

Structure Cristalline de la Phase $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

PAR BERNARD MALAMAN, OMER EVRARD, NICOLE TANNIÈRES ET JACQUES AUBRY

Laboratoire de Chimie du Solide, associé au CNRS N° 158, Université de Nancy I,
Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cedex, France

ET ALAIN COURTOIS ET JEAN PROTAS

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Equipe de Recherche Associée au CNRS N° 162,
Université de Nancy I, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cedex, France

(Reçu le 9 septembre 1974, accepté le 10 décembre 1974)

$(\text{Yb},\text{Eu})\text{Fe}_2\text{O}_4$ crystallizes in space group $R\bar{3}m$ with hexagonal parameters $a=b=3.486$ and $c=24.92$ Å. The crystal structure has been determined by the heavy-atom method and Fourier synthesis. Least-squares refinement with anisotropic temperature factors yielded a final R value of 0.059. The rare-earth metals are octahedrally coordinated by six oxygen atoms and the iron atoms by five oxygen atoms at the apices of a trigonal bipyramid.

Introduction

Les oxydes ternaires de formule LnFe_2O_4 , dans lesquels Ln représente l'yttrium ou un petit lanthanide (Ho, Er, Tm, Yb, Lu), sont de synthèse récente. Leurs diffractogrammes sur poudre ne permettent pas de les considérer comme isotopes des composés MFe_2O_4 qui sont généralement de type spinelle ou de type CaFe_2O_4 . Il faut souligner également que l'analogie du point de vue chimique ne peut être retenue: en effet, dans MFe_2O_4 , M représente un métal bivalent et le fer est entièrement trivalent, tandis que dans LnFe_2O_4 , Ln est trivalent, ce qui impose un Fe^{II} pour un Fe^{III} (Brevet Anvar, n° 73.34.617, 1973), (Tannières, 1974; Tannières, Evrard & Aubry, 1974).

L'étude cristalline de ce nouveau type d'oxydes a été entreprise à partir d'un éclat monocristallin d'une phase mixte $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ dont le mode de préparation a été décrit antérieurement (Tannières, 1974; Evrard, Malaman, Jeannot, Tannières & Aubry, 1974).

Groupe spatial et paramètres

Les paramètres et le groupe spatial ont été étudiés à l'aide d'une chambre de Weissenberg et d'une chambre de précession. $(\text{Yb},\text{Eu})\text{Fe}_2\text{O}_4$ cristallise dans le système rhomboédrique* et les paramètres, exprimés en nota-

* Cette phase a été décrite antérieurement dans le système monoclinique par Evrard *et al.* (1974). Ce choix résulte d'une étude du paramètre suivant l'axe binaire du cristal rhomboédrique et des strates réciproques normales à cet axe. L'application de la transformation suivante:

$$\begin{pmatrix} a_R \\ b_R \\ c_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_M \\ b_M \\ c_M \end{pmatrix}$$

aux paramètres de la maille monoclinique permet de retrouver les mesures de la présente étude.

tion hexagonale, sont: $a=b=3,486$ (5) Å; $c=24,92$ (2) Å; $V=262$ Å³.

Pour une masse volumique $\rho_{\text{mes}}=6,60$ g cm⁻³, la maille contient $Z=3$ unités formulaires. La condition de présence des réflexions ($-h+k+l=3n$) conduit aux trois groupes spatiaux possibles: $R32$, $R3m$ ou $R\bar{3}m$. Le Tableau 1 donne les valeurs des distances réticulaires calculées et observées et les intensités mesurées à l'aide d'un densitomètre optique.

Tableau 1. Distances réticulaires d_{hkl} calculées et observées

Rayonnement Co $K\alpha$. Chambre de 180 mm de circonférence. Montage Seeman-Bohlin. Les intensités observées ont été mesurées au densitomètre optique.

hkl	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
00.3	8,306	8,32	68
00.6	4,153	4,15	70
10.1	2,997	2,995	100
01.2	2,934	2,93	5
00.9	2,769	2,77	64
10.4	2,716	2,71	96
01.5	2,582	2,58	82
10.7	2,302	2,30	30
01.8	2,168	2,165	44
00.12	2,076	-	-
10.10	1,921	1,918	58
01.11	1,812	1,810	10
11.0	1,743	1,743	74
11.3	1,705	1,704	20
00.15	1,661	-	-
10.13	1,618	-	-
11.6	1,607	1,607	18
01.14	1,533	1,533	20

Détermination de la structure de $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique Nonius CAD 3 avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène. Les intensités de 192

réflexions indépendantes satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I < 0,15$ ont été retenues pour déterminer et affiner la structure. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation; l'absorption a été négligée. Le calcul des distributions des facteurs de structure normalisés $E(H)$ correspond à une distribution de groupe centrosymétrique. Nous avons donc retenu le groupe spatial $R\bar{3}m$. La présence de trois atomes de lanthanide dans la maille impose le choix de la position $3(a)$ pour cet élément. Un calcul de facteurs de structure conduit à l'indice $R=0,38$. Des sections de la densité électronique réalisées avec la seule contribution de l'atome lourd mettent en évidence un pic qui peut être attribué à une position in-

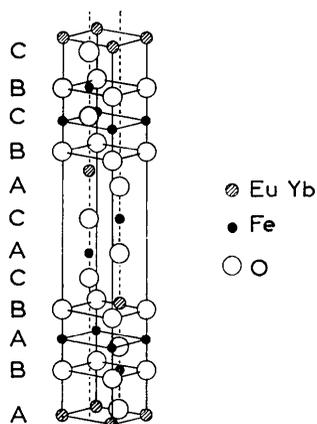


Fig. 1. La position des atomes dans la maille.

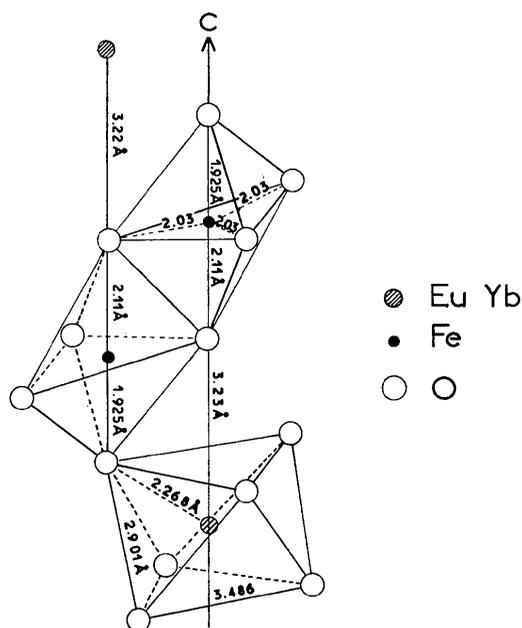


Fig. 2. La structure de $Yb_{0,5}Eu_{0,5}Fe_2O_4$.

dépendante, $6(c)$, occupée par le fer* et deux pics attribuables à deux atomes d'oxygène indépendants, $6(c')$ et $6(c'')$. Un affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique individuels et isotropes de l'ensemble des atomes du motif conduit alors à $R=0,18$. Des sections de la densité électronique ne mettent plus en évidence de détails significatifs hormis deux pics résiduels importants, de l'ordre de 10% du pic principal de l'atome de lanthanide et qui correspondent à une distribution anisotrope de densité électronique apparente autour de l'atome lourd. L'introduction d'un facteur d'agitation thermique anisotrope et individuel permet d'abaisser R à 0,059. Le Tableau 2 indique respectivement les coordonnées des atomes indépendants avec leurs écarts types et les valeurs des coefficients du tenseur d'agitation thermique anisotrope et individuel calculés selon la relation:

$$T_j = \exp \left[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl) \right].$$

L'influence du paramètre d'anisotropie d'agitation thermique sur le facteur R est particulièrement notable en ce qui concerne l'atome de lanthanide. Le calcul des caractéristiques des ellipsoïdes montre une forte anisotropie de cet atome suivant l'axe ternaire ($\bar{u}=0,21$ Å contre 0,05 Å dans le plan perpendiculaire). L'agitation thermique est, par contre, pratiquement isotrope pour le fer et les oxygènes. Cette anisotropie importante correspond-elle à une agitation thermique véritable ou à une anisotropie de distribution de densité électronique ou bien trouve-t-elle son origine dans le fait que les atomes (Yb, Eu) n'occupent pas rigoureusement le site $3(a)$? Deux essais ont été tentés pour répondre à cette question. Dans un premier essai, le groupe spatial n'a pas été modifié, mais les atomes de lanthanide ont été supposés occuper statistiquement deux positions décalées par rapport au centre de symétrie, le long de l'axe ternaire. L'indice R en fin d'affinement, avec facteurs d'agitation thermique anisotropes s'est stabilisé à 0,081 pour un déplacement calculé de la terre rare $z=0,007$, les autres atomes ne subissant par ailleurs aucun déplacement notable. Cette interprétation de la structure a supprimé en grande partie l'influence du paramètre d'anisotropie thermique sur le facteur R , mais n'a pas permis d'obtenir des résultats plus satisfaisants. Un second essai concevable consiste à supposer que l'atome de terre rare occupe dans la structure une position ordonnée légèrement hors du centre de symétrie, sur l'axe ternaire. Cette hypothèse équivaut à abaisser la symétrie du groupe $R\bar{3}m$ à $R3m$. Ce modèle, contenant le motif structural complet a été essayé sans succès, la coordonnée z de (Yb, Eu) convergeant vers celle du centre de symétrie au cours

* Les atomes Eu et Yb d'une part, Fe^{2+} et Fe^{3+} d'autre part, n'occupant respectivement qu'une position cristallographique, nous avons utilisé dans tous les calculs des facteurs de diffusion atomique moyens $\overline{Eu^{3+}} + \overline{Yb^{3+}}$ et $\overline{Fe^{2+}} + \overline{Fe^{3+}}$.

du processus d'affinement. Compte tenu de ces résultats, il suffit de décrire la structure dans le groupe $R\bar{3}m$, l'atome de lanthanide étant placé sur le centre de symétrie.*

Tableau 2. *Coordonnées et écarts types des atomes indépendants dans la maille rhomboédrique en repère hexagonal*

$R=0,059$. Coefficients des tenseurs d'agitation thermique anisotrope ($\beta_{13}=\beta_{23}=0$)

	x	y	z	$\beta_{11}=\beta_{22}=\beta_{33}$ ($\times 10^4$)	β_{33} ($\times 10^4$)
Yb; Eu	0 (0)	0 (0)	0 (0)	47	14
Fe	0 (0)	0 (0)	0,2141 (1)	490	4
O(1)	0 (0)	0 (0)	0,2914 (7)	679	0
O(2)	0 (0)	0 (0)	0,1295 (13)	1242	12

Description de la structure

La Fig. 1 indique la position des atomes dans la maille: l'empilement des couches hexagonales d'oxygène est inhabituel avec la succession $ABABCACABCBC \dots$. Les atomes de fer se placent à 0,26 Å près dans certaines couches d'oxygène, alors que les atomes de lanthanide sont situés entre deux couches.

Les éléments métalliques possèdent ainsi les coordinences suivantes (Fig. 2, Tableau 3):

– L'atome de lanthanide est au centre d'un octaèdre constitué par six oxygènes O(1). L'octaèdre n'est pas tout à fait régulier. Dans le plan des couches normales à l'axe ternaire, les distances O(1)–O(1) sont de 3,486 Å. Entre ces couches, O(1)–O(1)=2,901 Å ($\sigma=0,008$ Å). Les six distances Yb–O(1) sont de 2,268 Å ($\sigma=0,006$ Å). Deux oxygènes seconds voisins, sont situés à 3,23 Å ($\sigma=0,01$ Å) dans la direction de l'axe d'anisotropie.

– L'atome de fer, quel que soit son degré d'oxydation est entouré par cinq atomes d'oxygène situés aux

sommets d'une bipyramide à base triangulaire. Dans la direction de l'axe c , le fer est situé à 0,26 Å hors du plan de la base triangulaire de la bipyramide, mais à égale distance des trois atomes d'oxygène (2,03 Å). Les deux distances fer–oxygène le long de l'axe ternaire sont respectivement 1,925 Å et 2,11 Å. Les atomes de fer situés dans deux couches successives sont distants de 3,11 Å, ceux d'une même couche étant distants de 3,486 Å.

Tableau 3. *Distances interatomiques*

Ln–6 O(1)	2,268 (6)	Fe—3 Fe	3,110 (2)
Ln–2 O(2)	3,23 (1)	O(1)–3 O(1)	2,901 (8)
Fe–1 O(1)	1,925 (6)	O(1)–3 O(2)	2,97 (1)
Fe–3 O(2)	2,03 (1)	O(2)–3 O(2)	2,73 (1)
Fe–1 O(2)	2,11 (1)		

Conclusion

A la description de cette structure, il apparaît que les coordinences des éléments métalliques sont assez remarquables.

– Les atomes de Fe^{2+} et de Fe^{3+} , qu'on peut admettre distribués statistiquement dans deux couches voisines, sont identiquement pentacoordinés. La plus courte distance Fe–Fe (3,11 Å) est proche de la distance Fe^{2+} octaédrique– Fe^{3+} tétraédrique de la magnétite. L'entourage hexaédrique peut ainsi être considéré comme un état hybride entre les deux précédents.

– Les atomes de lanthanide, dont la coordinence peut varier de 6 à 12 selon leur nature et les oxydes qu'ils forment, ont ici un entourage octaédrique et en occupent le centre. Cette coordinence peut être une explication à la limitation de l'existence des composés de type LnFe_2O_4 aux lanthanides les plus petits.

Références

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30828: 3 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

EVARD, O., MALAMAN, B., JEANNOT, F., TANNIÈRES, N. & AUBRY, J. (1974). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **278**, 413–415.
TANNIÈRES, N. (1974). Doctorat de Spécialité (Nancy).
TANNIÈRES, N., EVARD, O. & AUBRY, J. (1974). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **278**, 241–242.