

Structure cristalline de $\text{Eu}_2(\text{II})\text{SiO}_4\beta$

R. MARCHAND, P. L'HARIDON, ET Y. LAURENT

*Laboratoire de Chimie Minérale C, U.E.R. "Structure et Propriétés de la Matière,"
Avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cedex, France*

Received May 29, 1977; in revised form August 18, 1977

On a déterminé la structure de $\text{Eu}_2(\text{II})\text{SiO}_4\beta$ de haute température. Ce composé cristallise dans le système orthorhombique avec $a = 7.137 \pm 0.003$; $b = 5.665 \pm 0.002$; $c = 9.767 \pm 0.003$ Å. Le groupe spatial est $Pnma$; $Z = 4$. $\text{Eu}_2\text{SiO}_4\beta$ est isotype de $\text{K}_2\text{SO}_4\beta$. Les coordonnées atomiques ont été affinées par la méthode des moindres carrés ($R = 0.044$). La structure est formée de tétraèdres isolés Si-4O reliés par les europium. On a comparé l'environnement des deux europium indépendants dans les variétés α et β de Eu_2SiO_4 .

The structure of high temperature $\beta\text{-Eu}_2(\text{II})\text{SiO}_4$ has been determined. The parameters of the orthorhombic unit cell are $a = 7.137 \pm 0.003$; $b = 5.665 \pm 0.002$; $c = 9.767 \pm 0.0003$ Å; space group $Pnma$; $Z = 4$. $\beta\text{-Eu}_2\text{SiO}_4$ is isotypic with $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$. The atomic parameters have been refined by least squares ($R = 0.044$). The structure is built up by Si-4O isolated tetrahedra linked together by europium atoms. A comparison is made between the environment of the two independent europium in the α - and $\beta\text{-Eu}_2\text{SiO}_4$ forms.

Introduction

L'orthosilicate $\text{Eu}_2(\text{II})\text{SiO}_4$ présente deux variétés allotropiques (1, 2); Kaldis et Verreault (3) ont obtenu des monocristaux de la variété de basse température, stable jusqu'à 165°C que nous appelons α . Leur préparation est effectuée à partir de $\text{EuO} + \text{SiO}_2$ par une méthode de transport chimique à haute température en creuset de molybdène avec comme agent de transport HCl ou I_2 . Un refroidissement lent permet d'obtenir la phase α . La maille cristalline est monoclinique et la structure est isotype de $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\beta$ (4).

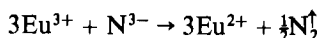
La seconde variété, de haute température ou β , peut être stabilisée à température ordinaire par de faibles quantités d'europium trivalent (5). Elle cristallise dans le système orthorhombique et sa structure est de type $\text{K}_2\text{SO}_4\beta$.

L'obtention de monocristaux de cette deuxième variété selon la méthode décrite ci-dessous

a permis de préciser les coordonnées des différents atomes et de comparer les polyèdres de coordination des Eu(II) dans les deux variétés.

Préparation

Afin d'éviter l'emploi de EuO pour préparer les composés de l'europium bivalent, Marchand (6) a mis au point une méthode utilisant l'oxyde Eu_2O_3 qui est réduit *in situ* par l'action des nitrures selon:



Cet auteur a préparé les composés $\text{Eu}(\text{II})\text{Ln}(\text{III})\text{SiO}_3\text{N}$, isotypes de $\text{Eu}_2(\text{II})\text{SiO}_4$. De la même façon, on a obtenu l'orthosilicate d'europium II selon:

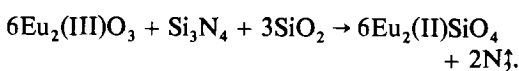


TABLEAU I

COORDONNÉES RELATIVES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE DES ATOMES D'EUROPIUM ET DE SILICIUM, ISOTROPE DES ATOMES D'OXYGÈNE^a

Atome	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Eu(1)	0.6593 (2)	1/4	0.4203(1)	0.0023(2)	0.0107(3)	0.0027(1)	0	0.0005(2)	0
Eu(2)	0.0008(2)	1/4	-0.3023(1)	0.0030(1)	0.0123(3)	0.0023(1)	0	0.0000(2)	0
Si	0.2211(6)	1/4	0.4175(6)	0.0003(8)	0.0085(5)	0.0023(4)	0	-0.0006(10)	0
	x	y	z	B					
O(1)	-0.001(3)	1/4	0.430(2)	2.80(34)					
O(2)	0.315(3)	1/4	-0.433(2)	2.06(33)					
O(3)	0.295(2)	0.017(2)	0.338(1)	2.82(24)					

^a Les écart-types sont indiqués entre parenthèses.

Le mélange, pastillé sous 15 t/cm² est placé, sous atmosphère d'azote, en tube de nickel scellé; on protège les pastilles du contact avec le nickel par une mince feuille en molybdène. Le four est préalablement porté à une température de 1350°C et la durée de chauffage est 6 heures.

Les monocristaux se présentent sous la forme d'aiguilles jaunes de longueur 0.3 mm et de diamètre 0.02 mm.

Kaldis *et al.* (5) ont montré qu'il suffisait de traces de Eu³⁺ pour stabiliser la phase β : la préparation de la phase α est de ce fait très difficile. Dans notre cas, la présence d'Eu³⁺ s'explique par la méthode de préparation, l'électroneutralité pouvant être assurée par une quantité équivalente de N³⁻. La parfaite concordance entre les valeurs des paramètres des composés préparés selon la méthode ci-dessus ou à partir de EuO nous permet de conclure que la présence de Eu³⁺ dans nos cristaux est faible. L'existence de quantités plus importantes de Eu³⁺ aurait pour conséquence une diminution significative des paramètres et du volume de la maille cristalline: ils sont supérieurs à ceux des composés Eu(II)Ln(III)SiO₃N (Ln = Nd, Sm) et très voisins de ceux de Eu(II)Ln(III)SiO₃N (6).

Etude structurale

Les paramètres qu'on a déterminés sont en excellent accord avec ceux de Busch *et al.* (1):

$a = 7.137 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $b = 5.665 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 9.767 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $V = 396 \text{ \AA}^3$; Groupe spatial: *Pnma*.

La densité mesurée égale à 6.67 ± 0.08 implique 4 unités formulaireire par maille ($d_{\text{calc}} = 6.66$).

L'enregistrement des données a été effectué sur un diffractomètre automatique Nonius CAD 4.

Les intensités des pics de diffraction ont été mesurées en utilisant la radiation MoK α (monochromateur de graphite) jusqu'à un angle $\theta = 35^\circ$ (balayage $\omega - 2\theta$).

Après correction des facteurs de Lorentz et de polarisation, on obtient 601 plans indépendants non nuls tels que $I > \sigma(I)$.

La petite taille du cristal permet de limiter les effets de l'absorption ($\mu r_{\text{max}} \simeq 1.1$).

On a placé les différents atomes dans les positions déterminées dans K₂SO₄ β . Après quelques cycles d'affinement, la valeur du facteur *R* est égale à 0.104, le facteur de température isotrope de tous les atomes étant fixé à 0.5 Å². Enfin l'affinement des facteurs de température, anisotropes pour les europium et les silicium, isotropes pour les oxygène et du facteur d'extinction secondaire ($0.9 \cdot 10^{-4}$) conduit à la valeur finale $R = 0.044$. $R_w = 0.044$ pour les coordonnées atomiques rassemblées dans le Tableau I.¹

¹ La liste des facteurs de structure observés et calculés peut être obtenue auprès des auteurs.

Les affinements ont été effectués sur un ordinateur CII 10070 en utilisant le programme SFLS 5 (7). Le schéma de pondération utilisé est celui qui a été décrit par Stout et Jensen (8) puis Grant *et al.* (9). Les facteurs de diffusion atomique sont calculés selon la méthode de Vand *et al.* (10) modifiée par Forsyth et Wells (11); les valeurs utilisées sont celles de Moore (12). On a tenu compte de la dispersion anormale pour les atomes d'euprimum et de silicium.

Description et discussion de la structure

La Fig. 1 représente une projection de la structure sur le plan (100).

La structure est formée de tétraèdres isolés Si-4 O reliés entre eux par les europium. Le Tableau II donne les valeurs des distances et des angles à l'intérieur du tétraèdre de coordination du silicium. La moyenne des distances Si-O, égale à 1.602 Å, est comprise dans l'intervalle des distances: 1.59-1.63 Å déterminées dans les silicates (13).

Les atomes d'euprimum sont répartis dans deux positions indépendantes 4c du groupe spatial.

Les tétraèdres Si-4 O et les atomes Eu(1) forment des files qui se développent selon l'axe a. A l'intérieur d'une file, Eu(1) est lié fortement à l'oxygène O(1¹) au sommet d'un tétraèdre et plus faiblement aux trois oxygène [O(2¹), O(3¹) et O(3^{VIII})] formant la base d'un

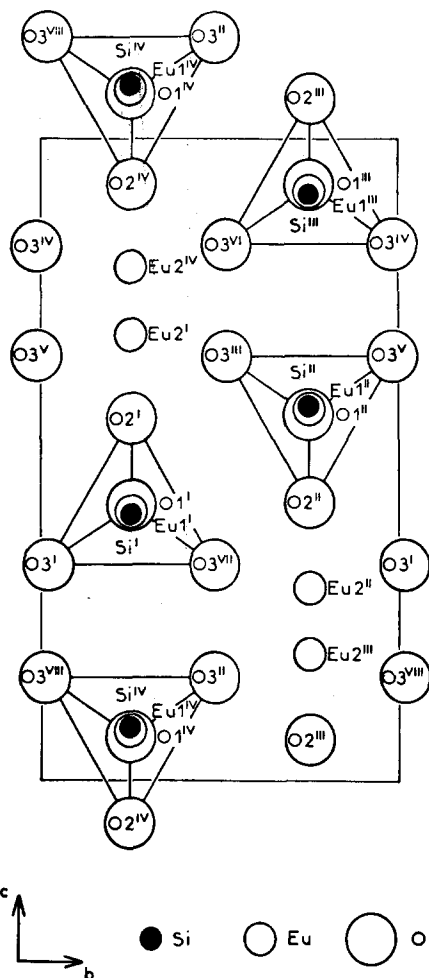


FIG. 1. Projection de la structure de Eu_2SiO_4 sur le plan (100).

TABLEAU II

VALEURS DES DISTANCES INTERATOMIQUES ET DES ANGLES DANS LE TÉTRAÈDRE Si-4 O^a

Si-O	Distances (Å)	O-Si-O	Angles (°)
Si-O(1 ¹)	1.578(19)	O(1 ¹)-Si-O(2 ¹)	110.17(70)
Si-O(2 ¹)	1.601(20)	O(1 ¹)-Si-O(3 ¹)	111.08(65)
Si-O(3 ¹)	1.615(13)	O(1 ¹)-Si-O(3 ^{VIII})	111.08(65)
Si-O(3 ^{VIII})	1.615(13)	O(2 ¹)-Si-O(3 ¹)	107.59(65)
		O(2 ¹)-Si-O(3 ^{VII})	107.59(65)
		O(3 ¹)-Si-O(3 ^{VII})	109.18(64)

^a Les écart-types sont indiqués entre parenthèses.

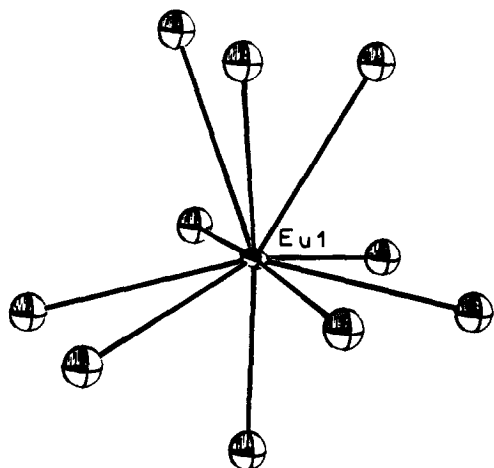


FIG. 2. Vue en perspective de l'environnement de Eu(1).

autre tétraèdre. De plus, Eu(1) se trouve au centre d'un hexagone déformé d'oxygène appartenant à trois tétraèdres de trois files adjacentes et les relie entre elles. Le nombre de coordination de Eu(1) est donc 10: cet atome est lié aux atomes d'oxygène qui occupent un sommet et une face de deux tétraèdres situés dans la même file que lui et à ceux qui forment une des arêtes de trois tétraèdres de trois files parallèles.

La Fig. 2. représente l'environnement de l'atome Eu(1).

L'atome Eu(2) possède un environnement de 7 oxygène appartenant à 6 tétraèdres de 6 files différentes. Il est lié à 5 d'entre eux par un sommet et au sixième par une arête [O(2¹) et O(1¹)]. Son polyèdre de coordination peut être assimilé à un octaèdre très déformé dont l'une des faces est traversée par la septième liaison. Il existe de plus deux autres distances Eu(2)-O(1¹) égales à 3.09 Å dans les directions de deux autres faces.

La Fig. 3 représente l'environnement de l'atome Eu(2).

Le Tableau III donne les valeurs des distances Eu-O pour les deux europium indépendants.

Il est intéressant de comparer les structures des variétés α et β de $\text{Eu}_2(\text{II})\text{SiO}_4$.

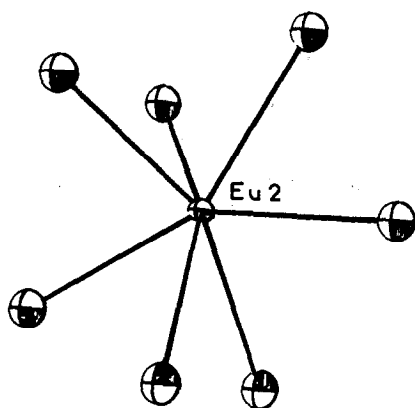


FIG. 3. Vue en perspective de l'environnement de Eu(2).

La structure de la variété α a été déterminée par Felsche (4) avec une maille monoclinique dont les caractéristiques sont: $a = 5.661 \text{ \AA}$, $b = 7.101 \text{ \AA}$, $c = 11.518 \text{ \AA}$, $\beta = 122.01^\circ$; Groupe d'espace $P2_1/c$.

La Fig. 4 montre qu'on peut considérer une autre maille monoclinique pseudo-orthorhombique dont les paramètres sont très proches de ceux de la variété β . Le choix de la première maille s'explique par le fait que le groupe spatial de la seconde n'est pas conventionnel.

Le Tableau IV donne les paramètres de maille des deux variétés ainsi que les coordonnées réduites des différents atomes. On a adopté pour les différents atomes de ces deux

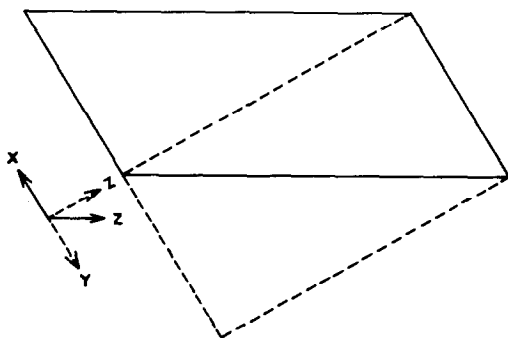


FIG. 4. Transformation de la maille monoclinique ($P2_1/c$) en une maille pseudo orthorhombique pour $\text{Eu}_2\text{SiO}_4\alpha$.

TABLEAU III

VALEURS DES DISTANCES Eu-O POUR LES DEUX EUROPIUM INDEPENDANTS^a

Eu-O	Distances (Å)	Eu-O	Distances (Å)
Eu(1 ¹)-O(1 ¹)	2.416(19)	Eu(2 ¹)-O(2 ^{1V})	2.646(19)
Eu(1 ¹)-O(2 ¹)	2.828(20)	Eu(2 ¹)-O(3 ^{1II})	2.609(11)
Eu(1 ¹)-O(3 ¹)	3.013(11)	Eu(2 ¹)-O(3 ^{1V})	2.609(11)
Eu(1 ¹)-O(3 ^{1VII})	3.013(11)	Eu(2 ¹)-O(1 ¹)	2.607(17)
Eu(1 ¹)-O(2 ^{1II})	2.838(1)	Eu(2 ¹)-O(2 ¹)	2.571(20)
Eu(1 ¹)-O(3 ^{1III})	2.821(12)	Eu(2 ¹)-O(3 ^{1V})	2.503(12)
Eu(1 ¹)-O(3 ^{1V})	2.821(12)	Eu(2 ¹)-O(3 ^{1VI})	2.503(12)
Eu(1 ¹)-O(2 ^{1II})	2.838(1)		
Eu(1 ¹)-O(3 ^{1VIII})	2.997(12)		
Eu(1 ¹)-O(3 ^{1I})	2.997(12)		

^a Les écart-types sont indiqués entre parenthèses.

structures, la numérotation de Wyckoff (14) concernant $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\beta$ et $\text{K}_2\text{SO}_4\beta$.

L'augmentation du degré de symétrie à haute température se traduit par une modification de la coordinence des deux atomes d'europlum par les oxygène.

Eu(1) dans la phase β présente un environnement 10 avec des distances Eu-O égales à 2.42 Å pour l'une et neuf autres, formant un ensemble homogène, comprises entre 2.82 et 3.01 Å. Ceci s'accorde avec la coordinence de Eu(2) dans la phase α bien que les résultats de Felsche (14) ne permettent pas de définir avec précision le polyèdre de coordination. En effet,

les distances s'échelonnent régulièrement entre 2.39 et 3.32 Å, soit une augmentation relative considérable (45%) de la distance la plus courte.

L'atome Eu(1) de la phase α est environné par 8 oxygène avec $2.51 \leq d(\text{Eu}-\text{O}) \leq 2.80$ Å. Les analogies relevées par Felsche et Kaldis (15) entre $\text{Eu}_2\text{SiO}_4\alpha$, Eu_2SiO_5 , et les apatites à l'europlum reposent sur le passage à haute température de la coordinence 8 à la coordinence 9 commune aux deux autres composés. Nos résultats ne confirment pas ce point de vue car nous observons nettement une coordinence 7 avec un ensemble de distances

TABLEAU IV

COORDONNÉES RELATIVES DES DIFFÉRENTS ATOMES DANS $\text{Eu}_2\text{SiO}_4\alpha$ ET $\text{Eu}_2\text{SiO}_4\beta$

$\text{Eu}_2\text{SiO}_4\alpha$ (Felsche (4)) Monoclinique $a = 7.09$ $b = 5.65$ $c = 9.76$ $\alpha = 92.6^\circ$				$\text{Eu}_2\text{SiO}_4\beta$ Orthorhombique $a = 7.137$ $b = 5.665$ $c = 9.767$			
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Eu(1)	-0.0011	0.2306	0.6976	Eu(2)	0.0008	0.25	0.6977
Eu(2)	0.6576	0.2387	0.4217	Eu(1)	0.6593	0.25	0.4203
Si	0.233	0.257	0.419	Si	0.2211	0.25	0.4175
O(1)	0.277	0.475	0.320	O(3 ^{VII})	0.295	0.483	0.338
O(2)	0.322	0.012	0.356	O(3 ^I)	0.295	0.017	0.338
O(3)	0.994	0.222	0.430	O(1)	0.999	0.25	0.430
O(4)	0.320	0.311	0.572	O(2)	0.315	0.25	0.567

homogènes, comprises entre 2.50 et 2.65 Å. On ne peut envisager d'augmenter ce chiffre qu'en faisant intervenir deux atomes supplémentaires distants de 3.09 Å, donc trop éloignés.

Si on applique à Eu_2SiO_4 le calcul du nombre de coordination effectif proposé par Hoppe et von Mehlhorn (16), on constate que les valeurs trouvées sont respectivement 7.6 et 6.9 pour $\text{Eu}(1)\alpha$ et $\text{Eu}(2)\beta$ confirmant les valeurs entières 8 et 7 proposées. Pour les autres atomes d'euporium, on obtient seulement 5.5 ($\text{Eu}(2)\alpha$) et 6.4 ($\text{Eu}(1)\beta$), pour une coordinence 10. Ces résultats reflètent l'inhomogénéité des distances Eu-O dans les polyèdres de coordination. Il n'est pas possible d'améliorer l'accord pour la phase α . Par contre, pour la variété β l'écart observé est dû à l'existence d'une distance Eu-O nettement plus courte que les autres qui sont assez voisines. Un calcul effectué en écartant cette liaison courte donne pour les neuf atomes restants un nombre de coordination effectif de 8.7. La coordinence totale de cet atome est donc bien 10 et permet de confirmer celle qu'avait annoncée Felsche (4) pour la variété α .

References

1. G. BUSCH, E. KALDIS, R. VERREAULT, ET J. FELSCHE, *Mater. Res. Bull.* **5**, 9 (1970).
2. R. C. RAU, *Acta Crystallogr.* **17**, 1483 (1964).
3. E. KALDIS ET R. VERREAULT, *J. Less Common Metals* **20**, 177 (1970).
4. J. FELSCHE, *Naturwissenschaften* **58**, 218 (1971).
5. E. KALDIS, P. STREIT, ET P. WACHTER, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 159 (1971).
6. R. MARCHAND, *C.R. Acad. Sci. C* **283**, 281 (1976).
7. C. T. PREWITT, SFL-5, A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least Squares Program, Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL-TM-305 (1966).
8. G. H. STOUT ET L. H. JENSEN, "X-Ray Structure Determination," Macmillan, New York (1968).
9. D. F. GRANT, R. C. G. KILLEAN, ET J. L. LAWRENCE, *Acta Crystallogr. B* **25**, 374 (1969).
10. V. VAND, P. F. EILAND, ET R. PEPINSKY, *Acta Crystallogr.* **10**, 303 (1957).
11. J. B. FORSYTH ET M. WELLS, *Acta Crystallogr.* **12**, 412 (1959).
12. F. H. MOORE, *Acta Crystallogr.* **16**, 1169 (1963).
13. "International tables for X-Ray Crystallography," Vol. 3, Kynock Press, Birmingham (1962).
14. R. W. G. WYCKOFF, "Crystal Structures," Vol. 3, Interscience, New York (1965).
15. J. FELSCHE ET E. KALDIS, *J. Solid State Chem.* **5**, 49 (1972).
16. R. HOPPE ET B. VON MEHLHORN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **425**, 200 (1976).