

Données cristallographiques sur une nouvelle série de manganites mixtes de terre rare et d'alcalino-terreux

M. N. DESCHIZEAUX CHERUY

Laboratoire de Matériaux, Section Génie Physique, ENS-IEG, Domaine Universitaire B.P. n° 46, 38402, St. Martin D'Heres, France

ET J. C. JOUBERT

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, B.P. n° 166, 38042, Grenoble Cédex, France

Received February 3, 1981; in revised form May 11, 1981

The synthesis of two new series of oxides: $BaLn_2Mn_2O_7$ and $SrLn_2Fe_2O_7$, where Ln is a rare earth, was performed. The experimental conditions are given along with some crystal data. The diffraction patterns show a close resemblance with those of the double-perovskite-block compounds $BaLn_2Fe_2O_7$ and $SrLn_2Fe_2O_7$. However, the c/a ratio of the tetragonal cell is somewhat larger for the manganese compounds than for the iron compounds, due to a Jahn-Teller distortion of the $Mn^{3+}O_6$ octahedral sites.

Introduction

Les oxydes $BaLn_2Fe_2O_7$ et $SrLn_2Fe_2O_7$ (où Ln est une terre rare) ont fait l'objet de recherches approfondies, (1) et (2). Ces composés ont une structure en couches de doubles blocs perovskites séparés par une couche de raccordement de formule $(Ln_2O_2)^{2+}$.

Les sites octaédriques des blocs perovskites sont occupés par les cations Fe^{3+} . Pour tous les composés obtenus, ces sites sont très déformés (2) soit en forme de bipyramide triangulaire comme c'est le cas pour $SrTb_2Fe_2O_7$, soit en forme de pyramide simple à base carrée comme pour $BaLa_2Fe_2O_7$. Dans les deux cas, le sixième voisin oxygène se trouve à une distance sensiblement plus grande que les cinq autres.

Le manganèse accepte volontiers un entourage pentacoordonné, aussi la substitution du fer par le manganèse nous a permis d'obtenir les composés $BaLn_2Mn_2O_7$, où Ln est une terre rare allant du praséodyme au gadolinium et $SrLn_2Mn_2O_7$ avec Ln allant du praséodyme au terbium.

Conditions de synthèse

Les phases $BaLn_2Mn_2O_7$ sont obtenues en calcinant les mélanges des oxydes Ln_2O_3 et Mn_2O_3 en présence de carbonate d'alcalino-terreux en léger excès. La réaction:



est totale après plusieurs traitements à 1700

K sous atmosphère inerte d'argon ou sous atmosphère réductrice de CO_2 . Dans ces conditions, les échantillons obtenus sont bien cristallisés et leurs diagrammes de diffraction ne révèlent pas la présence d'impuretés.

Pour les phases $\text{SrLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ préparées de façon analogue, les réactions n'ont jamais été totales. Sur les clichés de rayons X, nous observons des traces de l'oxyde de terre rare de départ ainsi que d'une phase de formule approchée $\text{Sr}_x\text{Ln}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ de structure pérovskite cubique.

Les essais de préparation avec le calcium n'ont pas abouti à la phase recherchée.

Etude cristallographique des composés $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$

Les paramètres cristallins ont été déterminés à partir des clichés de poudre obtenus sur une chambre de Guinier, en utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ du fer. L'indexation de toutes les raies, recadrées par rapport à KCl utilisé comme étalon interne, a été faite dans une maille quadratique. Les paramètres a et c ont été affinés par la méthode des moindres carrés. Le Tableau I rassemble les valeurs de ces paramètres pour les composés $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$.

Les courbes de la Fig. 1 montrent la variation régulière des paramètres a et c ,

TABLEAU I

PARAMÈTRES DE MAILLE DES OXYDES $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7^a$

Terre rare	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
Pr	3,901(1)	20,73(1)	5,315	315,6
Nd	3,897(2)	20,65(1)	5,299	313,7
Sm	3,893(1)	20,48(2)	5,261	310,3
Eu	3,883(2)	20,38(2)	5,249	307,4
Gd	3,884(1)	20,34(1)	5,236	306,8

^a Les chiffres entre parenthèses désignent la déviation standard qui porte sur le dernier chiffre significatif.

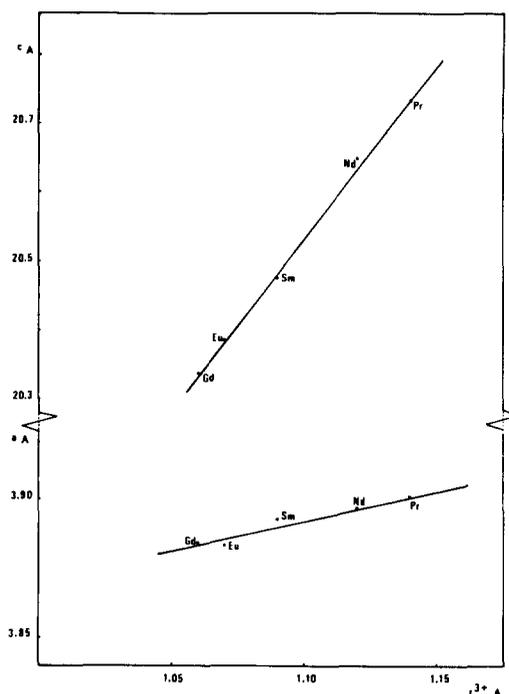


FIG. 1. Variation des paramètres a et c en fonction du rayon ionique de la terre rare pour les oxydes $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$.

celles de la Fig. 2 la variation du volume et du rapport c/a en fonction du rayon ionique de la terre rare. On constate que le paramètre " c " varie plus vite que le paramètre " a " qui, lui, reste pratiquement constant. Ceci traduit le caractère en couches de la structure.

Il est intéressant de comparer dans le Tableau II les rapports c/a des phases $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ à ceux des phases homologues contenant du fer, $\text{BaLn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ (1). Dans la classification de Shannon et Prewitt, les rayons des ions Mn^{3+} et Fe^{3+} sont les mêmes: 0,645 Å.

La valeur la plus importante du rapport c/a pour les composés contenant du manganèse résulte probablement d'un effet Jahn-Teller entraînant une elongation des sites octaédriques parallèlement à l'axe $0z$. Cette augmentation du rapport c/a lorsque du fer est substitué par du manganèse a déjà été observée par Benabab *et al.* (3) pour les

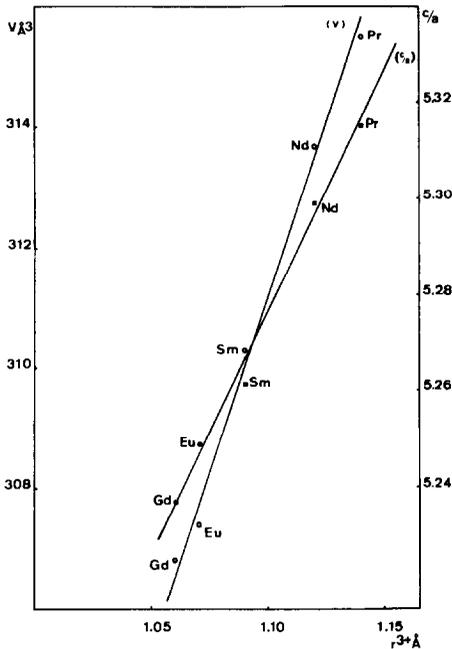


FIG. 2. Variation du volume de la maille et du rapport c/a en fonction du rayon ionique de la terre rare pour les oxydes $BaLn_2Mn_2O_7$.

composés $SrLnFeO_4$ et $SrLnMnO_4$ de structure type Sr_2TiO_4 analogue à celle des oxydes étudiés, mais dans lesquels les blocs bidimensionnels n'ont pour épaisseur qu'un seul bloc pérovskite.

L'indexation des spectres de poudre ne montre qu'une seule règle d'extinction pour les raies observées: $h + k + l \neq 2n$; elle implique l'un des groupes d'espace de symétrie quadratique à réseau centré, le plus symétrique étant le groupe $I4/mmm$.

TABLEAU II

COMPARAISON DES RAPPORTS c/a POUR LES OXYDES CONTENANT Fe^{3+} OU Mn^{3+}

c/a		c/a	
$BaNd_2Fe_2O_7$	5,181	$BaNd_2Mn_2O_7$	5,299
$BaSm_2Fe_2O_7$	5,118	$BaSm_2Mn_2O_7$	5,261
$BaEu_2Fe_2O_7$	5,090	$BaEu_2Mn_2O_7$	5,249
$BaGd_2Fe_2O_7$	5,063	$BaGd_2Mn_2O_7$	5,236

TABLEAU III
INDEXATION DU CLICHÉ DE POUVRE DE
 $BaGd_2Mn_2O_7$

$h k l$	I_{obs}	d_{obs}	d_{calc}
0 0 2	1	10,152	10,169
0 0 4	<1	5,088	5,085
0 0 1	4	3,817	3,815
0 0 6	4	3,391	3,390
1 0 3	3	3,371	3,370
1 0 5	10	2,809	2,809
1 1 0	8	2,746	2,746
1 1 2	1	2,652	2,651
0 0 8	<1	2,544	2,542
1 1 4	2	2,417	2,416
1 0 7	<1	2,327	2,327
1 1 6	6	2,134	2,134
0 0 10	3	2,033	2,034
1 0 9	1	1,953	1,953
2 0 0	6	1,942	1,942
1 1 8	2	1,866	1,866
2 1 1	2	1,731	1,731
0 0 12	1	1,695	1,695
2 0 6	3	1,685	1,685
1 0 11	4	1,669	1,669
1 1 10	5	1,634	1,634
2 1 5	8	1,597	1,597
2 1 7	<1	1,490	1,491
0 0 14	<1	1,452	1,453
1 1 12	1	1,443	1,443
2 0 10	2	1,404	1,404

Le Tableau III donne le diagramme de diffraction relatif au composé $BaGd_2Mn_2O_7$.

Proposition d'une structure pour les composés $BaLn_2Mn_2O_7$

Les dimensions de la maille ainsi que les intensités des différentes réflexions suggèrent une isotypie avec le composé $BaLa_2Fe_2O_7$ dont la structure a été déterminée par Samaras (1). Les diagrammes de ces composés possèdent également une grande analogie avec celui de $Sr_3Ti_2O_7$ (4).

La structure idéalisée est constituée par un empilement de couches de doubles blocs pérovskites séparées par des couches de

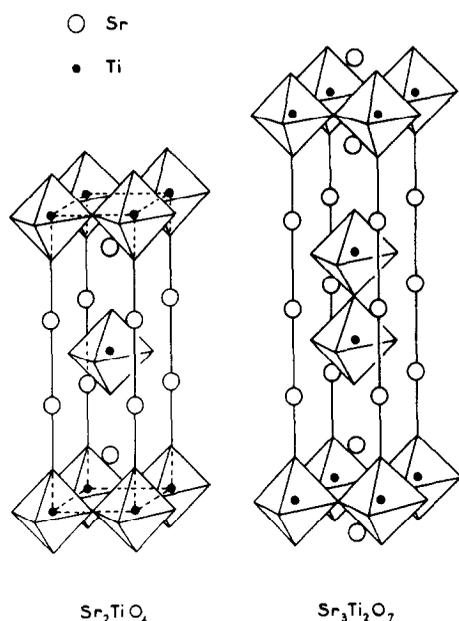


FIG. 3. Structure idéalisée de type Sr_2TiO_4 et $Sr_3Ti_2O_7$: Les ions Sr^{2+} sont représentés par les cercles blancs; Les ions O^{2-} sont aux sommets des octaèdres dont les ions Ti^{4+} occupent les centres.

raccordement $(Gd_2O_2)^{2+}$ (Fig. 3). Les couches de doubles blocs pérovskites distantes de $c/2$ sont décalées les unes par rapport aux autres d'un vecteur $(a + b)/2$, a et b étant les paramètres égaux de périodicité de la couche dans le plan de base. Il en résulte une structure quadratique centrée où les couches sont perpendiculaires à la direction $[001]$. Ce glissement diagonal amène les cations Gd en face des oxygène et donne ainsi naissance à une couche de raccordement.

Du fait de la grande différence entre le rayon ionique du baryum (1,47 Å en site IX, Shannon 1969) et ceux des terres rares qui varient de 1,14 Å pour Pr^{3+} à 1,06 Å pour Gd^{3+} , il est probable que la terre rare occupe les positions $4e$ du groupe d'espace $I4/mmm$ (site à 9 voisins oxygène faisant partie de la couche de raccordement), le baryum occupant les positions $2b$ (voisinage 12).

Quant au manganèse, il occupe les sites

octaédriques qu'il déforme vraisemblablement (effet Jahn-Teller). Cependant, seul un affinement de la structure sur monocristal permettra de préciser la déformation du site.

Composés $SrLn_2Mn_2O_7$

Dans le cas des composés contenant du strontium comme alcalino-terreux, les oxydes n'ont jamais été obtenus exempts d'impuretés, aussi la stoechiométrie des composés n'est-elle pas sûre, et nous ne donnons les mailles qu'à titre indicatif dans le Tableau IV.

Il est tout de même significatif de comparer les rapports c/a (Tableau V) des paramètres de maille trouvés à ceux des composés contenant du fer. Comme dans le cas du baryum, ces rapports sont plus importants dans le cas des oxydes contenant du manganèse, indiquant une forte distorsion des sites octaédriques dûe à un effet Jahn-Teller.

Stoechiométrie des composés

Lorsque nous effectuons une calcination à 1740 K pendant 36 hr sous azote sur les composés $BaLn_2Mn_2O_7$, il se produit une déformation orthorhombique de la maille pour les composés contenant du néodyme, du samarium et de l'euporium. La déforma-

TABLEAU IV
PARAMÈTRES DE MAILLE DES COMPOSÉS
 $SrLn_2Mn_2O_7$.

Ln	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
Pr	3,860(1)	20,27(2)	5,250	302,1
Nd	3,840(3)	20,31(2)	5,288	299,4
Sm	3,827(2)	20,15(1)	5,266	295,2
Eu	3,827(2)	20,20(1)	5,277	295,8
Gd	3,827(2)	20,11(2)	5,254	294,5

TABLEAU V
COMPARAISON DES RAPPORTS c/a POUR LES OXYDES
CONTENANT Fe^{3+} OU Mn^{3+}

	c/a		c/a
$SrNd_2Fe_2O_7$	5,175	$SrNd_2Mn_2O_7$	5,288
$SrSm_2Fe_2O_7$	5,135	$SrSm_2Mn_2O_7$	5,266
$SrEu_2Fe_2O_7$	5,108	$SrEu_2Mn_2O_7$	5,277
$SrGd_2Fe_2O_7$	5,080	$SrGd_2Mn_2O_7$	5,254

tion est plus complexe pour l'oxyde contenant du gadolinium.

Nous donnons, dans le Tableau VI, les indices et les distances réticulaires pour le composé déformé $BaEu_2Mn_2O_7$. Le cliché a été indexé dans une maille orthorhombique à faces centrées de paramètre de base $a2^{1/2}$ par rapport à celle de la phase non déformée. Le demi-volume de la maille F est très légèrement supérieur à celui de la maille I non déformée: $309,1 \pm 0,1 \text{ \AA}^3$ au lieu de $307,4 \pm 0,1 \text{ \AA}^3$.

Cette transformation est réversible, c'est-à-dire qu'elle disparaît pour redonner le composé quadratique après une calcination de quatre jours sous argon.

La préparation des différents oxydes a nécessité un excès de carbonate de baryum comme nous l'avons déjà indiqué (3% environ); il est donc possible que celui-ci soit entré en excès dans la structure donnant une formule voisine de:



lorsque la réaction a lieu sous CO_2 ou sous argon.

Par contre, sous azote dont la pureté était moins bien contrôlée, une légère oxydation avec apparition de manganèse tétravalent $Ba_{1-x}Ln_{2-x}Mn_{2-x}^{3+}Mn_x^{4+}O_7$ a pu se produire.

Dans les pérovskites, on observe fréquemment des déformations dans le cas du composé stoechiométrique (réseau d'anions saturés) alors que les phases réduites (non stoechiométriques) sont souvent plus symétriques.

Les mesures magnétiques faites à haute température sur $BaGd_2Mn_2O_7$ ont montré que la constante de Curie correspondait à la somme de celles de deux ions Mn^{3+} et deux ions Gd^{3+} par mole. Les mesures sur le composé déformé qui auraient pu confirmer la présence d'ions Mn^{4+} dans la structure n'ont pas été possibles, les oxydes déformés contenant de l'ordre de 5 à 10% d'impuretés.

TABLEAU VI
INDEXATION DE $BaEu_2Mn_2O_7$ DÉFORMÉ PAR
PASSAGE 36 hr à 1740 K SOUS AZOTE^a

hkl	I	d_{obs}	d_{calc}
0 0 2	<1	10,246	10,275
1 1 1	5	3,823	3,826
0 0 6	4	3,405	3,405
1 1 3	4	3,376	3,374
1 1 5	10	2,819	2,820
2 0 0	7	2,758	2,759
0 2 0	7	2,743	2,742
2 0 2	<1	2,662	2,663
0 2 2	<1	2,649	2,648
0 0 8	<1	2,555	2,556
2 0 4	2	2,427	2,427
0 2 4	2	2,417	2,417
1 1 7	1	2,334	2,333
2 0 6	4	2,143	2,143
0 2 6	4	2,135	2,134
0 0 10	4	2,042	2,041
1 1 9	1	1,961	1,962
2 2 0	8	1,945	1,945
2 0 8	1	1,873	1,872
0 2 8	1	1,870	1,870
3 1 1	<1	1,737	1,737
1 3 1	<1	1,730	1,730
0 0 12	<1	1,703	1,703
2 2 6	2	1,689	1,689
1 1 11	2	1,676	1,676
2 0 10	1	1,641	1,641
0 2 10	1	1,639	1,639
3 1 5	2	1,603	1,603
1 3 5	2	1,597	1,597
2 2 10	2	1,408	1,408

^a La maille faces centrées a pour paramètres de base $a = b = a_02^{1/2}$, où a_0 représente le paramètre de la pérovskite. $a = 5,514 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $b = 5,487 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 20,43 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $V = 618,1 \pm 0,2 \text{ \AA}^3$.

Conclusion

Nous avons mis en évidence une série de manganites mixtes de terre rare et d'alcalino-terreux de formule $BaLn_2Mn_2O_7$ et $SrLn_2Mn_2O_7$. Les diagrammes des rayons X présentent une forte analogie avec les diagrammes des composés en couches $BaLn_2Fe_2O_7$ de type $Sr_3Ti_2O_7$. Une étude sous monocristaux est envisagée pour confirmer l'isotypie avec ces com-

posés et pour préciser l'environnement des ions Mn^{3+} .

Références

1. D. SAMARAS, A. COLLOMB, ET J. C. JOUBERT, *J. Solid State Chem.* **7**, 337 (1973).
2. D. SAMARAS, A. COLLOMB, ET J. C. JOUBERT, *J. Solid State Chem.* **12**, 127 (1975).
3. A. BENABAB, A. DAUDI, F. SALMON, ET G. LE FLEM, *J. Solid State Chem.* **22**, 121 (1977).
4. S. N. RUDDLESDEN, ET P. POPPER, *Acta Crystallogr.* **11**, 54 (1958).