

# Etude par précession électronique des abaissments de symétrie dans les perovskites LaGaO<sub>3</sub> et LSGM

Jean-Paul Morniroli<sup>a,\*</sup>, Graeme Auchterlonie<sup>b</sup>, John Drennan<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux, USTL, ENSCL, CNRS, Bâtiment C6, Cité Scientifique, 59500 Villeneuve d'Ascq

<sup>b</sup> Centre for Microscopy and Microanalysis, The University of Queensland, Brisbane, QLD 4072, Australia

---

**Résumé** – Les clichés de diffraction électronique des perovskites LaGaO<sub>3</sub> et LSGM qui présentent un très léger abaissement de symétrie par rapport aux perovskites cubiques sont interprétés grâce à l'observation de faibles réflexions de surstructure qui sont typiques de l'abaissement de symétrie. La précession électronique est particulièrement bien adaptée à l'observation de ces réflexions de surstructure.

---

Les perovskites LaGaO<sub>3</sub> dopées en Sr et Mg (appelées LSGM) possèdent de très bonnes propriétés de conducteur ionique à haute température qui permettent d'envisager leur utilisation dans les piles à combustible. Nous avons entrepris une étude par microscopie et diffraction électroniques des perovskites LaGaO<sub>3</sub> pures et dopées de façon à établir les relations entre ces bonnes propriétés de conduction et leurs caractéristiques structurales et microstructurales.

Ces perovskites présentent un très léger abaissement de symétrie par rapport à une perovskite cubique idéale. Il en résulte une difficulté importante pour indexer correctement leurs clichés de diffraction électronique. Par exemple, un axe de zone <123> d'une perovskite cubique donne 48 directions équivalentes et deux types de clichés de diffraction non superposables qui sont l'image l'un dans l'autre dans un miroir (si l'on tient compte des intensités et si le cliché contient au moins une zone de Laue d'ordre supérieur). Avec une perovskite pseudo-cubique ces 48 directions deviennent toutes très légèrement différentes les unes des autres et donnent 2x24 types de clichés eux aussi très légèrement différents. Comment les identifier correctement ? L'abaissement de symétrie se traduit par de très légères modifications des paramètres réticulaires donc par un très faible déplacement des points ou des lignes sur les clichés de diffraction. Cependant, ces déplacements sont très difficiles à identifier. L'abaissement de symétrie se traduit aussi par la création de nouvelles périodicités donc par la présence de réflexions supplémentaires sur les clichés. Ces réflexions sont faciles à observer et à interpréter. Nous décrirons les perovskites pseudo-cubique par rapport à une perovskites cubique idéale et, en analogie avec les structures ordonnées, on considèrera leurs clichés comme constitués de réflexions fondamentales communes aux perovskites cubique et pseudo cubique et de réflexions de surstructure typiques des périodicités nouvelles donc de la perovskite pseudo-cubique. Ces réflexions de surstructure ont une très faible intensité par rapport aux réflexions fondamentales.

## 1. Résultats expérimentaux

Une étude à déjà été réalisée par CBED et LACBED en considérant les lignes de surstructure. Elle a permis de caractériser la microstructure et d'identifier différents types de défauts (macles, dislocations).

Les réflexions de surstructure peuvent aussi être aisément observées sur les clichés de précession électronique et être utilisées pour caractériser l'aspect structural. Ainsi, pour LaGaO<sub>3</sub>, les clichés de précession ont permis de confirmer la structure de groupe spatial Pnma grâce à l'identification du symbole d'extinction et l'observation des réflexions cinématiquement interdites qui disparaissent lorsque l'angle de précession devient important. Les clichés de précession ont également permis de caractériser des macles très fréquentes dans ces perovskites. Dans le cas de la perovskite LSGM, pour laquelle trois structures différentes ont été proposées [1-3], l'observation précise de l'intensité de certaines réflexions de surstructure (Figure 1) a permis d'identifier sans ambiguïté la structure de groupe spatial I2/a.

## 2. Conclusion

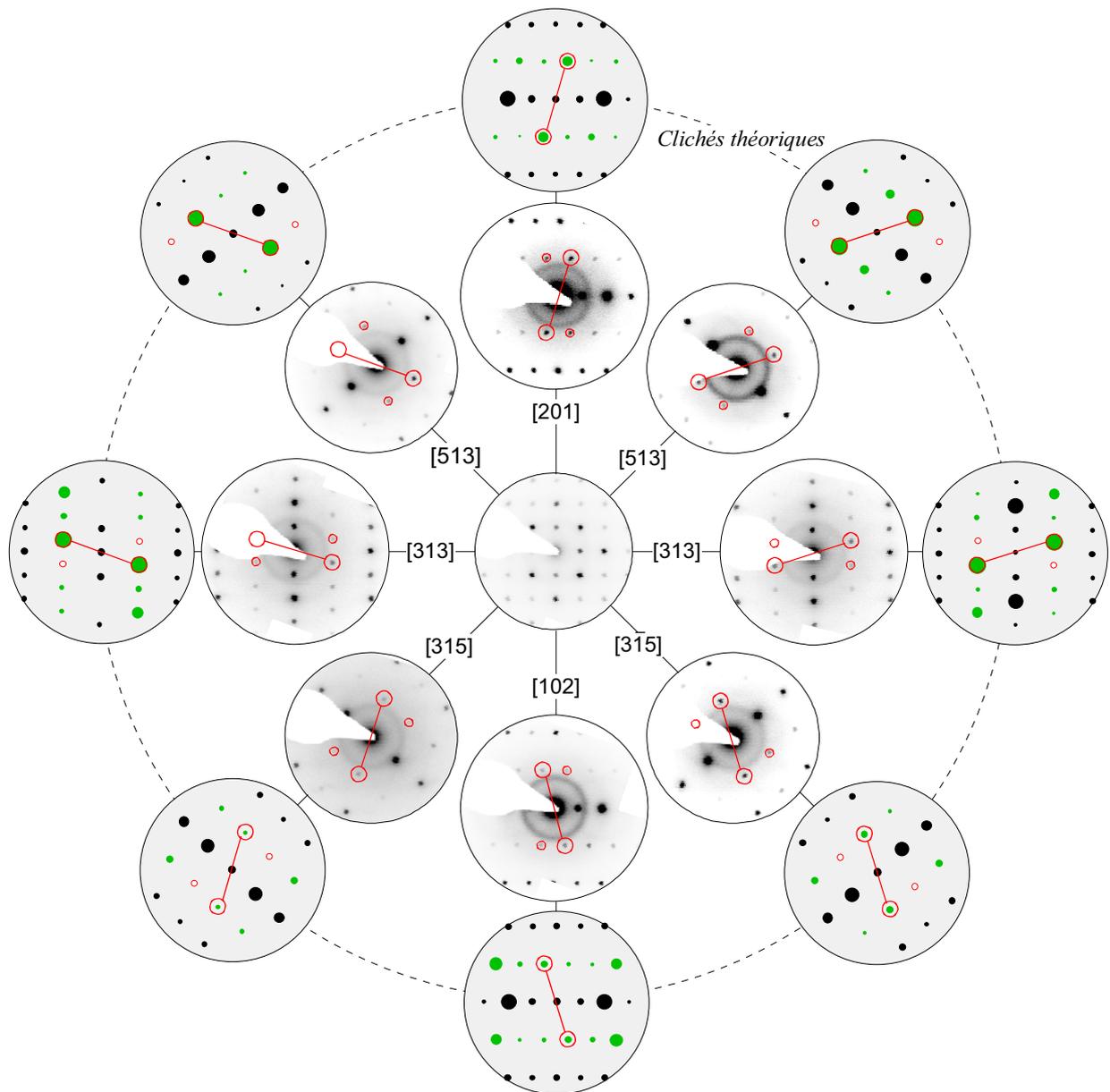
Les clichés de diffraction des perovskites LaGaO<sub>3</sub> et LSGM s'interprètent très facilement si l'on prend en compte les réflexions de surstructure liées au faible abaissement de symétrie par rapport à une perovskite idéale cubique. La précession électronique qui permet de prendre en compte les intensités diffractées même lorsqu'elles sont très faibles est particulièrement bien adaptée à l'observation de ces faibles réflexions de surstructure. Ce type d'interprétation peut être étendu aux nombreuses perovskites qui présentent un abaissement de symétrie.

## 3. Références

- [1] J. Drennan, V. Zelizko, D. Hay, F. Ciacci, S. Rajendran and Sukhvinder P.S. Badwal, J. Mater. Chem., **7(1)** (1997) 79-83
- [2] M. Lerch, H. Boysen and T. Hansen, Journal of Physics and Chemistry of Solids **62** (2001) 445-455
- [3] P.R. Slater, J.T.S. Irvine, T. Ishihara and Y. Takita, Journal of Solid Chemistry **139** (1998) 135-143

---

\* Auteur à contacter : Jean-Paul. Morniroli@univ-lille1.fr – Tel : 03 20 43 69 37



**Figure 1** - Clichés de précession expérimentaux et théoriques de la perovskite LSGM en accord avec le groupe spatial  $I2/a$ . Les réflexions de surstructure sont entourées d'un cercle. Les réflexions de surstructure les plus fortes sont représentées par de petits haltères.