

Phases Multiples dans les Systèmes $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-NaNbO}_3$ et $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$: Les Séries Homologues de Formule $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$

MONIQUE NANOT, FRANCINE QUEYROUX, ET JEAN-CLAUDE GILLES
ESPCI. Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, 10 rue Vauquelin, 75231, Paris, CEDEX 05, France

ET

ALAIN CARPY ET JEAN GALY

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au CNRS, 351 Cours de la Libération, 33405, Talence, France

Received January 22, 1974

Deux familles structurales $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Ca}$ et Na , ou La et Ca ; $\text{B} = \text{Nb}$ ou Ti) ($n = 4, 5; 5; 6$ et 7), dérivées de la pérovskite, ont été mises en évidence dans les systèmes $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-NaNbO}_3$ et $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$. Les mailles cristallines se déduisent de la maille pérovskite (a_0) à l'aide des relations: $a_n = a_0$, $b_n = na_0\sqrt{2} + 2K$ et $c_n = a_0\sqrt{2}$ ($K \sim 2.25 \text{ \AA}$).

L'étude chimique et radiocristallographique des systèmes $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-NaNbO}_3$ (1) et $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$ (2) menée parallèlement dans les deux laboratoires, a permis de mettre en évidence deux séries inédites de phases homologues de formule $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, dérivées de la pérovskite. Dans la première série, outre $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (3) qui en est le quatrième membre (4), quatre autres phases de formule $(\text{Na,Ca})_n\text{Nb}_n\text{O}_{3n+2}$ ont pu être préparées: elles correspondent à $n = 4, 5; 5; 6$ et 7 (1). Dans la seconde série, trois phases de formule $(\text{Ca,L a})_n\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ ont été préparées; il s'agit des membres tels que $n = 4, 5; 5$ et 6 (2).

La symétrie est orthorhombique, les paramètres $a = 4.206 \text{ \AA}$, $b = 14.563 \text{ \AA}$, et $c = 5.841 \text{ \AA}$; le groupe spatial est $\text{Cmc}2_1$ et $Z = 4$. La projection de la structure de BaZnF_4 sur le plan yOz est représentée sur la Fig. 1.

Dans le réseau, les octaèdres (ZnF_6) liés par des sommets communs en position cis,

Principes Structuraux

Rappel de la Structure de BaZnF_4

De nombreux fluorures doubles de formule ABF_4 ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$; $\text{B} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) ont été isolés par différents auteurs (5-10). La première étude structurale relative à ces phases a été réalisée sur un monocristal de BaZnF_4 par Schnering et Bleckmann (8).

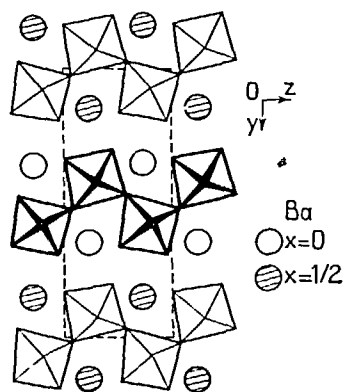


FIG. 1. Projection de la structure de BaZnF_4 sur le plan (100).

forment des feuillets crênelés parallèles au plan xOz . Les ions Ba^{2+} insérés entre les feuillets, assurent la cohésion du réseau.

Rappel de la Structure de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, Orthorhombique

Le pyroniobate de calcium $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ à été signalé par divers auteurs sous trois variétés allotropiques différentes :

— Une variété monoclinique (11, 12) qui a fait l'objet d'une étude structurale par Brandon et Megaw (13).

— Une variété orthorhombique (3) dont la structure a été étudiée par Carpy, Amestoy, et Galy (4).

— Une variété cubique de structure type pyrochlore (14).

Nous nous rapportons dans ce travail, à la variété orthorhombique.

Des monocritaux de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ orthorhombique ont été obtenus par une technique de flux décrite par Brixner et Babcock (3). Des diagrammes de Buerger et de Weissenberg ont permis de confirmer la symétrie et de

préciser les paramètres cristallins. Ces derniers ont été affinés à l'aide des données du spectre X de poudre :

$$a = 3.847 \pm 0.005 \text{ \AA}; b = 26.45 \pm 0.01 \text{ \AA}; c = 5.498 \pm 0.005 \text{ \AA}.$$

Les règles d'extinction systématiques sont les suivantes: $hkl, h+k=2n+1; h0l, l=2n+1$. Elles conduisent aux groupes spatiaux: $Cmcm, Cmc2_1$, ou $C2cm$.

Le diffractogramme X de poudre a été indexé sur ces bases (Tableau I); les distances réticulaires observées et calculées sont en bon accord. La densité mesurée ($d_{\text{obs}} = 4.43 \pm 0.05$) implique quatre motifs $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ par maille ($d_{\text{calc}} = 4.48$).

L'étude structurale a été réalisée à partir des données photographiques enregistrées sur chambre de Weissenberg intégrant. L'affinement n'a pu être mené à son terme que dans le seul cas du groupe spatial $Cmc2_1$ (4). Le test de piezoélectricité positif confirme par ailleurs l'absence de centre de symétrie.

TABLEAU I
SPECTRE X DE POUFRE DE $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ORTHORHOMBIQUE

| hkl | d_{calc} (Å) | d_{obs} (Å) | I | hkl | d_{calc} (Å) | d_{obs} (Å) | I |
|--------|-----------------------|----------------------|------|----------------|-----------------------|----------------------|------|
| 0 2 0 | 13.22 | 13.28 | m | 1 9 0 0 6 2 | 2.335 2.333 | 2.334 | f |
| 0 4 0 | 6.61 | 6.62 | f | | | | |
| 0 2 1 | 5.08 | 5.08 | f | 0 8 2 | 2.114 | 2.114 | m |
| 0 6 0 | 4.408 | 4.412 | f | 1 7 2 2 0 0 | 1.925 1.924 | 1.923 | m |
| 0 4 1 | 4.227 | 4.232 | m | | | | |
| 1 1 0 | 3.807 | 3.808 | m | 0 10 2 | 1.906 | 1.906 | m |
| 1 3 0 | 3.526 | 3.526 | f | 0 14 1 | 1.787 | 1.787 | m |
| 0 6 1 | 3.439 | 3.443 | m | 1 9 2 | 1.780 | 1.780 | m |
| 0 8 0 | 3.306 | 3.307 | TF | 2 4 1 | 1.751 | 1.750 | f |
| 1 1 1 | 3.130 | 3.133 | m | 1 13 1 | 1.709 | 1.710 | f |
| 1 3 1 | 2.968 | 2.968 | m | 2 8 0 | 1.663 | 1.662 | tf |
| 0 8 1 | 2.833 | 2.834 | m | 1 3 3 | 1.626 | 1.626 | f |
| 0 0 2 | 2.749 | 2.749 | m | 1 5 3 | 1.579 | 1.579 | f |
| 1 5 1 | 2.708 | 2.708 | F | 2 0 2 | 1.576 | 1.576 | f |
| 0 10 0 | 2.645 | 2.645 | m | 1 15 1 | 1.539 | 1.539 | f |
| 0 10 1 | 2.384 | 2.385 | f | 0 18 0 | 1.469 | 1.470 | f |
| | | | | 2 10 2 | 1.354 | 1.354 | tf |

TABLEAU II
SPECTRE X DE POUDRE DE $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

| hkl | d_{calc} (Å) | d_{obs} (Å) | I | hkl | d_{calc} (Å) | d_{obs} (Å) | I |
|-------|-----------------------|----------------------|-----------|-------|-----------------------|----------------------|-----------|
| 002 | 6.44 | 6.45 | <i>tf</i> | 024 | 2.099 | 2.099 | <i>m</i> |
| 012 | 4.20 | 4.20 | <i>m</i> | {222 | 2.068 | 2.069 | <i>f</i> |
| {200 | 3.857 | 3.859 | <i>f</i> | {223 | | | |
| {201 | | | | 016 | 1.999 | 2.000 | <i>tf</i> |
| 013 | 3.392 | 3.387 | <i>f</i> | 401 | 1.950 | 1.950 | <i>m</i> |
| 004 | 3.214 | 3.215 | <i>F</i> | {223 | 1.925 | 1.924 | <i>f</i> |
| {210 | 3.166 | 3.167 | <i>m</i> | {224 | | | |
| {211 | | | | {025 | {1.885 | 1.880 | <i>m</i> |
| {202 | 3.109 | 3.105 | <i>f</i> | {215 | | | |
| {203 | | | | 131 | 1.771 | 1.772 | <i>f</i> |
| {212 | 2.989 | 2.989 | <i>TF</i> | 033 | 1.697 | 1.697 | <i>tf</i> |
| {211 | | | | {216 | 1.682 | 1.680 | <i>tf</i> |
| {020 | {2.773 | 2.775 | <i>F</i> | {217 | | | |
| {014 | {2.781 | | | {403 | 1.667 | 1.668 | <i>f</i> |
| {021 | 2.709 | 2.714 | <i>F</i> | {403 | | | |
| {212 | | | | {213 | 1.639 | 1.639 | <i>f</i> |
| {213 | | | | {232 | | | |
| {204 | 2.674 | 2.677 | <i>f</i> | {413 | 1.597 | 1.596 | <i>m</i> |
| {203 | | | | {413 | | | |
| {204 | 2.305 | 2.305 | <i>tf</i> | {232 | 1.588 | 1.589 | <i>f</i> |
| {203 | | | | {233 | | | |
| {220 | 2.250 | 2.251 | <i>f</i> | 018 | 1.544 | 1.543 | <i>tf</i> |
| {221 | | | | {217 | | | |
| {221 | 2.185 | 2.185 | <i>tf</i> | {218 | 1.510 | 1.509 | <i>f</i> |
| {222 | | | | {226 | | | |
| 006 | 2.144 | 2.140 | <i>tf</i> | {227 | 1.489 | 1.489 | <i>tf</i> |
| {213 | 2.128 | 2.130 | <i>m</i> | 009 | | | |
| {214 | | | | 1.429 | 1.429 | <i>f</i> | |

La projection de la structure de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ orthorhombique sur le plan yOz est représentée sur la Fig. 2.

Dans le réseau, les octaèdres (NbO_6) liés par des sommets communs forment des feuillets crênelés parallèles au plan xOz . La moitié des atomes de calcium occupe les "lacunes dodécaédriques" ménagées au sein des feuillets, quant à l'autre moitié, elle s'insère entre les feuillets et assure la cohésion du réseau.

La structure de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ orthorhombique présente de grandes analogies avec celle de la variété monoclinique étudiée par Brandon et Megaw (13).

Remarque: Une étude préliminaire de la

phase $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ effectuée sur monocristal par Queyroux, Huber, et Collongues (15) a montré que celle-ci possède la symétrie monoclinique. L'indexation du diffractogramme X de poudre est donnée au Tableau II. Les paramètres cristallins sont les suivants: $a = 7.80 \pm 0.01$ Å; $b = 5.54 \pm 0.01$ Å; $c = 13.01 \pm 0.02$ Å; $\beta = 98^\circ 37' \pm 10'$.

La seule règle d'extinction relevée sur les diagrammes de Weissenberg est $0k0$, $k = 2n + 1$.

Elle est compatible avec les groupes spatiaux $P2_1$ ou $P2_1/m$. La densité observée ($d_{\text{obs}} = 5.68 \pm 0.05$) conduit à admettre quatre groupements $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par maille ($d_{\text{calc}} = 5.82$).

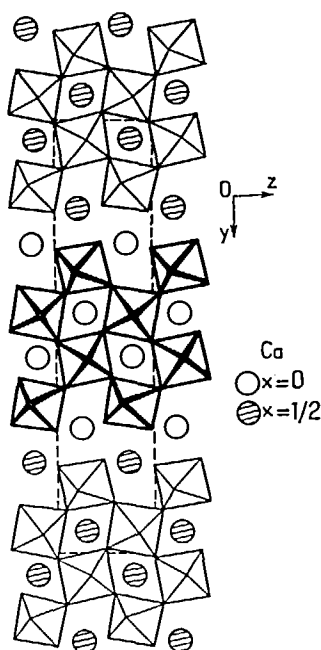


FIG. 2. Projection de la structure de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ orthorhombique sur le plan (100).

L'étude structurale de la phase isotype $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (15) est en cours. Compte-tenu des informations très limitées déduites de l'examen des clichés de Weissenberg, on peut seulement avancer que la structure des composés monocliniques $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présente des analogies formelles

avec celle proposée pour la phase $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ monoclinique (13) dont les paramètres sont $a = 13.36 \text{ \AA}$, $b = 5.50 \text{ \AA}$, $c = 7.70 \text{ \AA}$, $\beta = 98^\circ 25'$ (11).

Comparaison des Structures de BaZnF_4 et de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ Orthorhombique

Les structures de BaZnF_4 et de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ orthorhombique présentent de grandes analogies (symétrie et groupe spatial identiques). Elles dérivent toutes deux de la structure pérovskite par des coupes parallèles au plan (011) de périodes respectives $a_0\sqrt{2}$ et $2a_0\sqrt{2}$ (a_0 est le paramètre de la pérovskite) et une translation de $a_0/2$ (Fig. 3).

Alors que dans le réseau de BaZnF_4 apparaissent des feuillets d'épaisseur deux octaèdres et de composition $(\text{Zn}_2\text{F}_8)_\infty$, dans celui de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ orthorhombique, il apparaît des feuillets d'épaisseur quatre octaèdres et de composition $(\text{Nb}_4\text{O}_{14})_\infty$.

Hypothèse Structurale pour une Série Nouvelle de Formule Générale $A_n\text{B}_n\text{X}_{3n+2}$

De la comparaison des structures de BaZnF_4 et de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ orthorhombique découle la remarque suivante: pour des feuillets de n octaèdres d'épaisseur, la composition est $(\text{B}_n\text{X}_{3n+2})_\infty$. Dès lors, on pouvait envisager une série homologue dont les membres possèdent des structures bâties sur le même modèle et dont les réseaux sont constitués de feuillets d'épaisseur n octaèdres

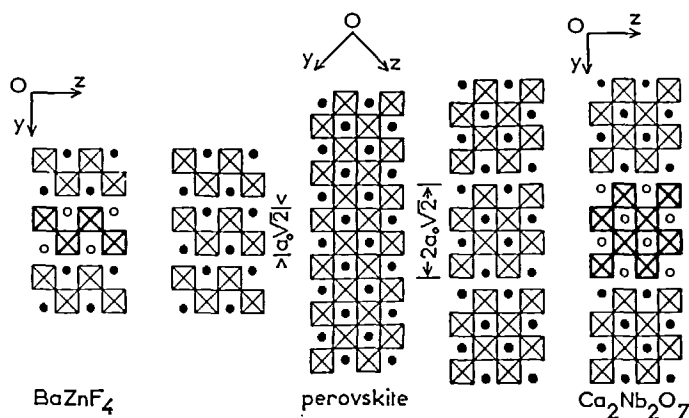


FIG. 3. Relations entre les structures des phases BaZnF_4 et $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ orthorhombique et le motif pérovskite.

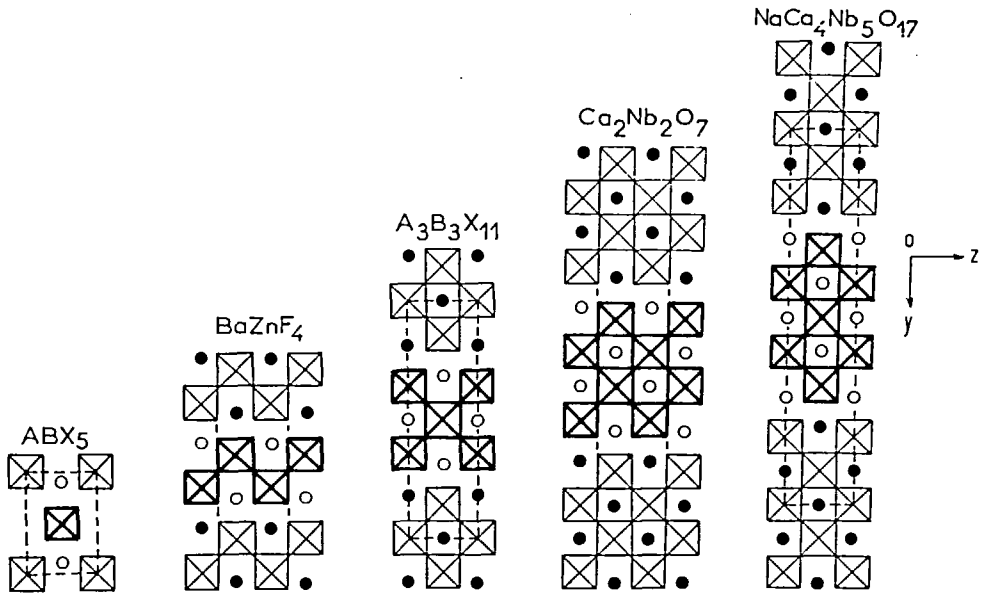


FIG. 4. Structures idéalisées de membres de la série $A_n B_n O_{3n+2}$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5$).

s'étendant parallèlement au plan xOz . Une telle série a pour formule générale $A_n B_n X_{3n+2}$ (16).

La Fig. 4 représente les structures idéalisées des cinq premiers membres de cette série.

Calcul Théorique des Paramètres Cristallins des Phases $A_n B_n X_{3n+2}$

Chaque membre de la série dérive du précédent par addition d'un motif pérovskite. Ainsi les paramètres cristallins peuvent être déduits simplement à partir du paramètre a_0 de la pérovskite (1): $a_n \sim a_0$; $b_n \sim na_0\sqrt{2} + 2K$; $c_n \sim a_0\sqrt{2}$.

La constante K ($K \sim 2.25 \text{ \AA}$) représente approximativement l'écart entre deux feuilletts voisins.

Considérations sur les Groupes Spatiaux des Phases $A_n B_n X_{3n+2}$

Chaque maille contient deux motifs $A_n B_n X_{3n+2}$. La Fig. 4 montre que les membres pairs de la série admettent le mode de réseau base centrée C ($BaZnF_4$, $Ca_2Nb_2O_7$ orthor-

hombique) et les membres impairs, le mode simple P avec des plans de glissement obliques perpendiculaires respectivement à Oy et Oz (16).

Les Quatre Premiers Membres de la Série $A_n B_n X_{3n+2}$

$n = 1$: Le premier membre de la série a pour formule ABX_5 . A notre connaissance, aucune phase connue à ce jour ne possède la structure proposée (Fig. 4). Cependant, cette structure possède de grandes analogies avec celle du fluorure double $CaCrF_5$, étudiée par Dumora, Von der Mühl, et Ravez (17) et affinée récemment (18).

$n = 2$: La structure type est celle de $BaZnF_4$ (8) qui entre parfaitement dans la série $A_n B_n X_{3n+2}$. Elle correspond à $n = 2$; sa formulation est $Ba_2Zn_2F_8$.

$n = 3$: Nos travaux sont en cours pour tenter de synthétiser une phase possédant la formule $A_3B_3X_{11}$ et répondant à la structure proposée.

$n = 4$: La structure type est celle de $Ca_2Nb_2O_7$ orthorhombique. Elle correspond

TABLEAU III

 SPECTRE X DE Poudre DE $\text{Na}_{0,5}\text{Ca}_4\text{Nb}_{4,5}\text{O}_{15,5}$ OU $\text{NaCa}_8\text{Nb}_9\text{O}_{31}$

| hkl | $d_{\text{calc}} (\text{Å})$ | $d_{\text{obs}} (\text{Å})$ | I | hkl | $d_{\text{calc}} (\text{Å})$ | $d_{\text{obs}} (\text{Å})$ | I |
|---------|------------------------------|-----------------------------|-----------|---------|------------------------------|-----------------------------|-----------|
| 0 4 0 | 14.72 | 14.80 | <i>f</i> | 0 25 2 | 1.788 | 1.787 | <i>m</i> |
| 0 5 1 | 4.98 | 4.99 | <i>tf</i> | 2 6 1 | 1.786 | 1.785 | <i>m</i> |
| 0 14 0 | 4.205 | 4.205 | <i>m</i> | 0 8 3 | 1.778 | 1.779 | <i>m</i> |
| 0 10 1 | 4.018 | 4.015 | <i>tf</i> | 2 8 1 | 1.763 | 1.763 | <i>f</i> |
| 1 2 0 | 3.816 | 3.820 | <i>m</i> | 0 10 3 | 1.7499 | 1.7498 | <i>f</i> |
| 1 3 0 | 3.776 | 3.774 | <i>tf</i> | 2 12 1 | 1.7031 | 1.7031 | <i>m</i> |
| 1 6 0 | 3.583 | 3.585 | <i>tf</i> | 2 13 1 | 1.6856 | 1.6858 | <i>f</i> |
| 0 13 1 | 3.495 | 3.490 | <i>m</i> | 2 18 0 | 1.6584 | 1.6586 | <i>f</i> |
| 0 18 0 | 3.271 | 3.270 | <i>m</i> | 2 25 2 | 1.6218 | 1.6218 | <i>f</i> |
| 0 15 1 | 3.194 | 3.191 | <i>tf</i> | 2 17 1 | 1.6083 | 1.6083 | <i>tf</i> |
| 1 3 1 | 3.113 | 3.113 | <i>f</i> | {1 11 3 | {1.5808 | 1.5778 | <i>m</i> |
| 0 16 1 | 3.058 | 3.058 | <i>f</i> | {0 19 3 | {1.5774 | | |
| 1 7 1 | 2.952 | 2.953 | <i>m</i> | 2 22 0 | 1.5622 | 1.5620 | <i>f</i> |
| 0 17 1 | 2.930 | 2.928 | <i>f</i> | 0 38 0 | 1.5492 | 1.5489 | <i>f</i> |
| 0 0 2 | 2.749 | 2.748 | <i>m</i> | {0 24 3 | {1.4682 | 1.4662 | <i>f</i> |
| 1 11 1 | 2.716 | 2.716 | <i>TF</i> | {2 15 2 | {1.4628 | | |
| {0 22 0 | {2.676 | 2.665 | <i>m</i> | 2 18 2 | 1.4200 | 1.4200 | <i>f</i> |
| {1 16 0 | {2.659 | | | 0 2 4 | 1.3730 | 1.3728 | <i>tf</i> |
| 0 24 0 | 2.453 | 2.453 | <i>tf</i> | 2 7 3 | 1.3108 | 1.3108 | <i>f</i> |
| 0 12 2 | 2.398 | 2.399 | <i>f</i> | 2 9 3 | 1.3006 | 1.3008 | <i>tf</i> |
| 0 28 0 | 2.102 | 2.101 | <i>m</i> | 0 15 4 | 1.2973 | 1.2973 | <i>tf</i> |
| 1 11 2 | 2.064 | 2.063 | <i>f</i> | 1 2 4 | 1.2932 | 1.2932 | <i>f</i> |
| 2 0 0 | 1.924 | 1.925 | <i>m</i> | 0 46 0 | 1.2798 | 1.2798 | <i>f</i> |
| 0 22 2 | 1.917 | 1.916 | <i>F</i> | 1 14 4 | 1.2371 | 1.2370 | <i>tf</i> |

à $n = 4$; de même sa formulation est $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{-O}_{14}$.

Recherche de Systèmes Chimiques Correspondant à des Series Homologues Oxygénées $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ ($n > 4$)

Système $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-NaNbO}_3$

Le système $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-NaNbO}_3$ a été envisagé pour différentes raisons:

— $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ orthorhombique étant le quatrième membre de la série, sa structure constitue une excellente ossature pour y greffer des feuilletts supplémentaires de type pérovskite.

— NaNbO_3 possède une structure pérovskite très légèrement déformée dont les paramètres cristallins sont (19) $a = 3.9150 \pm$

0.0008 Å , $b = 3.8800 \pm 0.0008 \text{ Å}$, $c = 3.9150 \pm 0.0008 \text{ Å}$, $\beta = 90^\circ 43' \pm 3'$.

— Les rayons ioniques des ions Na^+ (0.97 Å) et Ca^{2+} (0.99 Å) sont très voisins (20).

Mode de Préparation. Les mélanges des carbonates de sodium et de calcium et de pentoxyde de niobium sont finement broyés, pastillés, et chauffés en nacelle de platine sous courant d'oxygène.

Les températures de réaction sont comprises entre 1100° et 1250°C ; elles diffèrent suivant le taux en métaniobate. D'une manière générale, il apparaît que les températures de réaction sont d'autant plus basses que le taux en NaNbO_3 augmente.

Analyse Radiocristallographique. Quatre phases ont pu être mises en évidence par analyse radiocristallographique; il s'agit des

TABLEAU IV
SPECTRE X DE POUDDRE DE $\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$

| hkl | d_{calc} (Å) | d_{obs} (Å) | I | hkl | d_{calc} (Å) | d_{obs} (Å) | I |
|--------|-----------------------|----------------------|-----------|---------|-----------------------|----------------------|-----------|
| 0 2 0 | 16.07 | 16.05 | <i>m</i> | 1 6 1 | 2.718 | 2.718 | <i>m</i> |
| 0 4 0 | 8.03 | 8.04 | <i>tf</i> | 0 12 0 | 2.678 | 2.678 | <i>m</i> |
| 0 6 0 | 5.36 | 5.36 | <i>f</i> | 0 11 1 | 2.580 | 2.579 | <i>tf</i> |
| 0 3 1 | 4.89 | 4.89 | <i>tf</i> | 0 12 1 | 2.408 | 2.407 | <i>tf</i> |
| 0 5 1 | 4.18 | 4.18 | <i>m</i> | 1 11 0 | 2.327 | 2.328 | <i>f</i> |
| 0 8 0 | 4.02 | 4.02 | <i>f</i> | 0 10 2 | 2.089 | 2.087 | <i>f</i> |
| {0 6 1 | {3.837 | 3.831 | <i>f</i> | 2 0 0 | 1.925 | 1.928 | <i>f</i> |
| {1 1 0 | {3.822 | | | 0 12 2 | 1.918 | 1.917 | <i>m</i> |
| 1 3 0 | 3.623 | 3.629 | <i>tf</i> | {0 17 1 | {1.788 | 1.787 | <i>m</i> |
| 0 7 1 | 3.524 | 3.523 | <i>m</i> | {0 4 3 | {1.787 | | |
| 0 10 0 | 3.214 | 3.215 | <i>TF</i> | 1 11 2 | 1.776 | 1.775 | <i>f</i> |
| 1 1 1 | 3.138 | 3.142 | <i>tf</i> | 1 16 1 | 1.694 | 1.694 | <i>f</i> |
| 1 2 1 | 3.094 | 3.091 | <i>f</i> | {2 10 1 | {1.581 | 1.579 | <i>f</i> |
| 0 9 1 | 2.995 | 2.992 | <i>f</i> | {1 6 3 | {1.581 | | |
| 1 4 1 | 2.936 | 2.937 | <i>m</i> | {2 0 2 | {1.577 | | |
| {0 0 2 | {2.750 | 2.744 | <i>m</i> | 1 18 1 | 1.554 | 1.554 | <i>tf</i> |
| {0 1 2 | {2.740 | | | 0 22 0 | 1.461 | 1.461 | <i>tf</i> |

phases $\text{Na}_{0.5}\text{Ca}_4\text{Nb}_{4.5}\text{O}_{15.5}$, $\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$, $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Nb}_6\text{O}_{20}$, et $\text{Na}_3\text{Ca}_4\text{Nb}_7\text{O}_{23}$. Ce sont les membres 4, 5; 5; 6 et 7 de la série $(\text{Na}, \text{Ca})_n\text{-Nb}_n\text{O}_{3n+2}$.

À l'heure actuelle seuls des monocristaux de $\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ et $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Nb}_6\text{O}_{20}$ ont pu être obtenus par fusion.

$\text{Na}_{0.5}\text{Ca}_4\text{Nb}_{4.5}\text{O}_{15.5}$. Les dimensions de la maille affinées à partir des valeurs des distances réticulaires relevées sur diffractogramme X de poudre et indexées dans le système orthorhombique (Tableau III) sont les suivantes: $a = 3.848 \pm 0.005$ Å; $b = 58.87 \pm 0.02$ Å; $c = 5.498 \pm 0.005$ Å.

$\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$. Les diagrammes de Bragg et de Weissenberg effectués à l'aide d'un monocristal ont permis de lui attribuer la symétrie orthorhombique. Les paramètres cristallins affinés à l'aide des valeurs des distances réticulaires relevées sur spectre X de poudre (Tableau IV) sont $a = 3.849 \pm 0.005$ Å, $b = 32.14 \pm 0.02$ Å, $c = 5.499 \pm 0.005$ Å.

Les règles d'extinction systématiques relevées sur les diagrammes de Weissenberg

sont: $h0l$, $h + l = 2n + 1$; $hk0$, $h + k = 2n + 1$. Elles conduisent, comme prévu, aux groupes spatiaux $P2m$ ou $Pmmm$.

La densité observée ($d_{\text{obs}} = 4.50 \pm 0.05$) par pycnométrie sur poudre implique bien deux motifs $\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ par maille ($d_{\text{calc}} = 4.49$).

$\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Nb}_6\text{O}_{20}$. Cette phase cristallise également dans le système orthorhombique. Les dimensions de la maille sont $a = 3.857 \pm 0.005$ Å, $b = 37.71 \pm 0.02$ Å, $c = 5.503 \pm 0.005$ Å.

L'indexation du diffractogramme X de poudre est relevée dans le Tableau V.

Les règles d'extinction relevées sur les diagrammes de Weissenberg sont: hkl , $h + k = 2n + 1$; $h0l$, $l = 2n + 1$.

Comme prévu également, elles sont identiques à celles observées pour BaZnF_4 et $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ orthorhombique et conduisent au groupe spatiaux $Cmcm$, $Cmc2_1$, ou $C2cm$.

La densité observée ($d_{\text{obs}} = 4.48 \pm 0.05$) est en bon accord avec la densité théorique ($d_{\text{calc}} = 4.49$) pour deux motifs $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_6\text{O}_{20}$ par maille.

TABLEAU V

 SPECTRE X DE POUDRE DE $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Nb}_6\text{O}_{20}$

| hkl | $d_{\text{calc}} (\text{Å})$ | $d_{\text{obs}} (\text{Å})$ | I | hkl | $d_{\text{calc}} (\text{Å})$ | $d_{\text{obs}} (\text{Å})$ | I |
|--------|------------------------------|-----------------------------|-----------|---------|------------------------------|-----------------------------|-----------|
| 0 2 0 | 18.86 | 18.78 | <i>m</i> | 0 14 1 | 2.420 | 2.419 | <i>tf</i> |
| 0 4 0 | 9.43 | 9.42 | <i>f</i> | 1 13 0 | 2.319 | 2.319 | <i>f</i> |
| 0 6 0 | 6.29 | 6.29 | <i>tf</i> | 1 7 2 | 2.068 | 2.068 | <i>f</i> |
| 0 8 0 | 4.71 | 4.71 | <i>tf</i> | 2 0 0 | 1.929 | 1.932 | <i>f</i> |
| 0 6 1 | 4.14 | 4.14 | <i>m</i> | 1 17 0 | 1.923 | 1.923 | <i>f</i> |
| 1 1 0 | 3.837 | 3.845 | <i>f</i> | 0 20 1 | 1.784 | 1.783 | <i>f</i> |
| 0 10 0 | 3.771 | 3.770 | <i>m</i> | 1 13 2 | 1.773 | 1.772 | <i>f</i> |
| 0 8 1 | 3.580 | 3.577 | <i>m</i> | 1 19 1 | 1.681 | 1.681 | <i>f</i> |
| 1 5 0 | 3.434 | 3.434 | <i>f</i> | {0 10 3 | {1.650 | 1.646 | <i>tf</i> |
| 0 12 0 | 3.143 | 3.140 | <i>TF</i> | {2 12 0 | {1.644 | | |
| 0 10 1 | 3.111 | 3.111 | <i>f</i> | 2 14 0 | 1.568 | 1.568 | <i>f</i> |
| 1 3 1 | 3.064 | 3.064 | <i>tf</i> | 1 21 1 | 1.561 | 1.561 | <i>tf</i> |
| 1 5 1 | 2.914 | 2.914 | <i>f</i> | 0 16 3 | 1.448 | 1.448 | <i>f</i> |
| 0 0 2 | 2.751 | 2.743 | <i>f</i> | 2 14 2 | 1.363 | 1.363 | <i>f</i> |
| 0 12 1 | 2.729 | 2.728 | <i>m</i> | {2 20 0 | {1.348 | 1.346 | <i>tf</i> |
| 0 14 0 | 2.694 | 2.693 | <i>F</i> | {0 6 4 | {1.344 | | |

L'étude structurale de $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Nb}_6\text{O}_{20}$ est en cours. Les premiers résultats obtenus montrent bien que cette phase possède la structure proposée (21).

$\text{Na}_3\text{Ca}_4\text{Nb}_7\text{O}_{23}$. La phase de composition $\text{Na}_3\text{Ca}_4\text{Nb}_7\text{O}_{23}$ a été mise en évidence sur diffractogramme X de poudre mais elle n'a pu

être encore isolée. Les paramètres cristallins déterminés à partir du spectre X d'un mélange sont approximativement $a = 3.86 \text{ Å}$, $b = 43.8 \text{ Å}$, $c = 5.50 \text{ Å}$.

Système $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$

Faisant l'hypothèse de l'isotypie des

TABLEAU VI

 DONNÉES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES DES PHASES $(\text{CaLa})_n\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$

| Composés $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ | Paramètres (Å) | Groupes spatiaux | Z |
|--|--|--|---|
| $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_4\text{Ti}_{4.5}\text{O}_{15.5}$ | $a = 3.904 \pm 0.005$ $b = 57.10 \pm 0.05$ $c = 5.536 \pm 0.006$ | <i>P2cb</i> ou <i>Pmcb</i> | 4 |
| $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ | $a = 3.892 \pm 0.005$ $b = 31.32 \pm 0.03$ $c = 5.520 \pm 0.006$ | <i>Pmnn</i> ou <i>P2m</i> | 2 |
| $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ | $a = 3.892 \pm 0.005$ $b = 36.80 \pm 0.03$ $c = 5.516 \pm 0.006$ | <i>Cmcm</i> , <i>Cmc2₁</i> ou <i>C2cm</i> | 2 |

TABLEAU VII

SPECTRE X DE POUVRE DE $\text{Ca}_{0,5}\text{La}_4\text{Ti}_{4,5}\text{O}_{15,5}$ OU $\text{CaLa}_8\text{Ti}_9\text{O}_{31}$

| hkl | $d_{\text{calc}} (\text{\AA})$ | $d_{\text{obs}} (\text{\AA})$ | I | hkl | $d_{\text{calc}} (\text{\AA})$ | $d_{\text{obs}} (\text{\AA})$ | I |
|--------|--------------------------------|-------------------------------|-----------|--------|--------------------------------|-------------------------------|-----------|
| 0 8 0 | 7.13 | 7.19 | <i>tf</i> | 0 26 1 | 2.042 | | |
| 0 10 0 | 5.72 | 5.72 | <i>tf</i> | 1 12 2 | 2.040 | 2.038 | <i>f</i> |
| 0 9 1 | 4.15 | 4.16 | <i>F</i> | 0 28 0 | 2.039 | | |
| 1 2 0 | 3.89 | 3.88 | <i>f</i> | 0 19 2 | 2.036 | | |
| 0 13 1 | 3.440 | 3.445 | <i>f</i> | 0 27 1 | 1.975 | 1.975 | <i>f</i> |
| 1 2 1 | | | | 2 0 0 | 1.952 | 1.952 | <i>F</i> |
| 0 18 0 | 3.168 | 3.173 | <i>TF</i> | 0 30 0 | 1.903 | 1.903 | <i>f</i> |
| 1 6 1 | 3.025 | | | 0 22 2 | 1.893 | 1.894 | <i>m</i> |
| 1 12 0 | 3.019 | 3.021 | <i>tf</i> | 0 23 2 | 1.848 | 1.851 | <i>f</i> |
| 1 7 1 | 2.972 | 2.972 | <i>F</i> | 2 9 1 | 1.768 | 1.768 | <i>f</i> |
| 0 7 1 | 2.873 | 2.879 | <i>m</i> | 1 29 1 | 1.675 | 1.674 | <i>f</i> |
| 0 0 2 | 2.769 | 2.769 | <i>F</i> | 1 3 1 | 1.662 | | |
| 0 3 2 | 2.741 | 2.741 | <i>F</i> | 2 18 0 | 1.662 | 1.661 | <i>m</i> |
| 0 4 2 | | | | 0 15 3 | 1.661 | | |
| 1 11 1 | 2.718 | 2.726 | <i>F</i> | 1 30 1 | 1.633 | 1.632 | <i>f</i> |
| 0 19 1 | 2.642 | | | 1 11 3 | 1.588 | 1.588 | <i>m</i> |
| | | 2.634 | <i>m</i> | | | | |
| 1 16 0 | 2.634 | | | 0 36 0 | 1.586 | | |
| 0 22 0 | 2.595 | 2.602 | <i>m</i> | 2 4 2 | 1.585 | 1.587 | <i>m</i> |
| 0 22 1 | 2.350 | 2.353 | <i>f</i> | 2 7 2 | 1.566 | | |
| 1 20 0 | 2.304 | 2.301 | <i>f</i> | 0 35 1 | 1.565 | 1.565 | <i>f</i> |
| 1 2 2 | 2.252 | | | 1 33 1 | 1.521 | 1.521 | <i>f</i> |
| 1 18 1 | 2.249 | 2.249 | <i>m</i> | 1 31 2 | | | |
| 1 6 2 | | | | 0 40 0 | 1.427 | 1.427 | <i>m</i> |
| 0 26 0 | 2.196 | 2.199 | <i>m</i> | 1 33 2 | 1.374 | 1.373 | <i>tf</i> |
| 1 9 2 | | | | 1 36 2 | 1.298 | | |
| 1 20 1 | 2.127 | 2.125 | <i>m</i> | 2 11 3 | 1.297 | 1.298 | <i>f</i> |
| 0 18 2 | 2.086 | 2.085 | <i>F</i> | 0 40 2 | | | |
| 1 11 2 | 2.072 | 2.074 | <i>m</i> | 0 18 4 | 1.269 | 1.269 | <i>f</i> |
| | | | | 3 10 0 | | | |
| | | | | 1 42 1 | | | |
| | | | | 1 15 4 | 1.250 | 1.251 | <i>f</i> |
| | | | | 2 30 2 | 1.223 | | |
| | | | | 3 16 0 | 1.223 | 1.222 | <i>f</i> |
| | | | | 0 35 3 | 1.222 | | |

composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ monocliniques avec $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, nous avons cherché à mettre en évidence une seconde série inédite de phases de formule générale $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ dans les systèmes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-MTiO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$; $\text{MTiO}_3 =$ composé pérovskite).

Nous avons entrepris dans un premier temps l'étude du système $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$.

Mode de Préparation. Les échantillons ont été préparés par fusion au four à image d'un mélange, comprimé sous forme de cube

et fritté à 1100°C , des oxydes La_2O_3 , TiO_2 et de carbonate de calcium en proportions convenables. Leur température de fusion est voisine de 1800°C .¹

Analyse Radiocristallographique. Trois phases ont été identifiées. Elles correspondent

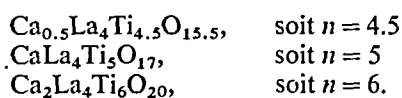
¹ Nous tenons à remercier l'équipe du Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide du Professeur Collongues grâce à laquelle nous avons pu réaliser la fusion de nos échantillons.

TABLEAU VIII

 SPECTRE X DE POUUDRE DE $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$

| hkl | $d_{\text{calc}} (\text{Å})$ | $d_{\text{obs}} (\text{Å})$ | I | hkl | $d_{\text{calc}} (\text{Å})$ | $d_{\text{obs}} (\text{Å})$ | I |
|---------|------------------------------|-----------------------------|-----------|---------|------------------------------|-----------------------------|-----------|
| 0 6 0 | 5.23 | 5.23 | <i>tf</i> | 1 7 2 | 2.012 | 2.014 | <i>f</i> |
| 0 5 1 | 4.14 | 4.14 | <i>f</i> | {1 8 2 | {1.952 | 1.950 | <i>m</i> |
| 0 8 1 | 3.91 | 3.91 | <i>tf</i> | {2 0 0 | {1.948 | | |
| 0 7 1 | 3.476 | 3.476 | <i>tf</i> | 1 9 2 | 1.891 | 1.893 | <i>f</i> |
| 1 0 1 | 3.185 | 3.187 | <i>tf</i> | {1 10 2 | {1.829 | | |
| {0 10 0 | {3.133 | 3.129 | <i>TF</i> | {0 2 3 | {1.828 | 1.829 | <i>f</i> |
| {1 2 1 | {3.120 | | | {1 0 3 | {1.664 | | |
| {1 4 1 | {2.947 | | | {2 8 1 | {1.663 | 1.664 | <i>f</i> |
| {0 9 1 | {2.942 | 2.944 | <i>F</i> | {1 2 3 | {1.655 | 1.655 | <i>tf</i> |
| {1 7 0 | {2.939 | | | {2 10 0 | {1.654 | | |
| 0 0 2 | 2.760 | 2.760 | <i>f</i> | {0 9 3 | {1.627 | 1.626 | <i>tf</i> |
| {0 2 2 | {2.718 | 2.720 | <i>m</i> | {1 4 3 | {1.627 | | |
| {1 6 1 | {2.718 | | | {0 10 3 | {1.587 | | |
| 1 9 0 | 2.595 | 2.595 | <i>f</i> | {1 14 2 | {1.587 | 1.586 | <i>f</i> |
| 0 11 1 | 2.530 | 2.532 | <i>tf</i> | {1 6 3 | {1.586 | | |
| 0 14 0 | 2.239 | 2.240 | <i>f</i> | 0 18 1 | 1.580 | 1.579 | <i>f</i> |
| {0 10 2 | {2.071 | 2.070 | <i>m</i> | 1 18 1 | 1.527 | 1.526 | <i>tf</i> |
| {1 6 2 | {2.069 | | | {2 14 1 | {1.420 | 1.419 | <i>f</i> |
| 1 13 0 | 2.050 | 2.049 | <i>tf</i> | {2 10 2 | {1.419 | | |

aux membres 4, 5; 5 et 6 de la série $(\text{LaCa})_n\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ et ont pour formules respectives:



Des monocristaux de ces trois phases ont pu être isolés après broyage des échantillons fondus.

Dans tous les cas, les clichés de Weissenberg révèlent une symétrie orthorhombique et présentent les caractéristiques suivantes: les taches telles que $h=2n$ sont ponctuelles. Les taches telles que $h=2n+1$ sont de faible intensité, diffuses et allongées suivant la direction b .¹ Elles matérialisent dans le réseau réciproque des rangées pour lesquelles k varie de façon quasi continue et n'ont pu être relevées. Il est probable que ce phénomène est lié à des défauts d'empilement.

Les groupes spatiaux que nous proposons

¹ Nous tenons à remercier l'équipe du Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide du Professeur Collongues grâce à laquelle nous avons pu réaliser la fusion de nos échantillons.

sont ceux compatibles avec les règles d'extinction observées en négligeant toutefois les taches hkl telles que $h=2n+1$ qu'il ne nous a pas été possible d'indicer pour les raisons mentionnées plus haut.

Dans ces conditions, nous avons divisé par deux la valeur du paramètre suivant la direction Ox (Tableau VI).

Les paramètres cristallins de ces différents composés ont été affinés à partir des valeurs réticulaires relevées sur diffractogramme X de poudre (Tableaux VII-IX).

Nous avons rassemblé dans le Tableau X les paramètres calculés et observés pour les différentes phases des séries $A_nB_nO_{3n+2}$.

Mise en Evidance d'un Desordre Cationique lors de L'Insertion d'Ions Lanthanidiques dans le Réseau $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ Orthorhombique

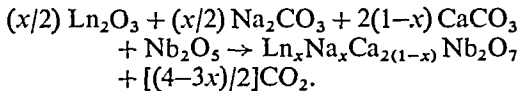
Nous nous sommes intéressés aux mécanismes d'insertion des ions lanthanidiques dans le réseau de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ orthorhombique afin de préciser s'ils occupaient préférentiellement un des deux sites du calcium (16).

TABLEAU IX
SPECTRE X DE POUDRE DE $\text{Ca}_2\text{La}_x\text{Ti}_6\text{O}_{20}$

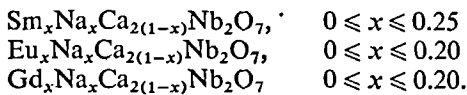
| hkl | d_{calc} (Å) | d_{obs} (Å) | I | hkl | d_{calc} (Å) | d_{obs} (Å) | I |
|--------|-----------------------|----------------------|-----------|--------|-----------------------|----------------------|-----------|
| 0 60 | 6.10 | 6.14 | <i>f</i> | 1 92 | 1.972 | 1.972 | <i>f</i> |
| 0 61 | 4.10 | 4.11 | <i>m</i> | 2 00 | 1.947 | 1.947 | <i>F</i> |
| 1 10 | 3.870 | 3.868 | <i>tf</i> | 0 181 | 1.917 | 1.918 | <i>tf</i> |
| 0 100 | 3.680 | 3.683 | <i>m</i> | 2 40 | 1.904 | 1.906 | <i>m</i> |
| 0 81 | 3.536 | 3.535 | <i>tf</i> | 1 112 | 1.868 | 1.869 | <i>f</i> |
| 1 11 | 3.166 | 3.168 | <i>m</i> | {2 80 | {1.793 | 1.790 | <i>tf</i> |
| 1 70 | 3.129 | 3.132 | <i>F</i> | {1 171 | {1.789 | | |
| 1 31 | 3.078 | 3.080 | <i>TF</i> | 2 61 | 1.758 | 1.758 | <i>f</i> |
| 1 51 | 2.919 | 2.928 | <i>F</i> | 1 190 | 1.734 | 1.735 | <i>tf</i> |
| 1 90 | 2.819 | 2.821 | <i>f</i> | 1 191 | 1.654 | 1.655 | <i>m</i> |
| 0 02 | 2.758 | 2.764 | <i>F</i> | 0 103 | 1.644 | 1.645 | <i>m</i> |
| {0 22 | {2.726 | 2.728 | <i>F</i> | 1 53 | 1.622 | 1.622 | <i>tf</i> |
| {1 71 | {2.722 | | | 0 221 | 1.601 | 1.600 | <i>tf</i> |
| 0 121 | 2.680 | 2.686 | <i>f</i> | 1 73 | 1.585 | 1.586 | <i>F</i> |
| 0 140 | 2.630 | 2.629 | <i>m</i> | 1 121 | 1.545 | 1.545 | <i>m</i> |
| 1 110 | 2.538 | 2.542 | <i>f</i> | 0 260 | 1.415 | 1.416 | <i>m</i> |
| 0 141 | 2.373 | 2.373 | <i>f</i> | 1 250 | 1.377 | 1.378 | <i>f</i> |
| 0 160 | 2.300 | 2.297 | <i>m</i> | 2 142 | 1.361 | 1.360 | <i>f</i> |
| 1 12 | 2.245 | 2.248 | <i>m</i> | 0 280 | 1.314 | 1.313 | <i>f</i> |
| {1 32 | {2.213 | 2.210 | <i>tf</i> | 2 63 | 1.306 | 1.305 | <i>tf</i> |
| {0 102 | {2.207 | | | {3 70 | {1.260 | 1.260 | <i>f</i> |
| 1 131 | 2.114 | 2.117 | <i>f</i> | {0 262 | {1.259 | | |
| 1 72 | 2.069 | 2.072 | <i>m</i> | 0 124 | 1.258 | 1.258 | <i>f</i> |
| 0 122 | 2.050 | 2.053 | <i>F</i> | 3 51 | 1.243 | 1.242 | <i>tf</i> |
| | | | | 0 300 | 1.227 | 1.226 | <i>f</i> |

Etude des Systèmes $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-Na}_2\text{O-Ln}_2\text{O}_3$
($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$)

L'équation de réaction correspondant à la substitution couplée $2 \text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}$ s'écrit :



Les échantillons subissent deux traitements thermiques à 1250°C séparés par un broyage fin. Dans les trois cas envisagés, l'analyse radiocristallographique permet de mettre en évidence un petit domaine de solution solide de symétrie orthorhombique type $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Les résultats obtenus sont les suivants :



Au delà des limites supérieures de x apparaît un domaine triphasé constitué par le métaniobate de sodium NaNbO_3 , l'oxyde double LnNbO_4 , et la phase limite de symétrie orthorhombique.

Mesures Optiques

Des mesures optiques ont été effectuées et interprétées au laboratoire de Bordeaux par Merle et Fouassier sur la phase contenant l'ion europium trivalent dont le spectre de fluorescence est composé de raies étroites caractéristiques (22).

La bande de transfert de charge du groupement niobate qui se situe vers 3000 Å permet l'absorption des photons u/v. L'énergie absorbée peut être transmise à l'ion lanthanidique d'autant plus facilement que l'angle Nb-O-Ln est voisin de 180°.

Dans la structure de type $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, certains angles Nb-O-Ln sont supérieurs à

TABLEAU X
 COMPARAISON DES PARAMÈTRES OBSERVÉS ET CALCULÉS POUR LES PHASES $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$

| n | Composés $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ | Paramètres calculés (Å) | Paramètres observés (Å) | Groupes spatiaux |
|------|--|---|--|---|
| 4 | $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ | $a = 3.80$ $b = 26.5$ $c = 5.50$ | $a = 3.847$ $b = 26.45$ $c = 5.498$ | $\text{Cmc}2_1$ |
| | Orthorhombique | | | |
| 4, 5 | $\text{Na}_{0.5}\text{Ca}_4\text{Nb}_{4.5}\text{O}_{15.5}$ | | $a = 3.848$ $b = 58.87$ $c = 5.498$ | — |
| | $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_4\text{Ti}_{4.5}\text{O}_{15.5}$ | $a = 3.9$ $b = 28.6 \times 2$ $c = 5.5$ | $a = 3.904$ $b = 57.10$ $c = 5.536$ | $P2cb$ ou $Pmcb$ |
| 5 | $\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ | $a = 3.8$ $b = 32.0$ $c = 5.5$ | $a = 3.849$ $b = 32.14$ $c = 5.499$ | $P2nn$ ou $Pnmm$ |
| | $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ | $a = 3.9$ $b = 31.4$ $c = 5.5$ | $a = 3.892$ $b = 31.32$ $c = 5.520$ | |
| 6 | $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Nb}_6\text{O}_{20}$ | $a = 3.8$ $b = 37.5$ $c = 5.5$ | $a = 3.857$ $b = 37.71$ $c = 5.503$ | Cmcm , $\text{Cmc}2_1$ ou $\text{C}2\text{cm}$ |
| | $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ | $a = 3.9$ $b = 36.9$ $c = 5.5$ | $a = 3.892$ $b = 36.804$ $c = 5.516$ | |
| 7 | $\text{Na}_3\text{Ca}_4\text{Nb}_7\text{O}_{23}$ | $a = 3.8$ $b = 43.0$ $c = 5.5$ | $a \sim 3.86$ $b \sim 43.8$ $c \sim 5.5$ | — |

150° (16), permettant ainsi une fluorescence intense, ce qui distingue ces phases des pyrochlores pour lesquels l'angle M-O-Ln est voisin de 90° (23).

Le spectre d'émission, dans le domaine de longueurs d'onde compris entre 5800 et 6300 Å, est reporté à la Fig. 5.

Pour la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ dont la longueur d'onde se situe entre 5780 et 5850 Å, on ne doit observer qu'une raie unique quelle que soit la symétrie du site, or on en distingue deux; ce résultat implique la présence de Eu^{3+} dans deux sites différents.

De même la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ située entre 5850 et 6050 Å doit comporter au plus trois raies or on en observe six.

Cette étude spectroscopique montre que l'euprotium trivalent occupe deux sites cristallographiques de basse symétrie. Il n'y a donc pas d'occupation préférentielle des ions lanthanidiques dans les sites I et II du calcium.

Conclusions

Les phases $(\text{CaLa})_n\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ présentent de grandes analogies avec les phases $(\text{CaNa})_n\text{Nb}_n\text{O}_{3n+2}$ mais aussi des différences liées en particulier à l'existence de défauts d'empilement non constatés dans la seconde série de phases. Par ailleurs, l'étude des phases des systèmes $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$ et $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-CaTiO}_3$ ainsi que $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-NaNbO}_3$ est en cours.

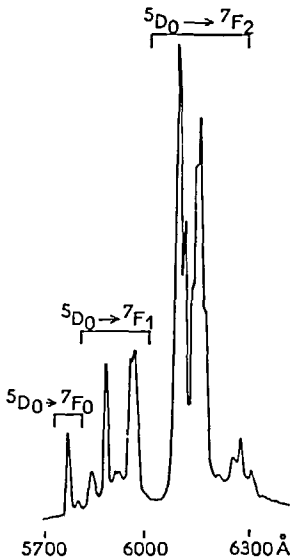


FIG. 5. Spectre d'émission de la phase $\text{Eu}_{0.1}\text{Na}_{0.1}\text{Ca}_{1.8}\text{Nb}_2\text{O}_7$. $T = 298^\circ\text{K}$; $\lambda_{\text{exp}} = 3950 \text{ \AA}$.

Une étude plus approfondie par diffraction X est entreprise; elle sera complétée par un examen en microscopie électronique.

Références

1. A. CARPY, P. AMESTOY, ET J. GALY, *C. R. Acad. Sci. C*, **277**, 501 (1973).
2. M. NANOT, F. QUEYROUX, ET J. C. GILLES, *C. R. Acad. Sci. C* **277**, 505 (1973).
3. L. H. BRIXNER ET K. BABCOCK, *Mater. Res. Bull.* **3**, 817 (1968).
4. A. CARPY, P. AMESTOY, ET J. GALY, *C. R. Acad. Sci. C* **275**, 833 (1972).
5. R. DE PAPE ET J. RAVEZ, *Bull. Soc. Chim. Franc.* **10**, 3283 (1966).
6. J. C. COUSSEINS ET M. SAMOUËL, *C. R. Acad. Sci. C* **265**, 1121 (1967).
7. J. C. COUSSEINS ET M. SAMOUËL, *C. R. Acad. Sci. C* **266**, 915 (1968).
8. H. G. VON SCHNERING ET P. BLECKMANN, *Z. Naturwiss.* **55**, 342 (1968).
9. E. T. KEVE, S. C. ABRAHAMS, ET J. L. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.* **51**, 4928 (1969).
10. E. T. KEVE, S. C. ABRAHAMS, ET J. L. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.* **53**, 3279 (1970).
11. J. F. ROWLAND, N. F. BRIGHT, ET A. JONGEJAN, in "Proceedings of the 7th Conference on Applied X-Ray Analysis", p. 97 (1958). Univ. Denver, Colorado. (See also *Mines Branch Res. Rpt.* **R48**, 1959.)
12. A. JONGEJAN, *J. Less-Common Metals* **19**, 193 (1969).
13. J. K. BRANDON ET H. D. MEGAW, *Phil. Mag.* **21**, 189 (1970).
14. J. LAMURE ET J. L. COLAS, *C. R. Acad. Sci. C* **270**, 700 (1970).
15. F. QUEYROUX, M. HUBER, ET R. COLLONGUES, *C. R. Acad. Sci. C* **270**, 806 (1970).
16. P. AMESTOY, Thèse de 3ème cycle, Université de Bordeaux I (1973).
17. D. DUMORA, R. VON DER MÜHLL, ET J. RAVEZ, *Mater. Res. Bull.* **6**, 561 (1971).
18. K. KUN WU ET I. D. BROWN, *Mater. Res. Bull.* **8**, 593 (1973).
19. Y. BOULLAUD, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux (1968).
20. L. H. AHRENS, *Acta Geochim. Cosmochim.* **2**, 155 (1952).
21. A. CARPY ET J. GALY, *Acta Cryst.*, à paraître.
22. C. LINARES, M. BLANCHARD, ET F. GAUME-MAHM, 7ème Réunion sur les Terres Rares, Moscou (1972).
23. G. BLASSE, *J. Chem. Phys.* **45**, 2356 (1966).