

Dititanate de Lanthane

PAR MADELEINE GASPERIN

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au CNRS, Université Paris VI, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 11 février 1975, accepté le 20 mars 1975)

Abstract. $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, monoclinic, $P2_1$, $a=7.800$ (3), $b=13.011$ (4), $c=5.546$ (2) Å, $\gamma=98.60$ (2)°, $Z=4$. The structure contains parallel slabs of four distorted TiO_6 octahedra linked by La. $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ is isostructural with monoclinic $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

Introduction. La synthèse du composé $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et son isotypie avec une des formes de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ont déjà été décrites (Queyroux, Huber & Collongues, 1970).

L'intérêt de sa structure réside dans le fait que si deux formes orthorhombiques de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ont donné lieu à des descriptions récentes (Carpy, Amestoy & Galy, 1972; Scheunemann & Müller-Buschbaum, 1974), la variété monoclinique dont la maille est très proche de celle de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ n'a fait l'objet que d'une étude préliminaire (Brandon & Megaw, 1970). Grâce à une nouvelle méthode de préparation, Nanot, Queyroux & Gilles (1973) ont obtenu des cristaux de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ non maclés et montré que, par adjonction de CaTiO_3 , ce composé était le premier terme d'une série nouvelle de formule $A_nB_nO_{3n+2}$.

Le monocristal étudié se présente sous forme d'une plaquette de $0,15 \times 0,10 \times 0,03$ mm. L'étude a été conduite à partir de données recueillies sur un diffractomètre Philips PW 1100 muni d'un monochromateur au graphite.

La maille et le groupe déterminés précédemment à partir de clichés de Weissenberg ont été confirmés: $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présente une surstructure d'ordre 2 très nette selon a et une pseudo symétrie orthorhombique.

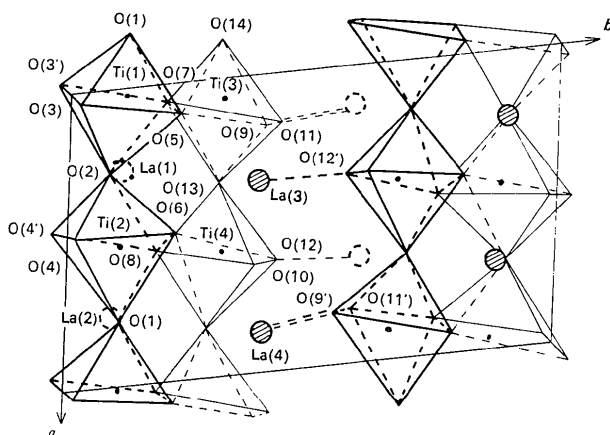


Fig. 1. Projection de la structure de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur le plan (001).

Les paramètres sont $a=7,800$ (3), $b=13,011$ (4), $c=5,546$ (2) Å, $\gamma=98,60$ (2)° et le groupe $P2_1$ ou $P2_1/m$.

Les mesures d'intensité ont été faites avec la radiation $\text{Mo K}\alpha$ par la méthode d'intégration $\omega/2\theta$, pour un angle θ variant de 2 à 30°, avec une vitesse de balayage de $0,04^\circ \text{ s}^{-1}$. Chaque réflexion a été mesurée deux fois (hkl et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) puis moyennée de façon à limiter les effets dus à la forme en plaquette du cristal. Deux raies de référence étaient mesurées toutes les heures et aucune correction d'absorption n'a été appliquée. 1768 réflexions indépendantes furent enregistrées dans ces conditions et corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation.

La relation simple existant entre la maille de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et la maille orthorhombique de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ étudiée par Scheunemann invite à penser que les dispositions atomiques sont identiques dans les deux composés, La remplaçant Ca et Ti remplaçant Nb. En effet, pour $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ on a $a_o=7,692$, $b_o=26,457$, $c_o=5,501$ Å (groupe $Pbn2_1$) et si a_m, b_m, c_m sont les paramètres de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, on voit que $a_o \simeq a_m$, $b_o \simeq 2b_m \sin \gamma$ et $c_o \simeq c_m$.

Ce point de vue est confirmé par l'examen des sections de Patterson aux niveaux $z=0$ et $\frac{1}{2}$. L'affinement a donc été conduit à partir de cette hypothèse, dans le groupe $P2_1$, en plaçant l'origine de la maille monoclinique au point de coordonnées $x=\frac{5}{8}$, $y=\frac{1}{4}$, $z=0$ de la maille orthorhombique de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, point par lequel passe un pseudo axe binaire hélicoïdal parallèle à c qui devient axe binaire 2_1 .

En quelques cycles d'affinement par les moindres carrés, sans pondération, la valeur de R converge vers 0,08. En éliminant les réflexions d'intensité nulle et celles pour lesquelles $I < 3\sigma(I)$, on a $R=0,075$ pour les 1544 réflexions indépendantes restantes.*

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température qui s'en déduisent sont consignés dans le Tableau 1. Afin de définir l'origine de la maille, la coordonnée z des atomes La(1) a été fixée à 0,25.

Discussion. La structure de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ monoclinique est très proche de la structure de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ orthorhombique décrite par Scheunemann.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31003: 13 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Paramètres atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes

	x	y	z	B
La(1)	0,2789 (3)	0,1138 (2)	0,25	0,4 (1)
La(2)	0,7741 (3)	0,0993 (2)	0,2543 (6)	0,5 (1)
La(3)	0,3502 (3)	0,3909 (2)	0,8026 (6)	0,4 (1)
La(4)	0,8525 (3)	0,4161 (2)	0,8413 (6)	0,4 (1)
Ti(1)	0,0320 (9)	0,1191 (5)	0,7630 (16)	0,3 (1)
Ti(2)	0,5271 (9)	0,1200 (5)	0,7598 (16)	0,3 (1)
Ti(3)	0,0780 (9)	0,3228 (5)	0,2946 (15)	0,5 (1)
Ti(4)	0,5833 (9)	0,3263 (5)	0,2975 (15)	0,5 (1)
O(1)	0,776 (3)	0,109 (2)	0,799 (5)	0,4 (4)
O(2)	0,275 (4)	0,090 (2)	0,698 (5)	0,8 (5)
O(3)	0,030 (3)	0,016 (2)	0,024 (6)	0,5 (4)
O(4)	0,479 (3)	0,020 (2)	0,026 (5)	0,5 (4)
O(5)	0,098 (3)	0,226 (2)	0,969 (6)	0,7 (5)
O(6)	0,517 (3)	0,229 (2)	0,963 (5)	0,5 (4)
O(7)	0,033 (3)	0,187 (2)	0,460 (5)	0,5 (4)
O(8)	0,559 (3)	0,189 (2)	0,455 (5)	0,5 (4)
O(9)	0,089 (4)	0,409 (2)	0,554 (6)	0,4 (5)
O(10)	0,613 (4)	0,398 (2)	0,569 (6)	0,7 (4)
O(11)	0,121 (3)	0,432 (2)	0,078 (5)	0,4 (4)
O(12)	0,599 (3)	0,440 (2)	0,089 (5)	0,3 (4)
O(13)	0,327 (3)	0,312 (1)	0,323 (4)	0,1 (3)
O(14)	0,825 (3)	0,300 (2)	0,221 (5)	0,8 (4)

Elle est constituée d'octaèdres TiO_6 s'enchaînant par les sommets comme dans la pérovskite. Elle se distingue de cette dernière par la présence de plans, parallèles au plan (010), séparant les octaèdres en feuillets de quatre. Entre les octaèdres et entre les feuillets se trouvent les atomes de La (Fig. 1). Les distances des polyèdres de coordination sont consignées dans le Tableau 2.

Les quatre octaèdres TiO_6 cristallographiquement

Tableau 2. Distances caractéristiques des polyèdres de coordination (Å)

Ti(1)-O(1)	1,98 (2)	Ti(2)-O(1)	1,98 (2)
Ti(1)-O(2)	2,02 (2)	Ti(2)-O(2)	1,97 (2)
Ti(1)-O(3)	1,97 (2)	Ti(2)-O(4)	1,96 (2)
Ti(1)-O'(3)	2,19 (2)	Ti(2)-O'(4)	2,23 (2)
Ti(1)-O(5)	1,82 (2)	Ti(2)-O(6)	1,83 (2)
Ti(1)-O(7)	1,90 (2)	Ti(2)-O(8)	1,91 (2)
Ti(3)-O(13)	1,98 (2)	Ti(4)-O(13)	1,97 (2)
Ti(3)-O(14)	1,98 (2)	Ti(4)-O(14)	2,01 (2)
Ti(3)-O(7)	1,96 (2)	Ti(4)-O(8)	1,96 (2)
Ti(3)-O(9)	1,82 (2)	Ti(4)-O(10)	1,77 (2)
Ti(3)-O(11)	1,85 (2)	Ti(4)-O(12)	1,86 (2)
Ti(3)-O(5)	2,21 (2)	Ti(4)-O(6)	2,25 (2)
La(1)-O(2)	2,50 (2)	La(2)-O(14)	2,59 (2)
La(1)-O(13)	2,58 (2)	La(2)-O(2)	2,45 (2)
La(1)-O(1)	2,88 (2)	La(2)-O(1)	2,52 (2)
La(1)-O(7)	2,54 (2)	La(2)-O(8)	2,44 (2)
La(1)-O(5)	2,68 (2)	La(2)-O(4)	2,68 (2)
La(1)-O'(3)	2,48 (2)	La(2)-O'(4)	2,77 (2)
La(1)-O(8)	2,53 (2)	La(2)-O(7)	2,45 (2)
La(1)-O(6)	2,72 (2)	La(2)-O(3)	2,72 (2)
La(1)-O'(4)	2,46 (2)	La(2)-O'(3)	2,74 (2)
La(3)-O(9)	2,49 (2)	La(4)-O(10)	2,38 (2)
La(3)-O(5)	2,83 (2)	La(4)-O(12)	2,46 (2)
La(3)-O(11)	2,47 (2)	La(4)-O(14)	2,57 (2)
La(3)-O(13)	2,84 (2)	La(4)-O(9)	2,44 (2)
La(3)-O(6)	2,77 (2)	La(4)-O(11)	2,46 (2)
La(3)-O(12)	2,51 (2)	La(4)-O'(9)	2,54 (2)
La(3)-O(10)	2,41 (2)	La(4)-O'(11)	2,43 (2)
La(3)-O'(12)	2,47 (2)		

indépendants sont très semblables, les distances Ti-O variant de 1,77 à 2,25 Å et les distances O-O de 2,65 à 2,95 Å.

Il y a deux sortes d'atomes La: deux se trouvent au milieu des octaèdres, La(1) et La(2), deux autres dans les plans séparant les feuillets, La(3) et La(4).

Les atomes La(1) et La(2) ont, comme dans la pérovskite, 12 oxygènes voisins. En raison de la déformation des cages par rapport à celles de la structure pérovskite idéale, les distances La-O varient de 2,44 à 3,24 Å et neuf d'entre elles sont inférieures à 2,89 Å.

La coordination des atomes situés dans les plans de séparation est plus difficile à établir: La(3) a dix atomes d'oxygène voisins à des distances qui varient progressivement de 2,42 à 3,09 Å. En ne considérant que celles qui sont inférieures à 3 Å, on trouve huit liaisons, sept avec un feuillet, une avec le feuillet voisin. La(4) a sept atomes d'oxygène voisins à des distances mieux groupées entre 2,38 et 2,58 Å. Cinq appartiennent à un feuillet, deux au feuillet voisin.

On voit que la cohésion entre les feuillets doit être assez faible puisqu'elle n'est finalement assurée que par les trois distances représentées Fig. 1. Ce fait explique bien le clivage facile qui donne toujours, quand on les détache du mélange fondu, des cristaux en forme de plaque.

La raison de la surstructure réside dans le fait que les plans de base des octaèdres TiO_6 oscillent autour d'une position moyenne: les chaînes Ti-O s'allongent en zigzags dans la direction **a** et ceci est très courant dans les structures à enchaînements d'octaèdres. Il semble bien que les positions atomiques établies par Carpy *et al.* (1972) dans une maille sans surstructure soient le résultat d'un effet de moyenne obtenu quand tous les plans de base des octaèdres sont parallèles entre eux.

En conclusion, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ appartient, comme $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, à un type d'oxydes multiples formés de feuillets 'pérovskite' séparés les uns des autres. Brandon & Megaw (1970), en décrivant les premiers les principales caractéristiques avaient prédit ce fait.

Je remercie l'équipe du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'ESPCI dirigée par J. C. Gilles d'avoir suscité cette étude et de m'avoir procuré le cristal ayant fait l'objet de ce travail.

Références

- BRANDON, J. K. & MEGAW, H. D. (1970). *Phil. Mag.* **21**, 189-196.
- CARPY, A., AMESTOY, P. & GALY, J. (1972). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **275**, 833-835.
- NANOT, M., QUEYROUX, F. & GILLES, J. C. (1973). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **277**, 505-507.
- QUEYROUX, F., HUBER, M. & COLLONGUES, R. (1970). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **270**, 806-808.
- SCHUEMANN, K. & MÜLLER-BUSCHBAUM, H. K. (1974). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 1965-1970.