

## Determination des Structures de Deux Ferrites Mixtes Nouveaux de Formule $BaLa_2Fe_2O_7$ et $SrTb_2Fe_2O_7$

D. SAMARAS, A. COLLOMB, ET J. C. JOUBERT

Laboratoire des Rayons-X, C.N.R.S., B.P. N° 166—Centre de Tri, 38042 Grenoble Cédex, France

Received July 28, 1972

The structures of the two new ferrites  $BaLa_2Fe_2O_7$  and  $SrTb_2Fe_2O_7$  with tetragonal symmetry have been resolved by X-ray and neutron diffraction performed on powder samples. In both compounds the arrangement of atoms present a close resemblance with the idealized  $Sr_3Ti_2O_7$  structure. It consists of a packing along the  $c$  axis of two different blocks. One is formed by the adjunction of two perovskite cells and the other one by a halved rocksalt  $Sr(Ba)O$  cell. The iron cation lattice is built by infinite double layers perpendicular to the  $c$  axis with the shortest  $Fe^{3+}-Fe^{3+}$  distances inside the double layers much shorter than between the layers. In  $BaLa_2Fe_2O_7$ ,  $Ba^{2+}$  is located on a regular 12-coordinated site and  $La^{3+}$  in a regular 9-coordinated polyhedron.  $Fe^{3+}$  is surrounded by five oxygen neighbours at 1.98 Å, building a rather regular tetragonal pyramid, with a sixth oxygen at 2.25 Å. In  $SrTb_2Fe_2O_7$ , Sr has only eight close neighbours at  $\sim 2.80$  Å and four more distant at 3.15 Å.  $Tb^{3+}$  has seven close neighbours, six building a distorted octahedron with the largest triangular face capped by the seventh oxygen.  $Fe^{3+}$  again has five neighbours, but due to the lowering of the symmetry, the square pyramid has become a distorted trigonal bipyramid.

### Introduction

Dans une note antérieure (1), nous avons rapporté la mise en évidence d'une série nouvelle de composés de formule chimique  $Ba(Sr)Ln_2Fe_2O_7$ , où Ln représente un élément de la série des terres rares. Ils appartiennent à deux types structuraux distincts selon les dimensions des cations de terre rare et d'alcalinoterreux mis en jeu.

La plupart des composés ont été indexés dans une maille quadratique de paramètres  $a = 5.5 \text{ \AA} = a_0\sqrt{2}$ ,  $a_0$  étant le paramètre de maille de la pérovskite, et  $c = 20 \text{ \AA}$ . Seuls les composés  $BaLa_2Fe_2O_7$ ,  $BaNd_2Fe_2O_7$  et  $SrLa_2Fe_2O_7$  ont pu être indexés dans une maille quadratique de paramètre  $a = a_0 = 3.9 \text{ \AA}$ , celui de la pérovskite et  $c = 20 \text{ \AA}$ . Si l'on néglige les faibles raies de surstructure apparaissant dans le cas des composés de paramètre  $a = a_0\sqrt{2}$ , tous les diagrammes de rayons X présentent une grande analogie avec celui de  $Sr_3Ti_2O_7$  (2).

### I. Partie Experimentale

La synthèse de ces composés s'effectue par simple calcination à  $1400^\circ\text{C}$  à l'air, pendant

quelques jours du mélange intime des oxydes  $Ln_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  et du carbonate  $BaCO_3$  (ou  $SrCO_3$ ) en quantités stoechiométriques. L'état de cristallisation des composés est amélioré lorsqu'on entrecoupe le traitement thermique par quelques broyages.

Pour la détermination des structures, nous avons utilisé des données recueillies sur poudres au moyen d'un diffractomètre CGR — Théta 60 automatisé selon la technique développée dans le laboratoire des Rayons-X du C.N.R.S. à Grenoble par MM. de Bergevin et Brunel. Cette technique consiste en un défilement pas à pas du compteur proportionnel, avec mesure du nombre de photons diffractés à chaque point, pendant un temps prédéterminé et enregistrement sur bande perforée. Les intervalles angulaires à exploiter et le pas de déplacement dans chacun de ces intervalles sont introduits également au lecteur du goniomètre sur ruban perforé.

Les diffractogrammes ont été effectués aux radiations  $K\alpha_1$  du fer et du cobalt, isolées à l'aide d'un monochromateur à cristal de quartz courbé, avec des pas de déplacement de  $0.01^\circ\theta$  et des temps de comptage de 30 s à 1 min par point.

Les intensités mesurées ont été obtenues avec une précision de l'ordre de 5% pour les raies les plus faibles. Pour les raies moyennes et fortes, la précision était supérieure à 1%. Nous n'avons pas observé d'effets d'orientation des cristallites. Les différents diagrammes effectués en mélangeant nos poudres avec une solution d'amidon ou un diluant organique donnent les mêmes intensités, à la précision des mesures près, que celles pour lesquelles aucune précaution particulière n'a été prise.

La technique du diffractomètre automatique pour poudres nous a permis de recueillir un nombre suffisant d'observations. Nous avons mesuré l'intensité de 44 réflexions correspondant à 52 triplets  $hkl$  pour  $BaLa_2Fe_2O_7$  et de 70 réflexions correspondant à 98 triplets  $hkl$  pour  $SrTb_2Fe_2O_7$ . Ces deux composés ont été choisis pour une étude cristallographique approfondie parce qu'ils sont représentatifs des deux types structuraux rencontrés. Ils constituent les deux termes extrêmes de cette nouvelle série de composés et ils se prêtent par ailleurs à une étude en diffraction neutronique tant du point de vue structural que magnétique.

## II. Détermination des Structures

Les extinctions observées  $h + k + l \neq 2n$  dans les diagrammes correspondant aux composés  $SrLa_2Fe_2O_7$ ,  $BaLa_2Fe_2O_7$  et  $BaNd_2Fe_2O_7$  con-

duisent aux groupes d'espace  $I4/mmm$ ,  $I\bar{4}2m$ ,  $I\bar{4}m2$ ,  $I4mm$ ,  $I422$ ,  $I4/m$ ,  $I\bar{4}$ , et  $I4$ ; en supposant une isotypie avec  $Sr_3Ti_2O_7$ , nous avons retenu le groupe  $I4/mmm$  pour décrire la structure. Pour tous les autres composés, les extinctions observées:

$hkl$ : sans condition

$h0l$ :  $h + l \neq 2n$

permettent de retenir comme seuls groupes possibles:  $P4_2/mnm$ ,  $P4_2nm$  et  $P\bar{4}n2$ . Tous les tests de piézoélectricité s'étant révélés négatifs, nous avons choisi le groupe centrosymétrique  $P4_2/mnm$  pour décrire la structure. Pour les deux composés étudiés, les caractéristiques cristallines sont:

	$BaLa_2Fe_2O_7$	$SrTb_2Fe_2O_7$
$a$	3.933 <sub>5</sub> Å	5.506 <sub>5</sub> Å $\approx 3.9\sqrt{2}$
$c$	20.85 <sub>3</sub> Å	19.65 <sub>9</sub> Å
$Z$	2	4
groupe	$I4/mmm$	$P4_2/mnm$

les composés présentent une très forte analogie de structure avec  $Sr_3Ti_2O_7$ . Partant du modèle de structure idéalisée de ce composé, tel qu'il a été décrit par Popper (2) et Lukaszewicz (3), nous avons placé les ions  $Fe^{3+}$  sur les positions occupées par les ions  $Ti^{4+}$ . Comme paramètres de position de départ pour tous les atomes, nous avons pris ceux proposés par Lukaszewicz (3).

TABLEAU I  
PARAMETRES DES POSITIONS ATOMIQUES DE  $BaLa_2Fe_2O_7$ <sup>a</sup>

Atome	Position	$BaLa_2Fe_2O_7$			$Sr_3Ti_2O_7$
		$z$	$T$	$z$	
$\frac{1}{2}(Ba, 2La)$	2(b)				
	$00\frac{1}{2}$	0.5	0.3	0.5	
$\frac{2}{3}(Ba, 2La)$	4(e)	$0.3181 \pm 0.0003$			
	$00z$	$0.323 \pm 0.004$	0.3	0.312	
Fe	4(e)	$0.0967 \pm 0.001$			
	$00z$	$0.103 \pm 0.003$	0.4	0.094	
$O_1$	2(a)				
	$000$	0.0	0.5	0.0	
$O_2$	8(g)	$0.107 \pm 0.0005$			
	$0\frac{1}{2}z$	$0.105 \pm 0.003$	0.5	0.094	
$O_3$	4(e)	$0.204 \pm 0.004$			
	$00z$	$0.216 \pm 0.006$	0.5	0.188	

<sup>a</sup> Commentaire: 1<sup>er</sup> Paramètre: déterminé aux RX à la température ambiante. 2<sup>e</sup> Paramètre: déterminé aux neutrons à 450°C.

TABLEAU II

COMPARAISON DES INTENSITES OBSERVEES ET CALCULEES AUX RAYONS-X POUR LE COMPOSE  $BaLa_2Fe_2O_7$ 

$hkl$	$p^a F_o ^2$	$p F_c ^2$	$hkl$	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$
002	0	~0	301	*	50
004	0	~0	0.0.16 }		
101	4	7	2.0.12 }	174	177
006	41	60	2.2.6 }		
103	22	29	2.1.11 }	480	520
105	610	577	303	*	18
110	429	408	305	303	314
112	0	4	310	424	417
008	0	5	312	*	3
114	51	41	228	*	15
107	98	74	314	*	29
116	383	343	307	*	35
0.0.10	147	145	2.0.14	*	64
109	37	55	2.1.13	*	4
200	578	514	1.1.16	130	160
202	0	~0	316 }		
118	66	62	1.0.17 }	658	677
204	0	1	0.0.18	*	7
211	134	115	2.2.10	246	268
0.0.12	60	47	309	*	23
206	192	175	318	*	63
1.0.11 }			2.1.15 }		
213 }	288	275	321 }	127	157
1.1.10	280	263	2.0.16 }		
215	845	812	2.2.12 }	232	244
208	0	~0	3.0.11 }		
217	103	96	323 }	169	192
0.0.14	0	22	1.1.18	*	5
1.0.13	0	3	3.1.10	294	312
1.1.12	166	185	1.0.19 }		
2.0.10	358	366	325 }	633	568
219	* <sup>b</sup>	67	0.0.20	*	3
220	382	342	327	*	57
222	*	~0	2.2.14	*	51
224	*	~0	3.0.13	*	2
1.1.14	*	22	3.1.12	175	236
1.0.15	*	42	2.1.17	516	499
			2.0.18	*	22

<sup>a</sup>  $p$ : multiplicité de la réflexion.<sup>b</sup> \*: intensité non mesurable.

Les atomes d'alcalinoterreux et de terre rare ont été placés sur les positions occupées par le Sr. Deux modèles de distribution de ces atomes ont été envisagés:

a. Modèle de distribution ordonnée:

 $I4/mmm$   $P4_2/mnm$ Ba: 2(b) Sr: 4(f): site à coordination 12 dans  $Sr_3Ti_2O_7$ La: 4(e) Tb: 8(j): site à coordination 9 dans  $Sr_3Ti_2O_7$ .

b. Modèle de distribution désordonnée: les ions alcalinoterreux et de terre rare sont considérés désordonnés sur les mêmes positions cristallographiques.

Les structures ont été affinées par une méthode de moindres carrés sur le calculateur CAE 510 du laboratoire; la fonction à minimiser est  $f = \sum |W(I_{obs} - I_{cal})|^2$  ( $W$  étant le poids affecté à chaque triplet  $hkl$ ). Pour le calcul des intensités, nous avons utilisé les valeurs des facteurs de diffusion atomique  $f_o$  fournies par Thomas et

TABLEAU III

COMPARAISON DES INTENSITES OBSERVEES ET CALCULEES AUX NEUTRONS POUR LE COMPOSE  $BaLa_2Fe_2O_7$ 

$hkl$	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$
002	2.0	1.7
004	35	41
101	44	29
006 } 103 } 105 } 110 }	4.4	3.5
112	340	342
114	20	14
114	136	139
107	102	102
116	194	198
0.0.10	288	299

Umeda (4); pour les corrections de dispersion anormale, les parties réelle et imaginaire  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  calculées par Cooper (5) pour la radiation du cobalt et par Cromer (6) pour la radiation du fer. Nous avons introduit des facteurs de température estimés approximativement; nous n'avons pas pu les affiner en raison du petit nombre d'observations.

Pour le composé  $BaLa_2Fe_2O_7$ , les intensités ont été pondérées de  $1/\sigma^2$  ( $\sigma$  = écart type de la mesure). L'affinement de la structure au moyen des rayons X a conduit à un facteur de confiance  $R = \sum |I_{obs} - I_{cal}| / \sum I_{obs} = 6.8\%$ . Les atomes Ba et La étant indiscernables aux rayons X, en raison de leur voisinage dans le tableau périodique, la question de distribution de ces atomes a été étudiée au moyen d'un diagramme de diffraction neutronique, où les longueurs de Fermi sont très différentes (La:  $b = 0.83 \times 10^{-12}$  cm; Ba:  $b = 0.52 \times 10^{-12}$  cm). Seul le modèle de distribution désordonnée a donné satisfaction, avec un facteur de confiance  $R = 3.9\%$ . Néanmoins, une distribution partiellement ordonnée, avec  $(2-x)Ba + xLa$  en 2(b) et  $(4-x)La + xBa$  en 4(e), avec  $0 < x < 1$ , n'est pas exclue; seule une étude sur monocristal en diffraction neutronique permettrait de résoudre le problème. Il semble que la distribution désordonnée existe aussi pour les ions  $Sr^{2+}$  et  $La^{3+}$  dans le cas du composé  $SrLa_2Fe_2O_7$  (7). Toutefois, comme les résultats sont basés sur une comparaison des intensités mesurées sur poudres avec celles calculées à partir des positions atomiques de  $Sr_3Ti_2O_7$ , un affinement de la structure du

TABLEAU IV

COMPARAISON ENTRE INTENSITES CALCULEES ET OBSERVEES AUX RAYONS-X POUR LE COMPOSE  $SrTb_2Fe_2O_7$ 

$hkl$	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$	$hkl$	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$
002	26	19	224	0	24
101	11	12	303	119	166
004	25	13	1.1.10	0	9
103	19	28	225	0	3
110	0	1	218 } 311 } 313 } 312 }	186	237
111	137	124	313	250	263
112	0	1	312	*	11
113	273	286	1.0.11	*	24
006	246	174	226	360	357
105	36	39	305	180	180
114	0	2	314	0	~0
115	2000	1950	0.0.12	101	95
200	1270	1270	219	*	~0
202	95	77	1.1.11	749	695
107 } 116 }	28	13	227 } 2.0.10 }	846	840
008 } 210 }	169	150	315	2281	2320
211	0	14	307 } 2.1.10 }	51	77
204	53	41	316 }		
212	0	14			

TABLEAU IV—cont.

$hkl$	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$	$hkl$	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$		
213	64	54	228	186	150		
117	113	100	320				
214	0	~0	321			*	90
206	809	818	1.1.12	0	10		
215	73	47	322	0	10		
118	0	12	323	133	200		
109	0	7	317	95	110		
216	621	582	324	*	~0		
0.0.10			1013	*	~0		
220	1565	1495	229	*	~0		
221	**	1	2111	*	25		
222	*	20	325	239	271		
119	448	438	318	*	~0		
223	0	5	1.1.13	601	556		
217	0	~0	2.0.12				
208	325	334	3.0.9				
301			0.0.14	*	7		
236	962	913	422	*	69		
2.2.10			2.1.14	*	25		
400	744	795	423	*	9		
402	364	436	336	*	1		
319			417	*	27		
327	*	9	3.2.10	*	37		
410	197	244	408	*	10		
411			424	*	3		
404	*	16	2.2.18	*	8		
412	*	45	3.1.12	*	40		
1.1.14	*	~0	337	*	19		
2.2.11	*	~0	425	*	18		
413	*	10	418	*	6		
3.1.10	*	~0	1.1.16	*	45		
330	*	24	3.0.13	*	236		
328	*	45	3.2.11	170	500		
331	*	47	2.1.15				
414	*	~0	426	455	60		
2.1.13	*	18	338				
332	*	7	3.1.13	*	243		
3.0.11	90	126	4.1.9	230	516		
1.0.15	*	~0	2214				
333	*	6	4.0.10	360	292		
406	240	200	2.0.16	300	35		
415	*	19	3.2.12	*	120		
334	510	506	339	*	642		
2.2.12			1.1.17	639	100		
329			4.1.10	*			
2.0.14	890	930	430	478	550		
3.1.11			428				
1.1.15			431				
416			501				
335	400	430	2.1.16	*	32		
420			432				
421			3.1.14			*	~0
0.0.16			0.0.18			*	7
			2.2.15	*	~0		

\*\* : intensité non mesurable.

TABLEAU V  
COMPARAISON ENTRE INTENSITES CALCULEES ET OBSERVEES AUX NEUTRONS POUR LE COMPOSE  $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

$hkl$	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$	$hkl$	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$
002	3.6	3.8	116	282	293
101	~0	3.1	107		
004	107	103	008	575	573
103	11	15	204		
111	131	137	212		
112	5	2.5	213		
113	~0	0.8	117	540	542
006	46	43	206		
105			215	536	532
114			37		
115	1240	1250	0.0.10	4210	4250
200			220		
202			221		
			222		
	20	16	119	1035	1044

composé, en vue d'une confirmation de la distribution, mérite d'être fait.

Dans le Tableau I, sont consignés les paramètres de positions affinés pour  $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ . Il est à noter que les paramètres déterminés au moyen des neutrons sont sensiblement différents de ceux déterminés aux rayons X. Ceci peut être

dû au fait que les deux diagrammes n'ont pas été effectués à la même température: celui de diffraction neutronique a été fait à 450°C, température à laquelle le fer se trouve à l'état paramagnétique. A la température ambiante, les raies magnétiques du composé perturbent le diagramme nucléaire. Les Tableaux II et III

TABLEAU VI  
PARAMETRES DES POSITIONS ATOMIQUES DE  $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7^a$

Atome	Position	$\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$			$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	
		$x$	$z$	$T$	$x$	$z$
Sr	4(f)	$0.264 \pm 0.002$	0.0	0.35	0.250	0.0
	$xx0$	$0.263 \pm 0.002$				
Tb	8(j)	$0.276 \pm 0.001$	$0.1823 \pm 0.0003$	0.30	0.250	0.188
	$xxz$	$0.276 \pm 0.001$	$0.1823 \pm 0.0003$			
Fe	8(j)	$0.248 \pm 0.004$	$0.4006 \pm 0.0009$	0.40	0.250	0.406
	$xxz$	$0.250 \pm 0.002$	$0.4020 \pm 0.0005$			
O <sub>1</sub>	4(g)	$0.784 \pm 0.016$	0.0	0.50	0.750	0.0
	$xx0$	$0.808 \pm 0.010$				
O <sub>2</sub>	8(j)	$0.207 \pm 0.009$	$0.285 \pm 0.003$	0.50	0.250	0.312
	$xxz$	$0.179 \pm 0.004$	$0.292 \pm 0.001$			
O <sub>3</sub>	8(h)	0.0	$0.126 \pm 0.004$	0.50	0.0	0.094
	$0\frac{1}{2}z$		$0.118 \pm 0.003$			
O <sub>4</sub>	4(e)	0.0	$0.108 \pm 0.009$	0.50	0.0	0.094
	$00z$		$0.118 \pm 0.003$			
O <sub>5</sub>	4(e)	0.0	$0.408 \pm 0.009$	0.50	0.0	0.406
	$00z$		$0.421 \pm 0.002$			

<sup>a</sup> 1er Paramètre: déterminé aux R.X. à la température ambiante. 2e Paramètre: déterminé aux neutrons à 450°C.

permettent d'établir une comparaison entre les intensités observées et calculées aux rayons-X et aux neutrons.

Pour le composé  $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ , présentant une surstructure de celle de  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ , il n'a pas été possible d'obtenir un affinement convergent en utilisant comme paramètres de départ ceux de la structure type. Les atomes étant manifestement trop écartés de leurs positions idéales, nous avons été obligés de déterminer approximativement les positions des atomes lourds, en effectuant une projection de Fourier sur le plan (100); les atomes d'oxygène ont été placés de façon à respecter les coordinations de la structure type et à fournir des distances anions-cations raisonnables (8). Plusieurs cycles d'affinements ont été entrepris avec des jeux de pondération des observations appropriés, ceci pour éviter que les raies fortes, raies de la structure fondamentale, attirent les paramètres vers les valeurs idéales de  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Nous avons ainsi exclu du premier

cycle les raies fortes; pour le second, les intensités ont toutes été pondérées de  $1/I$ . Pour le dernier cycle, toutes les raies ont été pondérées de  $1/\sigma^2$ , la probabilité de la mesure, ce qui revient à affiner sur les espérances mathématiques des intensités observées.

Seul le modèle de distribution ordonnée a conduit à un accord satisfaisant, les facteurs de confiance aux rayons X et aux neutrons étant respectivement de 7% et de 2%. Les Tableaux IV et V permettent d'établir une comparaison entre les intensités observées et calculées. Le Tableau VI donne les positions cristallographiques occupées par les ions et les paramètres correspondants.

### III. Discussion

La structure idéale de  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  est un empilement de doubles blocs bidimensionnels à structure pérovskite et de ce fait est à rapprocher de

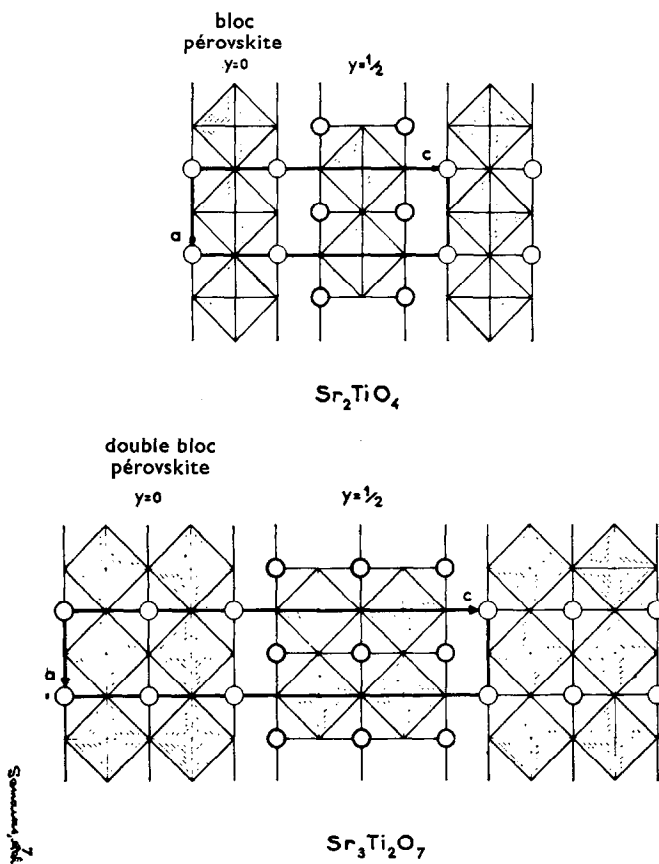


FIG. 1. Empilements de simples et doubles blocs à structure pérovskite rencontrés respectivement dans les structures de type  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  et  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $y$  représente la cote des différents blocs dans la direction  $b$ ).

la structure de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  (9), qui est formée par l'empilement de simples blocs bidimensionnels. Les blocs sont séparés par des vides, et traduits l'un par rapport à l'autre de  $a_0/2 + b_0/2$ ,  $a_0$ , et  $b_0$  étant les paramètres de périodicité dans la couche. Il en résulte une structure quadratique centrée où les couches sont perpendiculaires à la direction [001] (Fig. 1, 2). Le glissement des doubles blocs pérovskites amène des cations Sr en face des oxygènes et donne ainsi naissance

à une couche de raccordement de ces blocs dont la structure est du type SrO et l'épaisseur  $1/2$  maille de ce dernier. Deux sites de Sr sont à envisager: ceux qui occupent le milieu du double bloc sont entourés de 12 voisins oxygène, comme dans la structure pérovskite, tandis que ceux qui font partie de la couche de raccordement ont un entourage de 9 voisins.

Les composés étudiés possèdent une structure très analogue à celle de  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Ils présentent

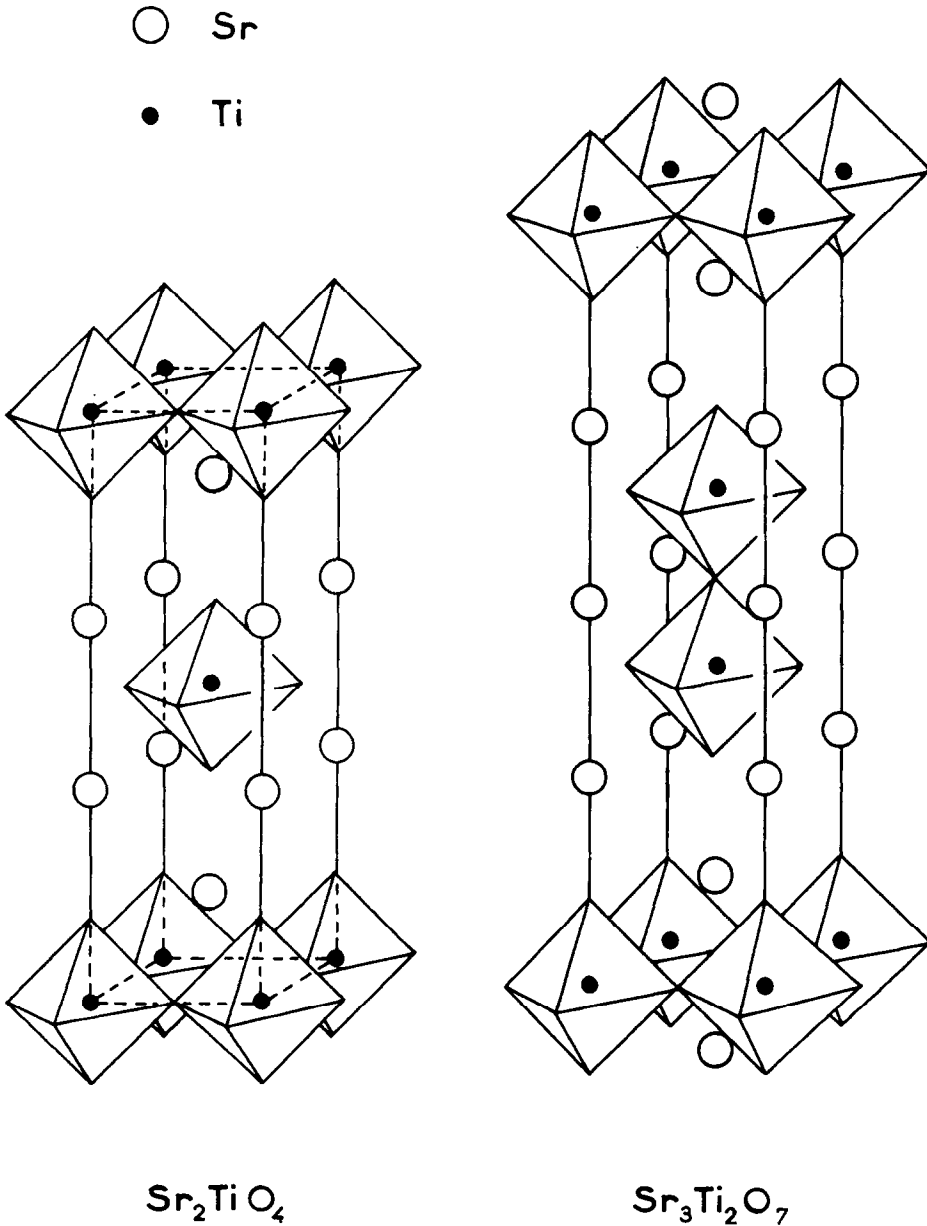


FIG. 2. Structures de type  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  et  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ .



toutefois quelques différences significatives. Les distances interatomiques, calculées à partir des paramètres de positions déterminées aux rayons-X, sont consignées dans les Tableaux VII et VIII.

Dans la structure de  $BaLa_2Fe_2O_7$ , la coordination de l'ion  $Fe^{3+}$  n'est plus octaédrique. En effet, cet ion ne se situe pas à la même cote que les quatre voisins  $O_2$ , comme c'est le cas pour  $Sr_3Ti_2O_7$ ; il se déplace vers le sommet  $O_1$  de l'octaèdre de la structure idéale, en se rapprochant ainsi de l'autre ion  $Fe^{3+}$  du double bloc pérovskite (Fig. 3). Cette disposition l'éloigne du sixième voisin  $O_3$  à une distance de 2.25 Å; les cinq autres anions, à des distances entre 1.97 et 1.99 Å, forment une pyramide quadratique autour de l'ion  $Fe^{3+}$ .

Dans la structure du composé  $SrTb_2Fe_2O_7$  (Fig. 4), les atomes se déplacent considérablement des positions idéales et la structure se déforme sensiblement. Pour l'ion  $Fe^{3+}$ , le dédoublement des positions des oxygènes rend possible un départ de la planéité des quatre oxygènes de la base de la pyramide quadratique

TABLEAU VII

DISTANCES INTERATOMIQUES (en Å)  
DANS LE COMPOSE  $BaLa_2Fe_2O_7$

Coordination de l'ion en 2(b)

A-O<sub>1</sub>: 2.78 × 4  
A-O<sub>2</sub>: 2.93 × 8

Coordination de l'ion en 4(e)

A-O<sub>2</sub>: 2.52 × 4  
A-O<sub>3</sub>: 2.80 × 4  
A-O<sub>3</sub>: 2.37 × 1

Coordination de  $Fe^{3+}$

Fe-O<sub>2</sub>: 1.97 × 4  
Fe-O<sub>1</sub>: 1.99 × 1  
-----  
Fe-O<sub>3</sub>: 2.25 × 1

Distances Fe-Fe

Fe-Fe(Oz): 4.03 × 1  
(Ox): 3.93 × 4  
-----  
(xx): 5.56 × 4  
(xxz): 5.62 × 4

: 6.97 × 4 entre blocs

TABLEAU VIII

DISTANCES INTERATOMIQUES (en Å)  
DANS LE COMPOSE  $SrTb_2Fe_2O_7$

Coordination de  $Sr^{2+}$

Sr-O<sub>1</sub>: 2.66 × 2  
Sr-O<sub>1</sub>: 2.88 × 2  
Sr-O<sub>5</sub>: 2.58 × 2  
Sr-O<sub>4</sub>: 2.96 × 2  
-----  
Sr-O<sub>3</sub>: 3.15 × 4

Coordination de  $Tb^{3+}$

Tb-O<sub>2</sub>: 2.45 × 2  
Tb-O<sub>2</sub>: 2.15 × 1  
Tb-O<sub>5</sub>: 2.55 × 1  
Tb-O<sub>3</sub>: 2.24 × 2  
Tb-O<sub>4</sub>: 2.64 × 1  
-----  
Tb-O<sub>2</sub>: 3.20 × 2

Coordination de  $Fe^{3+}$

Fe-O<sub>1</sub>: 1.97 × 1  
Fe-O<sub>3</sub>: 2.02 × 2  
Fe-O<sub>4</sub>: 1.96 × 1  
Fe-O<sub>5</sub>: 1.96 × 1  
-----  
Fe-O<sub>2</sub>: 2.28 × 1

Distances Fe-Fe

Fe-Fe(Oz): 3.87 × 1  
(xx): 3.89 × 4  
-----  
(Ox, xz): 5.50 - 8  
} dans le même double bloc  
: 6.56 × 4 entre blocs

de  $BaLa_2Fe_2O_7$ : le polyèdre de coordination se transforme en une bipyramide triangulaire, où les distances Fe-O varient entre 1.96 et 2.00 Å (Fig. 5); le sixième voisin oxygène se trouve écarté à une distance de 2.28 Å. On retrouve ce type de coordination à cinq voisins sous forme de bipyramide, dans la structure de l'hexaferrite de baryum, pour le fer en position 2(b) (10).

La coordination du fer à cinq voisins, ainsi que la distribution des atomes de terre rare et d'alcalinoterreux ont été confirmées par une étude en spectrométrie Mössbauer à la température ambiante. On obtient des spectres à six raies, caractéristiques d'un état magnétique ordonné du fer. La valeur du couplage quadripolaire est  $\epsilon_m = 0.225$  mm/s pour  $BaLa_2Fe_2O_7$

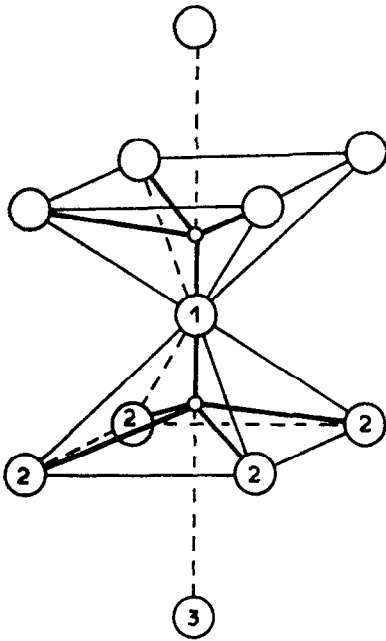


FIG. 3. Polyèdre de coordination de  $\text{Fe}^{3+}$  en forme de pyramide quadratique dans  $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ ; en pointillé le sixième voisin  $\text{O}_3$  éloigné.

et  $\epsilon_m = 0.215$  mm/s pour  $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ ; ce sont des valeurs très grandes pour qu'un ion sphérique tel que  $\text{Fe}^{3+}$  se trouve dans un site à symétrie cubique.

La largeur des raies Mössbauer  $\delta = 0.3$  mm/s pour le composé  $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ , presque égale à la largeur minimale naturelle, laisse conclure que les atomes de fer occupent tous le même site cristallographique et que les atomes Sr et Tb sont ordonnés autour de ce site. Par contre pour le composé  $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ , la largeur  $\delta = 0.5$  mm/s: les atomes de fer se trouvent toujours sur le même site cristallographique, mais il y a doute en ce qui concerne la répartition des atomes Ba et La autour du fer.

Dans les deux cas étudiés, bien qu'on soit en présence de deux types structuraux relativement distincts, le fer possède une coordination de cinq voisins. Tous les composés du type  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  mis en évidence jusqu'à ce jour, dont les structures restent d'ailleurs à déterminer en détail, contiennent à la place du  $\text{Ti}^{4+}$  des cations susceptibles d'accepter un voisinage autre que l'octaèdre. On rencontre dans la littérature les composés  $\text{Sr}_3(\text{Ba}_3)\text{Zr}_2\text{O}_7$  (11, 12),  $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  (13),  $\text{K}_3\text{Zn}_2\text{F}_7$  (14),  $\text{K}_3\text{Mn}_2\text{F}_7$  (15),  $\text{K}_3\text{Fe}_2\text{F}_7$  (16). Par contre, pour les cations qui admettent difficilement

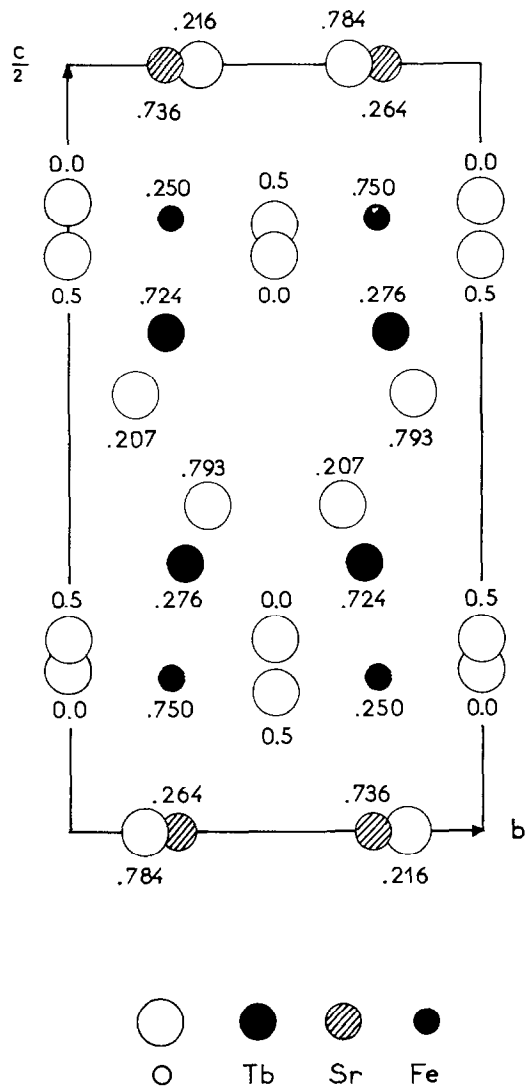


FIG. 4. Projection de la structure de  $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$  sur le plan (100).

d'autres entourages que l'octaèdre, les composés correspondants sont très difficiles à préparer. Ainsi le composé  $\text{K}_3\text{Ni}_2\text{F}_7$  n'a été préparé qu'en utilisant une forte pression de 65 kbar (16 bis); de même le composé  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  (17, 18) n'est pas stoechiométrique, et n'a pu être préparé que sous forte pression d'oxygène. Nos essais de préparation de composés de formule  $\text{Ba}(\text{Sr})\text{Ln}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  se sont avérés infructueux. Par contre les composés correspondants avec les cations  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  ont été mis en évidence (19); or ces cations sont bien connus pour accepter des voisinages octaédriques

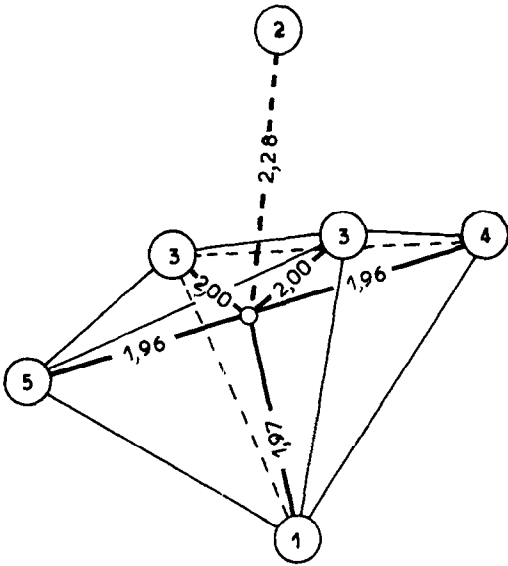


FIG. 5. Polyèdre de coordination de  $\text{Fe}^{3+}$  en forme de bipyramide triangulaire dans  $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ ; en pointillé le sixième voisin  $\text{O}_2$  éloigné.

déformés, ainsi que des voisinages pentacoordinés. Les descriptions de la structure type de  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  (2, 3) n'étant basées sur aucun calcul précis d'intensités, celle-ci mérite donc d'être affinée pour confirmation de l'entourage octaédrique du titane.

Dans la structure de  $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ , l'ion de terre rare ne forme plus avec les oxygènes un réseau carré. Cette disposition l'éloigne de deux  $\text{O}_2$ , qui se trouvent écartés à une distance de 3.20 Å et ne peuvent plus être considérés comme des premiers voisins. Le site à coordination 9 de la structure de  $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$  passe à une coordination de 7 voisins. Des sept voisins, six sont disposés aux sommets d'un octaèdre déformé; le septième,  $\text{O}_4$ , commun à deux polyèdres de coordination de terre rare, occupe aussi un des sommets de la bipyramide triangulaire de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  (Fig. 6). Ce type de coordination à 7 voisins, ainsi que la liaison des octaèdres par un septième voisin faisant partie de la bipyramide triangulaire, est aussi rencontré dans les structures de  $\text{La}_2\text{TiO}_5$  (20) et  $\text{Y}_2\text{TiO}_5$  (21).

Entre  $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$  et  $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ , on constate une variation des distances terre rare-oxygène en fonction du rayon de la terre rare, avec déformation du site et diminution du nombre de premiers voisins. C'est un phénomène observé aussi dans le cas des orthoferrites des terres

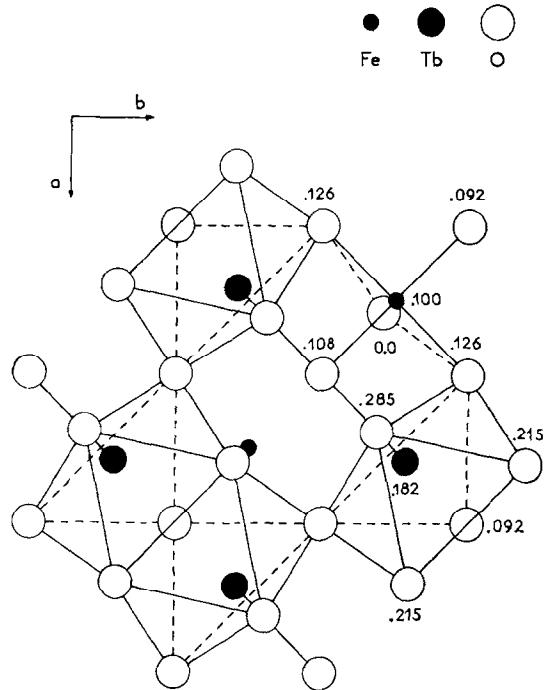


FIG. 6. Projection d'une partie de la structure de  $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$  illustrant l'enchaînement des polyèdres de coordination de  $\text{Tb}^{3+}$ .

rare (22-24). Marezio et al. par une étude des distances interatomiques ont démontré que, comme dans le cas des composés étudiés, c'est surtout le coordination de la terre rare qui varie avec le rayon de celle-ci. La coordination de la terre rare dans les orthoferrites est de 8 voisins pour la série du Nd au Tb. Entre Dy et Lu, les septième et huitième voisins ont tendance à s'éloigner, bien qu'ils puissent encore être considérés comme des premiers voisins. Le neuvième atome d'oxygène, qui est un second voisin pour les ions terres rares du  $\text{Lu}^{3+}$  au  $\text{Nd}^{3+}$ , se rapproche brusquement à partir du  $\text{Pr}^{3+}$  et devient un premier voisin pour  $\text{La}^{3+}$ . Il semble que le même phénomène existe aussi dans le cas des orthogallates (23), orthochromites (25, 26), orthovanadites (25, 27) et orthorhodites (28).

### Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence une nouvelle série très vaste de composés et de déterminer leurs propriétés structurales; nous exposerons dans une note ultérieure, les résultats obtenus sur les composés voisins  $\text{Ba}(\text{Sr}, \text{Ca})$

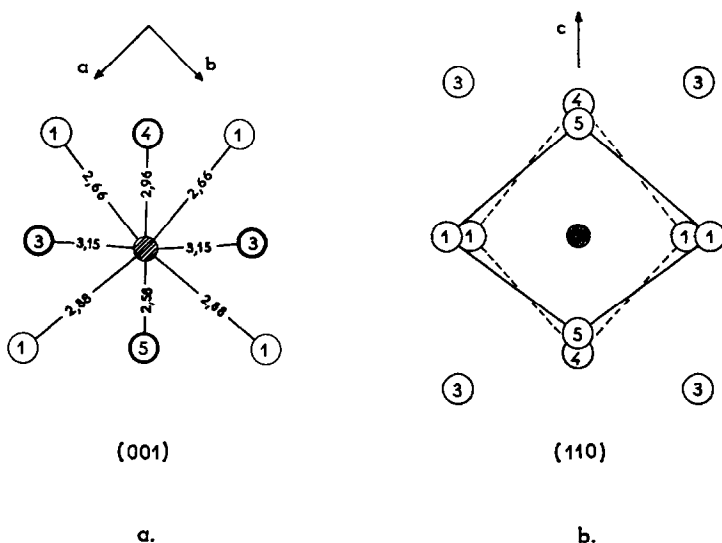


FIG. 7. Coordinence de l'ion  $\text{Sr}^{2+}$  dans  $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ : (a) Projection selon  $[001]$ ; (b) Projection selon  $[110]$ .

$\text{Ln}_2\text{Mn}_2(\text{Al}_2, \text{Ga}_2, \dots)\text{O}_7$ . L'étude des composés à empilement de triples blocs bidimensionnels pérovskite, de formule  $\text{Ba}(\text{Sr}, \dots)\text{Ln}_3\text{Fe}_3(\text{Mn}_3, \dots)\text{O}_{10}$  est en cours.

Les composés de formule  $\text{Ba}(\text{Sr})\text{Ln}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$  ont des propriétés physiques intéressantes: ils s'ordonnent magnétiquement à des températures supérieures à 500 K. Les résultats de l'étude des propriétés magnétiques de ces composés, ainsi que les structures magnétiques de certains d'entre eux, déterminées par diffraction neutronique et spectrométrie Mössbauer, feront l'objet d'une prochaine note.

## References

1. J. C. JOUBERT, D. SAMARAS, A. COLLOMB, G. LE FLEM, ET A. DAUDI, *Mat. Res. Bull.* **6**, 341 (1971).
2. S. N. RUDDLESDEN, P. POPPER, *Acta Crystallogr.* **11**, 54 (1958).
3. K. LUKASZEWICZ, *Rocz. Chem.* **33**, 239 (1959).
4. L. H. THOMAS ET K. UMEDA, *J. Chem. Phys.* **26**, 293 (1957).
5. M. J. COPPER, *Acta Crystallogr.* **16**, 1067 (1963).
6. D. T. CROMER, *Acta Crystallogr.* **18**, 17 (1965).
7. C. BRISI ET P. ROLLANDO, *Lincei-Rend. Sc. Fis. Mat. Nat.* **L**, 33 (1971).
8. D. SAMARAS, Thèse 3<sup>e</sup> Cycle, Grenoble (1972).
9. S. N. RUDDLESDEN ET P. POPPER, *Acta Crystallogr.* **10**, 538 (1957).
10. V. ADELKJØLD, *Ark. Kemi. Min. Geol.* **12A**, n° 29, 1 (1938).
11. M. PEREZ Y JORBA, G. TILLOCA, ET R. COLLONGUES, *C. R. Acad. Sci. Paris* **260**, 170 (1965).
12. P. APPENDIDO ET G. RAMONDA, *Ann. Chim. (Roma)* **61**, 61 (1971).
13. P. APPENDIDO ET G. RAMONDA, *Ann. Chim. (Roma)* **61**, 54 (1971).
14. C. BRISI ET P. ROLANDO, *Ric. Sci.* **36**, 48 (1965).
15. J. C. COUSSEINS, *Rev. Chim. Min.* **1**, 573 (1964).
16. R. DE PAPE, *Bull. Soc. Chim. France* n° **12**, 3489 (1965).
- 16bis. J. A. KAFALAS ET J. M. LONGO, *J. Solid State Chem.* **4**, 55 (1972).
17. C. BRISI, *Ann. Chim. (Roma)* **51**, 1399 (1961).
18. J. B. MACCHESNEY, J. F. POTTER, R. C. SHERWOOD, ET H. J. WILLIAMS, *J. Chem. Phys.* **43**, 1907 (1965).
19. J. C. JOUBERT ET M. N. DESCHIZEAUX, à paraître.
20. M. GUILLEN ET E. F. BERTAUT, *C. R. Acad. Sci. Paris* **262**, 962 (1966).
21. W. G. MUMME ET A. D. WADSLY, *Acta Crystallogr.* **B24**, 1327 (1968).
22. P. COPPENS ET M. EIBSCHUTZ, *Acta Crystallogr.* **19**, 524 (1965).
23. M. MAREZIO, J. P. REMEIK, ET P. D. DENIER, *Acta Crystallogr.* **B26**, 2008 (1970).
24. M. MAREZIO ET P. D. DENIER, *Mat. Res. Bull.* **6**, 23 (1971).
25. S. GELLER, *Acta Crystallogr.* **10**, 243 (1957).
26. S. QUEZEL-AMBRUNAZ ET M. MARESCHAL, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **86**, 204 (1963).
27. B. RENTER, *Bull. Soc. Chim. France* 1053 (1965).
28. R. CHAZALON, E. F. BERTAUT, ET D. TRAN QUI, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **87**, 98 (1964).