

Structure cristalline de l'oxyde $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$

M. TAIBI ET J. ARIDE¹

*Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux, E.N.S. de Takaddoum,
B.P 5118 Rabat, Maroc*

J. DARRIET

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, 351 Cours de la libération,
33405 Talence Cedex, France*

ET A. MOQINE ET A. BOUKHARI

*Laboratoire de Chimie du Solide Appliquée, Faculté des sciences,
Rabat, Maroc*

Received October 10, 1989; in revised form February 1, 1990

The crystal structure of $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ has been solved on single crystal: $a = 6.747(2) \text{ \AA}$ and $c = 11.537(2) \text{ \AA}$ (space group $I4/mcm$). Reflections (4573) were collected and only 411 independent reflections ($I > 3\sigma(I)$) were used in the refinement. The R factor value is 0.030 ($R_w = 0.031$). The Nd^{3+} ions are eightfold coordinated. The barium atom is in a bicapped antiprism made of 10 oxygens; the zinc atoms are in a tetrahedral environment. © 1990 Academic Press, Inc.

La structure cristalline de l'oxyde mixte $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ a été résolue sur monocristal dans le groupe d'espace $I4/mcm$. Les paramètres de la maille sont $a = 6,747(2) \text{ \AA}$ et $c = 11,537(2) \text{ \AA}$. 4573 réflexions ont été mesurées. 411 réflexions indépendantes ($I > 3\sigma(I)$) ont été utilisées dans l'affinement. La valeur finale du facteur de reliabilité est 0,030. Les ions de néodyme sont entourés de huit atomes d'oxygène. Les ions Ba^{2+} , en coordinence 10, occupent des antiprismes à base carrée bicoiffés. Le zinc est dans un environnement tétraédrique. © 1990 Academic Press, Inc.

Introduction

L'étude cristallographique des systèmes $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-BaO-ZnO}$ ($\text{Ln} =$ terre rare) a permis à Michel *et al.* d'isoler deux types de familles d'oxydes (1-3).

La première série de formule $\text{Ln}_2\text{BaZnO}_5$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$) de symétrie orthorhombique (groupe d'espace $Pnma$)

est isotype des composés du cuivre ($\text{Ln}_2\text{BaCuO}_5$) (4). La deuxième famille de formulation générale $\text{Ln}_{2-x}\text{Ba}_{1+x}\text{Zn}_{1-x/2}\text{O}_{5-x}$, $0 \leq x \leq 0,25$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) est de symétrie quadratique (3). La résolution de la structure sur poudre a montré que ces phases sont étroitement liées à leurs homologues du cuivre (5, 6).

Nous avons pu obtenir, par fusion directe, des monocristaux de la phase $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ correspondant à la composi-

¹ To whom correspondence should be addressed.

tion $x = 0$ de la deuxième série. Nous donnons dans la présente étude, les résultats de la résolution structurale.

Partie expérimentale

L'oxyde $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ est préparé sous forme de poudre à partir des oxydes Nd_2O_3 et ZnO préalablement calcinés et du carbonate BaCO_3 séché. Le mélange réactionnel correspondant à la composition désirée est traité à 900°C pendant 12 heures pour assurer la décarbonatation puis à 1000°C pendant 24 heures.

La poudre ainsi obtenue est ensuite placée dans un creuset de platine puis portée à la fusion dans un four équipé d'un programmeur permettant des montées et des descentes contrôlées en température. La méthode de croissance cristalline comporte alors les étapes suivantes:

- Un palier de 4 heures à une température voisine de 1550°C ;
- Un refroidissement lent de $10^\circ\text{C}/\text{hr}$ jusqu'à 1300°C ;
- Un refroidissement plus rapide de $20^\circ\text{C}/\text{hr}$ jusqu'à 1000°C ;
- Un refroidissement très rapide jusqu'à la température ambiante.

Cette méthode nous a permis d'obtenir deux types de cristaux de couleurs respectives noire et grisâtre. Le spectre de diffraction de ces derniers (gris) broyés est identique à celui de la phase $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ préparée sous forme de poudre à 1000°C .

Un monocristal sous forme de parallélépipède ($0,04 \times 0,05 \times 0,13 \text{ mm}^3$) a été contrôlé à l'aide de la chambre de Weissenberg puis monté sur le goniomètre d'un diffractomètre automatique CAD3 Enraf-Nouius. Les conditions d'enregistrement des intensités de diffraction \times sont regroupées dans le tableau I. Les trois réflexions de contrôle (626), (336) et (046) n'ont subi aucune variation significative durant la période de mesure.

TABLEAU I
CONDITIONS D'ENREGISTREMENT DES
INTENSITÉS DE DIFFRACTION

Radiation utilisée pour les paramètres cristallins	: $K\alpha_1$ du molybdène ($\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$)
Monochromateur	: graphite
Mode de balayage	: oméga
Fente du compteur	: $0,08 \pm 0,21 \text{ tg}\Theta$
Largeur de balayage	: $0,86 + 0,44 \text{ tg}\Theta$ $0,1 \leq \Theta \leq 40^\circ$

Détermination de la structure

Les paramètres de la maille de l'oxyde $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ affinés à l'aide du diffractomètre automatique sont $a = 6,747 (2) \text{ \AA}$ et $c = 11,537 (2) \text{ \AA}$. Les conditions d'extinction systématique ($hkl: h + k + l = 2n + 1$ et $0kl: l = 2n + 1$) sont compatibles avec les groupes spatiaux $I4/mcm$, $I4cm$ et $I4c2$ de la symétrie quadratique.

La densité mesurée par pycnométrie (7,22) est en bon accord avec celle calculée ($d_{\text{cal}} = 7,17$) et correspond à quatre groupements formulaires par maille.

La résolution de la structure a été entreprise dans le groupe centrosymétrique $I4/mcm$. 411 réflexions indépendantes ($I > 3\sigma(I)$) sur 4573 taches mesurées ont été utilisées dans l'affinement. Les intensités observées ont été corrigées du facteur de Lorentz et de polarisation. Aucune correction de l'absorption n'a été effectuée. Les coefficients de diffusion des différents ions ont été corrigés pour la diffusion anormale (7).

Dans l'affinement, la fonction minimisée est de la forme: $\Sigma W(|F_o| - |F_c|)^2$ avec $W = 1/\sigma^2(F_o)$.

Les positions atomiques résultant de l'affinement sur poudre ont servi de point de départ aux calculs (3).

Après une succession d'affinements des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique, le facteur de fiabilité at-

TABLEAU II
POSITIONS ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE DANS Nd₂BaZnO₅

Atomes	Sites	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	U _{eq} (Å ²)	B _{eq} (Å ²)
Ba	4(a)	0	0	$\frac{1}{2}$	0,0068(2)	0,0068(2)	0,0069(2)	0	0	0	0,0068	0,54
Nd	8(h)	0,17420(4)	$\frac{1}{2} + x$	0	0,0044(1)	0,0044(1)	0,0050(2)	0	0	-0,0009(1)	0,0046	0,36
Zn	4(b)	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,0064(3)	0,0064(3)	0,0038(4)	0	0	0	0,0055	0,44
O ₁	4(c)	0	0	0	0,0105(20)	0,0105(20)	0,0066(29)	0	0	0	0,0092	0,73
O ₂	16(l)	0,3557(5)	$\frac{1}{2} + x$	0,1311(4)	0,0110(10)	0,0110(10)	0,0091(17)	-0,0020(10)	-0,0020(10)	-0,0023(13)	0,0104	0,82

teint la valeur de $R = 0,030$ ($R_w = 0,031$). Le tableau II rassemble les coordonnées atomiques réduites et les facteurs d'agitation thermique des différents atomes.

Description de la structure

Les figures 1 et 2 représentent respectivement une vue en perspective et la pro-

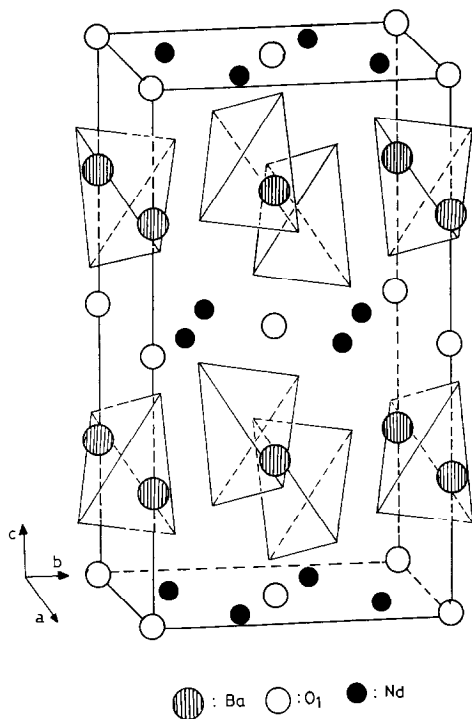


FIG. 1. Représentation en perspective de la structure de l'oxyde Nd₂BaZnO₅.

jection sur le plan (001) de la structure de l'oxyde Nd₂BaZnO₅.

Les distances interatomiques sont données au tableau III.

La structure est caractérisée par l'existence de feuillets de tétraèdres ZnO₄ dont la cohésion est assurée, dans le plan par les atomes de baryum. Ces feuillets se succèdent perpendiculairement à l'axe *c* et sont séparés par des plans d'oxygène O(1) et de néodyme. Cette détermination structurale confirme le résultat de l'étude optique que

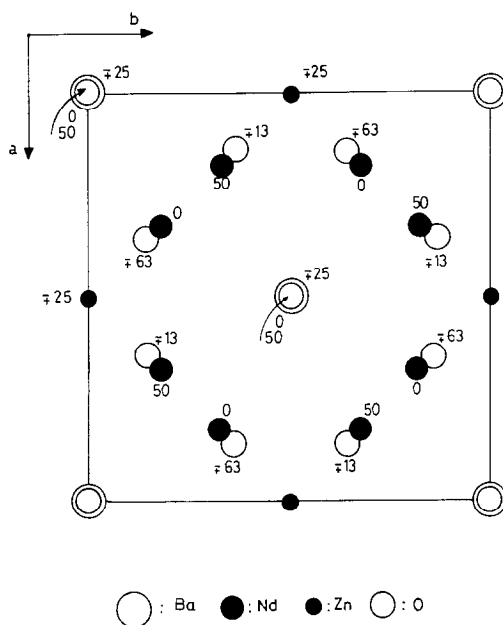


FIG. 2. Projection sur le plan (001) de la structure de l'oxyde Nd₂BaZnO₅; cotes = $z \times 100$.

TABLEAU III
DISTANCES INTERATOMIQUES

M-O	Distance (Å)
Ba-O ₁ × 2	2,884
Ba-O ₂ × 8	2,931(3)
Nd-O ₁ × 2	2,493(1)
Nd-O ₂ × 2	2,299(4)
Nd-O ₂ × 4	2,635(4)
Zn-O ₂ × 4	1,944

nous avons effectuée récemment et qui montre clairement l'ordre entre les ions Ba²⁺ et Nd³⁺ (8). Cet ordre n'avait pu être mis en évidence auparavant à partir du spectre de poudre (3).

Le zinc est localisé dans des tétraédres dont les sommets sont occupés par les oxygènes O(2). Les distances (Zn-O(2)) sont toutes égales à 1,944 Å. Dans un tétraédre les distances O(2)-O(2) sont de deux types 2,75 Å et 3,36 Å. Il est à remarquer que la distance 3,36 Å est comparable à celle déterminée par Michel *et al.* (3,38 Å) cependant la valeur 2,75 Å est différente de celle obtenue sur poudre (2,92 Å) (3).

Les ions Nd³⁺ sont entourés de huit ato-

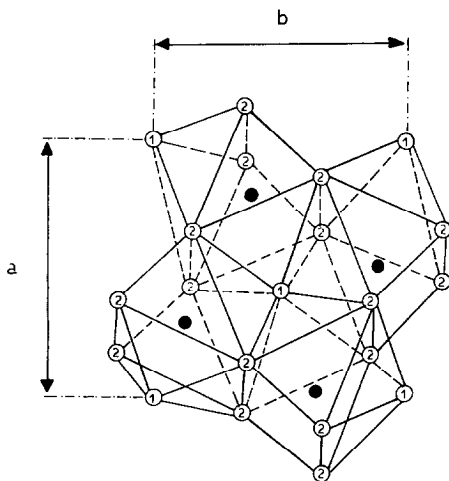


FIG. 3. Associations de quatre polyèdres NdO₈ des ions néodyme situés à la même cote.

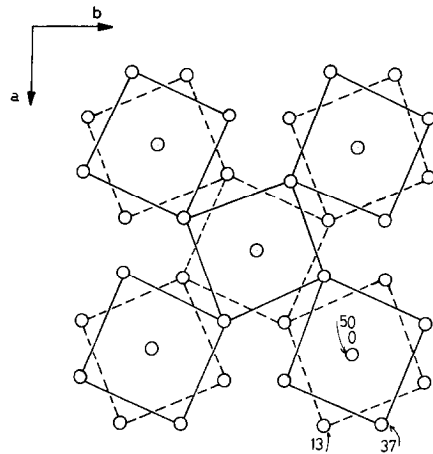


FIG. 4. Projection sur le plan (001) de l'enchaînement des polyèdres BaO₁₀ des ions baryum situés à la cote $z = \frac{1}{4}$; cotes = $z \times 100$.

mes d'oxygène qui forment un prisme trigonal d'atomes O(2) dont deux faces latérales sont coiffées par les ions O(1) (figure 3). La symétrie ponctuelle du site du néodyme ainsi formé est 2 mm (C_{2v}). L'axe d'ordre 2 passe par le milieu du segment formé par les deux oxygènes O(2) les plus proches du néodyme (Nd-O = 2,299 Å) et le centre de la face opposée formée par les quatre oxygènes O(2) restant (Nd-O = 2,635 Å). L'un des plans de symétrie coupe le prisme perpendiculairement à l'axe *c* de la maille quadratique.

Les polyèdres de coordination des quatre néodymes situés à la même cote sont reliés entre eux pour donner des groupements Nd₄O₂₁. Cette association s'effectue par mise en commun d'une face triangulaire formée d'une arête du prisme trigonal parallèle à l'axe *c* et de l'atome d'oxygène O(1) qui coiffe la face du prisme comme le montre la figure 3. l'atome O(1) est donc commun aux quatre polyèdres NdO₈. Ces groupements sont situés aux côtes $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$.

L'ion Ba²⁺ s'insère dans les cavités formées par deux groupements Nd₄O₂₁ appartenant à deux couches successives. Il

est entouré par dix atomes d'oxygène formant un antiprisme droit dont deux faces perpendiculaires à l'axe *c* sont coiffées par les atomes O(1). Les polyédres BaO₁₀ s'enchaînent parallèlement au plan (001) suivant les directions [110] et [$\bar{1}$ 10] par la mise en commun d'une arête du prisme (figure 4).

References

1. C. MICHEL ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **49**, 150 (1983).
2. C. MICHEL ET B. RAVEAU, *Mater. Res. Bull.* **19**, 849 (1984).
3. C. MICHEL, L. ER-RAKHO, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **42**, 176 (1982).
4. C. MICHEL ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **43**, 73 (1982).
5. C. MICHEL, L. ER-RAKHO, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **39**, 161 (1981).
6. C. MICHEL, L. ER-RAKHO, ET B. RAVEAU, *Rev. Chim. Miner.* **21**, 85 (1984).
7. D. T. CROMER, *Acta Crystallogr.* **18**, 17 (1965).
8. M. TAÏBI, J. ARIDE, E. ANTIC-FIDANCEV, M. LE-MAITRE-BLAISE, P. PORCHER, ET P. CARO, *J. Solid State Chem.* **74**, 329 (1988).