

SUR DES NIOBATES, TANTALATES ET ANTIMONIATES TERNAIRES DE STRUCTURE PEROVSKITE

par M. Pax RAJAONERA
Laboratoire de Chimie Physique

BP 906 - Antananarivo
Université de Madagascar

Résumé :

Nous présentons différents aspects structuraux des perovskites $\text{Ca}_2 \text{Mv M}^{\text{III}}\text{O}_6$ de type ordonné. La distribution dans les sous-réseaux A ou B dépend de la dimension du cation trivalent M^{III} .

Abstract :

We present the structural features of ordered perovskite $\text{Ca}_2 \text{Mv M}^{\text{III}}\text{O}_6$. The distribution on the A or B sites depending on the M^{III} cation radii.

Ces dix dernières années, la bibliographie (1) fait état de l'importance des travaux effectués sur les phases multiples $AA'BB'O_6$ qui associent plusieurs cations de nombre d'oxydation, de dimensions et de nature différents et qui cristallisent le plus souvent dans le type structural pérovskite ABO_3 .

L'intérêt des phases ainsi obtenues réside dans leurs propriétés électriques (piézoélectrique, ferroélectrique...) optiques (source de rayonnement laser dans l'infrarouge...) et magnétiques.

Rappelons brièvement le type structural pérovskite ABO_3 dont le paramètre a de la maille cubique simple est voisin de 4Å .

La répartition des atomes dans cette maille correspond au groupe d'espace $O_h - P m \bar{3} m$ avec,

— A en position a : $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

— B en position b : 0 0 0 ;

— atomes d'oxygène en position 3 c : $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

Ainsi dans la structure pérovskite, le réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 associant leurs sommets délimite des sites dodécaédriques et octaédriques notés respectivement sous-réseaux A et B.

Dans ces conditions, le type structural pérovskite est observé pour les composés ABO_3 qui mettent en jeu des cations A de gros rayon et des cations B de faible dimension qui viendraient peupler respectivement les sous-réseaux dodécaédriques et octaédriques.

Dans le cas des oxydes multiples $AA'BB'O_6$ qui nous concernent directement, les différents cations A ou B peuvent être distribués statistiquement dans leurs sous-réseaux respectifs pour conserver la maille simple pérovskite cubique ou pseudo-cubique contenant une unité formulaire ABO_3 .

Cependant, indépendamment des déplacements d'ions en dehors de leurs positions idéales qui amènent à considérer une déformation de la pseudo-maille pérovskite (déformation quadratique, rhomboédrique, monoclinique $a = c$), la possibilité d'ordre à longue distance des cations A et B dans

leurs sites, attestable par des raies supplémentaires de structure amène à définir une maille multiple de la pseudo-maille pérovskite notée X1. Cette maille multiple peut être par exemple :

- une maille cubique à faces centrées (notée X8), multiple d'ordre huit de la pseudo-maille pérovskite cubique ;
- une maille orthorhombique (notée X4), multiple d'ordre quatre de la pseudo-maille pérovskite à déformation monoclinique ($a = c$) ;
- une maille rhomboédrique, multiple d'ordre deux de la pseudo-maille pérovskite, elle-même thomboédrique ;
- une maille quadratique, multiple d'ordre deux de la pseudo-maille pérovskite elle-même quadratique.

La figure 1 présente la relation existant entre la maille X1, la maille X4 et la maille X8.

C'est ainsi que nous avons synthétisé à l'état de céramiques (2), les phases ternaires $\text{Ca}_2 \text{Mv M}^{III} \text{O}_6$ qui associent des cations pentavalents $\text{Mv} = \text{Nb, Ta, Sb}$ et des cations trivalents $\text{M}^{III} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Y, In, Ga, Bi}$.

Les diffractogrammes X ont été indicés en première approximation à la maille multiple X 8. L'étude des profils des raies d'indices « cubiques » 111, 200, 220, 400, 440 et 620 a fait apparaître une déformation pseudo-monoclinique ($a = c$) de la maille. De plus, la présence vers les grands angles de Bragg des raies de faible intensité prouve que la maille X 8 n'est plus à faces centrées. Les diagrammes X des composés que nous avons préparés ont été rapportés à la maille orthorhombique X 4 à bases C centrées, symétrie qui a été vérifiée par une étude structurale sur des monocristaux (3).

Les paramètres ont été calculés sur ordinateur par la méthode d'affinement par moindres carrés. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant.

MV	Niobium			Tantale			Antimoine		
	a (Å)	b (Å)	b (Å)	a (Å)	H (Å)	b (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
M ^{III}
La	5,666	5,877	8,155	5,669	5,888	8,168	5,679	5,872	8,162
Pr	5,625	5,870	8,119	5,632	5,870	8,124	5,633	5,859	8,119
Nd	5,608	5,859	8,100	5,620	5,864	8,113	5,620	5,850	8,106
Sm	5,586	5,850	8,080	5,593	5,861	8,093	5,592	5,842	8,078
Eu	5,576	5,850	8,073	5,581	5,855	8,086	5,579	5,846	8,076
Gd	5,568	5,845	8,065	5,575	5,842	8,065	5,677	5,836	8,065
Tb	5,562	5,838	8,058	5,574	5,833	8,057	5,577	5,825	8,059
Dy	5,575	5,823	8,052	5,576	5,820	8,052	5,580	5,809	8,053
Ho	5,577	5,799	8,039	5,577	5,806	9,045	5,578	5,800	8,042
Er	5,576	5,787	8,030	5,574	5,796	8,032	5,577	5,788	8,032
Yb	5,571	5,763	8,004	5,574	5,759	8,007	5,573	5,751	7,999
Lu	5,563	5,751	7,991	5,565	5,753	7,997	5,564	5,745	7,992
Y	5,575	5,812	8,045	5,578	5,914	8,050	5,581	5,803	8,051
In	5,523	5,687	7,925	5,537	5,697	7,938	5,515	5,669	7,892
Bi	5,539	5,765	7,990	5,527	5,763	7,977			

On constate d'une part, l'équivalence des paramètres de la maille X 4 pour les mêmes composés à base de niobium, de tantale et d'antimoine, et d'autre part, la décroissance régulière des paramètres traduisant la contraction lanthanidique.

Par ailleurs, il faut relever pour une même série de phases ternaires $\text{Ca}_2\text{Mv M}^{\text{III}}\text{O}_6$, une variation importante de l'intensité des raies supplémentaires de structure suivant la nature de cation trivalent M^{III}

Des calculs d'intensité diffractée par des échantillons polycristallins ont été effectués sur ordinateur pour différentes hypothèses structurales en se rapportant à la maille X 8 de groupe d'espace $T_2 - F_{32}$, sous-groupe de $Fm3m$.

Ce sous-groupe moins symétrique permet d'envisager indépendamment sur les deux sous-réseaux A et B, différents modes de distribution cationique.

	Sites dodécaédriques (sous-réseaux A)	Sites octaédriques (sous-réseaux B)
Modèle structural I	(Ca_2^{II}) D.S.	(Mv M^{III}) D.O.
Modèle structural II	($\text{Ca}^{\text{II}} \text{M}^{\text{III}}$) D.O.	(Mv Ca^{II}) D.S.
Modèle structural III	($\text{Ca}^{\text{II}} \text{M}^{\text{III}}$) D.S.	(Mv Ca^{II}) D.O.
Modèle structural IV	($\text{Ca}^{\text{II}} \text{M}^{\text{III}}$) D.O.	(Mv Ca^{II}) D.S.

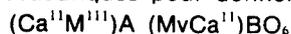
Pour conserver la maille multiple X 8, il est nécessaire de supposer une repartition ordonnée au moins sur l'un des deux types de sites.

Afin de tester la validité des approximations faites, nous avons comparé pour la phase ternaire $\text{Ca}_2\text{TavLa}^{\text{III}}\text{O}_6$ les intensités calculées d'une part, en tenant compte de la correction de température ainsi que des déplacements des ions obtenus lors de l'étude structurale sur des monocristaux et d'autre part, en négligeant les facteurs ci-dessus. Il est apparu que la variation d'intensité des raies de structure observée sur les diffractogrammes X est attribuable de façon prépondérante à une modification du mode de remplissage des sous-réseaux cationiques et la part revenant aux déplacements des atomes lourds est apparemment réduite.

Il est donc possible de tester la validité d'un modèle de distribution des cations suivant l'accord obtenu entre les intensités calculées et observées sur les diffractogrammes.

Ainsi, pour les pérovskites ternaires $\text{Ca}_2\text{MvM}^{III}\text{O}_6$, trois cas se présentent :

— pour ceux qui associent des cations trivalents M^{III} de dimensions nettement supérieures à celle du calcium, les ions Mv/Ca^{II} s'ordonnent dans les sous-réseaux B octaédriques tandis que les ions calcium restants et la totalité des ions trivalents M^{III} se répartissent statistiquement dans les sous-réseaux A dodécaédriques pour donner le modèle structural,



qui a été confirmée par une étude structurale sur des monocristaux de $\text{Ca}_2\text{TavLa}^{III}\text{O}_6$ (3).

— Pour ceux qui mettent en jeu des cations trivalents M^{III} de dimensions nettement inférieures à celle du calcium, la totalité des ions calcium se répartit statistiquement dans les sous-réseaux A dodécaédriques tandis que les ions MvM^{III} s'ordonnent en alternant dans les sous-réseaux B octaédriques pour donner la répartition $(\text{Ca}_2)\text{A} (\text{MvM}^{III})\text{BO}_6$.

— entre ces deux modes de remplissage cationique existe toute une gamme intermédiaire que l'on peut présenter par la formule :



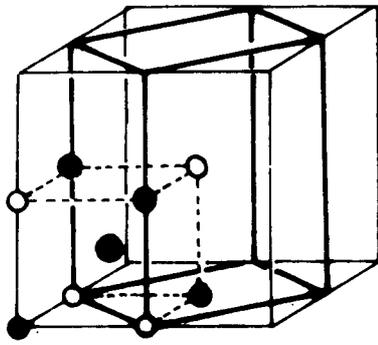
Le taux λ d'inversion est défini, comme étant la fraction de cations trivalents M^{III} peuplant les sous-réseaux A dodécaédriques. La distribution est ordonnée de type 1-1 dans les sous-réseaux B. Il est à noter que la déformation angulaire β de la maille X B, pseudo-monoclinique ($a = c$) est maximum pour ces composés partiellement inverses.

La formule précédente permet de retrouver les deux modes de remplissage ci-dessus en faisant $\lambda = 1$ et $\lambda = 0$.

Une méthode d'estimation du taux λ a été proposée pour toutes les phases ternaires pérovskites $\text{Ca}_2\text{MvM}^{III}\text{O}_6$ ainsi obtenus (4). Dans tous les cas, le taux λ d'inversion est du même ordre de grandeur pour les mêmes phases à base de niobium, de tantale ou d'antimoine associant les mêmes cations trivalents. Ce sont bien ces derniers qui sont donc à l'origine du phénomène d'inversion.

FESENKO et FILIP'EV (5) ont observé le même phénomène pour les phases ternaires $\text{Ca}_2\text{MvM}^{III}\text{O}_6$ avec $\text{Mv} = \text{Nb}$ ou Ta à partir des calculs d'intensité rapportés à la maille X 4 et limités aux échantillons pulvérulents $\text{Ca}_2\text{TavDy}^{III}\text{O}_6$ et $\text{Ca}_2\text{TavTb}^{III}\text{O}_6$.

Pour notre part, ce mode particulier de remplissage des sites cationiques comparable à celui des spinelles AB_2O_4 , a été également obtenu pour d'autres phases ternaires et quaternaires de structure pérovskite (6).



----- maille simple X1
 _____ maille à faces centrées X8
 _____ maille orthorhombique X4

BIBLIOGRAPHIE

1. GALASSO (F.). — Structure, properties and preparation of perovskite — type compounds. *International series of monographs in solid state physics*, Pergamon Press, Inc. Hungary, 1969.
2. RAJAONERA (P.), GILLIER-PANDRAUD (H.), BRUSSET (H.). — *C.R. Acad. Sc. Paris*, 271, (oct. 1970), 810-13.
3. RAJAONERA (P.). — *Revue de Chimie minérale* (sous-presse), Ed. Masson — Paris.
4. RAJAONERA (P.). — Thèse d'Etat, Université de Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 1973.
5. FESENKO (E.-G.), FILIPIEV (V.-S.). — *Soviet. Phys. Cryst.* 10 (1965), 189.
6. RAJAONERA (P.), GILLIER-PANDRAUD (H.), BRUSSET (H.). — *Mat. Res. Bul.* 10, (1975), 209-216. Pergamon Press, Inc. USA.