

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 K_2NiF_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: CaLnAlO_4 (Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er). La structure est celle de K_2NiF_4 avec une distribution statistique du calcium et des lanthanides dans les sites de coordinence 9.

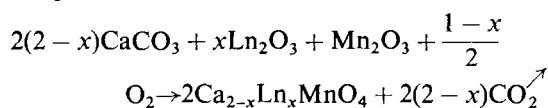
La substitution de l'aluminium par le gallium, le chrome et le fer dans CaNdAlO_4 nous a conduit par la suite à préparer trois nouveaux composés: CaNdGaO_4 qui existe sous deux formes allotropiques, CaNdCrO_4 et CaNdFeO_4 (2). La forme basse température α de CaNdGaO_4 est de type $\text{K}_2\text{SO}_4 \beta$ ou olivine, en revanche $\text{CaNdGaO}_4 \beta$ de haute température, CaNdCrO_4 et CaNdFeO_4 correspondent à une distorsion orthorhombique de la structure K_2NiF_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 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 Ca_2MnO_4 par la substitution couplée:

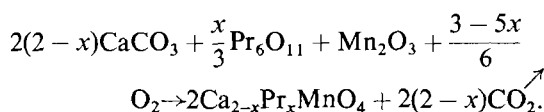


I. Préparation

Les produits de départ CaCO_3 , Ln_2O_3 (ou Pr_6O_{11}), Mn_2O_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 LnMnO_3 .

Les taux respectifs en ions Mn^{3+} et 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 Ca_2MnO_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 Ca_2MnO_4 .

TABLEAU I

Ca _{2-x} Ln _x Mn _{1-x} Mn _x ⁴⁺ Mn _x ³⁺ O ₄		Ln				
		Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
x ₁ /1 - x ₁	théor.	1	1			
	exp.	0.97 ± 0.04	1 ± 0.04			
x ₂ /1 - x ₂	théor.			0.82	0.82	0.82
	exp.			0.80 ± 0.03	0.80 ± 0.03	0.80 ± 0.03
x ₃ /1 - x ₃	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_{2-x}Pr_xMnO₄ et Ca_{2-x}Gd_xMnO₄ en fonction de *x*. Dans le premier cas on voit que l'introduction simultanée d'ions Mn³⁺ et Pr³⁺ dans Ca₂MnO₄ n'affecte pas la symétrie de la maille. Dans le deuxième cas la maille quadratique subit progressivement une distorsion orthorhombique.

Pour Ca_{2-x}Pr_xMnO₄ l'examen des extinctions ne laisse apparaître qu'une seule règle d'existence: $h + k + l = 2n$. Les groupes d'espace possibles sont alors $I4(C_4^5)$, $I\bar{4}(S_2^4)$, $I4/m(C_{4h}^5)$, $I422(D_9^4)$, $I4mm(C_{4v}^2)$, $I\bar{4}m2(D_{2d}^2)$, $I\bar{4}2m(D_{2d}^{11})$ 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 Ca²⁺ et Ln³⁺.

On sait que la structure de Ca₂MnO₄, qui est isotype de K₂NiF₄, dérive de la structure perovskite, les empilements ABBABB perpendiculaires à l'axe *c* correspondant à des couches A (MnO₂) et B (CaO). Dans les solutions solides Ca_{2-x}Ln_xMnO₄ les ions Mn³⁺ se substituent partiellement aux ions Mn⁴⁺ dans les sites octaédriques, tandis que les cations Ln³⁺ remplacent une partie des ions Ca²⁺.

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 MnO₂

B Ca_{1-x}Ln_xO

C CaO;

TABLEAU II

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

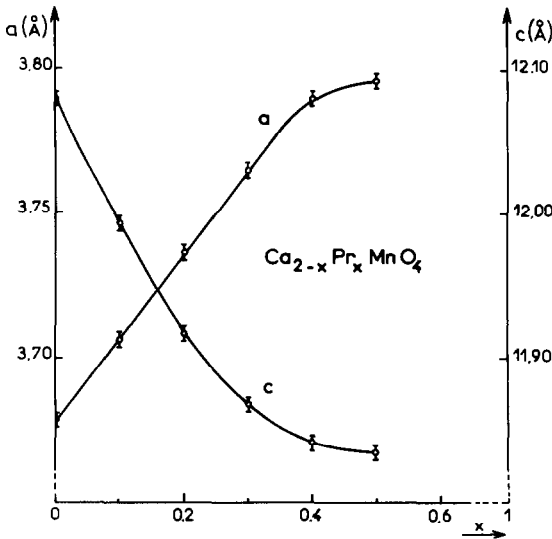
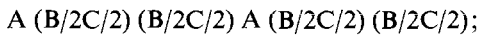


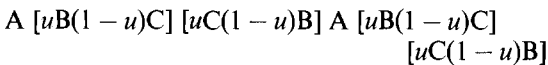
FIGURE 1.

(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_{1.50}Nd_{0.50}MnO₄ à partir des positions atomiques suivantes du groupe *Fmm2*, le plus général:

Mn	(4a) 0, 0, z:	z = 0
uCa _{0.50} Nd _{0.50} , (1-u)Ca	(4a) 0, 0, z:	z = 0.355
uCa, (1-u)Ca _{0.50} Nd _{0.50}	(4a) 0, 0, z:	z = 0.645
O _I	(8b) 1/4 1/4, z:	z = 0
O _{II}	(4a) 0, 0, z:	z = 0.153
O _{III}	(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_{1.50}Nd_{0.50}MnO₄, 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 Mn³⁺ sur les Distances Mn-O

Nous avons porté sur les Fig. 1 et 2 les variations des paramètres en fonction du taux de Mn³⁺

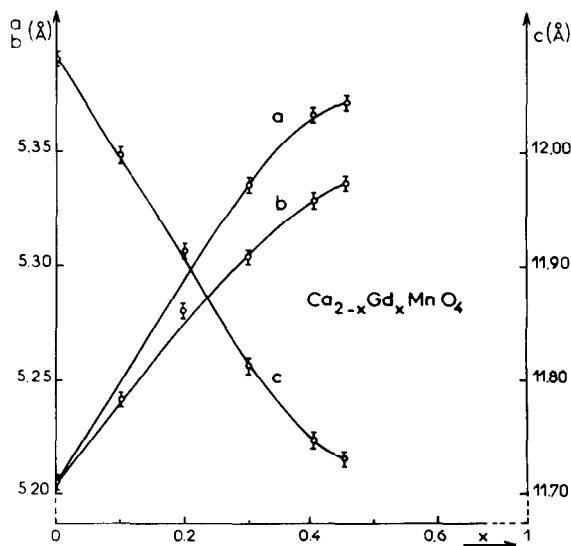


FIGURE 2.

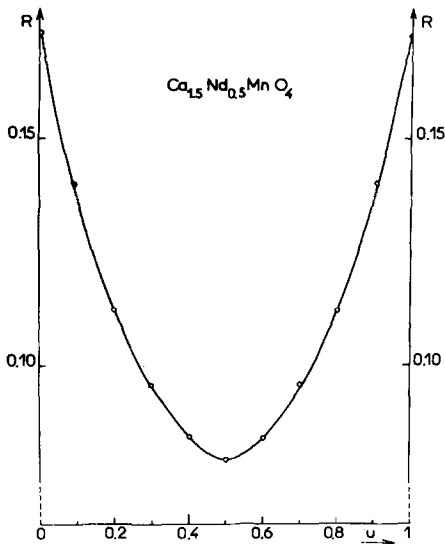


FIGURE 3.

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

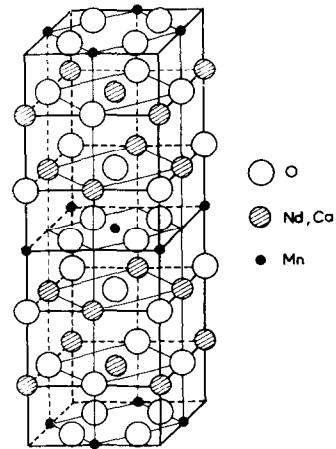


FIGURE 4.

résultats peuvent être rapprochés des observations faites par Babel (4) pour la série des fluorures A_2MF_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	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	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 ₁ (Å)
Ca ₂ MnO ₄	1.834 ± 0.005
Ca _{1.50} Pr _{0.50} MnO ₄	1.898 ± 0.005
Ca _{1.50} Nd _{0.50} MnO ₄	1.899 ± 0.005
Ca _{1.55} Sm _{0.45} MnO ₄	1.897 ± 0.005
Ca _{1.55} Eu _{0.45} MnO ₄	1.895 ± 0.005
Ca _{1.55} Gd _{0.45} MnO ₄	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 K₂CuF₄ proposée par Knox (5) pour qui l'octaèdre entourant l'ion Cu²⁺ 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_{2-x}Ln_xMnO₄, 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-O₁ 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 $t_{2g}d_{x^2-y^2}^1$ et $t_{2g}d_{z^2}^1$. 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 K₂NiF₄ contenant des éléments des terres rares, nous avons mis en évidence une nouvelle série de solutions solides Ca_{2-x}Ln_xMnO₄ (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).