

Synthèse et caractérisation d'une série de titanates pérovskites isotypes de $[\text{CaCu}_3](\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$

B. BOCHU, M. N. DESCHIZEAUX, ET J. C. JOUBERT

Institut National Polytechnique de Grenoble, Laboratoire de Génie Physique, BP 46, 38402 St-Martin-d'Hères, France

ET A. COLLOMB, J. CHENAVAS, ET M. MAREZIO

Laboratoire des Rayons X, Centre National de la Recherche Scientifique, BP 166, 38042 Grenoble Cedex, France

Received July 21, 1978; in final form October 6, 1978

A series of titanates which have perovskite-like arrangements and are isostructural with $[\text{CaCu}_3](\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$ have been synthesized. The total charge of the *A* sites can be modified (1) by substituting the Ca^{2+} cations with monovalent ones and the tetravalent manganese cations of the *B* sites by a mixture of $(\text{Ti}^{4+} + \text{M}^{5+})$ in which $M = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Sb}$, or (2) by substituting the Ca^{2+} cations by a combination of cations plus vacancies. In this case, if the total charge of the *A* sites is 2, one obtains compounds such as $[\text{Th}_{1/2}^{4+}\square_{1/2}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ and $[\text{T}_{2/3}^{3+}\square_{1/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ ($T = \text{rare earth}$); on the contrary, if the charge is less than 2, then one has to compensate it by changing that of the *B* sites. This leads to compounds such as $[\square\text{Cu}_3](\text{Ti}_2\text{M}_2)\text{O}_{12}$ ($M = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Sb}$).

Introduction

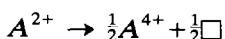
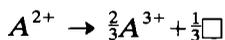
Les composés de formule générale $[\text{AC}_3](\text{B}_4)\text{O}_{12}$ (1-4) sont de type pérovskite ($a \sim 7,4 \text{ \AA}$; groupe d'espace $Im\bar{3}$: $Z = 2$). La structure est constituée par un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres (BO_6) mettant en commun des sommets. Chacun de ces octaèdres est incliné d'un angle voisin de 20° par rapport à la direction qu'il occuperait dans la pérovskite idéale $[\text{A}](\text{B})\text{O}_3$. Cette inclinaison impose une profonde modification du voisinage anionique de $3/4$ des sites *A* et une très faible modification de celui du $1/4$ des sites *A* restant. En effet, dans les composés $[\text{AC}_3](\text{B}_4)\text{O}_{12}$, les cations *A* occupent des sites dodécaédriques presque réguliers (icosaèdres) alors que les cations *C* occupent des sites plan-carrés.

Cette coordination particulière résulte d'un effet Jahn-Teller coopératif important que seuls peuvent assurer Cu^{2+} et Mn^{3+} (état de haut spin); il est probable que cet effet contribue fortement à la stabilité de la structure expliquant ainsi pourquoi des cations aussi petits que Cu^{2+} et Mn^{3+} puissent occuper les $3/4$ des sites *A* de la pérovskite idéale.

Certains membres des deux sous-séries ($C = \text{Cu}^{2+}$ ou Mn^{3+}) doivent, pour des raisons diverses, être préparés sous haute pression et haute température. C'est le cas, par exemple, de $[\text{NaMn}_3](\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$ (1) et de $[\text{T}^{3+}\text{Mn}_3](\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$ (5) où les hautes pressions semblent nécessaires pour assurer au cation Mn^{3+} la coordination plan-carrée. Dans d'autres composés, comme par exemple $[\text{CaCu}_3](\text{Ge}_4)\text{O}_{12}$ (4), les hautes

pressions sont nécessaires pour assurer au germanium une coordination octaédrique. Enfin, dans le cas de $[\text{CaCu}_3](\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$ (2) les hautes pressions sont nécessaires pour éviter une réduction partielle du cation Mn^{4+} . En fait, une pression partielle d'oxygène de 2 kbars suffit à 850°C pour assurer la formation du composé en milieu hydrothermal (6). Par contre, des composés comme $[\text{CaCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ (7); $[\text{T}^{3+}\text{Cu}_3](\text{Ti}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$; (T^{3+} = terres rares) (8) et $[\square\text{Cu}_3](\text{Ti}_2\text{Ta}_2)\text{O}_{12}$ (\square = lacune) peuvent être préparés à la pression ordinaire.

Les exemples cités précédemment montrent que le site A peut être occupé par une lacune (\square) ou par des cations tels que Na^+ , Ca^{2+} , T^{3+} (terres rares) et le site B par Mn^{4+} , Ge^{4+} , Ta^{5+} . Cette très grande diversité des cations susceptibles d'occuper les différents sites de la structure, nous a incité à tenter d'une part, dans le composé $[\square\text{Cu}_3](\text{Ti}_2\text{Ta}_2)\text{O}_{12}$, la substitution de Ta^{5+} par Nb^{5+} et Sb^{5+} , et d'autre part, la substitution des cations A par un ensemble ($\square + \text{A}^{3+}$) ou bien ($\square + \text{A}^{4+}$) suivant les schémas



respectant la charge électrostatique de l'édifice.

Synthèse

Les titanates $[\text{CaCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ et $[\text{CdCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ ont déjà été préparés par Deschamps *et al.* (7) qui ont tenté de décrire l'ordre des cations Ca^{2+} et Cu^{2+} dans le groupe d'espace $Im\bar{3}m$. Ces auteurs ont également réussi à préparer un composé du strontium donnant un diagramme de rayons X très voisin et auquel ils attribuent une formule non stoechiométrique $[\text{Sr}_{0,8}\text{Cu}_{3,2}](\text{Ti}_{4,25})\text{O}_{12,52}$. Plus récemment Propach et Reinen (9) ont proposé un modèle structural pour $[\square\text{Cu}_3](\text{Ta}_2\text{Ti}_2)\text{O}_{12}$. Enfin Propach

(10) a affiné à partir de données de diffraction neutronique sur poudre, les structures de $[\text{CaCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$, $[\text{CdCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ et CuTa_2O_6 .

Les composés $[\text{CaCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$, $[\text{CdCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$, $[\text{SrCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$, $[\text{NaCu}_3](\text{Ti}_3\text{Ta})\text{O}_{12}$, $[\text{NaCu}_3](\text{Ti}_3\text{Nb})\text{O}_{12}$, $[\text{NaCu}_3](\text{Ti}_3\text{Sb})\text{O}_{12}$, $[\square\text{Cu}_3](\text{Ti}_2\text{Ta}_2)\text{O}_{12}$, $[\square\text{Cu}_3](\text{Ti}_2\text{Nb}_2)\text{O}_{12}$, $[\square\text{Cu}_3](\text{Ti}_2\text{Sb}_2)\text{O}_{12}$ et $[\text{T}_{2/3}^{3+}\square_{1/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ (T = terre rare) ont été préparés par chauffage des oxydes à 1000°C dans l'air. Une attention particulière a été apportée à la préparation du composé du strontium qui n'a été obtenu pur qu'après plusieurs broyages et recuits successifs. Il semble probable que la taille importante de Sr^{2+} soit à l'origine d'une certaine instabilité du composé. Un léger excès du CuO (3%) a été utilisé pour la préparation des composés contenant une terre rare. Dans ce cas, pour une terre rare de rayon ionique inférieur à celui de l'holmium on observe, sur un cliché de poudre, la présence de raies d'impuretés que l'on peut identifier comme appartenant à la phase pyrochlore $\text{T}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Le composé $[\text{Th}_{1/2}\square_{1/2}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ a été préparé dans les mêmes conditions (1000°C dans l'air) mais à partir du mélange suivant



Le Tableau I rassemble les principales conditions expérimentales utilisées pour la synthèse des composés ainsi que les impuretés qui apparaissent sur les clichés de rayons X et qui ont pu être identifiées.

Caractérisation aux rayons X

Tous les composés ont été examinés aux rayons X à l'aide d'une chambre à focalisation de Guinier utilisant la longueur d'onde du fer ($\lambda K\alpha 1 = 1,9360 \text{ \AA}$). La méthode de l'étalon interne (Si; $a = 5,4307 \text{ \AA}$) a été choisie afin d'éliminer les erreurs dues à une imprécision dans la détermination de l'origine sur les films et à une contraction ou

TABLEAU I
CONDITIONS DE PREPARATION

| Composés | Produits de départ et température (°C) | Impuretés |
|---|---|---|
| $[\text{CdCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | Oxydes: (700° · 24 hr) + (1000° · 24 hr) | Pur |
| $[\text{CaCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | Oxydes: 1000° · 24 hr | Pur |
| $[\text{SrCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | Oxydes: 1000° (plusieurs broyages et recuits successifs) | Traces SrTiO_3 et CuO |
| $[\text{NaCu}_3](\text{Ti}_3\text{Ta})\text{O}_{12}$ | Na_2CO_3 + oxydes: 1000° · 4 j | Traces NaTaO_3 |
| $[\text{NaCu}_3](\text{Ti}_3\text{Nb})\text{O}_{12}$ | Na_2CO_3 + oxydes: 1000° · 4 j | Pur |
| $[\text{NaCu}_3](\text{Ti}_3\text{Sb})\text{O}_{12}$ | Na_2CO_3 + oxydes: 1000° · 24 hr | Pur |
| $[\square\text{Cu}_3](\text{Ti}_2\text{Ta}_2)\text{O}_{12}$ | Oxydes: 1000° · 24 hr | Pur |
| $[\square\text{Cu}_3](\text{Ti}_2\text{Nb}_2)\text{O}_{12}$ | Oxydes: 950° · 24 hr | Traces $\text{TiO}_2 < 5\%$ |
| $[\square\text{Cu}_3](\text{Ti}_2\text{Sb}_2)\text{O}_{12}$ | Oxydes: 950° · 8 j + broyages | 20% inconnues |
| $[\text{Th}_{1/2}\square_{1/2}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | $\text{Th}(\text{OH})_4$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, TiO_2 : \square 1000° · 24 hr | ThO_2 , TiO_2 |
| $[\text{T}_{2/3}\square_{1/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | Oxydes: 1000° · 24 hr | (La à Ho) pur ou traces de TiO_2 ; (Er à Lu) traces de $\text{T}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ |

dilatation éventuelle de ceux-ci. Les paramètres de maille donnés dans le Tableau II sont déterminés avec une précision estimée à 0,001 Å. Dans le Tableau III, on trouvera la valeur des intensités relatives observées sur un diagramme de poudre pour le composé $[\text{Th}_{1/2}\square_{1/2}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ qui présente la particularité d'avoir un réseau *P* contrairement aux autres composés de la série (voir Discussion).

Affinements des structures de $[\text{CaCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ et de $[\text{Tb}_{2/3}\square_{1/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ par diffraction neutronique

En l'absence de monocristaux, Collomb (11) a vérifié par diffraction neutronique sur un échantillon de poudre, que $[\text{CaCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ était isotype de $[\text{CaCu}_3](\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$. Une analyse du même type a été entreprise sur $[\text{Tb}_{2/3}\square_{1/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ afin de vérifier la

TABLEAU II
PARAMETRES DE MAILLE

| Composés | <i>a</i> (Å) | Composés | <i>a</i> (Å) |
|---|--------------|---|--------------|
| $[\text{CdCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | 7,391 | $[\text{La}_{2/3}^{3+}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | 7,417 |
| $[\text{CaCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | 7,391 | $[\text{Ce}_{1/2}^{4+}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}^a$ | 7,396 |
| $[\text{SrCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | 7,425 | $[\text{Pr}_{2/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | 7,410 |
| $[\text{NaCu}_3](\text{Ti}_3\text{Ta})\text{O}_{12}$ | 7,425 | $[\text{Nd}_{2/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | 7,400 |
| $[\text{NaCu}_3](\text{Ti}_3\text{Nb})\text{O}_{12}$ | 7,426 | $[\text{Sm}_{2/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | 7,394 |
| $[\text{NaCu}_3](\text{Ti}_3\text{Sb})\text{O}_{12}$ | 7,416 | $[\text{Eu}_{2/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | 7,390 |
| $[\text{Th}_{1/2}\square_{1/2}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | 7,394 | $[\text{Gd}_{2/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | 7,388 |
| $[\square\text{Cu}_3](\text{Ta}_2\text{Ti}_2)\text{O}_{12}$ | 7,443 | $[\text{Tb}_{2/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | 7,383 |
| $[\square\text{Cu}_3](\text{Nb}_2\text{Ti}_2)\text{O}_{12}$ | 7,452 | $[\text{Dy}_{2/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | 7,379 |
| $[\square\text{Cu}_3](\text{Sb}_2\text{Ti}_2)\text{O}_{12}$ | 7,421 | $[\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | 7,378 |
| | | $[\text{Er}_{2/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | 7,376 |
| | | $[\text{Tm}_{2/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | 7,374 |
| | | $[\text{Yb}_{2/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | 7,372 |
| | | $[\text{Lu}_{2/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | 7,369 |
| | | $[\text{Y}_{2/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | 7,378 |

^a Le composé $\text{Ce}_{2/3}^{3+}\text{Cu}_3(\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ n'a pas pu être préparé (voir Discussion).

TABLEAU III
INTENSITES OBSERVEES SUR UN DIAGRAMME DE
POUDRE POUR $[\text{Tb}_{1/2}\square_{1/2}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$

| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>I</i> observées (unités arbitraires) |
|----------|----------|----------|--|
| 1 | 0 | 0 | 22 |
| 1 | 1 | 0 | 5 |
| 1 | 1 | 1 | 17 |
| 2 | 0 | 0 | 8 |
| 2 | 1 | 0 | 26 |
| 2 | 1 | 1 | 2 |
| 2 | 2 | 0 | 100 |
| 3 | 0 | 0 | 13 |
| 3 | 1 | 0 | 14 |
| 3 | 1 | 1 | 8 |
| 2 | 2 | 2 | 10 |
| 3 | 2 | 0 | 2 |
| 3 | 2 | 1 | 10 |
| 4 | 0 | 0 | 32 |
| 3 | 2 | 2 | 12 |
| 3 | 3 | 0 | 5 |
| 4 | 1 | 1 | |
| 3 | 3 | 1 | 2 |
| 4 | 2 | 0 | 5 |
| 4 | 2 | 1 | 8 |
| 4 | 2 | 2 | 46 |
| 5 | 0 | 0 | 7 |
| 4 | 3 | 0 | |
| 5 | 1 | 0 | 7 |
| 5 | 1 | 1 | <2 |
| 3 | 3 | 3 | |

stoechiométrie de ce composé. En effet, très récemment, Vincent *et al.* (12) ont montré que le composé CuTa_2O_6 , dont la structure dérive de celle de $[\text{CaCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$, contient une proportion importante (~15%) de cuivre monovalent Cu^+ . La présence d'un

certain pourcentage d'ions Cu^+ sur les sites carrés permettrait alors une augmentation du taux d'occupation des sites *A*, ceci jusqu'à la composition limite $[\text{Tb}^{3+}\text{Cu}_2^{2+}\text{Cu}^+](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$.

Les enregistrements des diagrammes de $[\text{CaCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ et de $[\text{Tb}_{2/3}\square_{1/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ ont été effectués à la température ambiante, à l'aide d'un spectromètre deux cercles travaillant à la longueur d'onde $\lambda = 1,146 \text{ \AA}$ ou $\lambda = 1,225 \text{ \AA}$, le balayage angulaire 2θ du compteur se faisant par pas de $10/100^\circ$. A l'aide des intensités de diffraction nucléaire mesurées à partir de ces diagrammes et corrigées du facteur de Lorentz, nous avons affiné, par une méthode de moindre carrés, le paramètre de position de l'anion oxygène, les facteurs thermiques isotropes de tous les ions ainsi que les taux d'occupation du cation Tb^{3+} dans le cas de $[\text{Tb}_{2/3}\square_{1/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$. Les positions choisies dans le groupe d'espace *Im*3 sont définies comme suit:

| | | | | | | |
|---|----|-------|---------------|---------------|---------------|-----|
| <i>A</i> ($\text{Ca}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$) | en | $2a$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cu^{2+} , | en | $6b$ | 0 | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | |
| Ti^{4+} | en | $8c$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | |
| O^{2-} | en | $24g$ | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>0</i> | |

Les longueurs de Fermi choisies sont:

$$b(\text{Ca}) = 0,466; \quad b(\text{Tb}) = 0,76; \quad b(\text{Cu}) = 0,76; \quad b(\text{Ti}) = -0,335;$$

$$b(\text{O}) = 0,58 \text{ exprimées en } 10^{-12} \text{ cm (13).}$$

TABLEAU IV
POSITIONS FINALES ET FACTEURS THERMIQUES ISOTROPES (\AA^2)

| | $[\text{CaCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ | | | | $[\text{Tb}_{2/3}\square_{1/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}^a$ | | | |
|-----------------------|---|----------|---------|------------|---|---------|---------|------------|
| | Ca | Cu | Ti | O | Tb | Cu | Ti | O |
| <i>x</i> | 0 | 0 | 0,25 | 0,3038 (2) | 0 | 0 | 0,25 | 0,3030 (5) |
| <i>y</i> | 0 | 0,5 | 0,25 | 0,1786 (2) | 0 | 0,5 | 0,25 | 0,1797 (5) |
| <i>z</i> | 0 | 0,5 | 0,25 | 0 | 0 | 0,5 | 0,25 | 0 |
| <i>B</i> | 0,8 (2) | 0,20 (8) | 0,4 (1) | 0,30 (4) | 0,7 (3) | 0,2 (2) | 0,5 (2) | 0,37 (9) |
| <i>R</i> ^b | | | 1% | | | | 1,8% | |

^a Taux d'occupation expérimental du site Tb: $\tau = 0,71 \pm 0,03$.

^b $R = \sum (I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}) / \sum I_{\text{obs}}$.

Nous avons consigné dans le Tableau IV, les valeurs finales des paramètres de position et des facteurs thermiques isotropes, ainsi que le taux d'occupation ($\tau = 0,71 \pm 0,03$) de Tb dans le cas du composé $[\text{Tb}_{2/3}\square_{1/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$. Dans les Tableaux V et VI, nous comparons les intensités nucléaires observées et calculées respectivement dans les composés $[\text{CaCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ et $[\text{Tb}_{2/3}\square_{1/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$. Les distances interatomiques et les angles, accompagnés de leurs déviations standards, sont consignés dans le Tableau VII; ces valeurs ont été calculées par le programme X-ray, en utilisant

TABLEAU V
COMPARAISON DES INTENSITES NUCLEAIRES
OBSERVEES ET CALCULEES DANS $[\text{CaCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$

| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>I</i> _{obs} | <i>I</i> _{calc} |
|----------|----------|----------|-------------------------|--------------------------|
| 1 | 1 | 0 | <i>x</i> ^a | 7 |
| 2 | 0 | 0 | 241 | 235 |
| 2 | 1 | 1 | 92 | 94 |
| 2 | 2 | 0 | 29 | 25 |
| 3 | 1 | 0 | 853 | 547 |
| 1 | 3 | 0 | | 547 |
| 2 | 2 | 2 | 1735 | 1728 |
| 3 | 2 | 1 | 942 | 719 |
| 2 | 3 | 1 | | 231 |
| 4 | 0 | 0 | 335 | 320 |
| 3 | 3 | 0 | 294 | 295 |
| 4 | 1 | 1 | | 6 |
| 4 | 2 | 0 | 647 | 565 |
| 2 | 4 | 0 | | 92 |
| 3 | 3 | 2 | 257 | 267 |
| 4 | 2 | 2 | 621 | 625 |
| 4 | 3 | 1 | 225 | 3 |
| 3 | 4 | 1 | | 4 |
| 5 | 1 | 0 | | 225 |
| 1 | 5 | 0 | 477 | 4 |
| 5 | 2 | 1 | | 462 |
| 2 | 5 | 1 | 4 | 8 |
| 4 | 4 | 0 | | <i>x</i> |
| 4 | 3 | 3 | 2844 | 74 |
| 5 | 3 | 0 | | 903 |
| 3 | 5 | 0 | | 503 |
| 4 | 4 | 2 | 3406 | 1431 |
| 6 | 0 | 0 | | 1415 |
| 5 | 3 | 2 | | 1975 |
| 3 | 5 | 2 | 1817 | 1691 |
| 6 | 1 | 1 | | 49 |
| | | | | 76 |

^a Intensités non mesurables.

TABLEAU VI
COMPARAISON DES INTENSITES NUCLEAIRES
OBSERVEES ET CALCULEES DANS $[\text{Tb}_{2/3}\square_{1/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$

| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>I</i> _{obs} | <i>I</i> _{calc} |
|----------|----------|----------|-------------------------|--------------------------|
| 1 | 1 | 0 | 2 | 2 |
| 2 | 0 | 0 | 86 | 84 |
| 2 | 1 | 1 | 24 | 24 |
| 2 | 2 | 0 | 7 | 7 |
| 3 | 1 | 0 | 298 | 94 |
| 1 | 3 | 0 | | 191 |
| 2 | 2 | 2 | 616 | 625 |
| 3 | 2 | 1 | 332 | 74 |
| 2 | 3 | 1 | | 257 |
| 4 | 0 | 0 | 117 | 122 |
| 3 | 3 | 0 | 97 | 94 |
| 4 | 1 | 1 | | 1 |
| 4 | 2 | 0 | 233 | 37 |
| 2 | 4 | 0 | | 203 |
| 3 | 3 | 2 | 73 | 80 |
| 4 | 2 | 2 | 220 | 224 |
| 4 | 3 | 1 | 88 | 1 |
| 3 | 4 | 1 | | 3 |
| 5 | 1 | 0 | | 0 |
| 1 | 5 | 0 | 152 | 73 |
| 5 | 2 | 1 | | 1 |
| 2 | 5 | 1 | 39 | 150 |
| 4 | 4 | 0 | | 36 |
| 4 | 3 | 3 | 934 | 283 |
| 5 | 3 | 0 | | 158 |
| 3 | 5 | 0 | | 499 |
| 4 | 4 | 2 | 1170 | 491 |
| 6 | 0 | 0 | | 667 |
| 5 | 3 | 2 | | 16 |
| 3 | 5 | 2 | 635 | 603 |
| 6 | 1 | 1 | | 21 |

ant les positions finales obtenues après affinement, ainsi que les paramètres de réseau déterminés précédemment (Tableau II). Les résultats concernant l'affinement de $[\text{CaCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ (9) sont en bon accord avec ceux publiés par Propach (10).

Discussion

L'affinement de la structure de $[\text{Tb}_{2/3}\square_{1/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ montre clairement que le taux d'occupation des sites A ($\tau = 0,71 \pm 0,03$) est très voisin de la valeur théorique 2/3. Ce résultat exclut donc la présence de cuivre monovalent et confirme la

TABLEAU VII
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES (°) DANS $[\text{CaCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ ET
 $[\text{Tb}_{2/3}\square_{1/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ OBTENUS PAR AFFINEMENT DES DONNEES DE DIFFRACTION
NEUTRONIQUE SUR POUDRES^a

| | Paramètre de maille (Å) | |
|--|---|---|
| | 7,391 ± 0,001 | 7,383 ± 0,001 |
| Polyèdre A (A = Ca²⁺ ou Tb³⁺) | CaCu₃Ti₄O₁₂ | Tb_{2/3}Cu₃Ti₄O₁₂ |
| A-O × 12 | 2,604 (2) | 2,601 (4) |
| O(XXI)-O(XVII) × 24 | 2,764 (2) | 2,756 (5) |
| O(XXI)-O(XVIII) × 6 | 2,640 (2) | 2,654 (6) |
| O(XV)-A(II)-O(XVIII) × 6 | 119,10 (5) | 118,6 (1) |
| O(XXI)-A(II)-O(XVIII) × 6 | 60,90 (5) | 61,3 (1) |
| O(XVI)-A(II)-O(XVIII) × 24 | 64,09 (3) | 63,97 (9) |
| Polyèdre C (C = Cu²⁺) | | |
| C(I)-O(XXII) × 4 | 1,961 (2) | 1,969 (4) |
| C(I)-O(V) × 4 | 2,783 (2) | 2,777 (4) |
| C(I)-O(XXI) × 4 | 3,269 (2) | 3,256 (4) |
| O(XIX)-O(XXII) × 2 | 2,640 (2) | 2,654 (6) |
| O(XIII)-O(XXII) × 4 | 2,900 (3) | 2,909 (6) |
| O(V)-O(XXII) × 8 | 2,786 (2) | 2,780 (4) |
| O(XI)-C(I)-O(V) × 2 | 117,20 (6) | 116,8 (1) |
| O(VIII)-C(I)-O(V) × 2 | 62,80 (6) | 63,2 (1) |
| O(XIX)-C(I)-O(XXII) × 2 | 84,62 (8) | 84,7 (2) |
| O(XIII)-C(I)-O(XXII) × 2 | 95,38 (8) | 95,3 (2) |
| O(V)-C(I)-O(XXII) × 8 | 69,47 (3) | 69,32 (8) |
| Octaèdre B (B = Ti⁴⁺) | | |
| B-O × 6 | 1,962 (6) | 1,957 (2) |
| O(V)-O(XXII) × 6 | 2,786 (2) | 2,780 (4) |
| O(XXI)-O(XVII) × 6 | 2,764 (2) | 2,756 (5) |
| O(XXI)-B(I)-O(XVII) × 6 | 89,55 (8) | 89,5 (2) |
| O(V)-B(I)-O(XXII) × 6 | 90,45 (8) | 90,5 (2) |
| Angles importants | | |
| C(I)-O(XIX)-B(I) | 109,32 (5) | 109,0 (1) |
| C(I)-O(II)-B(I) | 81,68 (5) | 83,0 (1) |
| C(I)-O(XXI)-B(I) | 70,45 (5) | 70,7 (1) |
| C(I)-O(XIX)-A(II) | 107,24 (6) | 106,9 (2) |
| C(I)-O(II)-A(I) | 151,85 (8) | 152,3 (2) |
| C(I)-O(XXI)-A(II) | 77,06 (6) | 77,3 (1) |
| B(I)-O(I)-A(I) | 87,90 (7) | 87,9 (1) |
| C(I)-O(XVI)-C(II) | 100,91 (8) | 100,8 (2) |
| C(I)-O(XIX)-C(IV) | 175,70 (9) | 175,8 (2) |
| C(I)-O(VIII)-C(II) | 74,79 (4) | 75,0 (1) |
| B(I)-O(XXI)-B(II) | 140,6 (1) | 141,2 (2) |
| Angle (°) de l'inclinaison des octaèdres | 19,7 | 19,4 |

^a La numérotation des atomes correspond à la figure publiée dans la Réf. (3).

formule chimique du composé. D'autre part, aucune raie supplémentaire n'étant apparue aussi bien sur les clichés de rayons X que les enregistrements de diffraction neutronique, on peut en conclure qu'il n'existe pas d'ordre entre le terbium et la lacune. Par contre, ce n'est pas le cas dans le composé du thorium $[\text{Th}_{1/2}\square_{1/2}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ où le thorium et la lacune sont ordonnés comme le suggère la présence de nombreuses raies supplémentaires nécessitant, pour leur interprétation, une indexation dans une maille cubique P de paramètre $a = 7,394 \pm 0,001 \text{ \AA}$ (Tableau III).

La variation du paramètre de maille en fonction du numéro atomique de la terre rare (Fig. 1) pour les composés de formule $[\text{T}_{2/3}\square_{1/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ suit sensiblement une loi linéaire décroissante. Cependant, une anomalie apparaît pour le composé du cérium pour lequel la valeur du paramètre de maille est très inférieure à celle que l'on

serait en droit d'espérer. Une explication peut-être donnée en supposant que le composé contient une quantité importante de Ce^{4+} dont le rayon ionique est très inférieur à celui de Ce^{3+} . On peut, en effet, envisager l'existence d'un composé du cérium tétravalent $[\text{Ce}_{1/2}\square_{1/2}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ analogue à $[\text{Th}_{1/2}\square_{1/2}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$. Cependant aucune raie supplémentaire (due à un ordre éventuel entre Ce^{4+} et la lacune) n'a pu être mise en évidence aux rayons X, même après un recuit prolongé sous atmosphère d'oxygène.

La distance Ca-O (2,608 Å) dans le composé $[\text{CaCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ est un peu supérieure à celles obtenues pour les composés isotypes $[\text{CaCu}_3](\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$: (2,562 Å) et $[\text{CaCu}_3](\text{Ge}_4)\text{O}_{12}$: (2,549 Å). On constate donc que la distance Ca-O augmente lorsque la taille des octaèdres augmente ($\text{Ge-O} = 1,895 \text{ \AA}$; $\text{Mn-O} = 1,915 \text{ \AA}$; $\text{Ti-O} = 1,962 \text{ \AA}$) et que simul-

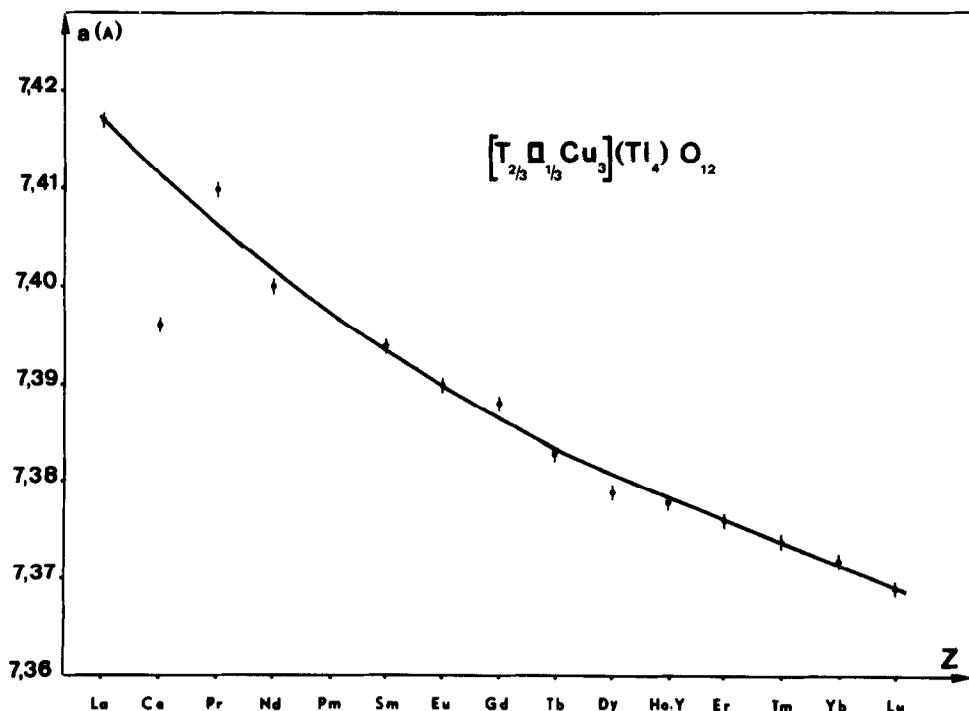


FIG. 1. Variation des paramètres de maille des composés $[\text{T}_{2/3}\square_{1/3}\text{Cu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$ en fonction du numéro atomique de la terre rare.

tanément, le facteur d'agitation thermique du site *A* augmente ($0,5 \text{ \AA}^2$ dans $[\text{CaCu}_3](\text{Ge}_4)\text{O}_{12}$ et $[\text{CaCu}_3](\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$ contre $0,8 \text{ \AA}^2$ dans $[\text{CaCu}_3](\text{Ti}_4)\text{O}_{12}$). Ce résultat semble confirmer le fait que la taille des sites *A* dépend plutôt de la taille des octaèdres *B* que de celle du cation *A* lui-même; ce dernier compensant la différence par un facteur d'agitation thermique important. Une observation analogue avait déjà été faite pour le sodium ($1,27 \text{ \AA}^2$) dans le composé $[\text{NaMn}_3](\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$.

Références

1. M. MAREZIO, P. D. DERNIER, J. CHENAVAS, ET J. C. JOUBERT, *J. Solid State Chem.* **6**, 16 (1973).
2. J. CHENAVAS, J. C. JOUBERT, M. MAREZIO, ET B. BOCHU, *J. Solid State Chem.* **14**, 25 (1975).
3. M. N. DESCHIZEAUX, J. C. JOUBERT, A. VEGAS, A. COLLOMB, J. CHENAVAS, ET M. MAREZIO, *J. Solid State Chem.* **19**, 45 (1976).
4. Y. OZAKI, M. GHEDIRA, J. CHENAVAS, J. C. JOUBERT, ET M. MAREZIO, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 3615 (1977).
5. J. CHENAVAS, J. J. CAPPONI, J. C. JOUBERT, ET M. MAREZIO, in "Proceedings of the 4th International Conference on High Pressure, 1975," p. 176; special issue of *Rev. Phys. Chem. Japan*.
6. B. BOCHU, J. CHENAVAS, A. COLLOMB, M. N. DESCHIZEAUX, G. FILLION, J. C. JOUBERT, ET M. MAREZIO, *Physica B* **86-88**, 929 (1977).
7. A. DESCHANVRES, B. RAVEAU, ET F. TOLLEMER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4077 (1967).
8. C. MEYER, Y. GROS, B. BOCHU, A. COLLOMB, J. CHENAVAS, J. C. JOUBERT, ET M. MAREZIO, *Phys. Status Solidi A* **48**, no. 2 (1978).
9. V. PROPACH ET D. REINEN, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **7**, 569 (1971).
10. V. PROPACH, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **435**, 161 (1977).
11. A. COLLOMB, Thèse, Grenoble (1976); CNRS A. O. 12577.
12. H. VINCENT, B. BOCHU, J. J. AUBERT, J. C. JOUBERT, ET M. MAREZIO, *J. Solid State Chem.* **24**, 245 (1978).
13. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. IV, p. 270.