du réseau de base sont celles du réseau TiO_2 d'accueil (3). En l'absence d'une modulation displacive ces réflexions doivent seules être visibles lorsque dans la phase $\text{Na}_{1-x}\text{Ti}_4\text{O}_8$ l'ensemble des positions interstitielles est occupé par les ions sodium dans le désordre, ou bien lorsque dans un bronze stoechiométrique toutes les positions (2a) sont occupées.

II.2. Réflexions de type $0k0^*$

En réalité, outre les réflexions intenses du réseau de base, les diagrammes de l'échantillon typique $x = 0$, montrent à l'am-

biante la présence de paires de réflexions de faible intensité en position irrationnelle le long des rangées $[0k0]^*$. Sur le diagramme de la zone $[001]$ (fig. 2a), ces paires de réflexions sont situées symétriquement de part et d'autre du centre des motifs de type $000-020^*$ constituant ces rangées. Sur ces mêmes rangées, il est en outre possible, avec un matériau d'épaisseur suffisante, d'observer deux autres réflexions "secondaires" d'intensité encore plus faible qui semblent au premier abord espacées de façon irrégulière par rapport aux précédentes (fig. 3).

Avec l'échantillon typique $x \sim 0,2$, contrairement aux observations de Brohan, Marchand et Tournoux (4), les paires de réflexions existent aussi, bien que moins intenses et moins espacées (fig. 2b). Dans la suite du texte, il sera toujours fait référence, sauf mention spéciale, à l'échantillon typique $x = 0$.

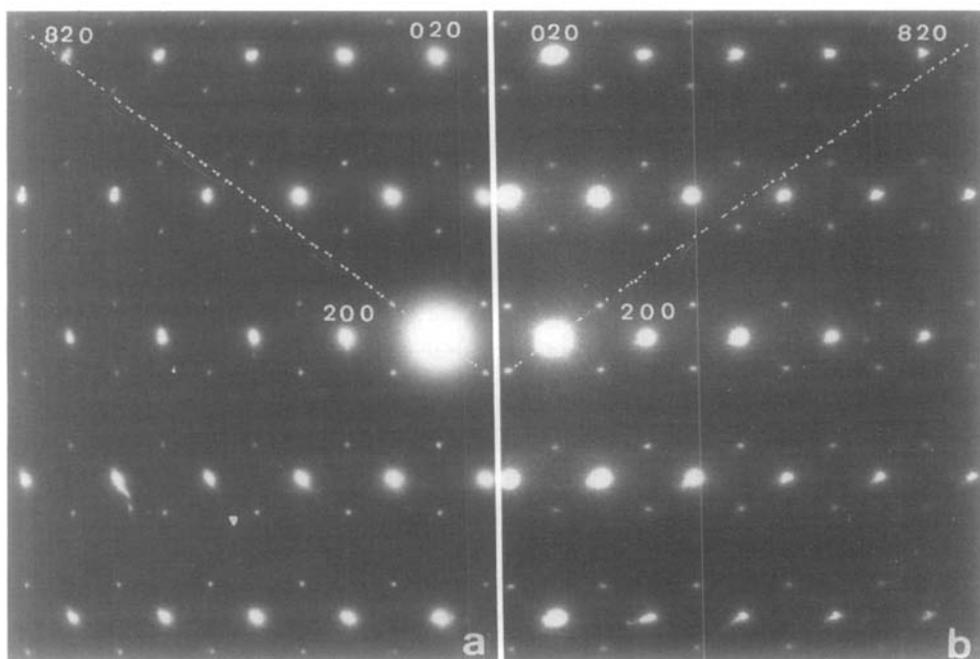


FIG. 2. Diagrammes de diffraction de la zone $[001]$ montrant la position différente des réflexions de sur structure pour les deux compositions typiques. En (a) $x = 0$, en (b) $x \sim 0,2$.

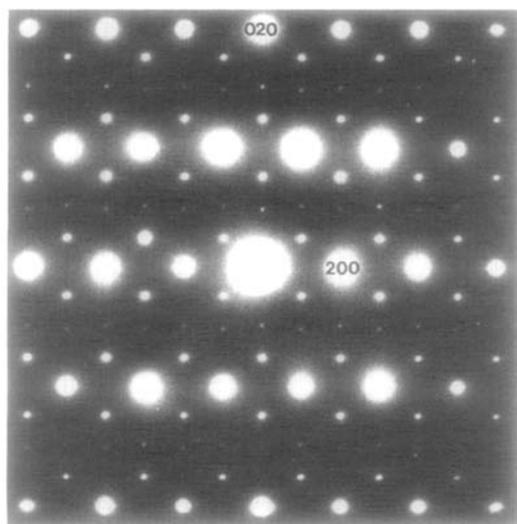
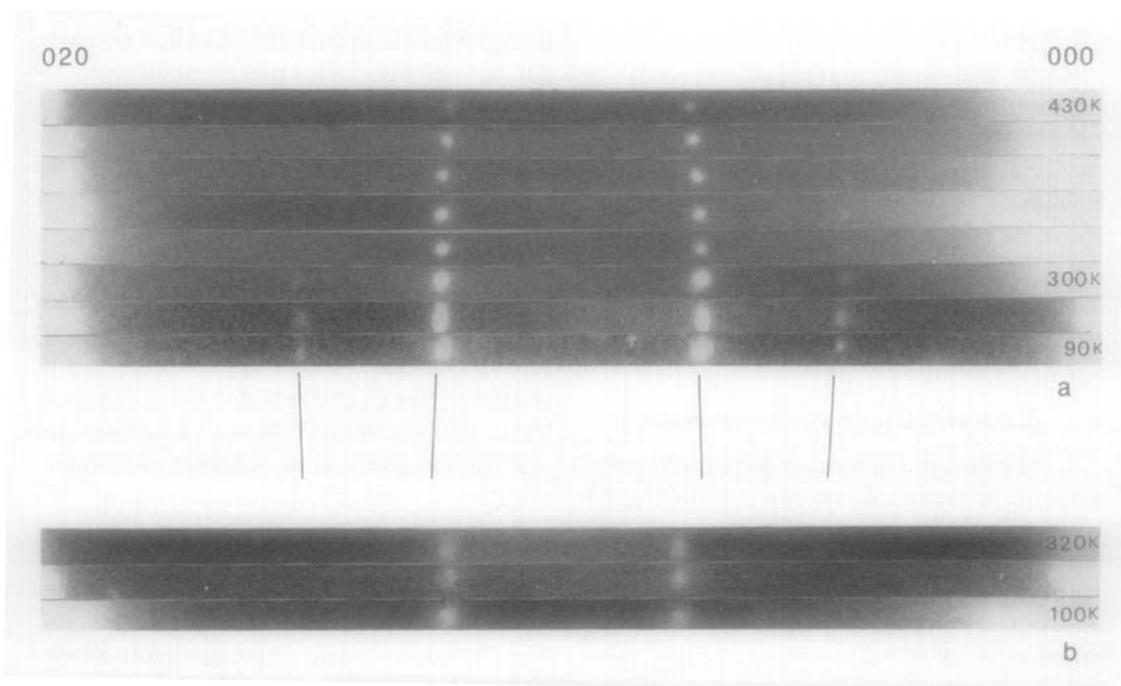


FIG. 3. Diagramme de diffraction de la zone [001] montrant les reflexions de surstructures visibles avec un matériau d'épaisseur suffisante ($t \approx 200 \text{ \AA}$).

L'ensemble des réflexions incommensurables peut aussi être considéré comme aligné sur les rangées parallèles aux deux directions réciproques symétriques par rapport à $[010]^*$ et voisines des directions $[\pm 20]^*$ (fig. 2).

II.3. Déplacements des réflexions de type $0k0^$ avec la température*

Les observations faites sur un porte objet refroidissant et un porte objet chauffant montrent que les réflexions irrationnelles se déplacent continûment en fonction de la température le long de la direction $[010]^*$. L'écart entre les 2 réflexions "principales" diminue lorsque la température s'élève (fig. 4a). Le déplacement est très limité. Exprimé par rapport à la distance $000-020^*$ prise égale à l'unité, l'écart varie depuis 0,247 (très voisin de $1/4$) au voisinage de 80 K jusqu'à 0,231 (très voisin de $3/13$) au voisinage de 430 K, température au dessus de laquelle les réflexions ne sont plus visi-



reflexions de surstructure avec la température pour les deux compositions typiques. En (a) $x = 0$, en (b) $x \sim 0,2$.

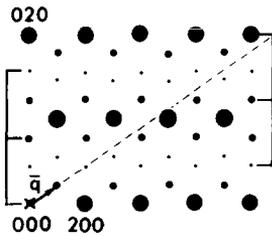


FIG. 5. Représentation schématique des caractéristiques du diagramme de diffraction de la zone [001] montrant les directions typiques des alignements des réflexions incommensurables.

bles. Cette température est celle de la transition de 2nd ordre (cf. §1). Le déplacement des réflexions "secondaires" s'effectue en sens inverse.

Comparées aux observations des réflexions principales visibles en diffraction de rayons X (4), les observations précédentes conduisent à des résultats tout à fait concordants dans la zone de température 273 K jusqu'à 430 K. Par contre, au delà de cette température, les réflexions ne sont pas observées.

Avec l'échantillon typique $x \sim 0,2$, la position des réflexions incommensurables, plus rapprochées (fig. 4b), se situe à l'ambiante au delà des positions observées à 430 K dans le cas précédent. Le faible déplacement de ces réflexions est en outre limité par leur zone d'existence réduite: elles ne sont plus visibles dès 350 K.

Le déplacement continu est réversible avec une faible hystérésis.

II.4. Caractéristiques du réseau modulé

Quelle que soit la température d'observation, les réflexions du réseau modulé (fig. 5) forment avec les réflexions permises du réseau de base des alignements réguliers sur les rangées $[010]^*$. En corrélation, les alignements réguliers sur les rangées voisines de $[\bar{8}20]^*$ deviennent d'angle variable avec la température.

En conséquence, les réflexions incommensurables peuvent être considérées

comme les satellites du 1er et du 2nd ordre des réflexions du réseau de base. Toutes les réflexions du réseau modulé peuvent être décrites à partir du vecteur général de diffraction,

$$D = ha^* + kb^* + lc^* + mq,$$

avec $m = 0,1$ ou 2 , et q vecteur de modulation $= (1, \pm\beta, 0)$, dont la seule composante sur y^* varie avec la température: $0,231 < \beta < 0,247$.

III. Relation entre la structure de base et les nouvelles structures

Les caractéristiques des diagrammes sont typiques d'une structure évoluant de façon continue. La présence des réflexions de type $0k0^*$ et leur déplacement semble pouvoir être relié à la formation de structures dans lesquelles le seul paramètre b serait changé.

Nous ferons l'hypothèse que l'évolution continue de ce paramètre est lié à l'occupation ordonnée de certains des sites occupés par les atomes Na, préférentiellement à l'occupation habituelle qui est désordonnée. Cette hypothèse n'a de sens que si x est différent de zéro. Elle s'appuie sur le fait que l'évolution est observée dans le cas où x est approximativement égal à $0,2$ c. à d. dans le cas du bronze "classique désordonné", pour lequel, jusqu'ici, la présence des réflexions incommensurables n'avait pas été signalée. Elle s'appuie aussi sur la similarité des évolutions des deux échantillons "plus ou moins" riches en sodium qui ne diffèrent que par un décalage en température.

Le facteur de modulation de la structure de base serait alors la présence de plans $(0k0)$ "pleins" donc d'arrangement ordonné au milieu des plans $(0k0)$ partiellement occupés, donc d'arrangement désordonné. La position des réflexions de type $0k0^*$ serait alors fonction du degré d'ordre qui dépend évidemment de la température

et de la composition. Lorsque la température croît, le nombre de plans "pleins" diminue, et le taux d'occupation partielle désordonnée des autres plans s'accroît, puisque la composition reste constante. Inversement, lorsque la température décroît, le nombre de plans "pleins" augmente, et le taux d'occupation partielle diminue. Dans la comparaison de deux échantillons plus ou moins riches en sodium, le nombre de plans totalement occupés sera pour une même température plus ou moins grand, et le phénomène de désordre sera de l'un à l'autre retardé en température. L'échantillon typique $x = 0$ est, en ce sens, effectivement plus riche en sodium que l'échantillon typique $x \sim 0,2$.

IV. Modulation par interfaces: Méthode d'empilement des défauts plans

IV.1. Rappel de la méthode

La méthode est basée sur la détermination de la structure de phases simples, de préférence commensurables avec la structure de base, caractérisées par des réflexions en position rationnelle voisines des positions irrationnelles observées, et situées de part et d'autre.

La détermination est opérée à partir des caractéristiques des diagrammes qui peuvent permettre d'établir directement quelques modèles adéquats, ou bien, dans le cas d'alignements réguliers des réflexions, être justiciables du processus précédemment introduit à propos des surstructures résultant de l'insertion périodique de parois d'antiphase (8). Il va de soi que les figures de diffraction observées doivent être en relation directe avec les intensités calculées pour ces modèles simples.

Dans ces modèles simples, les plans des défauts et leurs espacements sont définis sans ambiguïté. Les phases intermédiaires sont alors générées par un mixage adéquat des espacements des deux phases "d'enca-

drement", mixage le plus régulier possible, ce qui n'exclut pas des défauts désordonnés, moins satisfaisants dans ce contexte de processus continu. Dans le cas particulier d'un phénomène d'ordre-désordre, le mixage équivaut à une opération de cisaillement.

La méthode introduite à propos du système $\text{Ni}_{3-x}\text{Te}_2$ (5) et appliquée depuis à divers types de structures modulées permet d'obtenir un modèle de surstructures dont la caractéristique la plus significative est la présence de défauts avec une répartition pseudo périodique dont la périodicité moyenne peut varier continûment. Cette seule caractéristique simple suffit à rendre compte de la figure particulière de diffraction constituée par des paires de réflexions irrationnelles se déplaçant continûment et réversiblement avec la température.

IV.2. Détermination des structures simples

La distance 000-002* étant prise égale à 1, les positions des satellites du 1er ordre par rapport à l'origine sont proches des rapports simples $3/8$ et $5/8$. Les rapports simples les plus voisins sont $1/3-2/3$ et $4/10-6/10$. Les diagrammes correspondant à ces 3 situations dont l'une seulement est celle d'une structure commensurable sont faciles à imaginer (fig. 6) puisqu'il suffit de tenir compte des caractéristiques des diagrammes observés (cf. fig. 3), c. à d.:

- présence des satellites de 2nd ordre,
- absence d'anomalies visibles autres que celles des directions $[010]^*$ et consécutivement des directions respectives $[820]^*$, $[\bar{6}20]^*$ et $[10\ 2\ 0]^*$.

L'intensité relative des satellites du 1er et du 2nd ordre peut être appréciée à partir des diagrammes des phases observées (cf. figs. 2 et 3) qui montrent une intensité extrêmement faible pour les satellites du 2nd ordre. Le manque de précision de cette appréciation qualitative sera compensée

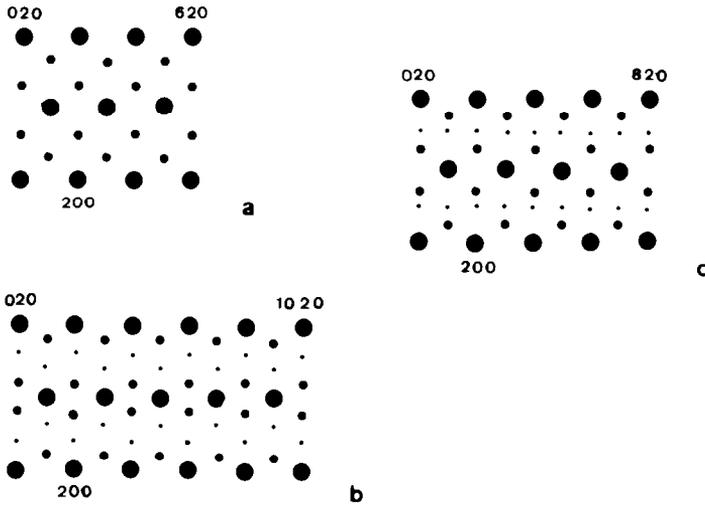


FIG. 6. Représentation schématique des caractéristiques des diagrammes de diffraction de la zone [001] pour (a) la phase commensurable hypothétique $b_s = 3b$, (b) la phase hypothétique $b_s = 5b$, (c) la phase intermédiaire $b_s = 4b$.

par l'information complémentaire donnée par l'image de haute résolution (§V).

(i) Un modèle seulement, (a) fig. 7 avec $b_s = 3b$ (ou son complémentaire), est susceptible de décrire les positions $1/3-2/3$ des réflexions de type $0k0^*$ et les défauts sur les directions $[620]^*$ du diagramme (a) fig. 6. Deux modèles, (b₁) et (b₂) fig. 7 avec $b_s = 5b$ (ou leurs complémentaires), sont susceptibles de décrire les positions $4/10-6/10$ et $2/10-8/10$ des réflexions $0k0^*$ et les défauts sur les directions $[10\ 2\ 0]^*$ du diagramme (b) fig. 6. Cependant seul le modèle (b₂) semble convenir, car il correspond à des réflexions principales de surstructure notablement plus intenses que les réflexions secondaires. De la même manière, il existe deux modèles (c₁) et (c₂) fig. 7 avec $b_s = 4b$ susceptibles de décrire les positions $3/8-5/8$ et $2/8-6/8$ des réflexions sur $[0k0]^*$ et les défauts sur les directions $[820]^*$ du diagramme (c) fig. 6. Mais ici encore, seul le modèle (c₂) rend compte des intensités relatives des satellites. Notons qu'avec ce modèle (c₂) le remplissage des plans (200) et (100) n'est pas identique, ce qui entraîne

l'existence de quelques réflexions d'intensité non nulle telles 010^* et 100^* , ce qui paraît au premier abord en désaccord avec les observations.

La simulation de l'ensemble des diagrammes est présentée §VI.

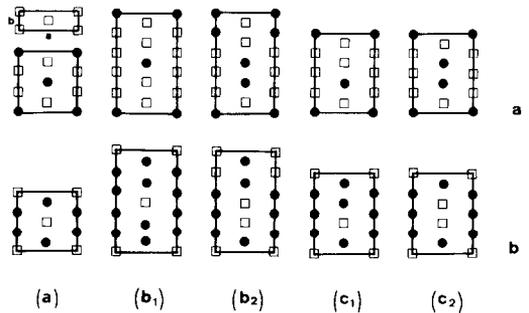


FIG. 7. Représentation schématique dans le plan (ab) des modèles de structures $b_s = 3b$, $b_s = 5b$, $b_s = 4b$ associés aux caractéristiques géométriques des diagrammes de la fig. 6. Des considérations basées sur les intensités relatives des satellites d'ordre 1 et 2 conduisent au choix des modèles (b₂) et (c₂). Les disques noirs représentent les positions occupées par les atomes de sodium, les carrés, les positions qui sont occupées dans le désordre. Les modèles complémentaires sont figurés en (a) et (b).

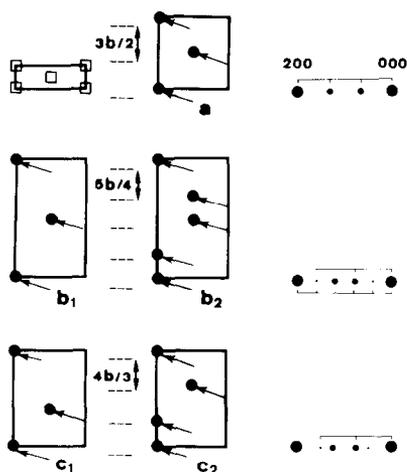


FIG. 8. Représentation schématique dans le plan (ab) des opérations périodiques de cisaillement permettant de générer les modèles de structure $b_s = 3b$, $b_s = 5b$, $b_s = 4b$.

(ii) La figure de diffraction particulière dans laquelle des alignements de réflexions remplacent les réflexions du réseau de base est caractéristique des structures présentant des interfaces de translation périodiques. Il est possible de considérer les surstructures comme des structures de cisaillement de la structure de base, du moins en ce qui concerne les plans d'atomes Na, et ceci, sans présager du processus de diffusion de ces atomes. La direction des alignements est perpendiculaire aux plans des interfaces, la distance $1/d$ des réflexions de surstructure est inversement proportionnelle à la distance d de ces plans, le vecteur de translation R est déduit du déplacement fractionnaire $H \cdot R$ des réflexions d'origine H , la distance $1/d$ étant prise égale à l'unité (8). Dans le cas des 3 diagrammes de la figure 6 caractérisés par les alignements des réflexions $0k0^*$ d'espacement $2b^*/3$ ou $4b^*/5$ ou $3b^*/4$:

- les plans des interfaces sont de type (010),
- l'espacement des plans est respectivement $3b/2$, $5b/4$, $4b/3$.

Avec $H \cdot R \text{ mod.} 1 = 0$ pour les réflexions $200^* 020^* 001^*$, les valeurs calculées les plus simples pour le vecteur de déplacement sont $R = 0$ et $R = 1/2 [110]$.

Les opérations de compression (2 plans partiellement occupés se transforment en 1 plan totalement occupé) (fig. 8) permettent de générer les structures (a) (b₁) (b₂) (c₁) (c₂):

—(a) (b₁) (b₂) et (c₂) résultent d'opérations de vecteur $R = 1/2 [110]$ répétées à intervalles réguliers, respectivement $3b/2$, $10b/4$, $5b/4$, $4b/3$;

—(c₁) résulte des mêmes opérations conduites à intervalles irréguliers alternés $8b/3$ et $4b/3$.

Les opérations régulières sont plus satisfaisantes à l'esprit dans le contexte d'une modulation évoluant continûment. Celle qui conduit à (b₁), spécifique d'un alignement de réflexions à la séquence $2b^*/5$, correspond au modèle commensurable, pour lequel les satellites du 1er et du 2nd ordre ont des intensités comparables. Il ne convient pas.

Ainsi, les modèles de cisaillement les plus satisfaisants sont ici aussi les modèles (a) (b₂) et (c₂) précédemment retenus.

IV.3. Détermination du modèle de structure modulée

Il est désormais possible de décrire les structures simples obtenues au §IV.2 à l'aide d'un symbolisme qui leur est commun, c. à d. par la suite des nombres de plans de type (010) pleins, nP , et des nombres de plans partiellement occupés, $n'V$, soit pour les modèles de la figure 7a:

- $1P 2V$ pour (a)
- $1P 4V$ pour (b₁) et $1P 2V 1P 1V$ pour (b₂)
- $1P 4V 1P 2V$ pour (c₁) et $1P 2V 1P 1V 1P 2V$ pour (c₂).

Dans l'optique de la méthode d'empilement pseudo périodique de défauts plans,

l'évolution (a) \rightarrow (b₁) est satisfaisante puisqu'elle inclut le passage par (c₁), de même l'évolution (a) \rightarrow (b₂) incluant le passage par (c₂).

Comme il a été noté précédemment, au type de transformation (a) \rightarrow (b₁), est associé un type de diagramme de diffraction dans lequel les intensités relatives des réflexions principales et secondaires de surstructure ne sont pas assez différentes. Au type de transformation (a) \rightarrow (b₂) est associé un type de diagramme de diffraction dans lequel ces intensités relatives sont plus en accord avec l'observation, mais pour lequel le passage par (c₂) entraîne des anomalies non observées. On peut remarquer cependant que ces anomalies liées au remplissage inégal des plans (200) et (100) de (c₂) sont anihilées dans une évolution régulière du processus de cisaillement.

C'est pourquoi l'évolution (a) \rightarrow (b₂) décrit en réalité très bien les diagrammes observés. Puisque la transformation va dans le sens d'un désordre croissant, les modèles complémentaires (fig. 7b) doivent être pris en considération, soit:

- 1V 2P pour (a)
- 1V 2P 1V 1P pour (b₂)
- 1V 2P 1V 1P 1V 2P pour (c₂).

Ainsi donc, le modèle de surstructures modulées est caractérisé par l'empilement de défauts qui sont les plans occupés à 100%, isolés ou groupés par paires, séparés par des plans partiellement occupés toujours isolés. Un symbolisme simple faisant apparaître l'espacement de ces derniers fonction de $b/2$ pris comme unité est:

- 3 pour (a)
- 3 2 pour (b₂)
- 3 2 3 pour (c₂).

IV.4. Application du modèle aux phases observées

Les phases observées sont intermédiaires entre la surstructure 3 2 et la sur-

structure 3 2 3. Dans l'optique de la méthode d'empilement pseudo périodique de défauts planaires, elles sont générées à partir du mixage de ces deux séquences qui définissent l'espacement des plans d'occupation partielle dont le nombre et le taux d'occupation augmentent avec la température.

On peut vérifier, en particulier, que l'empilement le plus simple 3 2 3 2 3 permet de décrire la phase observée à 410 K. On vérifie aisément par le calcul des facteurs de structure que les réflexions principales de surstructure sont alors situées à 10/26–16/26 de l'origine du motif 000–020*, ce qui est en accord avec l'écartement 3/13 observé, et les réflexions secondaires à 6/26–20/26, ce qui est en accord avec les caractéristiques des alignements. Ceci n'exclut pas une répartition moins régulière qui entraîne, comme il a été montré de façon théorique (9), une diminution de l'intensité relative des réflexions secondaires. Compte tenu de l'écartement des réflexions observées au voisinage de 80 K, c. à d. 0,247 \sim 21/85, la phase correspondante peut être raisonnablement décrite par la séquence 3 2 3 répétée 10 fois, suivie de la séquence 3 2.

Il est facile de se rendre compte de la quasi-continuité du processus sur le tableau I, où l'on peut suivre l'écartement des réflexions principales d'une des surstructures (3 2 3)ⁿ 3 2 à l'autre.

V. Microscopie de haute résolution

V.1. La phase 3 2 3

L'interprétation des diagrammes de diffraction électronique sur la base d'un phénomène d'ordre-désordre conduit donc à définir une phase symbolisée par l'empilement de défauts 3 2 3, qui serait présente dans les échantillons examinés, hormis au voisinage d'anomalies d'empilement de cette séquence 3 2 3, c. à d. aux séquences isolées 3 2.

TABLEAU I

PSEUDO CONTINUITÉ DE LA VARIATION DE LA COMPOSANTE SUR y DU VECTEUR DE MODULATION q EN FONCTION DES SÉQUENCES D'EMPILEMENT S CARACTÉRISANT LE PROCESSUS

| S | q_y |
|-----------------------|-------|
| (3 2 3) | 3/13 |
| (3 2 3) ² | 5/21 |
| (3 2 3) ³ | 7/29 |
| (3 2 3) ⁴ | 9/37 |
| (3 2 3) ⁵ | 11/45 |
| (3 2 3) ⁶ | 13/53 |
| (3 2 3) ⁷ | 15/61 |
| (3 2 3) ⁸ | 17/69 |
| (3 2 3) ⁹ | 19/77 |
| (3 2 3) ¹⁰ | 21/85 |

L'interprétation des images de haute résolution est facilitée par le fait que, dans le cas examiné d'orientation sur la zone [001], les positions occupées par les atomes Na sont disposées en colonnes (fig. 9).

Avec le diaphragme objectif centré sur l'origine, les faisceaux contribuant à l'image sont tels que la première réflexion permise du réseau d'accueil 020* est présente. Puisque les faisceaux diffractés provenant à la fois de la structure de base et de la surstructure sont admis dans l'ouverture du diaphragme, il est possible en choisissant des conditions d'image appropriées d'obtenir séparément les informations de l'une ou l'autre structure. En terme de fonction de transfert de phase du microscope, on doit choisir la défocalisation correspondant à un plateau de Scherrer de la région réciproque recherchée. En outre, avec une épaisseur plus grande du matériau, les interférences multiples renforcent l'intensité des réflexions de surstructure et l'information concernant ce réseau.

Sur la partie inférieure de l'image de haute résolution de la figure 10, on peut voir

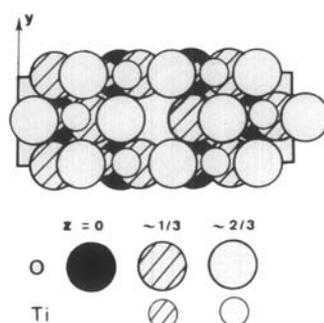


FIG. 9. Représentation schématique orientée sur la zone [001] des atomes titane et oxygène de la phase désordonnée. Les atomes sodium non représentés occupent dans le désordre les positions interstitielles $000, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, 0$.

un ensemble de taches brillantes décrivant la symétrie de la structure de base, chaque tache pouvant être associée à une colonne. A la partie supérieure, l'ensemble des taches brillantes adopte une autre symétrie

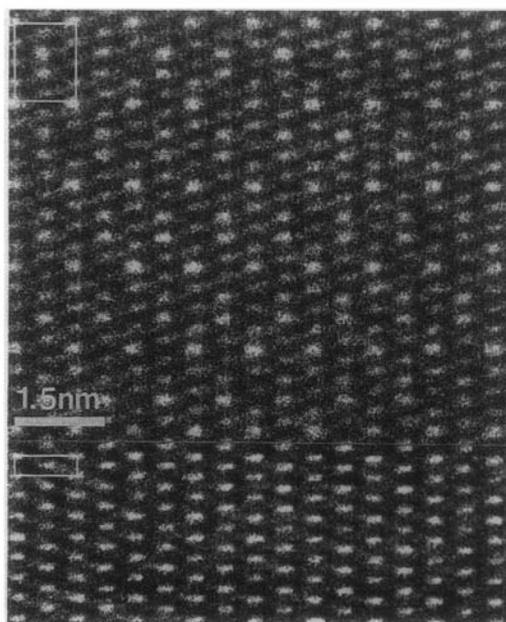


FIG. 10. Image de haute résolution orientée sur la zone [001] montrant la configuration des taches qui peuvent être associées avec les colonnes d'atomes sodium: en (a) la phase typique 3 2 3, en (b) la phase désordonnée, avec la représentation du contour des deux mailles.

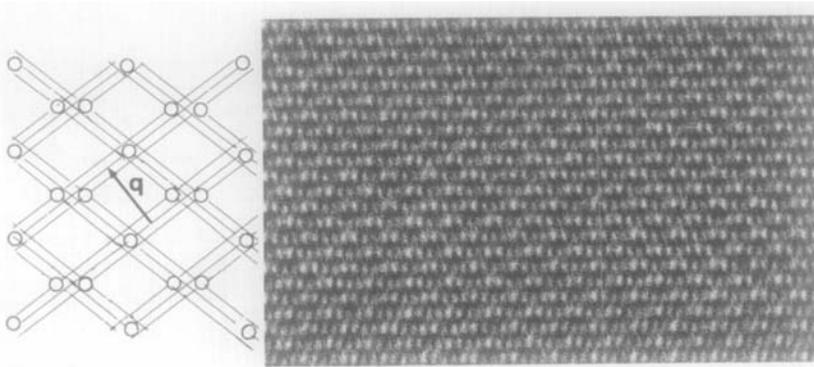


FIG. 11. Image de haute résolution orientée sur la zone $[001]$ montrant le front d'onde de la modulation caractérisée par le vecteur $q = (1, \pm\frac{1}{4}, 0)$.

qui est celle des colonnes partiellement occupées dans la structure 3 2 3.

On peut remarquer sur l'image de la figure 11 correspondant à un plus faible grossissement, les deux réseaux de rangs inclinés décrivant l'alignement des colonnes partiellement occupées des plans $(\bar{8}20)$. Ces franges sont constituées, dans le cas de la structure 3 2 3 d'une suite de 3 plans de type $(\bar{8}20)$ partiellement occupés suivis de 5 plans pleins. Cet arrangement est effectivement celui du modèle et correspond à la modulation d'ondes de vecteurs $q = (1, \pm 1/4, 0)$.

V.2. Les autres phases

Lorsque les séquences isolées 3 2 séparent des séquences étendues 3 2 3, l'image doit faire apparaître des blocs 3 2 3 déplacés les uns par rapport aux autres. La représentation d'une telle situation est schématisée figure 12 avec, en cercles clairs, les positions des colonnes occupées dans le désordre. L'empilement des plans de type $(0k0)$ partiellement occupés, le contour de la maille de la phase 3 2 3 et le vecteur de déplacement associé aux défauts de l'empilement 3 2 3 sont indiqués.

L'image de haute résolution de la figure 13 est volontairement inclinée afin de faciliter l'observation de l'empilement des défauts caractérisant la modulation: on voit

la suite de 3 à 4 séquences 3 2 3 séparées par 1 séquence isolée 3 2, en accord avec le modèle.

Les plans (820) sur lesquels sont alignées les colonnes partiellement occupées dans la phase 3 2 3, subissent un décrochement régulier à la traversée du cisaillement (fig. 14) de sorte que l'inclinaison moyenne des franges se trouve modifiée de façon imperceptible. Les franges décrivent la modulation d'ondes de vecteurs $q = (1, \pm(\frac{1}{4} - \epsilon), 0)$. Le front d'onde déjà complexe observé avec la phase 3 2 3, l'est d'autant plus lorsque les plans de cisaillement sont présents et irrégulièrement espacés. Par

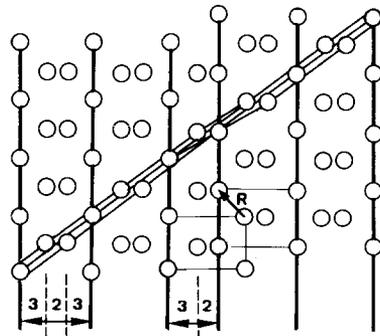


FIG. 12. Représentation schématique des blocs 3 2 3 déplacés les uns par rapport aux autres du fait de la présence de blocs 3 2 isolés. La maille de la phase 3 2 3 est indiquée ainsi que les positions des tunnels partiellement occupés.

contre, la représentation micro structurale à partir de l'empilement des défauts est relativement aisée.

VI. Vérification des modèles par le calcul à l'ordinateur des diagrammes de diffraction et des images de haute résolution

VI.1. Méthode

Contrairement à la diffraction des rayons X, pour laquelle une théorie cinématique d'interaction avec un milieu cristallin est satisfaisante, la diffraction d'électrons est compliquée par des phénomènes d'interférences multiples: des réflexions interdites cinématiquement peuvent apparaître et les intensités relatives des faisceaux diffractés peuvent varier de façon appréciable avec l'épaisseur du matériau. Quant aux images de microscopie électronique de haute résolution qui doivent apporter des informations complémentaires sur la structure, elles sont en réalité compliquées par les caractéristiques de transfert du microscope et l'image *HR* varie en fonction des conditions de défocalisation et d'épaisseur du matériau.

Il est donc tout à fait nécessaire, pour confirmer les résultats d'une caractérisation de structure, d'utiliser la simulation à l'ordinateur dans différentes conditions susceptibles de tenir compte de l'interaction dynamique des électrons avec le matériau et du processus de formation de l'image.

La mise en oeuvre des simulations est effectuée en ce sens, à l'aide de calculs de diffraction dynamique des électrons à partir de la fonction d'onde des électrons dans une terminologie d'espace réel, suivant le programme de Coene et Van Dyck (10), avec l'intérêt d'une vitesse de calcul supérieure aux programmes des méthodes classiques, donc spécialement adapté aux cristaux modulés par des défauts d'empilement de grande périodicité.

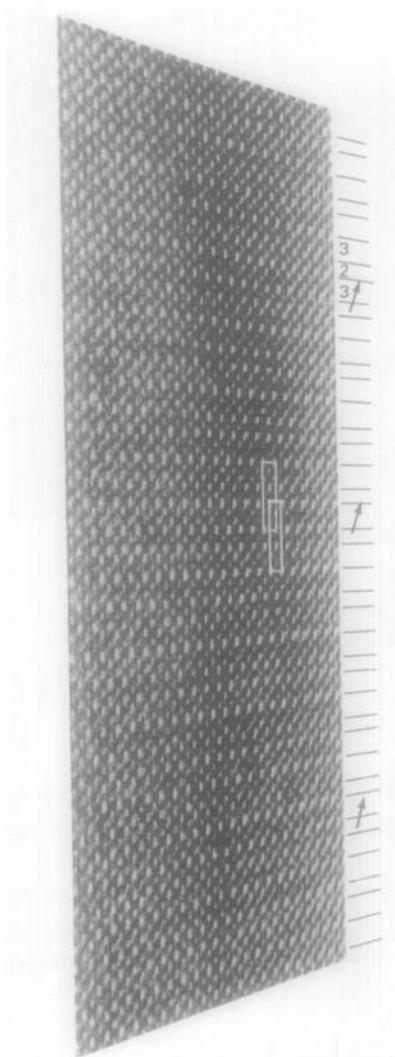


FIG. 13. Image de haute résolution orientée sur la zone [001] montrant l'empilement des défauts de type $(3\ 2\ 3)^n\ 3\ 2$ avec $n = 3-4$. La position des blocs isolés $3\ 2$ est soulignée par les flèches qui figurent le cisaillement pseudo périodique des blocs $3\ 2\ 3$. Le contour de la maille de la phase $3\ 2\ 3$ est indiqué.

VI.2. Le modèle de modulation

La validité du modèle est vérifiée à partir de trois structures:

—la phase extrême "de basse température" (c_2) d'empilement $3\ 2\ 3$ avec $b_s = 4b$, observée entre les séquences de cisaillement $3\ 2$,

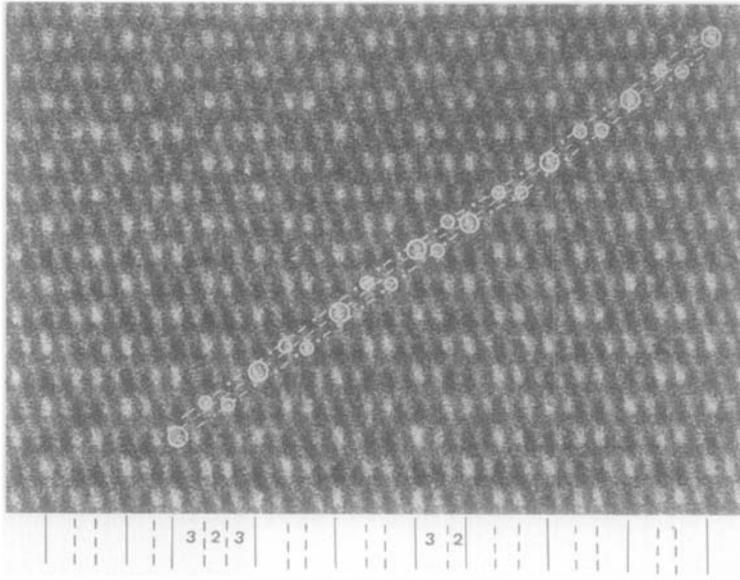


FIG. 14. Image de haute résolution orientée sur la zone [001], montrant le front de l'onde de modulation associée au vecteur $q = (1, \pm(\frac{1}{4} - \epsilon), 0)$. Les 3 plans consécutifs sur lesquels sont alignés les tunnels occupés dans le désordre par les atomes sodium sont soulignés, à la fois dans l'empilement 3 2 3, à la fois à la traversée d'un bloc 3 2. Le front d'onde complexe n'est continu qu'en apparence.

—la phase non observée "de haute température" (b_2) d'empilement 3 2 avec $b_s = 5b$,

—la structure intermédiaire simple (i) avec $b_s = 13b$ susceptible de décrire la séquence 3 2 3 2 3 qui est celle du défaut de cisaillement.

Le processus de modulation est suivi à partir du schéma:

$$(c_2) \rightarrow (i) \rightarrow (b_2).$$

Pour des raisons de facilité, les modèles sont considérés avec un nombre minimum de colonnes occupées par les atomes Na, les autres colonnes étant vides, conformément à la description schématisée des modèles (b_2) et (c_2) de la figure 7a. Pour les 3 modèles, on peut voir sur la figure 15, la simulation des diagrammes de la zone [001] et au dessous, la simulation des images de haute résolution de la même zone.

Les diagrammes simulés à partir des modèles (c_2) et (b_2), fig. 15, respectivement en a et b, sont bien ceux qui avaient été prévus §IV.2. En particulier les intensités relatives des satellites du 1er et du 2nd ordre sont satisfaisantes. Ceci n'est pas le cas des mêmes intensités sur les diagrammes simulés à partir des modèles (c_1) et (b_1), fig. 16, respectivement en a et b, modèles qui avaient été exclus.

En outre, la caractéristique remarquable de l'évolution des diagrammes avec la température est l'évolution sur les rangées de type [100]* de l'alignement plus ou moins en zig-zag des satellites du 2nd ordre, ce qui est observé sur les simulations conformément au processus.

Les images de haute résolution simulées dans des conditions spécialement contrastées à partir des modèles (c_2) (b_2) et (i) sont des images directes des colonnes des atomes Na, avec une nette différenciation dans chaque maille entre les colonnes occu-

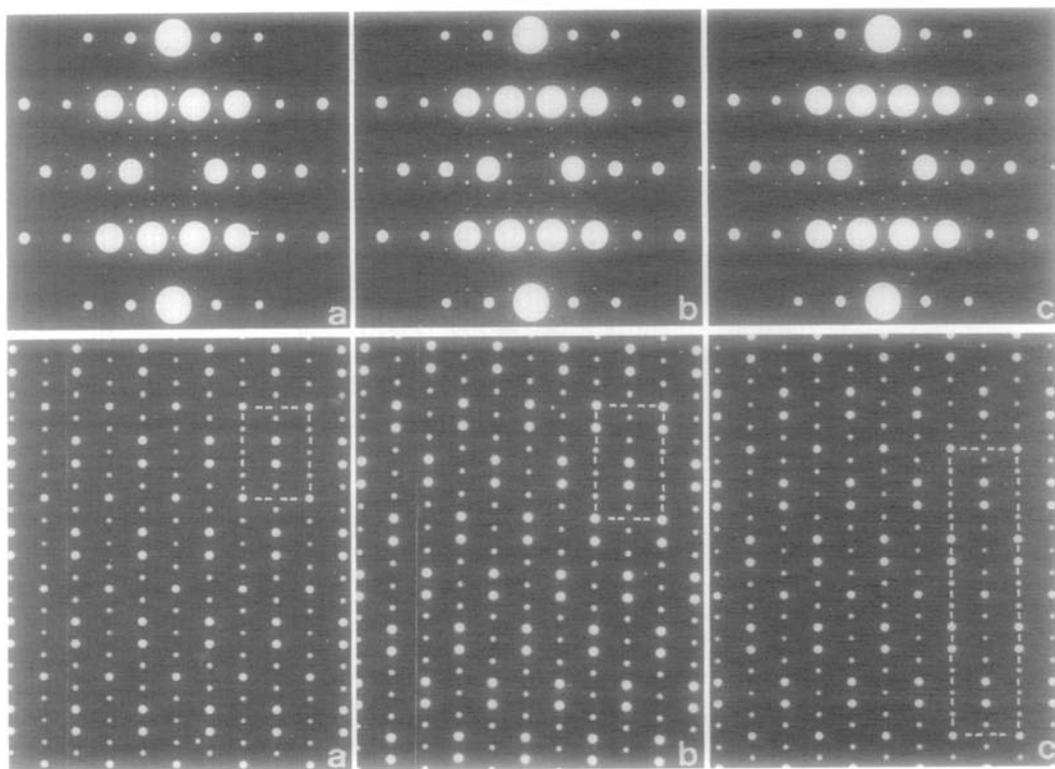


FIG. 15. Diagrammes de diffraction et images de haute résolution générés à l'ordinateur. (a) et (b) correspondent respectivement aux modèles (c_2) et (b_2) de la figure 7a. (c) correspond au modèle intermédiaire le plus simple (i) avec $b_s = 13b$, de symbole d'empilement $(3\ 2\ 3\ 2\ 3)^2$. Les conditions de calcul de l'image sont $t = 150\ \text{\AA}$, $\Delta f = -300\ \text{\AA}$.

pées et les colonnes vides. Cette différenciation est comparable à celle observée sur les taches plus ou moins claires des images expérimentales présentées §V. En particulier l'image simulée à partir du modèle (i) est comparable à celle de la séquence 3 2 3 2 3 observée au voisinage du plan de cisaillement.

Ainsi, la vérification par le calcul à l'ordinateur des diagrammes de diffraction électronique et des images de haute résolution d'un ensemble de structures permet de voir que l'évolution du modèle est compatible avec la modulation de l'ordre lacunes-atomes Na.

VI.3. La phase 3 2 3

La phase observée effectivement entre

les plans de cisaillement est testée désormais en tenant compte des conditions d'occupation partielle des positions (2a) situées sur l'axe central des colonnes, c. à d. dans la maille (c_2) fig. 7b, 5 tunnels sont occupés à 100% et 3 tunnels sont occupés avec un taux partiel statistique égal à 46,66% pour la composition $\text{Na}_{0,8}\text{Ti}_4\text{O}_8$ ($x = 0,2$) et 73,33% pour la composition $\text{Na}_{0,9}\text{Ti}_4\text{O}_8$ ($x = 0,1$).

On constate que la simulation des diagramme de la zone [001] conduit à des figures de diffraction identiques à celles présentées fig. 15a (la maille contenait alors 3 tunnels occupés à 100% et 5 tunnels vides). Seules sont différentes les conditions d'épaisseur du matériau dans le calcul. En corrélation, le calcul de l'image de haute

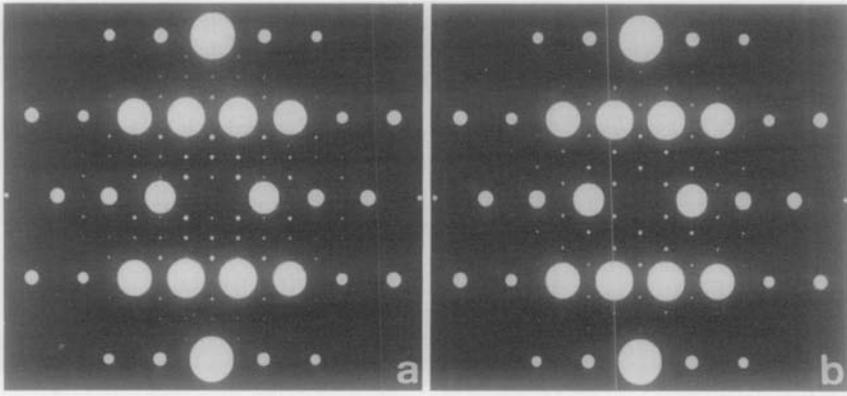


FIG. 16. Diagrammes de diffraction générés dynamiquement à l'ordinateur. (a) et (b) correspondent respectivement aux modèles (c_1) et (b_1) fig. 7a.

résolution tient compte de conditions d'épaisseurs plus grandes que celles introduites dans le calcul des images de la figure 15. En outre, les conditions de défocalisation sont différentes puisqu'elles doivent introduire, du fait de la complémentarité des modèles, l'inversion du contraste.

En fait, en relation avec la situation expérimentale pour laquelle la région du matériau contribuant au diagramme de diffraction est plus étendue que la région utilisée pour l'image *HR*, il convient de moyenniser le diagramme de diffraction calculé sur une variation finie d'épaisseurs. Pour le premier modèle (occupation 100–0%), l'intensité des taches de surstructure s'accroît rapidement avec l'épaisseur du cristal, de sorte que la moyenne pratiquée sur 5 épaisseurs équidistantes depuis 25 jusqu'à 125 Å est suffisante. Pour le deuxième modèle (occupation 100–46, 66%), l'accroissement correspondant d'intensité des taches est plus lent et les épaisseurs sont moyennées depuis 150 jusqu'à 250 Å, qui sont des valeurs raisonnables.

La configuration des taches brillantes de l'image simulée doit être examinée en tenant compte de leur position qui n'est pas obligatoirement la position exacte des colonnes d'atomes Na dans le modèle, puisqu'elle varie avec la focalisation des im-

ages. L'image présentée à gauche sur la figure 17a, simulée pour les conditions d'épaisseur de matériau $t = 225$ Å et de défocalisation $\Delta f = -250$ Å, est caractérisée par une coïncidence exacte entre les taches et les colonnes d'atomes Na. De plus, les différences d'intensité des taches sont en accord avec les différences de taux d'occupation des colonnes d'atomes Na du modèle: les taches les plus brillantes correspondent aux colonnes totalement occupées. Des effets semblables à propos d'alliages binaires tels Au_3V sont décrits par Coene *et al.* (11). Par contre, sur l'image de gauche de la figure 17b, simulée pour $t = 250$ Å et $\Delta f = +300$ Å, les taches sont visibles à des positions intermédiaires déplacées par rapport aux positions exactes de $\frac{1}{2}b$ le long de y . La comparaison des différences d'intensité des taches et des taux d'occupation des colonnes n'est plus aussi directe et l'interprétation de l'image doit faire intervenir des considérations de situation schématisées fig. 17c. Sur la 2^{ème} rangée horizontale (et les rangées paires) de l'image simulée en b, les positions intermédiaires sont pour 2 d'entre elles de même situation (entre 2 colonnes pleines), et les 2 autres d'une autre situation (entre 1 colonne pleine et 1 colonne vide): on observe effectivement sur ces rangées des

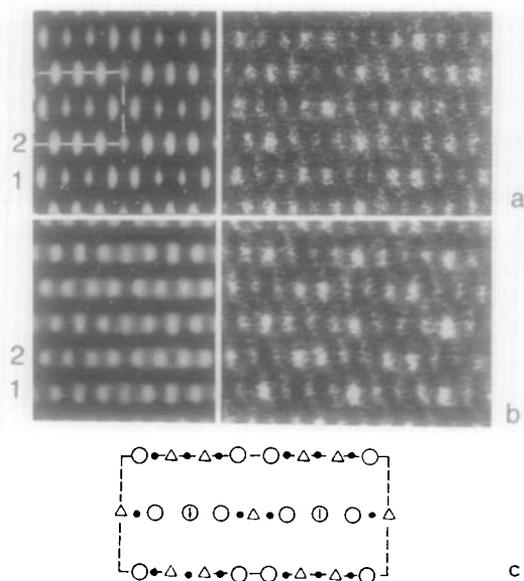


FIG. 17. Simulations d'images du modèle (c₂) fig. 7b montrant la modulation de l'intensité des taches associées aux colonnes d'atomes Na, dans des conditions de contraste direct en (a) à gauche ($t = 225 \text{ \AA}$, $\Delta f = -250 \text{ \AA}$), dans des conditions de contraste inversé en (b) à gauche ($t = 250 \text{ \AA}$, $\Delta f = +300 \text{ \AA}$). Sur la droite les deux types d'images de microscopie de haute résolution qui ont été observées. En (c), le schéma d'explication de l'inversion du contraste introduit par le déplacement des positions le long de y.

séquences de 2 taches d'intensité différente, figure comparable à celle des rangées impaires de l'image simulée en a. Sur la 1ère rangée horizontale (et les rangées impaires) de l'image simulée en b, les positions intermédiaires ont 3 types de situation (entre 2 colonnes pleines, 1 colonne pleine et 1 colonne vide, 2 colonnes vides): on observe sur ces rangées la modulation de l'intensité des taches en relation avec ces situations et la figure devient comparable à celle des rangées paires de l'image simulée en a. Ainsi peuvent être expliqués les contrastes "direct" et "inverse" effectivement observés dans des conditions de défocalisation différentes sur les images HR expérimentales dont on peut voir des exemples typiques sur la partie droite de la figure 17.

En résumé, la vérification du modèle par

le calcul à l'ordinateur montre que les différences (même relativement faibles) des taux d'occupation des colonnes d'atomes Na restent associées aux diagrammes de diffraction observés, le calcul étant conduit dans des conditions d'épaisseur de matériau (jusqu'à 250 \AA) satisfaisantes. En outre, l'interprétation du contraste des taches obtenues sur les images calculées dans diverses conditions de défocalisation permet de relier l'intensité des taches à l'occupation des colonnes d'atomes Na et d'expliquer l' "inversion" du contraste observé sur certaines images expérimentales.

Certaines conditions de défocalisation permettent de faire apparaître les doubles chaînes d'atomes Ti. La figure 18 montre, à gauche, les micrographies obtenues avec divers defocus. En a, $\Delta f = -1500 \text{ \AA}$, le réseau des colonnes d'atomes Na est visible sous forme de taches claires en même temps que commencent à se manifester des lignes vraisemblablement introduites par le réseau d'atomes Ti. Lorsque le defocus est augmenté, ce qui est le cas des micrographies b et c, $\Delta f = -950$ et -600 \AA , les taches correspondant aux colonnes d'atomes Na disparaissent progressivement alors que les lignes deviennent moins diffuses et que la position en zig-zag des nouvelles taches coïncide avec la position des doubles chaînes d'atomes Ti dans la structure. Il n'est observée en aucun cas de distorsion du réseau de ces atomes, ce qui est en agrément avec le modèle simulé. A la partie droite de la figure, on peut voir des images de haute résolution très semblables aux simulations et effectivement sans signes de déformation. En comparaison est présenté fig. 19a, l'image simulée d'un modèle dans lequel a été introduit un déplacement périodique des positions des atomes Ti de l'ordre de 0 à 9%: la micrographie permet effectivement d'observer une distorsion des doubles chaînes, qui n'est évidemment pas visible sur l'image expérimentale la plus comparable, fig. 19b.

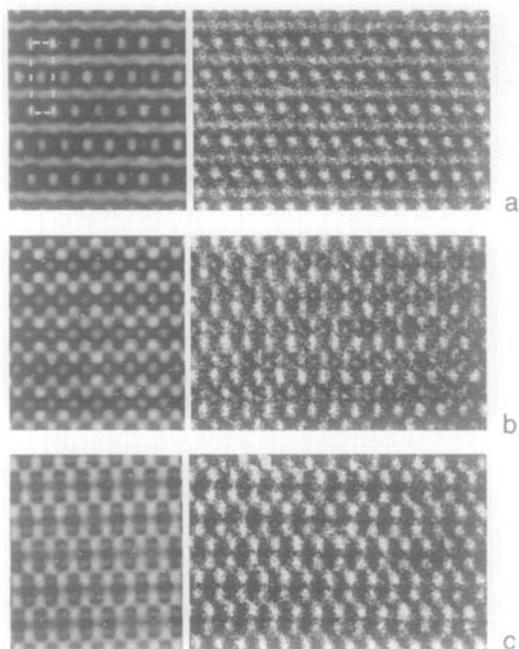


FIG. 18. Simulations d'images du modèle (c₂) fig. 7b montrant l'apparition des taches associées aux doubles chaînes d'atomes Ti et la disparition des taches associées aux colonnes d'atomes Na: en (a) à g. $t = 200 \text{ \AA}$, $\Delta f = -1500 \text{ \AA}$; en (b) à g. $t = 200 \text{ \AA}$, $\Delta f = -900 \text{ \AA}$; en (c) à g. $t = 200 \text{ \AA}$, $\Delta f = -600 \text{ \AA}$. Sur la droite les images de microscopie de haute résolution qui ont été observées.

Ainsi donc, la dimérisation des atomes Ti qui devrait caractériser la transition de type Peierls, comme l'avaient suggéré Brohan, Marchand et Tournoux, et conduire à l'établissement d'une onde de densité de charge (ODC) (4), n'est pas observée.

VII. Discussion

Dans cette étude, nous montrons que l'hypothèse de l'évolution de l'ordre lacunes-atomes Na dans le bronze "moyen" de Andersson et Wadsley (1), $\text{Na}_{1-x}\text{Ti}_4\text{O}_8$ avec $x \sim 0,2$, suffit à rendre compte de la présence de réflexions incommensurables qui se déplacent avec la température et dont l'intensité diminue lorsque la température augmente. La présence de telles réflexions peut résulter de la formation de surstructures à longue période modulée par des défauts planaires avec une périodicité moyenne continûment variable.

Le processus de modulation par interfaces est effectivement confirmé par les images de microscopie électronique de haute résolution. Le modèle de modulation est vérifié par le calcul à l'ordinateur des diagrammes et des images de haute résolution pour les compositions $x = 0,1$ et $x = 0,2$.

L'hypothèse, compatible avec la transition de second ordre détectée à 430 K par Brohan, Marchand et Tournoux, n'a évidemment pas de sens si le bronze est stoechiométrique c. à d. si $x = 0$, ce qui, d'après ces auteurs, est le cas d'un des échantillons typiques examinés: la composition stoechiométrique correspond en effet au taux supérieur limite en sodium.

Le bronze dit stoechiométrique possède par ailleurs des propriétés de conductivité électrique avec, autour de 630 K, une brutale variation caractérisant le passage d'un état semi-conducteur à un état métallique

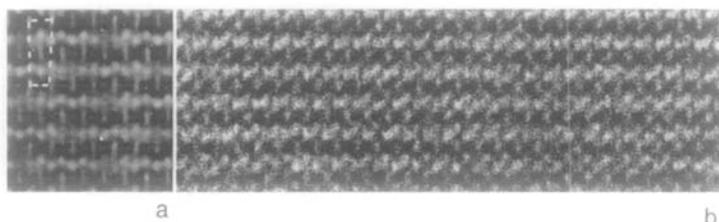


FIG. 19. Simulation d'image d'un modèle dans lequel une modulation displacive des atomes Ti a été introduite, en (a) à gauche, montrant effectivement des déplacements. En (b), par comparaison, l'image réellement observée très régulière.

(4). La courbe est analogue à celle observée avec le bronze bleu de molybdène $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$ dans la transition à 180 K pour laquelle le caractère fortement anisotrope est mis en évidence (12). L'analogie peut être poursuivie si on considère que les deux transitions sont accompagnées de variations de paramètres cristallins avec, dans les deux cas (4, 13), une forte anisotropie des coefficients thermiques d'expansion linéaire. En outre, dans le cas du bronze $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$, il se forme au dessous de 180 K un réseau modulé mis en évidence par diffraction de rayons X (12) et d'électrons (14).

S'appuyant essentiellement sur la description du bronze $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$ en tant que conducteur monodimensionnel établie par Travaglini *et al.* (15) à partir de mesures de réflectance optique, Pouget *et al.* (12) assurent que la transition à 180 K est de type Peierls vers un état incommensurable associé à une ODC. Pour Fleming et Schneemayer (14), la transition incommensurable-commensurable associée à l'ODC est effectivement observée à 110 K. Ces conclusions sont généralement reprises par la plupart des auteurs. Par contre, la description en tant que conducteur monodimensionnel est controversée par Ghedira, Chenavas et Marezio (13), de même que le mécanisme par ODC, sur la base de considérations structurales. Ces auteurs suggèrent par ailleurs d'autres types d'explication.

Dans l'étude présente, il n'est pas mis en évidence d'instabilité électronique et il n'a pas été nécessaire de faire appel à des hypothèses de déformation, qui ne sont cependant pas exclues mais ne peuvent être considérées que de façon annexe. La réversibilité de l'évolution qui s'effectue sans hystérésis, l'absence de domaines d'orientation qui auraient pu, dans le cas contraire, manifester un abaissement de symétrie, sont plutôt en accord avec une transformation d'ordre-désordre qu'avec une trans-

formation displacive, de même l'absence, d'après (1), de liaisons intermétalliques Ti-Ti à la température ambiante dans la structure du bronze $\text{Na}_{1-x}\text{Ti}_4\text{O}_8$.

L'interprétation de la présence et du déplacement des réflexions incommensurables qui est présentée ici n'a pas de relation avec la transition semiconducteur métal observée à 630 K. En ce sens, elle rejoint le point de vue de Ghedira, Chenavas et Marezio (13) à propos des transitions du bronze $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$: ces auteurs discutent en effet la relation structure propriétés physiques caractérisant la transition à 180 K indépendamment des phénomènes observés au cours de la transition à 110 K, qu'ils supposent d'ailleurs être liés à une manifestation d'ordre-désordre.

L'interprétation apporte l'évidence de la cohérence d'une explication basée uniquement sur un processus de modulation par interfaces de l'occupation des positions intersticielles. La modulation ne peut évidemment pas avoir lieu lorsque ces positions sont occupées en totalité, ce qui est le cas des compositions stoechiométriques NaTi_4O_8 et $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$. Rappelons à ce propos les considérations développées par Graham et Wadsley (16) sur la non stoechiométrie habituelle des bronzes et sur son hésitation à formuler pour le bronze bleu de molybdène le taux supérieur limite en potassium de 0,3, plutôt que l'occupation $\text{K}_{0,24}\text{MoO}_3$ conforme à l'analyse cristallographique. Rappelons aussi que le mécanisme proposé par Fogle et Perlstein (27) pour rendre compte de la transition du bronze bleu de molybdène s'appuie sur l'hypothèse d'une composition non stoechiométrique.

Remerciements

Les auteurs souhaitent exprimer leurs remerciements à G. Van Tendeloo pour son aide particulièrement appréciable à propos des images de haute résolution, et à M. Tournoux pour son intérêt. L'un d'entre

nous (w.c.) est redevable au Fond National de la Recherche Scientifique belge pour son support financier.

References

1. S. ANDERSSON ET A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* **15**, 201 (1962).
2. R. MARCHAND, L. BROHAN, ET M. TOURNOUX, *Mater. Res. Bull.* **15**, 1129 (1980).
3. L. BROHAN, R. MARCHAND, ET M. TOURNOUX, *Mater. Sci. Monogr.* **28A**, Part A, 481 (1985).
4. L. BROHAN, R. MARCHAND, ET M. TOURNOUX, *J. Solid State Chem.* **72**, 145 (1988).
5. D. COLAITIS, P. DELAVIGNETTE, D. VAN DYCK, ET S. AMELINCKX, *Phys. Status Solidi A* **51**, 657 (1979); **53**, 423 (1979).
6. D. COLAITIS, D. VAN DYCK, P. DELAVIGNETTE, ET S. AMELINCKX, *Phys. Status Solidi A* **58**, 271 (1980).
7. D. COLAITIS, D. VAN DYCK, P. DELAVIGNETTE, ET S. AMELINCKX, *J. Solid State Chem.* **49**, 269 (1983).
8. J. VAN LANDUYT, R. DE RIDDER, R. GEVERS, ET S. AMELINCKX, *Mater. Res. Bull.* **5**, 353 (1970).
9. D. VAN DYCK, C. CONDE, ET S. AMELINCKX, *Phys. Status Solidi A* **56**, 327 (1979).
10. W. COENE ET D. VAN DYCK, *Ultramicroscopy* **15**, 287 (1984).
11. W. COENE, D. VAN DYCK, J. VAN LANDUYT, ET S. AMELINCKX, *Philos. Mag. B* **56**, 415 (1987).
12. J. P. POUGET, S. KAGOSHIMA, C. SCHLENKER, ET J. MARCUS, *J. Phys. Lett.* **44**, L113 (1983); C. SCHLENKER, C. FILIPPINI, J. MARCUS, J. DUMAS, J. P. POUGET, ET S. KAGOSHIMA, *J. Phys. Coll. C3* **44**, (Suppl. 6), 1757 (1983).
13. M. GHEDIRA, J. CHENAVAS, M. MAREZIO, ET J. MARCUS, *J. Solid State Chem.* **57**, 300 (1985).
14. R. M. FLEMING ET L. F. SCHNEEMAYER, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **29**, 470 (1984).
15. G. TRAVAGLINI, P. WACHTER, J. MARCUS, ET C. SCHLENKER, *Solid State Commun.* **37**, 599 (1981).
16. J. GRAHAM ET A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* **20**, 93 (1966).
17. W. FOLGE ET J. H. PERLSTEIN, *Phys. Rev. B* **6**(4), 1402 (1972).