

sein. Leider unterscheiden sich die berechneten Intensitätswerte der diffusen Maxima für  $W_{10}O_{32}$  wegen des relativ geringen Streubeitrages von Sauerstoff gegenüber Wolfram nicht sehr deutlich von den entsprechenden Maxima für die  $W_{10}$ -Einheiten. Dennoch kann anhand der beiden diffusen Maxima  $D(1)$  und  $D(2)$  [Fig. 5(a), (d)] ausgesagt werden, dass zumindest zum überwiegenden Teil das komplette  $W_{10}O_{32}$ -Anion für die diffuse Beugung verantwortlich ist. In diesem Fall ergibt die Rechnung, dass die Intensität  $D(1)$  merklich grösser sein muss als  $D(2)$ , wie es durch den experimentellen Befund bestätigt wird (Messungen mit einem Filmdensitometer). Für das 'off center'-Modell der Wolframteilstruktur  $W_{10}$  berechnet sich  $D(1) < D(2)$ .

### Literatur

- ALLCOCK, H. R., BISSEL, E. C. & SHAWL, E. T. (1972). *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 8603–8604.
- ALLCOCK, H. R., BISSEL, E. C. & SHAWL, E. T. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 2963–2968.
- ALLMANN, R. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1393–1404.
- AMORÓS, J. L., CANUT, M. L. & DE ACHA, A. (1960). *Z. Kristallogr.* **114**, 39–65.
- D'AMOUR, H. & ALLMANN, R. (1972). *Z. Kristallogr.* **136**, 23–47.
- BIRKHOLZ, E., FUCHS, J., SCHILLER, W. & STOCK, H. P. (1971). *Z. Naturforsch.* **26b**, 365–366.
- FUCHS, J. (1973). *Z. Naturforsch.* **28b**, 389–404.
- FUCHS, J., HARTL, H. & SCHILLER, W. (1973). *Angew. Chem.* **85**, 417; *Int. Ed.* **12**, 420.
- GLEMSE, O. & HÖLTJE, W. (1965). *Z. Naturforsch.* **20b**, 398.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.
- HARTL, H., FREIWALD, W. & FUCHS, J. (1975). In Vorbereitung.
- HARTL, H., FREIWALD, W., SCHILLER, W. & FUCHS, J. (1971). *Z. Naturforsch.* **26b**, 364.
- HENNING, G. & HÜLLEN, A. (1969). *Z. Kristallogr.* **130**, 162–172.
- IBALL, J., LOW, J. N. & WEAKLEY, J. R. (1974). *J. Chem. Soc. Dalton*, S. 2021–2024.
- JAHR, K. F. & FUCHS, J. (1968). *Z. Naturforsch.* **28b**, 1380.
- JANDER, G. & KRÜERKE, U. (1951). *Z. anorg. allgem. Chem.* **265**, 244–254.
- KEGGIN, J. F. (1933). *Nature, Lond.* **131**, 908–909.
- LINDQVIST, I. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 667–670.
- LIPSCOMB, W. N. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 132–134.
- LOOPSTRA, B. O. & BOLDRINI, P. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 158–162.
- MATTES, R. (1970). Habilitationsschrift, Münster.
- MATTES, R., BIERBÜSSE, H. & FUCHS, J. (1971). *Z. anorg. allgem. Chem.* **385**, 230–242.
- MEGAW, H. D. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 149–153.
- ORGEL, L. E. (1958). *Faraday Soc. Discuss.* **26**, 138–144.
- PRITZKOW, H. & HARTL, H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1777–1784.
- SASAKI, Y. (1961). *Acta Chem. Scand.* **15**, 175–189.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63–76.
- SOUCHAY, P. (1943). *Anorg. Chim.* **18**, 61–72; 169–184.
- WEISS, G. (1969). *Z. anorg. allgem. Chem.* **368**, 279–283.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 749

## Structure Cristalline de la Phase $Yb_2Fe_3O_7$

PAR BERNARD MALAMAN, OMER EVRARD ET NICOLE TANNIÈRES

*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 16 juin 1975, accepté le 8 juillet 1975)

$Yb_2Fe_3O_7$  crystallizes in space group  $P6_3/mmc$  with  $a=b=3.470$  and  $c=28.45$  Å. The crystal structure has been determined by the Patterson method and a difference Fourier synthesis. Least-squares refinement with anisotropic temperature factors yielded a final  $R$  value of 0.061. The rare-earth metal is octahedrally coordinated by six O atoms and the two types of Fe atoms by five O atoms at the apices of trigonal bipyramids. The atomic arrangement of  $Yb_{0.5}Eu_{0.5}Fe_2O_4$  previously studied exists to a large extent in  $Yb_2Fe_3O_7$  and the coordination of the metal atoms is similar in the two structures.

### Introduction

Les oxydes mixtes du fer trivalent et des lanthanides ont fait l'objet de nombreuses études et applications,

qu'il s'agisse des composés de formule  $LnFeO_3$  de structure perovskite ou de ceux formulés  $Ln_3Fe_5O_{12}$  de structure grenat. En revanche, la mise en évidence des oxydes mixtes de formules  $LnFe_2O_4$  et  $Ln_2Fe_3O_7$

est très récente; c'est pourquoi les publications à leur sujet sont encore pratiquement limitées aux problèmes de synthèse et aux caractéristiques cristallographiques (A.N.V.A.R., 1973; Tannières, 1974; Tannières, Evrard & Aubry, 1974; Kimizuka, Takenaka, Sasada & Katsura, 1974 *a,b*). Des études thermomagnétiques, spectrométriques et thermodynamiques sont en cours (Evrard, Tannières & Aubry, 1974; Kimizuka & Katsura, 1975).

Dans ces oxydes ternaires, le fer est à la fois di- et trivalent et la synthèse de ces composés n'est possible qu'avec les lanthanides les plus petits (Lu...Ho, Y pour la phase  $\text{LnFe}_2\text{O}_4$  et Lu, Yb seulement pour  $\text{Ln}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ ). La structure cristalline de la phase  $\text{LnFe}_2\text{O}_4$  à partir d'un monocristal de composition  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  a déjà été résolue (Malaman, Evrard, Tannières, Aubry, Courtois & Protas, 1975).

L'étude de la structure cristalline de  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ , objet du présent travail, a été entreprise à partir d'un éclat monocristallin préparé selon une méthode décrite antérieurement (Evrard, Malaman, Tannières, Jeannot & Aubry, 1974).

### Groupe spatial et paramètres

Les paramètres cristallins et le groupe spatial ont été étudiés à l'aide d'une chambre de Weissenberg (rayonnement Cu  $K\alpha$ ) et d'une chambre de précession (rayonnement Mo  $K\alpha$ ).  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$  cristallise dans le système hexagonal avec les paramètres:  $a = b = 3,470$  (5),  $c = 28,45$  (2) Å. La condition de présence des réflexions  $hh\bar{2}hl$  avec  $l = 2n$  conduit aux groupes spatiaux possibles  $P6_3/mmc$ ,  $P6_3mc$  ou  $P\bar{6}2c$ .

Dans une étude récente sur le même composé, Kimizuka *et al.* (1974*a*) proposent les groupes d'espace  $P\bar{6}c2$ ,  $P6_3cm$  ou  $P6_3/mcm$ . Le choix de ces groupes spatiaux implique que les conditions de présence des réflexions satisfassent à  $l = 2n$  pour  $hh0l$  (ou de façon équivalente à  $l = 2n$  pour  $h0hl$ ). De ce fait, l'indexation des distances réticulaires proposée par ces auteurs est incompatible avec les groupes qu'ils ont retenus. Le Tableau 1 donne les valeurs des distances réticulaires calculées et observées et les intensités mesurées à l'aide d'un densitomètre optique.

La masse volumique mesurée étant de  $7,15 \text{ g cm}^{-3}$ , on déduit la présence de deux motifs formulaires par maille (densité calculée: 7,01).

### Détermination de la structure

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique Nonius CAD 3 avec le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène. Nous avons sélectionné un cristal suffisamment petit pour que le coefficient  $\mu r$  soit inférieur à l'unité. Dans ces conditions, l'absorption a pu être négligée, mais, en contrepartie, le nombre de réflexions mesurables diminue. Ainsi, sur 221 réflexions cristallographiques indépendantes dans la sphère de diffraction limitée à  $\theta = 30^\circ$ ,

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

Rayonnement Co  $K\alpha$ . Chambre de 240 mm de circonférence. Montage Seeman-Bohlin. Les intensités observées ont été mesurées au densitomètre optique.

$hkl$	$d_{\text{calc}}$	$d_{\text{obs}}$	$I_{\text{obs}}$
00.2]	14,22	14,26	30
00.4,	7,11	7,13	74
00.6	4,73	4,75	56
00.8	3,55	3,56	24
10.0	3,00	3,00	60
10.1	2,99	2,99	100
10.2	2,94	2,95	38
10.3	2,865]	2,86	82
00.10	2,845	—	—
10.4	2,768	2,78	74
10.5	2,657	2,665	98
10.6	2,538	2,548	51
10.7	2,416	—	—
00.12	2,370	—	—
10.8	2,295	2,29	4
10.9	2,178	2,18	73
10.10	2,066	2,07	47
00.14	2,032	—	—
10.11	1,960	1,96	65
10.12	1,861	1,865	15
00.16	1,778	—	—
10.13	1,769	1,77	4
11.0	1,735	1,737	91
11.2	1,722	1,722	15
11.4	1,685	1,688	53
10.14	1,683	—	—
11.6	1,629	1,632	42
10.15	1,604	1,603	66
00.18	1,580	—	—
11.8	1,559	—	—
10.16	1,530	1,533	15

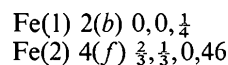
104 réflexions satisfaisant au critère statistique  $\sigma(I)/I < 0,15$  ont été retenues pour déterminer et affiner la structure. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation.

La structure cristalline a été recherchée en supposant le groupe spatial centrosymétrique  $P6_3/mmc$  ( $n^\circ$  194), hypothèse qui s'est révélée exacte par la suite. Dans ce groupe les quatre atomes de lanthanide contenus dans la maille peuvent occuper:

- soit une position de multiplicité 4 [4(e) ou 4(f)]
- soit deux positions de multiplicité 2 [2(a), 2(b), 2(c) ou 2(d)].

L'examen des sections de la fonction de Patterson parallèles au plan (001) conduit au choix de la position 4(f):  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$  avec  $z \approx 0,15$ . Un affinement par moindres carrés utilisant un facteur d'agitation thermique général analogue à celui déterminé dans  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $B_G = 1,2 \text{ \AA}^2$ ) aboutit au facteur  $R = 0,25$  et positionne l'atome de lanthanide en  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0,149$ .

Des sections de la densité électronique mettent en évidence deux positions atomiques indépendantes pour le fer.



Un affinement des coordonnées des atomes métalliques conduit au facteur  $R = 0,17$ . Des sections de la densité

électronique 'différence' révèlent quatre atomes d'oxygène indépendants ainsi que deux pics résiduels importants, de l'ordre de 10% du pic principal. Ils correspondent à une distribution anisotrope de densité électronique apparente autour de chaque atome d'ytterbium. Un affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique individuels et isotropes de l'ensemble des atomes du motif conduit à  $R=0,15$ .

L'introduction d'un facteur d'agitation thermique anisotrope et individuel pour l'atome d'ytterbium seul puis pour tous les atomes permet d'abaisser  $R$  respectivement à 0,073 et 0,061.

Tableau 2. Coordonnées et écarts types des atomes indépendants ( $R=0,061$ )

Coefficients des tenseurs d'agitation thermique anisotrope ( $\beta_{13}=\beta_{23}=0$ ) calculés selon la relation  $T_j = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)]$ .

	x	y	z	$\beta_{11}=\beta_{22}=\beta_{12} \times 10^4$	$\beta_{33} \times 10^4$
Yb	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,1482 (2)	177	13
Fe(1)	0	0	$\frac{1}{3}$	486	2,3
Fe(2)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,4574 (3)	463	0,5
O(1)	0	0	0,320 (3)	931	24
O(2)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,385 (3)	247	14
O(3)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,465 (3)	905	25
O(4)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	1028	30

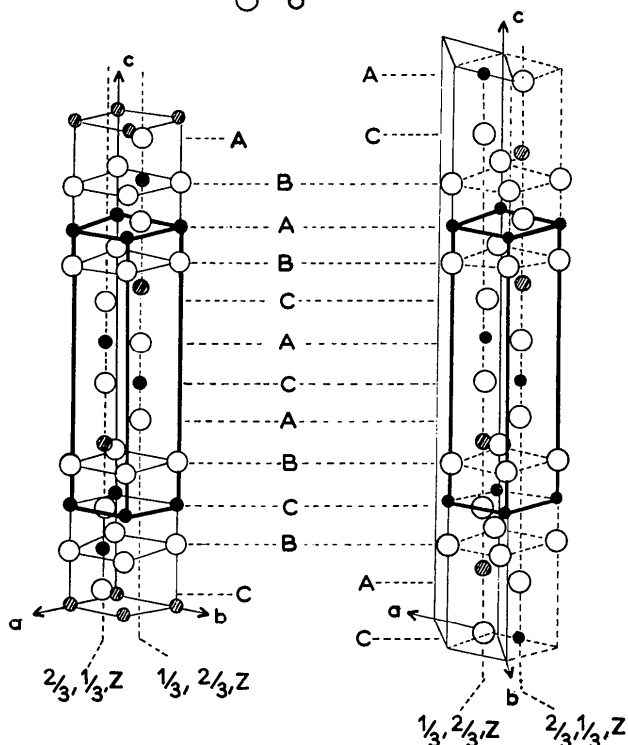


Fig. 1. Empilements atomiques comparés dans les structures de (a)  $YbFe_2O_4$  et (b)  $Yb_2Fe_3O_7$ .

Le Tableau 2 donne les valeurs des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotropes de tous les atomes indépendants.\*

Le calcul des caractéristiques des ellipsoïdes montre une forte anisotropie de l'atome de lanthanide (suivant l'axe sénaire  $\bar{u}=0,23$  Å contre 0,09 Å dans le plan perpendiculaire). Un comportement analogue a été mis en évidence au cours de l'étude structurale du composé  $Yb_{0,5}Eu_{0,5}Fe_2O_4$  ( $\bar{u}=0,21$  Å suivant l'axe ternaire de la maille rhomboédrique contre 0,05 Å dans le plan perpendiculaire).

### Description de la structure

La Fig. 1(b) indique la position des atomes dans la maille: l'empilement des couches hexagonales d'oxygène se fait selon la succession  $CA(BCBACACBAB)CA$ . On retrouve en grande partie la succession décrite pour la phase  $(Yb, Eu)Fe_2O_4$ ,  $C(BCBACACBAB)A$  en repère hexagonal [Fig. 1(a)]. L'analogie ne se limite pas aux seuls oxygènes: en effet, il est possible de dégager de ces deux mailles un motif rigoureusement identique comprenant la succession de plans FeO-O-Yb-O-FeO-FeO-O-Yb-O-FeO (en trait accentué sur les figures).

Les atomes de fer se placent, soit rigoureusement dans les plans d'oxygène [position 2(b)], soit légèrement en dehors de ces plans [position 4(f)], alors que les atomes d'ytterbium se situent toujours entre deux couches.

Tableau 3. Distances interatomiques (Å)

Yb-3O(1)	2,20 (3)	Fe(2)-1O(2)	2,06 (3)
-3O(2)	2,21 (3)	-3O(3)	2,01 (3)
-1O(3)	3,21 (3)	-1O(3)	2,20 (3)
-1O(4)	2,896 (2)	-3Fe(2)	3,144 (4)
-3Fe(1)	3,522 (2)	O(1)-3O(2)	2,73 (4)
-3Fe(2)	3,610 (3)	-3O(4)	2,83 (3)
Fe(1)-2O(1)	1,99 (3)	O(2)-3O(3)	3,03 (4)
-3O(4)	2,00 -	O(3)-3O(3)	2,82 (4)

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

- L'atome d'ytterbium est au centre d'un octaèdre constitué par trois oxygènes O(1) et trois oxygènes O(2). Les distances Yb-O(1) sont de 2,20 Å et les distances Yb-O(2) de 2,21 Å. Dans la direction de l'axe sénaire, deux oxygènes seconds voisins de l'ytterbium sont situés respectivement à 2,90 Å [Yb-O(4)] et 3,21 Å [Yb-O(3)]. Dans le plan des couches normales à l'axe sénaire, les distances O(1)-O(1) et O(2)-O(2) sont de 3,470 Å; entre ces couches, les distances O(1)-O(2) sont de 2,73 Å.

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31265; 2 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.

– L'atome de fer Fe (1) a une coordination hexaédrique (bipyramide trigonale) avec trois oxygènes O(4) à 2 Å et deux oxygènes O(1) à 1,99 Å, les distances O(1)–O(4) étant de 2,83 Å; les atomes Fe(1) sont rigoureusement situés dans les couches des oxygènes O(4).

– L'atome de fer Fe(2) possède également une coordination hexaédrique, mais beaucoup moins régulière: en particulier, les atomes de fer ne se placent pas exactement dans les couches d'oxygène. Dans la direction de l'axe sénaire, les distances Fe(2)–O(2) et Fe(2)–O(3) sont respectivement 2,06 Å et 2,20 Å; les trois autres distances Fe(2)–O(3) sont de 2,01 Å. Les atomes Fe(2) situés dans deux couches successives sont distants de 3,144 Å, ceux d'une même couche étant distants de 3,470 Å.

### Conclusion

Le modèle structural de  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$  présente donc plusieurs analogies avec celui de  $(\text{Yb}, \text{Eu})\text{Fe}_2\text{O}_4$ : en particulier, les coordinences des éléments métalliques sont identiques, et un fragment de structure analogue se retrouve dans les deux modèles.

L'identité du motif au centre des deux mailles permet de formuler l'hypothèse que le fer Fe(2) est constitué par la paire  $\text{Fe}^{2+}\text{--}\text{Fe}^{3+}$ , ce qui implique que le Fe(1) soit du  $\text{Fe}^{3+}$ . Les distances plus courtes Fe(1)–O sont également en faveur de cette hypothèse. Par ailleurs, le caractère semi-conducteur de  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$  ne peut exister que par un échange électronique entre  $\text{Fe}^{2+}\text{--}\text{Fe}^{3+}$ , ce qui n'est possible que pour le fer en position 4(f). Il faut également noter que dans l'octaèdre les distances Yb–O sont encore plus petites que celles existant dans les phases  $\text{LnFe}_2\text{O}_4$ , ce qui peut expliquer la limitation des phases  $\text{Ln}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$  aux deux lanthanides les plus petits (Yb, Lu).

### Références

- A. N. V. A. R. (1973). Brevet n° 73.34.617.  
 EVRARD, O., MALAMAN, B., TANNIÈRES, N., JEANNOT, F. & AUBRY, J. (1974). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **279**, 1021–1022.  
 EVRARD, O., TANNIÈRES, N. & AUBRY, J. (1974). Rapport A.T.P. Matériaux, CNRS, Bellevue.  
 KIMIZUKA, N. & KATSURA, T. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 176–181.

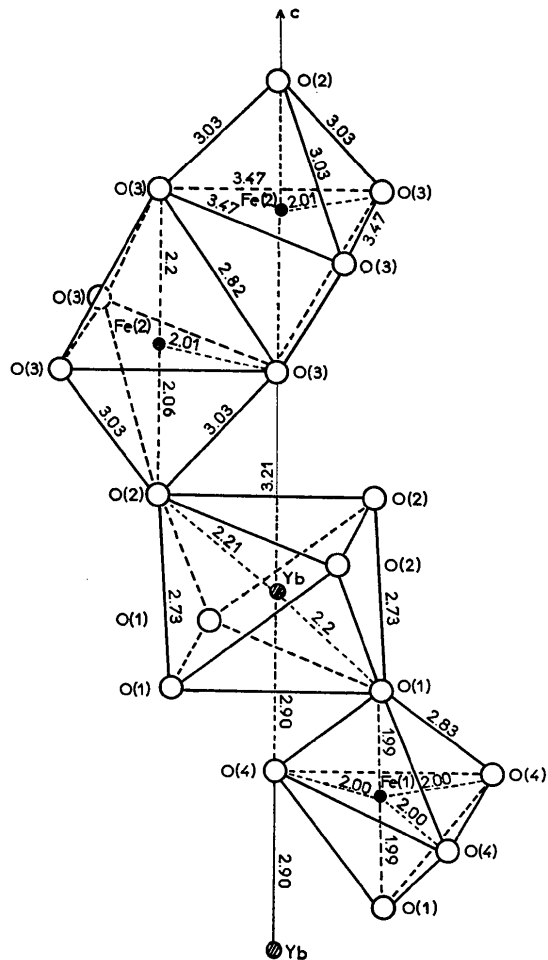


Fig. 2. Coordinences des atomes métalliques et distances interatomiques.

- KIMIZUKA, N., TAKENAKA, A., SASADA, Y. & KATSURA, T. (1974a). *Solid State Commun.* **15**, 1199–1203.  
 KIMIZUKA, N., TAKENAKA, A., SASADA, Y. & KATSURA, T. (1974b). *Solid State Commun.* **15**, 1321–1323.  
 MALAMAN, B., EVRARD, O., TANNIÈRES, N., AUBRY, J., COURTOIS, A. & PROTAS, J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1310–1312.  
 TANNIÈRES, N. (1974). Doctorat de Spécialité (Nancy).  
 TANNIÈRES, N., EVRARD, O. & AUBRY, J. (1974). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **278**, 241–242.