

## Sur une Série de Solutions Solides de Formule $\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_4$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)

A. DAUDI ET G. LE FLEM

*Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., Talence, France*

Received October 8, 1971

A new series of solid solutions  $\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_4$  (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu et Gd) in which manganese is found in both oxidation state of +III and +IV, have a structure derived from that of  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . The cationic distribution in sites of nine-fold coordination is random.

Dans un mémoire précédent (1) nous avons décrit la préparation et la structure d'une nouvelle famille d'aluminates doubles de calcium et de terres rares:  $\text{CaLnAlO}_4$  (Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er). La structure est celle de  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  avec une distribution statistique du calcium et des lanthanides dans les sites de coordinence 9.

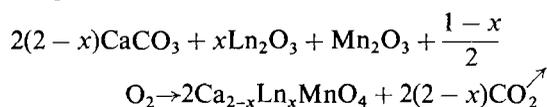
La substitution de l'aluminium par le gallium, le chrome et le fer dans  $\text{CaNdAlO}_4$  nous a conduit par la suite à préparer trois nouveaux composés:  $\text{CaNdGaO}_4$  qui existe sous deux formes allotropiques,  $\text{CaNdCrO}_4$  et  $\text{CaNdFeO}_4$  (2). La forme basse température  $\alpha$  de  $\text{CaNdGaO}_4$  est de type  $\text{K}_2\text{SO}_4 \beta$  ou olivine, en revanche  $\text{CaNdGaO}_4 \beta$  de haute température,  $\text{CaNdCrO}_4$  et  $\text{CaNdFeO}_4$  correspondent à une distorsion orthorhombique de la structure  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ .

Nous nous proposons d'étudier la substitution de l'aluminium par le manganèse: toutes nos tentatives pour préparer, sous pression d'un bar, des phases de type  $\text{CaLnMnO}_4$  ont échoué. Mais nous avons pu mettre en évidence des solutions solides de formule générale  $\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_4$  (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd). Celles-ci dérivent de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  par la substitution couplée:

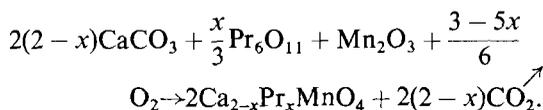


### I. Préparation

Les produits de départ  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (ou  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  sont mélangés et pastillés dans des proportions correspondant aux réactions:



ou



Ils sont calcinés à l'air. Deux traitements thermiques de 24 hr à 1250°C sont nécessaires pour que les réactions soient totales.

Dans ces conditions les domaines d'existence des solutions solides sont tels que  $0 \leq x \leq 0.50$  si le lanthanide est le praséodyme ou le néodyme et  $0 \leq x \leq 0.45$  pour le samarium, l'euporium et le gadolinium. Pour des valeurs de  $x$  plus élevées nous obtenons un mélange de la phase limite, d'oxyde de terre rare et de perovskite  $\text{LnMnO}_3$ .

Les taux respectifs en ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  se déduisent d'une part de la variation de poids, d'autre part de l'analyse chimique: la totalité des ions manganèse est réduite par un excès d'ions  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  en milieu sulfurique 2 N. Cet excès est dosé en retour par le permanganate. Les résultats, qui sont reproduits au Tableau I, correspondent aux limites supérieures des solutions solides  $x_1 = 0.50$  ou  $x_2 = 0.45$  et à une valeur intermédiaire  $x_3 = 0.30$ .

### II. Etude Radiocristallographique

Toutes les solutions solides cristallisent dans le système orthorhombique à l'exception de celle contenant du praséodyme qui, comme  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  lui-même, cristallise dans le système quadratique. Les valeurs limites des paramètres cristallins sont données au Tableau II où elles sont comparées à celles de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ .

TABLEAU I

Ca <sub>2-x</sub> Ln <sub>x</sub> Mn <sub>1-x</sub> <sup>4+</sup> Mn <sub>x</sub> <sup>3+</sup> O <sub>4</sub>		Ln				
		Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
x <sub>1</sub> /1 - x <sub>1</sub>	théor.	1	1			
	exp.	0.97 ± 0.04	1 ± 0.04			
x <sub>2</sub> /1 - x <sub>2</sub>	théor.			0.82	0.82	0.82
	exp.			0.80 ± 0.03	0.80 ± 0.03	0.80 ± 0.03
x <sub>3</sub> /1 - x <sub>3</sub>	théor.	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43
	exp.	0.41 ± 0.02	0.41 ± 0.02	0.41 ± 0.02	0.41 ± 0.02	0.41 ± 0.02

Les paramètres des mailles quadratique et orthorhombique sont liés par les relations suivantes:

$$a_{\text{orth.}} \simeq a_{\text{quad.}} \sqrt{2}$$

$$b_{\text{orth.}} \simeq a_{\text{quad.}} \sqrt{2}$$

$$c_{\text{orth.}} \simeq c_{\text{quad.}}$$

Les Fig. 1 et 2 représentent l'évolution des paramètres des deux solutions solides Ca<sub>2-x</sub>Pr<sub>x</sub>MnO<sub>4</sub> et Ca<sub>2-x</sub>Gd<sub>x</sub>MnO<sub>4</sub> en fonction de  $x$ . Dans le premier cas on voit que l'introduction simultanée d'ions Mn<sup>3+</sup> et Pr<sup>3+</sup> dans Ca<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> n'affecte pas la symétrie de la maille. Dans le deuxième cas la maille quadratique subit progressivement une distorsion orthorhombique.

Pour Ca<sub>2-x</sub>Pr<sub>x</sub>MnO<sub>4</sub> l'examen des extinctions ne laisse apparaître qu'une seule règle d'existence:  $h + k + l = 2n$ . Les groupes d'espace possibles sont alors  $I4(C_4^5)$ ,  $I4(S_2^4)$ ,  $I4/m(C_{4h}^5)$ ,  $I422(D_9^4)$ ,  $I4mm(C_{4v}^2)$ ,  $I4m2(D_{2d}^2)$ ,  $I42m(D_{2d}^{11})$  ou  $I4/mmm(D_{4h}^{17})$ .

Pour les phases orthorhombiques les règles d'existence sont les suivantes:  $h + k = 2n$ ,  $k + l = 2n$ ,  $l + h = 2n$ , ce qui implique une maille à faces centrées. Les groupes d'espace possibles sont  $F222(D_2^7)$ ,  $Fmm2(D_{2v}^{18})$  ou  $Fmmm(D_{2h}^{23})$ .

Le choix du groupe est lié à la distribution des cations Ca<sup>2+</sup> et Ln<sup>3+</sup>.

On sait que la structure de Ca<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, qui est isotype de K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>, dérive de la structure perovskite, les empilements ABBABB perpendiculaires à l'axe  $c$  correspondant à des couches A (MnO<sub>2</sub>) et B (CaO). Dans les solutions solides Ca<sub>2-x</sub>Ln<sub>x</sub>MnO<sub>4</sub> les ions Mn<sup>3+</sup> se substituent partiellement aux ions Mn<sup>4+</sup> dans les sites octaédriques, tandis que les cations Ln<sup>3+</sup> remplacent une partie des ions Ca<sup>2+</sup>.

Des recuits de plusieurs jours effectués entre 600 et 1100°C n'ont fait apparaître aucune raie de surstructure. Trois hypothèses de répartition cationique sont alors possibles; elles sont liées au taux de distribution  $u$  des atomes de calcium et de lanthanides dans la position 0, 0,  $z$  de la maille cristalline qu'ils occupent:

(1)  $u = 0$  ou 1: distribution ordonnée donnant lieu perpendiculairement à l'axe  $c$  à la séquence ABCABC de plans ayant pour composition

A MnO<sub>2</sub>

B Ca<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O

C CaO;

TABLEAU II

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}} \pm 0.04$	$Z$
Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> (3)	3.667 ± 0.002		12.06 ± 0.01			2
Ca <sub>1.50</sub> Pr <sub>0.50</sub> MnO <sub>4</sub>	3.796 ± 0.002		11.84 ± 0.01	4.83	4.85	2
Ca <sub>1.50</sub> Nd <sub>0.50</sub> MnO <sub>4</sub>	5.385 ± 0.003	5.366 ± 0.003	11.81 ± 0.01	4.89	4.87	4
Ca <sub>1.55</sub> Sm <sub>0.45</sub> MnO <sub>4</sub>	5.378 ± 0.003	5.345 ± 0.003	11.77 ± 0.01	4.88	4.86	4
Ca <sub>1.55</sub> Eu <sub>0.45</sub> MnO <sub>4</sub>	5.374 ± 0.003	5.344 ± 0.003	11.76 ± 0.01	4.92	4.97	4
Ca <sub>1.55</sub> Gd <sub>0.45</sub> MnO <sub>4</sub>	5.373 ± 0.003	5.334 ± 0.003	11.73 ± 0.01	4.97	4.96	4

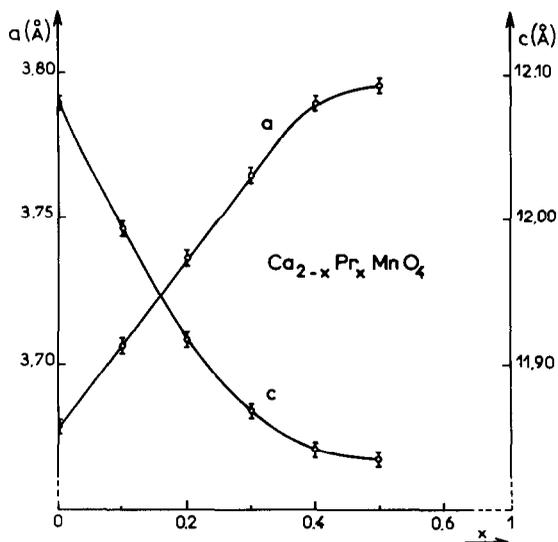
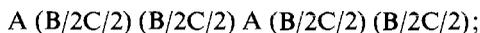


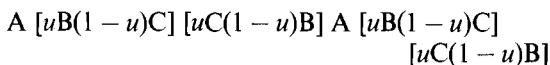
FIGURE 1.

(2)  $u = 1/2$ : distribution statistique, la séquence est alors:



(3)  $0 < u < 1$ , mais  $u \neq 1/2$ : les atomes de calcium et de lanthanides se répartissent de telle sorte que les modes de type centré dans le cas du praséodyme ou à faces centrées dans les autres cas sont conservés.

Perpendiculairement à l'axe  $c$  la succession des plans est la suivante:



Les calculs ont été effectués pour la phase limite Ca<sub>1.50</sub>Nd<sub>0.50</sub>MnO<sub>4</sub> à partir des positions atomiques suivantes du groupe *Fmm2*, le plus général:

Mn	(4a) 0, 0, z:	z = 0
uCa <sub>0.50</sub> Nd <sub>0.50</sub> , (1-u)Ca	(4a) 0, 0, z:	z = 0.355
uCa, (1-u)Ca <sub>0.50</sub> Nd <sub>0.50</sub>	(4a) 0, 0, z:	z = 0.645
O <sub>I</sub>	(8b) 1/4 1/4, z:	z = 0
O <sub>II</sub>	(4a) 0, 0, z:	z = 0.153
O <sub>III</sub>	(4a) 0, 0, z:	z = 0.847

La détermination de  $u$  ayant été faite sur spectre de poudre, seules les positions des cations ont été affinées.

La Fig. 3 donne la variation du facteur de reliabilité en fonction de  $u$ . On voit qu'elle passe par un minimum pour  $u = 1/2$ , propriété qui correspond à une distribution statistique du calcium et du néodyme dans les sites de coordination 9. Le Tableau III donne le dépouillement du spectre Debye-Scherrer, de la phase Ca<sub>1.50</sub>Nd<sub>0.50</sub>MnO<sub>4</sub>, ainsi que les intensités observées et calculées pour  $u = 0$  et  $u = 1/2$ ; la Fig. 4 représente la structure correspondante.

**III. Influence du Taux de Mn<sup>3+</sup> sur les Distances Mn-O**

Nous avons porté sur les Fig. 1 et 2 les variations des paramètres en fonction du taux de Mn<sup>3+</sup>

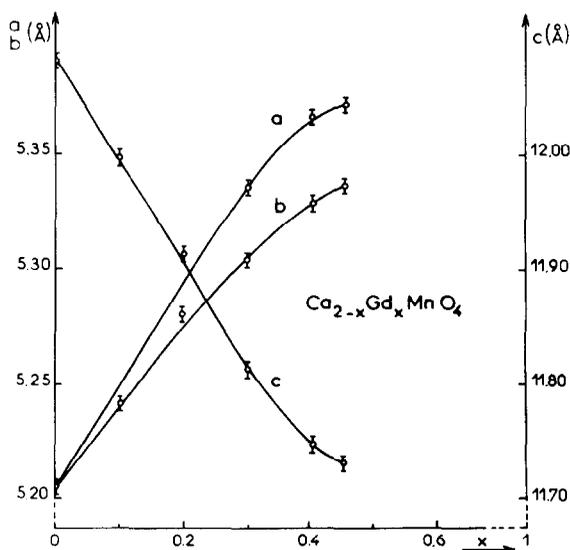


FIGURE 2.

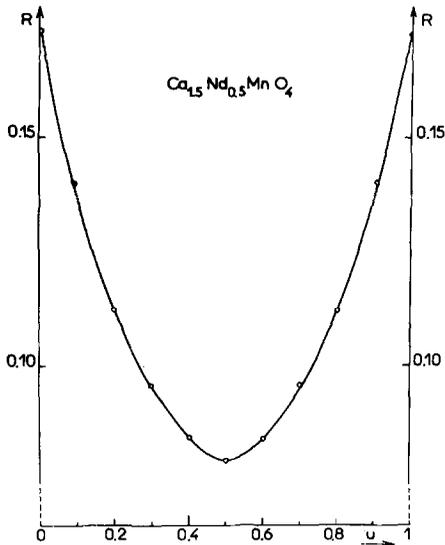


FIGURE 3.

présent pour  $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_4$  et  $\text{Ca}_{2-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_4$ . On note un accroissement très net des paramètres  $a$  (ou  $a$  et  $b$ ) et une diminution notable de  $c$ . Ces

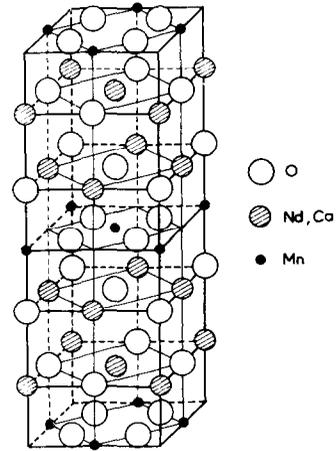


FIGURE 4.

résultats peuvent être rapprochés des observations faites par Babel (4) pour la série des fluorures  $\text{A}_2\text{MF}_4$  de structure homologue ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$  et  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ): l'auteur notait une évolution semblable des paramètres —augmentation de  $a$  et diminution de  $c$ —lorsque

TABLEAU III

$hkl$	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$I_m$	$I_{\text{calc.}} (u=0)$	$I_{\text{calc.}} (u=\frac{1}{2})$
0 0 2	5.92	5.91	20	40	22
1 1 1	—	3.62	0	15	0
0 0 4	2.954	2.953	3	4	4
1 1 3	2.736	2.734	100	100	100
2 0 0	2.695	2.693	44	41	43
0 2 0	2.684	2.683	43	41	42
2 0 2	—	2.450	0	5	1
0 2 2	—	2.443	0	5	1
1 1 5	2.007	2.006	24	16	16
2 0 4	1.990	1.989	16	13	13
0 2 4	1.987	1.986	15	13	13
0 0 6	1.968	1.968	18	20	18
2 2 0	1.902	1.900	49	48	49
2 2 2	1.810	1.809	3	5	2
3 1 1	—	1.685	0	2	0
1 3 1	—	1.680	0	2	0
2 2 4	1.599	1.598	3	3	2
2 0 6	1.589	1.589	9	9	8
0 2 6	1.587	1.587	9	9	8
3 1 3	1.5630	1.5625	20	18	17
1 3 3	1.5590	1.5587	19	18	17
1 1 7	1.5430	1.5421	3	8	2
0 0 8	1.4765	1.4763	4	4	4
3 1 5	1.3815	1.3810	5	4	3
1 3 5	1.3792	1.3784	5	4	3
2 2 6	1.3677	1.3672	18	16	16
4 0 0	1.3470	1.3462	6	5	6
0 4 0	1.3420	1.3415	6	5	6

TABLEAU IV

	Distances Mn-O <sub>1</sub> (Å)
Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	1.834 ± 0.005
Ca <sub>1.50</sub> Pr <sub>0.50</sub> MnO <sub>4</sub>	1.898 ± 0.005
Ca <sub>1.50</sub> Nd <sub>0.50</sub> MnO <sub>4</sub>	1.899 ± 0.005
Ca <sub>1.55</sub> Sm <sub>0.45</sub> MnO <sub>4</sub>	1.897 ± 0.005
Ca <sub>1.55</sub> Eu <sub>0.45</sub> MnO <sub>4</sub>	1.895 ± 0.005
Ca <sub>1.55</sub> Gd <sub>0.45</sub> MnO <sub>4</sub>	1.892 ± 0.005

le cuivre, seul cation pouvant être affecté par l'effet Jahn-Teller, occupait les sites octaédriques. Ses conclusions reposaient sur la description de la structure de K<sub>2</sub>CuF<sub>4</sub> proposée par Knox (5) pour qui l'octaèdre entourant l'ion Cu<sup>2+</sup> était comprimé parallèlement à l'axe Oz (configuration électronique  $t_{2g}d_{x^2-y^2}^2d_{z^2}^1$ ). En revanche des mesures optiques effectuées par Oelkrug (6) tendent à prouver que la déformation du site octaédrique ne correspond pas à une compression selon Oz, mais à une elongation (configuration électronique  $t_{2g}d_{x^2-y^2}^2d_{z^2}^1$ ).

Un problème analogue se pose pour les phases Ca<sub>2-x</sub>Ln<sub>x</sub>MnO<sub>4</sub>, en raison de l'apparition du manganèse 3+ lors du remplacement du calcium par la terre rare. De la valeur des paramètres cristallins on peut déduire directement la valeur des distances moyennes Mn-O<sub>1</sub> situées dans le plan des sites octaédriques parallèle à xOy. Celles-ci sont indiquées pour toutes les

phases limites au Tableau IV. Mais il n'est pas possible de calculer avec une précision suffisante les distances Mn-O parallèlement à l'axe Oz, donc de trancher entre configurations  $t_{2g}d_{x^2-y^2}^3d_{z^2}^1$  et  $t_{2g}d_{z^2}^3$ . Une étude sur monocristal devrait permettre de lever l'indétermination sur la distorsion de l'octaèdre de coordinence du manganèse.

Poursuivant l'étude des phases oxygénées de structure K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> contenant des éléments des terres rares, nous avons mis en évidence une nouvelle série de solutions solides Ca<sub>2-x</sub>Ln<sub>x</sub>MnO<sub>4</sub> (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) dans lesquelles le manganèse se trouve à la fois aux degrés d'oxydation 3+ et 4+. La distribution des cations dans les sites de coordinence 9 est de caractère statistique. Ce travail est étendu actuellement aux composés homologues du chrome et du vanadium.

### Bibliographie

1. J. P. OUDALOV, A. DAOUDI, J. C. JOUBERT, G. LE FLEM, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. France* **10**, 3408 (1970).
2. A. DAOUDI, G. LE FLEM, I. A. BONDAR, J. P. OUDALOV, ET P. HAGENMULLER, 10th Conf. Silicate Ind. Budapest (1970).
3. S. H. RUDELSEN ET D. POPPER, *Acta Crystallogr.* **10**, 538 (1957).
4. D. BABEL in "Structural Bonding," **63**, p. 35. Springer Verlag, Berlin (1967).
5. K. KNOX, *J. Chem. Phys.* **30**, 991 (1959).
6. D. OELKRUG, *Z. Physik. Chem.* **56**, 325 (1967).