

Détermination structurale de la forme de haute température du composé $\text{La}_4[\text{Ge}_3\text{O}_{10}][\text{GeO}_4]$: Analyse comparative des structures tricliniques des germanates de terres rares de formule globale $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

GENEVIÈVE VETTER ET FRANCINE QUEYROUX

*Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, ESPCI, 10 rue Vauquelin,
75231, Paris Cedex 05, France*

Received March 30, 1987; in revised form June 10, 1987

Trois formes structurales tricliniques ont été déterminées pour les germanates de terres rares $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La-Gd}$), ainsi qu'une forme quadratique ($\text{Ln} = \text{Gd-Lu}$). La détermination de la structure de la forme haute température du composé $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, présentée, met en évidence un quatrième type structural triclinique et achève la description des phases $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ stables à la pression ordinaire. L'affinement a été mené par la méthode de l'atome lourd à partir d'un modèle qu'une analyse comparative des trois formes tricliniques connues a permis d'élaborer: Groupe d'espace $P1$, $a = 7,080(2)$, $b = 7,101(3)$, $c = 6,928(2)$ Å, $\alpha = 87,74(2)$, $\beta = 91,25(2)$, $\gamma = 115,81(2)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0,065$, $R_w = 0,083$ pour 4018 réflexions. Une analyse structurale globale des phases tricliniques est proposée. © 1988 Academic Press, Inc.

The rare-earth germanates $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ have been structurally determined as three triclinic structural forms ($\text{Ln} = \text{La-Gd}$) and one tetragonal ($\text{Ln} = \text{Gd-Lu}$). The structural determination of the high temperature form $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, which is presented here, gives rise to a fourth triclinic structural type. The complete description of the $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ phases, stable at ordinary pressure, is thus achieved. Refinement was carried out by the heavy atom method on a model which could be elaborated after the comparative study of the three triclinic forms. Space group: $P1$, $a = 7.080(2)$, $b = 7.101(3)$, $c = 6.928(2)$ Å, $\alpha = 87.74(2)$, $\beta = 91.25(2)$, $\gamma = 115.81(2)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0.065$, $R_w = 0.083$ for 4018 reflections. A global structural analysis of all the four triclinic phases is proposed. © 1988 Academic Press, Inc.

I. Introduction

Nous avons mis en évidence pour le composé $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ l'existence d'une transformation réversible se situant à 1250°C (1). La forme de basse température est triclinique ($P\bar{1}$); sa structure a été étudiée par Smolin et coll. (2). La forme de haute température est également de symétrie triclinique; la détermination par diffraction X de sa structure fait l'objet de cet article. La

comparaison des différentes structures tricliniques (3), mises en évidence antérieurement pour d'autres composés $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, nous a permis d'élaborer pour cette nouvelle variété cristalline un modèle structural cohérent avec les spectres X obtenus à partir de monocristaux. La détermination structurale que nous avons réalisée montre, comme nous l'avions prévu, que cette forme s'apparente aux autres formes tricliniques déjà connues. Une nouvelle

TABLEAU I

LES QUATRE TYPES STRUCTURAUX CONNUS Q , T_1 , T_2 ET T_3 —LES COMPOSÉS INDIQUÉS SONT CEUX QUI ONT FAIT L'OBJET D'UNE DÉTERMINATION STRUCTURALE

Type structural	Formule chimique du composé		Paramètres cristallins			Groupe spatial
Q	$Er_2[Ge_2O_7]$ [4]		$a = 6,778$		$c = 12,34 \text{ \AA}$	$P4_12_12$
T_1	$La_4[Ge_3O_{10}][GeO_4]$ [2]		$a = 12,76$	$b = 7,070$	$c = 7,006 \text{ \AA}$	$P\bar{1}$
	forme basse température		$\alpha = 90,95$	$\beta = 90,35$	$\gamma = 94,10^\circ$	
T_2	$Gd_4[Ge_3O_{10}][GeO_4]$ [5]		$a = 18,50$	$b = 6,800$	$c = 6,858 \text{ \AA}$	$P1$
	forme haute température		$\alpha = 87,88$	$\beta = 91,52$	$\gamma = 94,55^\circ$	
T_3	$Nd_4[Ge_3O_{10}][GeO_4]$ [3]		$a = 37,609$	$b = 6,922$	$c = 6,923 \text{ \AA}$	$P\bar{1}$
			$\alpha = 91,46$	$\beta = 90,73$	$\gamma = 95,15^\circ$	

famille structurale se trouve ainsi mise en évidence. Nous en proposons une analyse globale.

II. Rappels structuraux

Dans les conditions de pression ordinaire cinq formes structurales ont été mises en évidence pour les germanates de terres rares $Ln_2Ge_2O_7$: l'une d'elles est quadratique, trois autres sont tricliniques, la dernière—dont nous présentons l'étude—étant jusqu'à maintenant inconnue.

La forme quadratique Q est observée pour les germanates dont l'ion Ln^{3+} est de petite taille ($Ln = Tb$ à Lu) ainsi que pour la forme de basse température du composé $Gd_2Ge_2O_7$ (tableau I). Elle se caractérise par l'existence de groupements pyrogermanates Ge_2O_7 constitués de deux tétraèdres GeO_4 partageant un même oxygène (4).

Les formes tricliniques apparaissent pour les germanates de terres rares dont l'élément Ln est placé entre La et Gd . Elles appartiennent à trois types structuraux que nous avons appelés T_1 , T_2 et T_3 . Ces derniers ont fait l'objet de plusieurs études réalisées par nous-mêmes (3) et d'autres auteurs (2, 5). Les atomes de germanium et d'oxygène forment des groupements Ge_3O_{10} et GeO_4 (tableau I).

Le dernier type—désigné par T_4 —est spécifique de la forme de haute température du composé $La_2Ge_2O_7$.

Dans une publication antérieure (3) nous avons montré que les structures T_1 , T_2 , T_3 et Q peuvent être fructueusement comparées dans le repère défini par les trois directions $[010]$, $[001]$ et $[100]^*$. En effet, on constate que dans ces différentes structures:

—la direction $[001]$ est presque orthogonale au plan (001) .

—les translations suivant $[010]$ et $[001]$ sont analogues et de module voisin de $6,9 \text{ \AA}$, aux fluctuations près dues à la taille des cations.

—les distances interréticulaires d_{100} sont des multiples de $6,3 \text{ \AA}$ environ.

Cette régularité dans la direction $[100]^*$ nous est apparue reliée à l'empilement de plans de type P d'atomes lourds qui—d'orientation (100) —sont espacés de $3,14 \text{ \AA}$ environ (3).

Dans la structure quadratique, l'axe quaternaire hélicoïdal est orthogonal à ces plans (fig. 1).

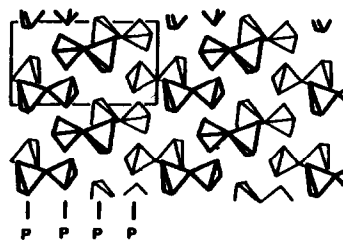


FIG. 1. Projection sur le plan (100) de la structure quadratique Q . Pour simplifier, seuls les groupements Ge_2O_7 ont été représentés.

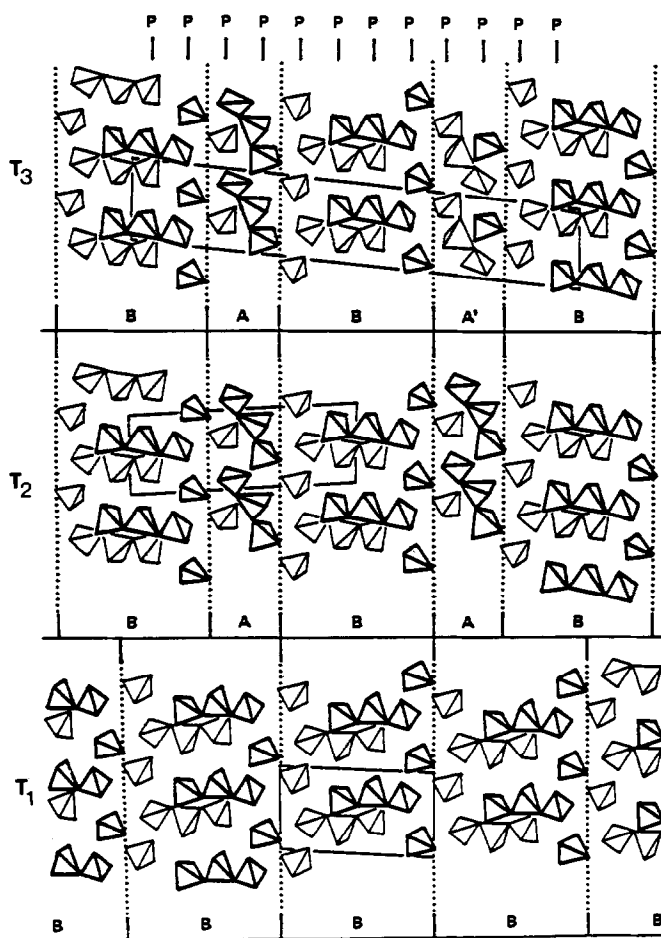


FIG. 2. Comparaison des trois types structuraux tricliniques T_1 , T_2 et T_3 . Projection sur le plan (001). Pour simplifier, seuls les groupements GeO_4 et Ge_3O_{10} ont été représentés.

Dans les structures tricliniques connues ces plans s'organisent en blocs de deux types, A et B (fig. 2). Pour les formes T_1 , T_2 et T_3 les séquences observées sont respectivement B, AB et ABA'B.

Les blocs de type A comportent deux plans P. Ils sont chiraux et d'épaisseur 6,3 Å. La présence de blocs A et A' énantiomorphes caractérise le type structural T_3 .

Les blocs de type B correspondent à quatre plans P. Ils sont non chiraux et d'épaisseur 12,6 Å.

On peut observer succédant à un bloc B soit un autre bloc B, soit un bloc A (ou A').

Le bloc B étant centrosymétrique et le bloc A' étant énantiomorphe de A, leurs dispositions relatives sont telles que la zone d'accolement A'/B est analogue à la zone d'accolement B/A.

Si l'on considère dans les structures T_1 , T_2 et T_3 les zones centrées sur le plan séparant deux blocs on observe, sur une épaisseur d'environ 3 Å, un arrangement très voisin des atomes (Ln, Ge, oxygène) qu'à un bloc B succède un bloc A, A' ou B.

Les mailles correspondant à ces trois types structuraux présentent entre elles des relations simples:

$$\mathbf{a}_{T_3} \cong 2\mathbf{a}_{T_2} + \mathbf{b}_{T_2} \cong 3\mathbf{a}_{T_1}$$

$$\mathbf{b}_{T_3} \cong \mathbf{b}_{T_1} \cong -\mathbf{b}_{T_2}$$

$$\mathbf{c}_{T_1} \cong \mathbf{c}_{T_2} \cong \mathbf{c}_{T_3}$$

Ces parentés découlent naturellement des comparaisons structurales développées plus haut. Elles entraînent que les réseaux réciproques présentent de nombreux noeuds communs et que les diagrammes de poudre—tout en se distinguant les uns des autres—soient très proches.

Par ailleurs ont été réalisés, en collaboration avec J. Choisnet,¹ M. Gabelica-Robert et P. Tarte,² des spectres infra-rouge et Raman de différents germanates appartenant aux types Q , T_1 , T_2 et T_3 .

Pour les composés tétragonaux, les spectres évoluent comme on l'observe généralement pour une famille de composés isostructuraux: les bandes se déplacent régulièrement vers des fréquences plus élevées lorsque l'on passe du gadolinium au lutécium. La théorie des groupes prévoit un nombre élevé de bandes (48 en absorption IR et 81 en diffusion Raman). L'identification des fréquences s'est avérée hasardeuse.

La situation est plus complexe encore pour les composés tricliniques. On remarque toutefois que, pour les trois types structuraux T_1 , T_2 et T_3 , les domaines de fréquence dans lesquels on observe des bandes en infra-rouge ou en Raman sont fort semblables. Ceci paraît lié au type de groupements germanates commun à ces trois structures.

III. Etude structurale préliminaire de la forme T_4

La forme T_4 a été préparée suivant la méthode qui a été décrite dans des publications antérieures (1, 3).

¹ Centre de Recherches sur la Physique des Hautes Températures du C.N.R.S., Orléans (France.)

² Département de Chimie Générale et de Chimie Physique. Université de Liège (Belgique).

Un mélange de composition 70 mole% GeO_2 –30 mole% La_2O_3 a été réalisé par broyage des oxydes de base GeO_2 et La_2O_3 (pureté supérieure à 99,95%), puis comprimé sous forme de cube, fritté quelques heures à 1050°C et enfin fondu rapidement à l'aide d'un four à image. La composition de ce mélange a été volontairement choisie excédentaire en oxyde de germanium de façon à compenser le départ de ce dernier par volatilisation, au moment de la fusion, et à maintenir ainsi la stoechiométrie.

L'étude structurale de la forme T_4 a été conduite sur des monocristaux qui ont pu être isolés au sein des échantillons fondus.

Les clichés de Weissenberg ont révélé que la forme T_4 est de symétrie triclinique. La maille cristalline déterminée à partir de ces clichés est telle que:

$$a \cong b \cong c \cong 7 \text{ \AA}$$

$$\alpha \cong \beta \cong 90^\circ$$

$$\gamma \cong 118^\circ$$

Le test de génération du second harmonique ayant permis de conclure à l'absence de centre d'inversion, seul le groupe d'espace $P1$ a été retenu.

On remarque que cette nouvelle forme cristalline se caractérise par une périodicité suivant les directions $[010]$ et $[001]$ identique à celle observée pour les variétés tricliniques connues et par une distance inter-réticulaire d_{100} voisine de 6,3 Å.

Cette dernière observation nous a suggéré que la forme T_4 devait être constituée uniquement de blocs de type A et contenir, par suite, des groupements Ge_3O_{10} et GeO_4 ce qu'accréditent les similitudes présentées par les spectres infra-rouge et Raman avec ceux des formes T_1 , T_2 et T_3 .

Nous avons élaboré un modèle structural conformément à cette hypothèse en respectant pour les atomes situés à la lisière des blocs la disposition que l'on observe dans les formes connues T_1 , T_2 et T_3 (fig. 3). On vérifie que le modèle obtenu dans ces conditions est bien de symétrie triclinique et

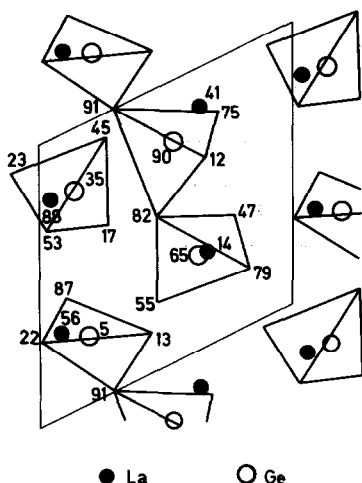


FIG. 3. Modèle structural élaboré pour la structure T_4 . Projection sur le plan (001).

qu'il est compatible avec une maille dont les paramètres sont analogues à ceux qui ont été déterminés pour T_4 à partir des clichés de diffraction X.

Suite à ces remarques, un affinement de la structure de la forme T_4 a été entrepris sur cette base.

IV. Détermination structurale de la forme T_4

IV.a. Données expérimentales

Les mesures d'intensités ont été réalisées sur un diffractomètre automatique Philips PW 1100 par flying stepscan avec un pas de $2/100^\circ$ et corrigées des effets de Lorentz et de polarisation. Elles ont été effectuées sur un cristal de forme irrégulière dont le volume s'inscrit grossièrement dans un parallélépipède de dimensions $0,15 \times 0,20 \times 0,25$ mm.

Les constantes de réseau ont été mesurées sur la base de 25 réflexions pour $8,15^\circ < \theta < 13,21^\circ$, les trois réflexions standard étant 312, 222 et 212.

Les paramètres affinés ont pour valeurs:

$$a = 7,080(2), \quad b = 7,101(3), \\ c = 6,928(2)\text{Å}$$

$$\alpha = 87,74(2), \quad \beta = 91,25(2), \\ \gamma = 115,81(2)^\circ.$$

La maille contient deux groupements $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$.

Nous avons mesuré 4605 réflexions avec la radiation $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{Å}$) dans un domaine $\sin \theta/\lambda \leq 0,9415$ ($\theta = 42^\circ$) et constitué un fichier de 4018 réflexions uniques, les critères de sélection étant $|F_0| > 3\sigma(|F_0|)$ et $|F_0 \text{ relative}| > 4$.

IV.b. Affinement de la structure T_4

Nous avons abordé la détermination de la structure de T_4 en utilisant parallèlement une méthode directe MULTAN et la méthode de l'atome lourd, sur la base du modèle que nous avons élaboré.

La proximité des paramètres a et b et la quasi-orthogonalité de l'axe c au plan (001) nous ont amenés à tester notre modèle selon quatre configurations par rapport à la maille déterminée à l'aide du

TABLEAU II
COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS
D'AGITATION THERMIQUE

Atome	x	y	z	B_{eq}^* ou B
La1	0,3133(3)	0,8504(3)	0,4307(3)	0,35(1)*
La2	0,7455(3)	0,0046(3)	0,8559(3)	0,37(1)*
La3	0,3044(3)	0,3595(3)	0,1261(3)	0,24(1)*
La4	0,8297(3)	0,3674(3)	0,3663(3)	0,24(1)*
Ge1	0,1831(4)	0,8101(4)	0,9676(3)	0,17(2)*
Ge2	0,7915(4)	0,8810(4)	0,3210(3)	0,18(2)*
Ge3	0,3149(6)	0,3503(6)	0,6253(6)	0,22(2)*
Ge4	0,7431(4)	0,5005(4)	0,8577(4)	0,23(2)*
Ox1	0,6970(18)	0,9852(18)	0,5010(18)	0,45(13)
Ox2	0,4237(18)	0,2431(18)	0,4547(18)	0,43(12)
Ox3	0,9242(20)	0,7423(20)	0,4096(20)	0,64(14)
Ox4	0,2080(20)	0,4776(20)	0,4579(19)	0,62(14)
Ox5	0,1426(19)	0,1990(19)	0,7997(19)	0,54(13)
Ox6	0,5270(19)	0,5432(19)	0,7576(19)	0,55(13)
Ox7	0,8150(17)	0,3494(17)	0,7128(17)	0,33(11)
Ox8	0,6522(20)	0,3680(20)	0,0733(20)	0,71(14)
Ox9	0,9277(18)	0,7697(19)	0,8730(18)	0,43(12)
Ox10	0,9254(18)	0,1152(18)	0,1798(17)	0,38(12)
Ox11	0,5680(21)	0,7481(22)	0,1751(21)	0,81(15)
Ox12	0,3606(22)	0,8589(22)	0,7754(21)	0,85(16)
Ox13	0,2788(20)	0,0041(20)	0,1358(20)	0,61(13)
Ox14	0,1182(20)	0,5791(21)	0,0979(20)	0,69(14)

TABLEAU III
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å)

Lanthane-oxygène	La1-Ox13	2,337(14)	La2-Ox7	2,450(12)		
	Ox12	2,404(15)	Ox1	2,476(13)		
	Ox4	2,418(14)	Ox9	2,512(16)		
	Ox1	2,500(12)	Ox12	2,516(15)		
	Ox3	2,520(14)	Ox10	2,533(12)		
	Ox2	2,559(13)	Ox5	2,567(12)		
	Ox11	2,880(17)	Ox11	2,757(14)		
	Ox14	2,971(13)				
	La3-Ox14	2,442(18)	La4-Ox8	2,365(14)		
	Ox13	2,449(15)	Ox7	2,401(12)		
	Ox8	2,472(15)	Ox3	2,476(14)		
	Ox10	2,508(11)	Ox4	2,516(14)		
	Ox5	2,584(13)	Ox10	2,572(15)		
	Ox11	2,603(13)	Ox1	2,596(12)		
Ox2	2,637(13)	Ox14	2,676(13)			
Ox4	2,678(15)	Ox2	2,691(13)			
Ox6	2,971(13)					
Groupement GeO ₄	Ge2-Ox3	1,721(17)	Ge2-Ox11	1,767(13)		
	Ox1	1,758(14)	Ox10	1,778(11)		
Groupement Ge ₃ O ₁₀	Ge1-Ox14	1,721(14)	Ge4-Ox8	1,713(13)	Ge3-Ox5	1,710(12)
	Ox13	1,730(14)	Ox7	1,732(14)	Ox2	1,786(15)
	Ox12	1,769(15)	Ox9	1,791(11)	Ox4	1,791(16)
	Ox9	1,815(13)	Ox6	1,804(15)	Ox6	1,795(11)
	Ge1-Ge4	3,030(17)	Ge4-Ge3	3,167(18)		

diffractomètre. Le groupe d'espace étant *P1*, les atomes se trouvent tous en position générale de symétrie 1.

C'est la voie de l'atome lourd qui s'est révélée la plus rapidement fructueuse. Les résultats auxquels ont conduit les premiers cycles d'affinement nous ont amenés à retenir une configuration parmi les quatre qui avaient été envisagées. Nous avons poursuivi l'affinement de façon classique en modifiant la position de certains atomes lourds par analyse de cartes de Fourier-différence. Les positions des atomes d'oxygène ont été déterminées par cette même technique.

Les programmes d'affinement utilisés sont AFFINE, version modifiée de OXFLS (6).

Les facteurs de diffusion atomique choisis pour La³⁺ (7), Ge⁴⁺ (8) ont été corrigés de la diffusion anormale (9). Les fac-

teurs de diffusion utilisés pour l'oxygène sont ceux de Suzuki (10).

Les valeurs finales de *R* sont *R* = 0,065 et *R_w* = 0,083. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes pour l'oxygène et leurs équivalents isotropes pour les atomes lourds sont indiqués dans le tableau II. Les distances interatomiques figurent dans le tableau III. Une projection de la structure, sur le plan (001), est donnée figure 4.

A ce niveau de l'affinement nous avons tenté d'introduire des corrections d'absorption. Le coefficient d'absorption linéaire est de 236,1 cm⁻¹.

Comme tous les cristaux que nous avons isolés, celui qui a été utilisé pour réaliser cet affinement présente une morphologie complexe. Une étude de son faciès a été effectuée sur goniomètre optique après

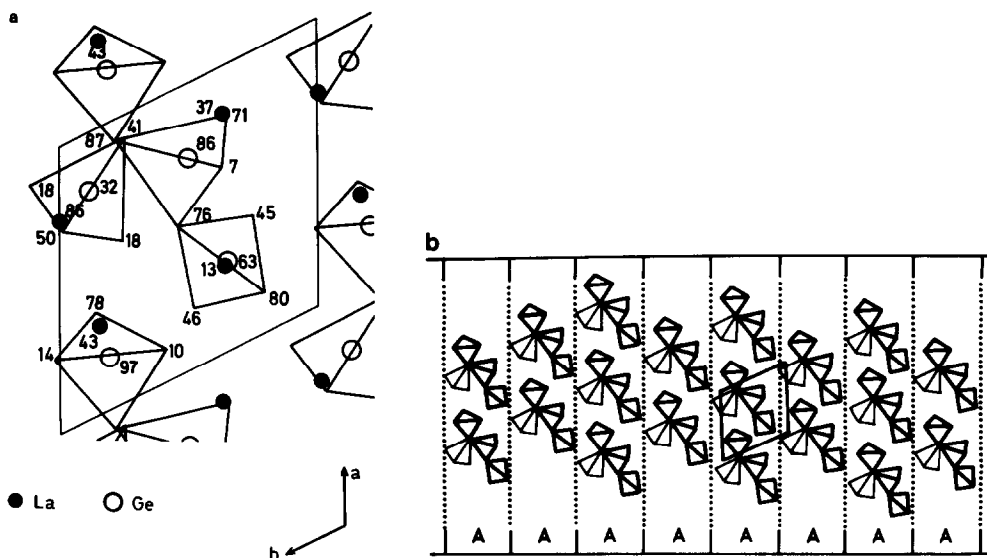


FIG. 4. Structure T₄. (a) Projection sur le plan (001); (b) mise en évidence des blocs A.

avoir préalablement repéré l'orientation, déterminée sur le diffractomètre, des trois axes de la maille cristallographique.

Le cristal étudié présente une quinzaine de faces et un volume qui n'est pas totalement convexe. Dans certaines directions sa surface est conchoïdale et par suite difficile à repérer visuellement. La maille étant triclinique et la qualité des faces ne permettant pas de faire de l'autocollimation, l'at-

tribution d'indices de Miller s'est donc avérée hasardeuse.

Les calculs de corrections d'absorption ne pouvant s'appliquer qu'à un volume convexe nous avons tenté de définir pour le cristal un faciès approché. Ces essais n'ont apporté aucune amélioration. Nous estimons toutefois que, compte tenu du grand nombre de réflexions considérées, les valeurs satisfaisantes obtenues pour le facteur

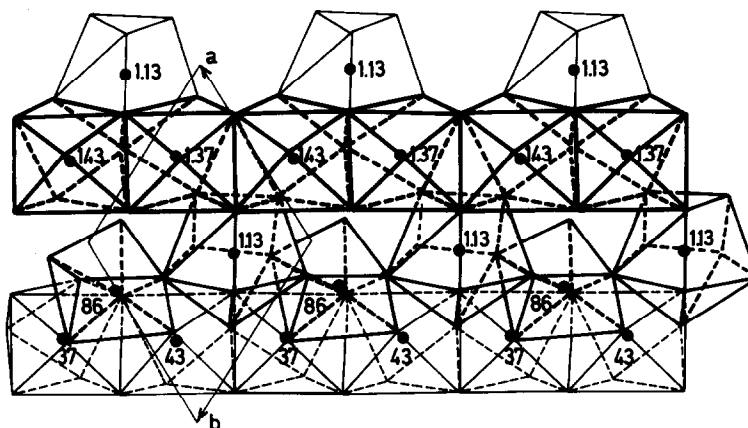


FIG. 5. Disposition des polyèdres LnO_n dans la structure T₄.

R permettent de s'abstraire de cette préoccupation.

IV.c. Analyse de la structure

Les distances Ge-O s'étendent de 1,71 à 1,82 Å. Cette dispersion est en accord avec celle que l'on observe dans les germanates tricliniques T_1 , T_2 , T_3 . Ces valeurs sont pro-

ches de celles rencontrées pour d'autres types d'enchaînements de tétraèdres GeO_4 (11).

La maille contient quatre tétraèdres GeO_4 parmi lesquels trois forment un enchaînement Ge_3O_{10} semblable à ceux existant dans les autres structures tricliniques T_1 , T_2 et T_3 .

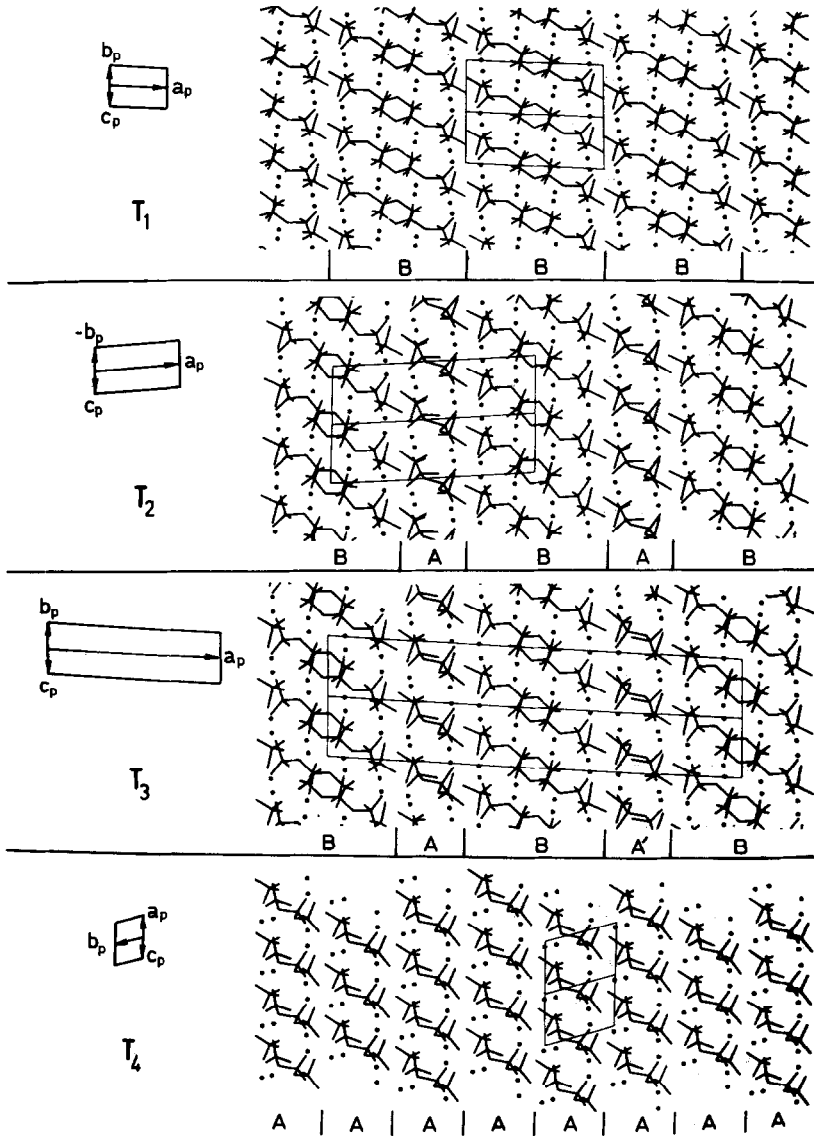


FIG. 6. Les couches I: projections orthogonales des structures. Sont représentés: les groupements GeO_4 , Ge_3O_{10} et les ions Ln^{3+} (●). (a) T_1 suivant $[011]$, (b) T_2 suivant $[01\bar{1}]$, (c) T_3 suivant $[011]$, (d) T_4 suivant $[101]$.

Les quatre atomes de lanthane de la maille forment avec les atomes d'oxygène des polyèdres LaO₇, LaO₈ et LaO₉. Les distances La—O sont comprises entre 2,33 et 2,97 Å. Ces valeurs sont comprises entre les valeurs extrêmes indiquées par Smolin pour la forme T₁ (2). Elles sont cohérentes avec celles observées dans d'autres structures où le lanthane présente également une coordination 9, dans LaVO₄ par exemple (12). Les polyèdres LnO_n sont liés les uns aux autres par des faces triangulaires, des arêtes ou seulement un sommet (fig. 5). Ils constituent un squelette tridimensionnel dans lequel viennent se placer les atomes de germanium.

V. Description en couches des structures tricliniques

Dans une publication précédente relative à la structure T₃ nous avons montré que cette dernière pouvait être décrite en termes de couches (3). Depuis, nous avons étendu cette description aux autres structures tricliniques.

Les différentes projections que nous avons choisi de présenter pour illustrer nos observations ont été obtenues grâce à la collaboration de E. Keller³ qui a mis à notre disposition le programme SCHAKAL. Ce sont des projections orthogonales qui ont été réalisées parallèlement à la direction indiquée. Sur chacune d'elles nous avons tracé le contour de la maille élémentaire.

Trois types de couches se différencient essentiellement par leur orientation ont été identifiés. Il s'agit de couches alternées de polyèdres LnO_n et de tétraèdres GeO₄ isolés ou engagés dans un groupement Ge₃O₁₀.

V.a. Les couches I

Des couches de ce type ont été mises en évidence dans un premier temps dans la structure T₃ du germanate de néodyme,

³ Kristallographisches Institut. Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg (R.F.A.).

TABLEAU IV
CARACTÉRISTIQUES DES COUCHES I, II ET III

Type structural	Orientation des couches		
	I	II	III
T ₁	(11 $\bar{1}$) _{T₁}	(111) _{T₁}	Couches limitées aux blocs A
T ₂	($\bar{2}$ 11) _{T₂}	Couches limitées aux blocs B	Couches limitées aux blocs A
T ₃	(31 $\bar{1}$) _{T₃}	Couches limitées aux blocs B	Couches limitées aux blocs A
T ₄	($\bar{1}$ 11) _{T₄}		(0 $\bar{1}$ 1) _{T₄}

grâce à la réalisation d'un modèle tridimensionnel. D'orientation (311)_{T₃}, ces couches s'étendent de façon infinie (fig. 6c).

En raison de la parenté étroite existant entre les quatre types structuraux tricliniques, il était logique de s'attendre à observer—au niveau des blocs de type A ou B des formes T₁, T₂ et T₄—l'existence de couches de même nature et même orientation que celles mises en évidence dans les blocs de même nom de la structure T₃. Dans cette dernière, de telles couches se placent dans le prolongement les unes des autres. On pouvait supposer qu'il en serait de même dans les trois autres formes tricliniques, la raison étant que, dans toutes ces structures, deux blocs qui se suivent ne s'enchaînent pas l'un à l'autre de façon quelconque (cf. paragraphe II).

Les projections présentées figures 6a, 6b et 6d illustrent nos observations. Elles confirment l'existence pour les formes T₁, T₂ et T₄ de couches infinies. D'orientation respective (11 $\bar{1}$)_{T₁}, ($\bar{2}$ 11)_{T₂} et ($\bar{1}$ 11)_{T₄}, ces couches sont parallèles entre elles—aux déformations près présentées par les blocs de type A et B quand on passe d'un type structural à l'autre—et parallèles, bien entendu, à celles mises en évidence dans la forme T₃ (tableau IV).

V.b. Les couches II

Elles n'ont été observées que pour la structure T₁, constituée de blocs B; elles sont infinies et d'orientation (111)_{T₁} (fig. 7, tableau IV).

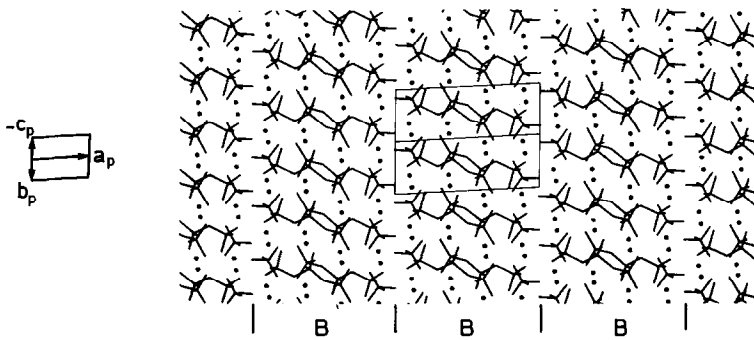


FIG. 7. Les couches II: projection orthogonale de la structure T_1 suivant $[01\bar{1}]$.

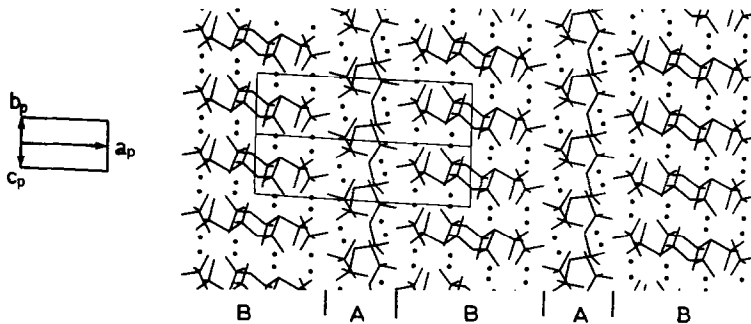


FIG. 8. Projection orthogonale de la structure T_2 suivant $[01\bar{1}]$.

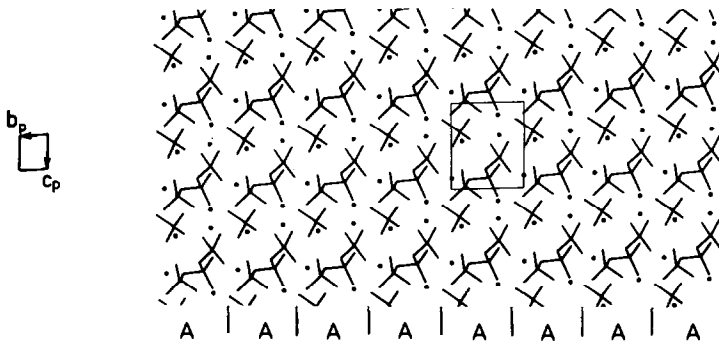


FIG. 9. Les couches III: projection orthogonale de la structure T_4 suivant $[100]$.

Dans la structure T_4 , formée uniquement de blocs A, de telles couches n'existent pas.

Dans les structures T_2 et T_3 ces couches dont l'extension est limitée aux blocs B ne sont pas disposées de façon quelconque les unes par rapport aux autres (fig. 8). On constate, en effet, qu'elles sont en parfaite

continuité quand on passe d'un bloc B au suivant et ce, pour la même raison, que celle qui a été évoquée précédemment.

V.c. Les couches III

Elles n'ont été mises en évidence que dans la structure T_4 , constituée uniquement

de blocs A. Elles sont infinies et parallèles au plan (011)_{T₄} (fig. 9 et tableau IV).

Nos remarques, concernant la disposition relative de ces couches dans les différents blocs de type A des structures T₂ et T₃, sont identiques à celles faites précédemment au sujet des couches II observées dans les blocs B de ces mêmes structures.

Pour finir, nous signalerons que des couches alternées de polyèdres A_mO_n et de tétraèdres BO₄, organisés en groupements divers, ont également été observées dans d'autres composés: silicates (13, 14), germanates (15), phosphates (16, 17, 18), arsénates (19), vanadates (20).

Conclusion

Avec la détermination de la structure de la forme de haute température du composé La₂Ge₂O₇ s'achève l'étude des quatre variétés cristallines tricliniques qui ont été mises en évidence pour les germanates de terres rares Ln₂Ge₂O₇. Ces dernières, ainsi que nous l'avons montré, présentent entre elles de nombreuses analogies structurales dont nous avons fait une analyse comparative détaillée.

Remerciements

Nous remercions d'une part M. Bachet, du Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de l'Université de Paris VI, d'avoir effectué l'enregistrement des intensités et, d'autre part M. Keller, de l'Institut de Cristallographie de Fribourg (RFA), de nous avoir permis d'utiliser son programme.

Remarque

Nous avons donné sous forme de "poster" au 9ème Congrès Européen de Cristallographie (Turin, 1985) la présentation de la structure affinée de T₄ et des consid-

érations nous ayant permis d'en élaborer le modèle (21).

References

1. G. JOUHET-VETTER ET F. QUEYROUX, *Mater. Res. Bull.* **10**, 1201 (1975).
2. YU. I. SMOLIN, YU. F. SHEPELEV, ET T. V. UPATOVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR Kristallogr.* **187**(2), 322 (1969); *Sov. Phys. Dokl. Crystallogr.* **14**(7), 630 (1970).
3. G. VETTER, F. QUEYROUX, PH. LABBE, ET M. GOREAUD, *J. Solid State Chem.* **45**, 293 (1982).
4. YU. I. SMOLIN, *Kristallografiya* **15**(1), 47 (1970); *Sov. Phys. Crystallogr. Engl. Transl.* **15**(1), 36 (1970).
5. YU. I. SMOLIN, YU. F. SHEPELEV, ET I. K. BUTIKOVA, *Kristallografiya* **16**(5), 911 (1971); *Sov. Phys.-Crystallogr.* **16**(5), 790 (1972).
6. W. R. BUSING, O. MARTIN, ET H. A. LEVY, "OXFLS Routine," Oak Ridge Natl. Laboratory, Oak Ridge, TN (1962).
7. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
8. "International Tables for X-ray Crystallography," Vol. IV, p. 80, Kynoch Press, Birmingham (1974).
9. D. T. CROMER ET D. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
10. T. SUZUKI, *Acta Crystallogr.* **13**, 279 (1960).
11. M. TOUBOUL ET Y. FEUTELAIS, *Acta Crystallogr. B* **35**, 810 (1979).
12. C. E. RICE ET W. R. ROBINSON, *Acta Crystallogr. B* **32**, 2232 (1976).
13. D. W. J. CRUICKSHANK, H. LYNTON, ET G. A. BARCLAY, *Acta Crystallogr.* **15**, 491 (1962).
14. YU. I. SMOLIN, YU. F. SHEPELEV, ET I. K. BUTIKOVA, *Zh. Strukt. Khim.* **12**(2), 272 (1971).
15. E. HALWAX ET H. VOLLENKLE, *Monatsh. Chem.* **117**, 969 (1986).
16. B. E. ROBERTSON ET C. CALVO, *Canad. J. Chem.* **46**, 605 (1968).
17. H. KOZUMI ET J. NAKANO, *Acta Crystallogr. B* **33**, 2680 (1977).
18. R. MASSE ET A. DURIF, *Acta Crystallogr. C* **41**, 1717 (1985).
19. K. LUKASZEWICZ, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* **11**(7), 361 (1963).
20. P. K. L. AU ET C. CALVO, *Canad. J. Chem.* **45**, 2297 (1967).
21. Abstracts of the Ninth European Crystallographic meeting, Turin, Italy, 2-6 September 1985. Turin University Edr. Vol. 1, pp. 130-131.