

## Synthèse et caractérisation cristallographique et physique d'une série de composés $ACu_3Ru_4O_{12}$ de type perovskite

M. LABEAU ET B. BOCHU

Laboratoire de Génie Physique, ENSIEG, B.P. 46, 38402,  
Saint-Martin-d'Herès, France

ET J. C. JOUBERT ET J. CHENAVAS

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, B.P. 166 X, 38042, Grenoble Cedex,  
France

Received May 31, 1979; in final form October 4, 1979

A series of ruthenates with the perovskite-like arrangement has been synthesized. The general formula is  $(ACu_3)(Ru_4)O_{12}$  where  $(ACu_3)$  and  $(Ru_4)$  occupy the  $A$  and  $B$  sites of the ideal  $ABO_3$  perovskite structure, respectively;  $A = Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ , and  $Nd^{3+}$ . The change of the  $A$  site charge is balanced by a change of the ruthenium valence (+3, +4, or +5). The stability of the structure is strongly related to the relative size of the cations on the dodecahedral and octahedral sites. The magnetic susceptibility of the compounds with  $A = Na$ ,  $Ca$ , and  $La$  is temperature independent above 70°K (for  $Ca$ ), 120°K (for  $La$ ), or 220°K (for  $Na$ ) (Pauli paramagnetism). Resistivity measurements made on sintered samples between 77 and 300°K confirm the metallic nature of these compounds.

### Introduction

Ce travail se place dans le cadre de l'étude d'une nouvelle série d'oxydes mixtes à structure pérovskite déformée de formule  $ACu_3B_4O_{12}$  (1-4) avec  $B = Mn, Ge, Ti$ , etc. Le paramètre de la maille cubique de ces composés est le double de celui de la pérovskite non déformée. Un ordre existe sur les sites à coordinance 12 entre les cations  $A$  et les atomes de cuivre. L'intérêt suscité par les oxydes conducteurs contenant du ruthénium pour la recherche de nouveaux matériaux d'électrodes et de catalyseurs nous a poussé à entreprendre la préparation et l'étude cristallographique et physique des composés  $ACu_3Ru_4O_{12}$  dans lesquels  $A$  représente un cation monovalent

( $Na^+$ ), bivalent ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) ou trivalent ( $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ).

### I. Synthèse des matériaux

#### 1. Les phases $ACu_3Ru_4O_{12}$ avec $A = Ca, Sr, Cd, Na$

Ces phases ont été obtenues à partir des mélanges intimes des oxydes de cuivre  $CuO$ , de ruthénium  $RuO_2$  et des carbonates de l'élément  $A$ . Ces mélanges, pastillés et placés dans une nacelle de platine recouverte, ont subi une calcination à 950°C pendant 3 jours entrecoupée de plusieurs broyages.

Avec  $A = Ca, Sr, Na$  les phases obtenues sont pures, à condition d'utiliser au départ un défaut de  $RuO_2$  de 10% par rapport à la

composition correspondant à la formule  $ACu_3Ru_4O_{12}$ . Avec Cd, le composé ne se forme que difficilement; le rendement de la réaction est de l'ordre de 10%; cela tient très vraisemblablement à la taille de  $Cd^{2+}$  plus faible que celle de  $Ca^{2+}$  et de  $Sr^{2+}$ .

Des monocristaux de  $NaCu_3Ru_4O_{12}$  ont pu être obtenus à partir des oxydes et carbonates de départ mélangés avec un excès de chlorure de sodium fondu à 820°C et refroidi lentement. Celui-ci est un mauvais solvant pour le composé mais il favorise la croissance des cristallites. Des cristaux noirs de forme cubique de l'ordre de 2/10 mm de côté ont pu ainsi être obtenus.

Des essais de croissance de monocristaux de  $CaCu_3Ru_4O_{12}$  dans différents flux, comme par exemple  $PbO-B_2O_3$ , s'étant révélés négatifs, la synthèse hydrothermale a été tentée. Le mélange  $Ca(OH)_2 + 3CuO + 4RuO_2$  placé dans de l'eau légèrement acidulée, a été porté à 600°C et 2 kbar. De petits cristaux noirs cubiques de quelques 1/100 mm ont pu ainsi être obtenus.

## 2. Les phases $LnCu_3Ru_4O_{12}$ avec $Ln = La, Pr, Nd$

La méthode de synthèse de ces phases sous forme de poudre est identique à la précédente; elle a été réalisée à partir du mélange des oxydes  $Ln_2O_3$ ,  $CuO$  et  $RuO_2$ . L'oxyde de lanthane  $La_2O_3$  a été calciné à 950°C pendant 12 hr puis pesé rapidement à cause de la tendance de cet oxyde à absorber le gaz carbonique et la vapeur d'eau.

Initialement, par analogie avec le composé  $La_{2/3}□_{1/3}Cu_3Ti_4O_{12}$  (4) nous nous sommes orientés vers une formule analogue. En fait, en voulant obtenir un produit pur, nous avons très vite réalisé que dans le cas du Ru le site XII de la structure pérovskite est plein, ce qui correspond à une formule du type  $LnCu_3Ru_4O_{12}$ . Cependant, comme avec Ca, Sr et Na, pour obtenir une phase pure il est nécessaire de

partir d'un défaut de  $RuO_2$  de 10% par rapport à la composition correspondant à la formule  $LnCu_3Ru_4O_{12}$ .

Le fait que le site XII soit plein implique la présence soit de cuivre monovalent (un sur trois) sur les sites carrés soit de ruthénium trivalent sur les octaèdres ( $1Ru^{3+} + 3Ru^{4+}$ ). A 950°C le composé  $LaCu_3Ru_4O_{12}$  se décompose partiellement sous courant d'oxygène et totalement sous courant d'argon et d'hydrogène.

Par ailleurs, il n'a été possible de préparer les composés  $LnCu_3Ru_4O_{12}$  dans les conditions expérimentales décrites qu'avec  $Ln = La, Pr$  et  $Nd$ . Avec le samarium il est possible de préparer une phase isotype en substituant partiellement le titane au ruthénium. Ceci entraîne une diminution du paramètre de maille ( $r(Ti^{4+}) = 0,605 \text{ \AA}$ ,  $r(Ru^{4+}) = 0,620 \text{ \AA}$ ). Le rendement de la réaction est d'autant meilleur que la quantité de titane substitué est plus importante. Cela illustre l'influence sur la stabilité de la structure de la taille du cation  $A$  en site icosaédrique par rapport à celle du cation  $B$  en site octaédrique: lorsque ce dernier site est occupé uniquement par  $Ru^{4+}$ , les composés  $ACu_3Ru_4O_{12}$  ne sont pas stables pour des cations  $A^{3+}$  de la taille du samarium ou plus petits. Par contre, les composés existent pour toute la série des terres rares (La à Lu) lorsque les octaèdres sont occupés par des ions Mn de taille nettement plus petite (6).

## II. Caractérisation cristallographique

Les clichés de rayons X ont été obtenus sur une chambre de Guinier à focalisation avec le silicium comme étalon interne et avec la longueur d'onde  $K\alpha$  du Fe. L'indexation des raies des clichés a pu être faite, pour tous les composés, avec une maille cubique centrée. Les paramètres de maille, affinés par la méthode des moindres carrés, correspondent au double de celui de la pérovskite non déformée. Ils sont

TABLEAU I  
PARAMÈTRES DE MAILLE

Rayon du cation <i>A</i> en site XII (5)	Composé	<i>a</i> (Å) <sup>a</sup>
1,31	CdCu <sub>3</sub> Ru <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	7,42
1,34	CaCu <sub>3</sub> Ru <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	7,421
1,36	LaCu <sub>3</sub> Ru <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	7,479
1,39	NaCu <sub>3</sub> Ru <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	7,390
1,44	SrCu <sub>3</sub> Ru <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	7,450
—	PrCu <sub>3</sub> Ru <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	7,463
1,27	NdCu <sub>3</sub> Ru <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	7,456

<sup>a</sup> Précision sur les paramètres de maille:  $2 \times 10^{-3}$  Å sauf pour Cd.

rassemblés, ainsi que quelques spectres de diffraction, dans les Tableaux I et II. L'étude d'un monocristal de NaCu<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>12</sub> sur une chambre de précession confirme le groupe d'espace *Im3* trouvé pour CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> et CaCu<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (2).

Pour les cations *A* bivalents (Cd, Ca, Sr) le paramètre de maille évolue comme la taille du cation. Le composé avec La<sup>3+</sup>, dont le rayon ionique en site XII est situé entre celui de Ca et celui de Sr (Tableau I), a une maille nettement plus grande que celle de Sr; cela peut correspondre au fait

que, ou bien la valence moyenne de Ru est inférieure à 4, ou bien celle de Cu est inférieure à 2. De la même façon, la maille du composé avec Na est inférieure à celle du composé avec Cd: la valence moyenne de Ru doit, dans ce cas, être supérieure à 4, la formule la plus probable étant NaCu<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub><sup>4+</sup>Ru<sup>5+</sup>O<sub>12</sub>.

D'autre part, des essais de synthèse des composés LnCu<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub> ont été effectués avec les mêmes conditions expérimentales que pour LaCu<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. Pour Ln = La, Pr, Nd, Sm et Eu le composé se forme avec des impuretés en faible quantité (LaFeO<sub>3</sub> pour Ln = La, LnFeO<sub>3</sub> et Ln<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pour Ln = Pr, Nd, Sm et Eu). Les paramètres de maille sont inférieurs à ceux des composés où le ruthénium est seul (Fig. 1). Il semble donc que les ions Fe<sup>3+</sup> (*r* = 0, 62 Å) ne peuvent se substituer qu'à des ions Ru<sup>3+</sup>, de rayon ionique supérieur (*r* = 0, 68 Å). D'autre part la non existence du composé LaCu<sub>2</sub><sup>2+</sup>Cu<sup>+</sup>Ti<sub>4</sub><sup>4+</sup>O<sub>12</sub> alors que La<sub>2/3</sub>Cu<sub>3</sub><sup>2+</sup>Ti<sub>4</sub><sup>4+</sup>O<sub>12</sub> existe, est un argument supplémentaire en faveur de la présence de Ru<sup>3+</sup> dans la structure des composés LnCu<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (4). Signalons à ce sujet

TABLEAU II  
SPECTRES DE DIFFRACTION DES COMPOSÉS  $A\text{Cu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$  (*A* = Na, Ca, La)

<i>h k l</i>	NaCu <sub>3</sub> Ru <sub>4</sub> O <sub>12</sub>			CaCu <sub>3</sub> Ru <sub>4</sub> O <sub>12</sub>			LaCu <sub>3</sub> Ru <sub>4</sub> O <sub>12</sub>		
	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>calc</sub>	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>calc</sub>	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>calc</sub>	<i>I</i> <sub>obs</sub>
110	5,227	5,226	5	5,248	5,247	1	5,286	5,288	4
200	3,696	3,695	19	3,709	3,710	18	3,738	3,739	5
211	3,019	3,017	4	3,030	3,030	2	3,053	3,053	1
220	2,613	2,613	100	2,624	2,624	100	2,644	2,644	100
310	2,337	2,337	6	2,346	2,347	5	2,365	2,365	3
222	2,134	2,133	3	2,143	2,142	2	—	—	0
321	1,9750	1,9751	2	1,9838	1,9833	2	1,9990	1,9988	3
400	1,8470	1,8475	24	1,8554	1,8553	24	1,8700	1,8697	26
330 } 411 }	1,7420	1,7418	1	1,7492	1,7491	1	1,7628	1,7628	<1
420	1,6521	1,6525	13	1,6592	1,6594	8	1,6723	1,6724	3
332	1,5752	1,5756	<1	1,5823	1,5822	1	—	—	0
422	1,5085	1,5085	44	1,5148	1,5148	48	1,5268	1,5266	41

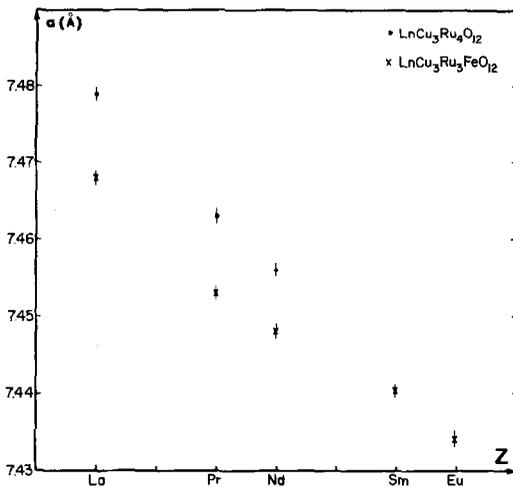


FIG. 1. Variation des paramètres de maille des composés  $\text{LnCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$  (●) et  $\text{LnCu}_3\text{Ru}_3\text{FeO}_{12}$  (X) en fonction du numéro atomique de la terre rare.

l'existence du composé  $\text{LaRu}^{3+}\text{O}_3$  préparé par Bouchard et Weiher (7). L'étude structurale complète des trois composés  $\text{NaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$  et  $\text{LaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$  est en cours; elle permettra de préciser ce dernier point.

### III. Propriétés physiques

#### 1. Susceptibilité magnétique de $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ ( $A = \text{Na}, \text{Ca}, \text{La}$ )

Les mesures de susceptibilité ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant dans un champ de 8 kG, entre 4°K et la température ambiante. Pour les 3 échantillons étudiés et pour des températures croissantes, la susceptibilité décroît puis devient indépendante de la température en prenant une faible valeur: quelques  $10^{-6}$  uem/g (Fig. 2).

#### 2. Résistivité et pouvoir thermoélectrique

La résistivité a été mesurée sur des barreaux frittés à l'aide d'une méthode à 4 points en courant continu entre 77°K et la température ambiante.

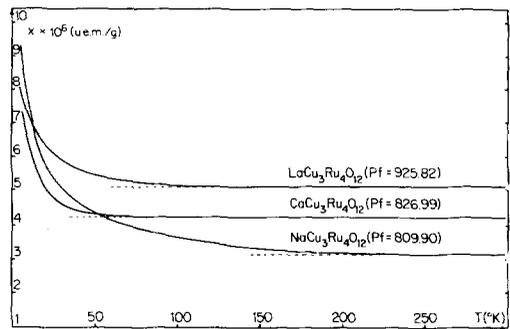


FIG. 2. Susceptibilité magnétique des composés  $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Na}, \text{Ca}, \text{La}$ ) ( $\text{Pf} =$  poids formulaire).

Les trois échantillons ont leur résistivité qui augmente avec la température (Fig. 3). Pour  $\text{NaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$  et  $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ , le comportement de la résistivité est très proche de celui d'un métal:  $\rho = \rho_0(1 + \alpha T)$ ; cependant vers les hautes températures le coefficient  $\alpha$  diminue progressivement. Le composé  $\text{LaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$  a un comportement métallique entre 80 et 300°K avec une rupture de la pente de la droite à 172°K qui semble indiquer une transition mais qu'on ne retrouve pas sur les mesures de susceptibilité.

Ces mesures de résistivité ont été complétées par des mesures de pouvoir thermoélectrique, aux environs de la température ambiante, sur des échantillons

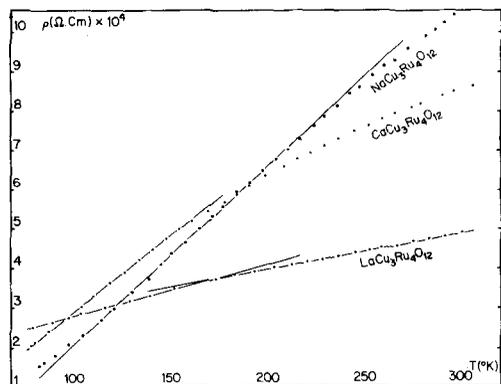


FIG. 3. Résistivité électrique des composés  $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Na}, \text{Ca}, \text{La}$ ).

frittés en forme de barreau cylindrique (jonction chaude à 65°C, jonction froide à 35°C). Dans ces conditions, le coefficient de Seebeck des composés  $ACu_3Ru_4O_{12}$  avec  $A = Na, Ca, La$  a été respectivement trouvé égal à  $-10, -12, \text{ et } -15 \mu V/^\circ C$ . La valeur négative de ce coefficient prouve que pour ces trois échantillons l'espèce mobile est constituée d'électrons dans une bande de conduction partiellement remplie.

### 3. Analyse des résultats

Pour les trois échantillons, au-delà d'une certaine température, la susceptibilité magnétique devient indépendante de la température et prend une valeur faible: de  $3 \times 10^{-6}$  à  $5 \times 10^{-6}$  uem/g. Ce comportement correspond à un paramagnétisme de Pauli d'électrons collectifs, en accord avec le caractère métallique constaté sur les mesures de résistivité.

Vers les basses températures, la susceptibilité magnétique augmente au fur

et à mesure que la température décroît. Ceci pourrait correspondre à un début de localisation des électrons, mais nous ne pouvons exclure la possibilité d'une contribution paramagnétique due à une faible quantité d'une phase parasite non observable aux rayons X.

### Bibliographie

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. B. BOCHU, M. N. DESCHIZEAUX, J. C. JOUBERT, A. COLLOMB, J. CHENAVAS, ET M. MAREZIO, *J. Solid State Chem.* **29**, 291 (1979).
5. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
6. B. BOCHU ET J. C. JOUBERT, *Int. Conf. Mag. Munich* (1979).
7. R. J. BOUCHARD ET J. F. WEIHER, *J. Solid State Chem.* **4**, 80 (1972).