

Détermination structurale de $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

GENEVIÈVE VETTER ET FRANCINE QUEYROUX

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, E.R.A. 912, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

ET PHILIPPE LABBE ET MICHEL GOREAUD

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, L.A. 251, Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement, Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France

Received May 4, 1982

The neodymium germanate $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ crystallizes in the triclinic $P\bar{1}$ space group with $a = 37.6093(99)$, $b = 6.9222(3)$, $c = 6.9234(12)$ Å, $\alpha = 91.456(13)$, $\beta = 90.728(17)$, $\gamma = 95.150(16)^\circ$, and $Z = 12$. The unit cell is built of 6 isolated GeO_4 tetrahedra, 6 Ge_3O_{10} groups, and 24 NdO_7 or NdO_8 polyhedra. The heavy atoms are distributed in plans parallel to (100) and regularly spaced. The structure can be viewed as the stacking of 6- and 12-Å-wide blocks parallel to (100) with the same composition. It can also be described as alternated Nd or Ge atomic slices parallel to (31 $\bar{1}$). Comparisons of these features with the already known lanthanide germanate structures are made, particularly with $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. The crystals $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ are frequently twinned; a structural interpretation of twinning is proposed.

Introduction

Dans le cadre des recherches cristallochimiques entreprises au laboratoire sur les oxydes $A_2B_2O_7$, l'étude préliminaire des germanates $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ aux rayons X (1) révélait que ces deux phases se distinguent de celle de $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ dont la structure est connue (2). Elles appartiennent en effet à une famille nouvelle, distincte de celle de $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (3) ou $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (4). L'analogie formelle de $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ avec $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, tous deux de symétrie triclinique, était suggérée par les études aux rayons X de ces deux composés qui présentent des mailles telles que: $a_{\text{Nd}} \neq 2a_{\text{Gd}}$, $b_{\text{Nd}} \neq b_{\text{Gd}}$, $c_{\text{Nd}} \neq c_{\text{Gd}}$ et α , β , γ voisins, tandis que le diagramme de poudre est beaucoup plus

complexe pour le germanate de néodyme. Ces données nous ont incités à entreprendre l'étude structurale de $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et à comparer ses caractéristiques à celles des germanates de lanthanides de structures connues.

Préparation des cristaux

Les germanates de terres rares $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ se forment par frittage de mélanges d'oxydes de pureté supérieure à 99,95% en quantités stoechiométriques: $1 \text{Ln}_2\text{O}_3 + 2 \text{GeO}_2$. Nous avons préparé les cristaux $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ au four à image, par fusion rapide de cubes frittés de composition molaire 30% $\text{Nd}_2\text{O}_3 + 70\%$ GeO_2 . L'excès de GeO_2 est destiné à compenser la volatilisa-

tion de cet oxyde et évite l'appauvrissement en germanium des cristaux réalisés. L'identité de la phase cristallisée obtenue et des échantillons frittés a été vérifiée par diffraction sur poudre. Les cristaux détachés de la partie fondue se présentent sous forme d'éclats violets, translucides, à cassure vitreuse, plus rarement sous forme de plaquettes.

Détermination de la structure

L'affinement par moindres carrés des paramètres de la maille, à 294K, à partir des mesures diffractométriques de 25 réflexions choisies dans l'espace réciproque est en accord avec les observations faites sur les films: $a = 37,6093(99)$, $b = 6,9222(3)$, $c = 6,9234(12)$ Å, $\alpha = 91,456(13)^\circ$, $\beta = 90,728(17)^\circ$, $\gamma = 95,150(16)^\circ$. Les groupes spatiaux compatibles sont $P\bar{1}$ et $P1$. Les clichés réalisés avec une chambre de Weissenberg, par rotation autour de c , montrent des festons de taches très serrées selon a^* , avec pour l'ensemble du réseau réciproque des intensités systématiquement plus faibles pour les réflexions hkl correspondant à $h + k = 2n + 1$. Ceci suggère l'existence

d'un pseudo-réseau C dans le repère a, b, c . Un grand nombre des cristaux testés révèlent l'existence de deux réseaux identiques de direction $[001]$ commune et dont les axes $[h00]_1^*$ et $[h00]_2^*$ font entre eux un angle de 66° (Fig. 1). Dans ces conditions, certains noeuds réciproques se superposent parfaitement. La correspondance de ces deux réseaux se fait, soit par un miroir $(\bar{1}\bar{3}0)^*$ ou $(9\bar{1}0)$, soit par un axe binaire $[9\bar{1}0]^*$ ou $[\bar{1}\bar{3}0]$, la rangée $[\bar{1}\bar{3}0]$ étant pratiquement normale au plan $(9\bar{1}0)$ du fait des particularités paramétriques. L'existence de cette macle est discutée à la fin de cet article.

Le cristal choisi pour l'enregistrement des intensités diffractées est un éclat opaque de couleur mauve, assimilable à une plaquette d'épaisseur $24 \mu\text{m}$, pratiquement parallèle au plan (100) et limitée par les cinq faces (001) , (011) , $(0\bar{1}\bar{1})$, $(00\bar{1})$ et $(0\bar{1}0)$. Les mesures ont été réalisées avec un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius et la radiation $\text{Mo } K\alpha$ filtrée par un monochromateur à lame de graphite. Les conditions de l'enregistrement ont été déterminées après l'étude du profil de trois réflexions distinctes. Le fond continu a été mesuré de part et d'autre de chaque réflexion et la sta-

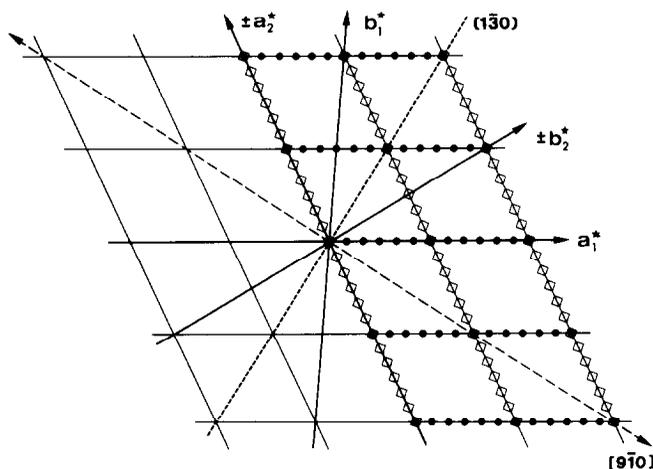


FIG. 1. Plan réciproque $(hk0)$: points noirs et carrés sont relatifs à chacun des deux individus de la macle.

bilité de l'échantillon contrôlée périodiquement. Parmi les 13895 réflexions mesurées ($\theta_{\max} = 36^\circ$), 9863 correspondent à $\sigma(I)/I < 0,333$. Celles-ci ont été corrigées des effets de Lorentz et de polarisation, puis de l'absorption à l'aide d'un programme basé sur la morphologie du cristal. Les facteurs de transmission minimal et maximal valent respectivement 0,136 et 0,291 pour un coefficient d'absorption linéaire de 277 cm^{-1} . Comme le laissait prévoir l'observation des clichés, le spectre diffracté comporte de nombreuses réflexions de faible intensité: environ la moitié des réflexions retenues a en effet une intensité inférieure à $0,002 I_{\max}$.

TABLEAU I
COORDONNEES ATOMIQUES—Nd₂Ge₂O₇

Atome	x	y	z	B _{eq}
Nd 1	0.04612(3)	0.36790(13)	0.38006(13)	0.63(0.02)
Nd 2	0.04482(3)	0.66242(13)	0.88878(13)	0.72(0.02)
Nd 3	0.13044(3)	0.15101(12)	0.45431(12)	0.54(0.02)
Nd 4	0.13053(3)	0.64378(12)	0.18877(13)	0.59(0.02)
Nd 5	0.20613(3)	0.82311(13)	0.55574(13)	0.62(0.02)
Nd 6	0.19696(3)	0.28901(13)	0.87859(13)	0.67(0.02)
Nd 7	0.29927(3)	0.17178(12)	0.14453(13)	0.59(0.02)
Nd 8	0.29343(2)	0.67374(12)	0.40766(12)	0.51(0.02)
Nd 9	0.36794(2)	0.84085(12)	0.81042(13)	0.53(0.02)
Nd 10	0.37106(3)	0.34184(12)	0.54198(13)	0.61(0.02)
Nd 11	0.45589(3)	0.81675(13)	0.10985(13)	0.68(0.02)
Nd 12	0.45374(2)	0.11419(12)	0.61792(12)	0.48(0.02)
Ge 1	0.04091(5)	0.85084(25)	0.37640(26)	0.40(0.03)
Ge 2	0.03049(6)	0.19004(26)	0.86932(28)	0.59(0.03)
Ge 3	0.10603(5)	0.13137(25)	0.99580(25)	0.38(0.03)
Ge 4	0.12940(5)	0.62243(24)	0.66392(26)	0.42(0.03)
Ge 5	0.21058(5)	0.33683(25)	0.34853(25)	0.43(0.03)
Ge 6	0.22349(5)	0.82503(25)	0.04686(26)	0.50(0.03)
Ge 7	0.27897(5)	0.55281(26)	0.90225(26)	0.53(0.03)
Ge 8	0.29088(5)	0.15760(25)	0.65071(25)	0.33(0.03)
Ge 9	0.37276(5)	0.86681(25)	0.33492(24)	0.31(0.03)
Ge 10	0.39222(5)	0.35227(24)	0.00286(25)	0.36(0.03)
Ge 11	0.46819(5)	0.29521(25)	0.12579(25)	0.35(0.03)
Ge 12	0.46012(5)	0.63940(24)	0.62801(25)	0.43(0.03)
Ox 1	0.0077(7)	0.9447(36)	0.2294(37)	1.58(0.37)
Ox 2	0.0229(5)	0.6996(27)	0.5603(28)	0.51(0.26)
Ox 3	0.0168(7)	0.3296(35)	0.0605(37)	1.54(0.36)
Ox 4	0.0637(5)	0.0241(27)	0.9120(28)	0.52(0.26)
Ox 5	0.0648(6)	0.0568(28)	0.4531(29)	0.62(0.27)
Ox 6	0.0426(7)	0.3717(36)	0.7035(37)	1.60(0.37)
Ox 7	0.0606(6)	0.6841(30)	0.2286(30)	0.86(0.29)
Ox 8	0.1239(6)	0.9734(30)	0.1533(30)	0.85(0.29)
Ox 9	0.1404(5)	0.8208(27)	0.5117(28)	0.56(0.27)
Ox 10	0.1056(6)	0.6787(31)	0.8716(32)	0.96(0.30)
Ox 11	0.1070(6)	0.4638(28)	0.4890(29)	0.64(0.28)
Ox 12	0.0931(6)	0.3298(32)	0.1365(33)	1.09(0.32)
Ox 13	0.1348(5)	0.1933(27)	0.8035(28)	0.50(0.26)
Ox 14	0.2089(6)	0.9666(29)	0.8675(29)	0.73(0.27)
Ox 15	0.1928(5)	0.7785(27)	0.2184(28)	0.58(0.26)

TABLEAU I—Continued

Atome	x	y	z	B _{eq}
Ox 16	0.1691(6)	0.5564(30)	0.7275(31)	0.86(0.29)
Ox 17	0.1698(6)	0.3747(29)	0.2262(30)	0.77(0.28)
Ox 18	0.1938(6)	0.1813(28)	0.5253(29)	0.61(0.27)
Ox 19	0.2337(6)	0.6036(30)	0.9105(31)	0.94(0.29)
Ox 20	0.2352(6)	0.5408(29)	0.4542(30)	0.74(0.28)
Ox 21	0.2354(6)	0.2295(32)	0.1752(33)	1.19(0.33)
Ox 22	0.2664(6)	0.2975(32)	0.8161(32)	1.08(0.31)
Ox 23	0.2664(5)	0.8683(28)	0.1347(29)	0.71(0.28)
Ox 24	0.2673(6)	0.9599(28)	0.5513(29)	0.65(0.28)
Ox 25	0.3008(5)	0.5077(27)	0.1166(27)	0.53(0.26)
Ox 26	0.3075(6)	0.3178(28)	0.4660(28)	0.60(0.27)
Ox 27	0.3300(7)	0.9329(35)	0.2788(36)	1.49(0.36)
Ox 28	0.3073(5)	0.6821(27)	0.7487(28)	0.53(0.26)
Ox 29	0.3277(6)	0.1117(29)	0.7895(29)	0.71(0.28)
Ox 30	0.3675(6)	0.3009(31)	0.1962(31)	0.96(0.30)
Ox 31	0.3760(5)	0.5075(25)	0.8376(25)	0.18(0.23)
Ox 32	0.3609(6)	0.6679(30)	0.4817(31)	0.88(0.29)
Ox 33	0.3959(6)	0.8132(29)	0.1327(29)	0.70(0.28)
Ox 34	0.4034(5)	0.1559(27)	0.8641(28)	0.49(0.26)
Ox 35	0.3928(5)	0.0240(26)	0.5093(27)	0.45(0.26)
Ox 36	0.4348(5)	0.4295(28)	0.5530(28)	0.59(0.27)
Ox 37	0.4374(6)	0.4612(29)	0.0866(30)	0.77(0.28)
Ox 38	0.4378(5)	0.8049(25)	0.7730(26)	0.30(0.25)
Ox 39	0.4781(6)	0.7885(28)	0.4491(28)	0.61(0.27)
Ox 40	0.4938(6)	0.5610(31)	0.7816(32)	0.97(0.30)
Ox 41	0.4546(4)	0.1154(21)	0.2762(21)	0.08(0.18)
Ox 42	0.4818(5)	0.1594(24)	0.9280(25)	0.17(0.24)

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. La fonction de Patterson observée montre une grande complexité, due à la présence de 24 Nd et 24 Ge dans la maille. La plupart des pics se répartissent dans des plans (100) régulièrement espacés de 3.14 \AA . Cette caractéristique se retrouve également dans la fonction de Patterson, calculée avec les coordonnées atomiques de Gd₂Ge₂O₇ (2). Mais toutes les tentatives faites à partir de ce modèle étaient vouées à l'échec, comme le montre l'analyse de la structure. La solution fut trouvée partiellement en employant les méthodes directes, limitées aux réflexions hkl , $h + k = 2n$, puis des tentatives par essais et erreurs. Le groupe $P\bar{1}$ fut finalement retenu. Le choix de l'origine, c'est-à-dire de la position du centre de symétrie, s'est avéré délicat: l'édifice atomique limité aux 24 atomes lourds indépendants présente en effet un pseudo-centre de symétrie en $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, 0. La position des atomes d'oxygène a été ensuite déduite par séries différences et l'ensemble

des variables affiné par moindres carrés en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope pour les 24 atomes lourds.

Pour éviter des temps de calcul prohibitifs, le nombre de réflexions utilisées a été limité à 5864 ($\theta < 28^\circ$) jusqu'à détermination complète de la structure. Seuls quelques cycles d'affinement ont été conduits à la fin de l'étude avec 9863 réflexions. Les facteurs de diffusion pour Nd^{3+} et Ge^{4+} (5) ont été corrigés de la dispersion anormale (6), les facteurs de Suzuki (7) ont été choisis pour O^{2-} . Un schéma de pondération linéaire fixant $\langle w|F_0| - |F_c| \rangle$ en fonction de θ a été ajusté. Les coordonnées atomiques finales (Tableau I) conduisent aux facteurs de reliabilité classiques $R = 0,061$ et $R_w = 0,074$. L'analyse des résultats montre que l'accord portant sur les seules réflexions de faible intensité, est médiocre et que la valeur de R calculée avec les 5400 réflexions les plus intenses est 0,04. Une projection de la structure sur le plan (001) est établie (Fig. 2).

Description de la structure et discussion

Les atomes Ge de coordinence 4 se si-

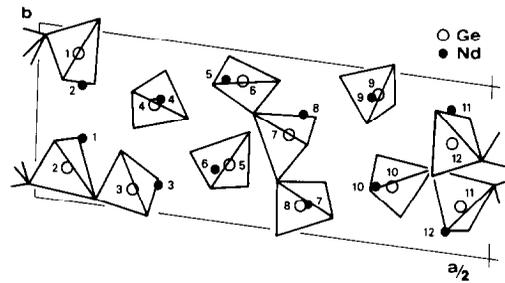


FIG. 2. $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$: projection de la structure parallèlement à $[001]$.

tuent au centre de tétraèdres GeO_4 . L'unité asymétrique comporte 3 tétraèdres isolés GeO_4 et 3 groupements Ge_3O_{10} constitués de 3 tétraèdres partageant un sommet deux à deux (Fig. 2). Les distances Ge-O (Tableau II) sont comprises entre 1,65 et 1,87 Å et sont cohérentes avec les distances habituellement observées (8). Les 6 groupements Ge_3O_{10} de la maille prennent deux orientations distinctes: quatre ont une direction moyenne d'allongement proche de $[205]$, les deux autres sont proches de $[\bar{1} 10 6]$.

Les atomes Nd sont en coordinence 7 ou 8 si on limite les distances Nd-O à 3 Å. Au-delà, la plus courte distance calculée

TABLEAU II
DISTANCES GERMANIUM-OXYGÈNE (Å)^a

Ge(1)-O(5)	1,686(19)	Ge(2)-O(3)	1,729(26)	Ge(3)-O(8)	1,735(22)
O(7)	1,740(22)	O(1')	1,758(25)	O(13)	1,764(20)
O(2)	1,773(19)	O(6)	1,761(25)	O(12)	1,769(23)
O(1)	1,782(27)	O(4)	1,798(21)	O(4)	1,780(19)
Ge(6)-O(15)	1,684(20)	Ge(7)-O(28)	1,725(19)	Ge(8)-O(24)	1,687(19)
O(23)	1,714(20)	O(25)	1,729(19)	O(29)	1,734(21)
O(14)	1,718(21)	O(19)	1,774(23)	O(26)	1,795(20)
O(19)	1,851(22)	O(22)	1,870(22)	O(22)	1,795(23)
Ge(10)-O(30)	1,667(22)	Ge(11)-O(41)	1,688(18)	Ge(12)-O(36)	1,730(19)
O(34)	1,731(19)	O(37)	1,726(22)	O(39)	1,735(20)
O(31)	1,734(18)	O(42)	1,752(18)	O(40)	1,771(23)
O(37)	1,872(21)	O(40')	1,774(22)	O(38)	1,780(19)
Ge(4)-O(16)	1,657(23)	Ge(5)-O(21)	1,726(24)	Ge(9)-O(33)	1,706(21)
O(10)	1,760(23)	O(18)	1,738(20)	O(35)	1,722(18)
O(11)	1,766(19)	O(20)	1,756(20)	O(27)	1,757(27)
O(9)	1,772(19)	O(17)	1,783(22)	O(32)	1,760(21)

^a Les positions atomiques prises en compte pour le calcul des distances sont issues des affinements menés avec 5864 réflexions.

TABLEAU III
 DISTANCES NÉODYME-OXYGÈNE (Å)^a

Nd(1)-O(6)	2,245(26)	Nd(2)-O(10)	2,283(23)	Nd(3)-O(8)	2,391(21)
O(5)	2,388(20)	O(6)	2,352(25)	O(9)	2,391(20)
O(11)	2,432(20)	O(3')	2,353(27)	O(11)	2,417(20)
O(3)	2,457(25)	O(7)	2,419(21)	O(18)	2,417(21)
O(7)	2,471(21)	O(2)	2,435(19)	O(13)	2,429(20)
O(12)	2,482(23)	O(4)	2,541(19)	O(5)	2,493(20)
O(2')	2,637(20)	O(3)	2,752(25)	O(17)	2,619(20)
O(2)	2,800(19)			O(12)	2,953(23)
Nd(4)-O(8)	2,335(21)	Nd(5)-O(14)	2,351(20)	Nd(6)-O(14)	2,316(20)
O(10)	2,403(22)	O(15)	2,389(19)	O(13)	2,418(20)
O(15)	2,445(20)	O(24)	2,410(20)	O(16)	2,456(22)
O(17)	2,495(22)	O(20)	2,415(21)	O(19)	2,475(20)
O(12)	2,499(21)	O(9)	2,484(21)	O(18)	2,537(20)
O(9)	2,529(19)	O(16)	2,539(21)	O(21)	2,561(24)
O(11)	2,578(20)	O(18)	2,578(20)	O(22)	2,650(24)
O(7)	2,687(23)	O(19)	3,134(22)	O(17)	2,699(21)
Nd(7)-O(27)	2,308(26)	Nd(8)-O(25)	2,326(19)	Nd(9)-O(31)	2,365(17)
O(25)	2,335(19)	O(20)	2,329(21)	O(28)	2,467(19)
O(23)	2,338(19)	O(27)	2,362(25)	O(34)	2,471(18)
O(26)	2,427(19)	O(28)	2,409(19)	O(33)	2,473(21)
O(21)	2,481(24)	O(24)	2,482(20)	O(29)	2,518(21)
O(30)	2,656(22)	O(32)	2,587(23)	O(32)	2,544(21)
O(29)	2,729(21)	O(23)	2,599(21)	O(35)	2,610(19)
O(22)	2,770(23)	O(26)	2,604(20)	O(38)	2,679(19)
Nd(10)-O(31)	2,318(17)	Nd(11)-O(33)	2,264(22)	Nd(12)-O(41)	2,364(18)
O(32)	2,369(22)	O(41)	2,346(18)	O(42)	2,384(18)
O(30)	2,404(22)	O(42')	2,351(18)	O(36)	2,407(20)
O(36)	2,420(20)	O(38)	2,419(18)	O(35)	2,425(19)
O(35)	2,421(19)	O(37)	2,497(20)	O(38)	2,450(18)
O(26)	2,433(21)	O(39)	2,501(20)	O(34)	2,597(20)
O(29)	2,806(20)	O(42)	2,816(17)	O(39')	2,639(21)
O(34)	2,910(20)			O(39)	2,747(20)

^a Les positions atomiques prises en compte pour le calcul des distances sont issues des affinements menés avec 5864 réflexions.

Nd(5)-O(19), soit 3,13 Å se situe en dehors du domaine de dispersion des distances Nd-O (Tableau III).

Comparaison de Nd₂Ge₂O₇ avec Gd₂Ge₂O₇

Les caractéristiques réticulaires de Nd₂Ge₂O₇ amenaient à imaginer que sa maille se déduisait de celle de Gd₂Ge₂O₇ par doublement du paramètre *a*. En réalité, la direction [100]_{Nd} correspond à la rangée [210]_{Gd}, les autres directions du repère étant conservées (Fig. 3):

$$\mathbf{a}_{\text{Nd}} \neq 2\mathbf{a}_{\text{Gd}} + \mathbf{b}_{\text{Gd}}; \quad \mathbf{b}_{\text{Nd}} \neq -\mathbf{b}_{\text{Gd}}; \quad \mathbf{c}_{\text{Nd}} \neq \mathbf{c}_{\text{Gd}}.$$

La correspondance est rendue possible à la suite d'une double coïncidence paramétrique:

$$|\mathbf{a}_{\text{Gd}}| = \frac{1}{2}|\mathbf{a}_{\text{Nd}} + \mathbf{b}_{\text{Nd}}| \neq \frac{1}{2}|\mathbf{a}_{\text{Nd}}|,$$

$\gamma'_{\text{Nd}} \neq \gamma_{\text{Nd}} \neq \gamma_{\text{Gd}}$; γ' étant l'angle entre $-\mathbf{b}_{\text{Nd}}$ et $\mathbf{a}_{\text{Nd}} + \mathbf{b}_{\text{Nd}}$. C'est-à-dire que \mathbf{a}_{Nd} et $\mathbf{a}_{\text{Nd}} + \mathbf{b}_{\text{Nd}}$ sont pratiquement symétriques par rapport à un plan normal à \mathbf{b}_{Nd} .

La parenté des deux structures apparaît

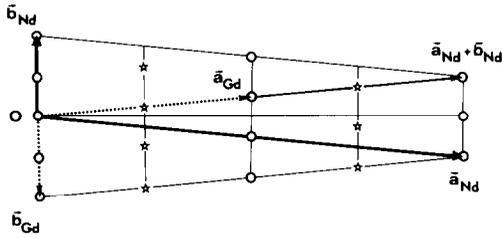


FIG. 3. Correspondances paramétriques des réseaux de $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Les cercles sont des centres de symétrie et les étoiles des pseudo-centres pour $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$; les deux symboles sont des pseudo-centres pour $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$.

sur les projections (Figs. 4a,b) de $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et de la structure énantiomorphe de celle publiée pour $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. On explique alors deux des particularités précédemment observées: le pseudo-réseau *C* de $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ résulte de la translation \mathbf{a}_{Gd} du réseau $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, devenue pseudo-translation; à l'emplacement des pseudo-centres de symétrie de $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ se situent dans $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, soit des centres de symétrie vrais, soit des pseudo-centres (Fig. 3).

La pseudo-symétrie de $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ se

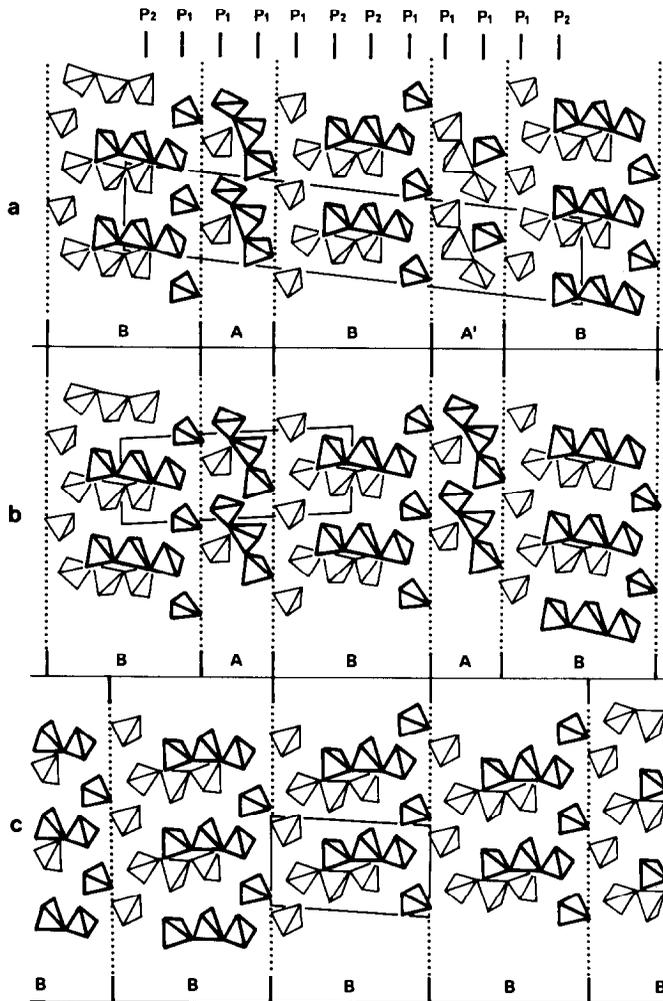


FIG. 4. Relations structurales entre (a) $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, (b) $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, (c) $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. *P1* et *P2* désignent des plans atomiques (100) contenant les atomes lourds. *A*, *A'* et *B* sont des blocs de composition $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$.

manifeste à la fois pour les atomes d'oxygène et pour les atomes lourds. Dans l'unité asymétrique, elle fait correspondre deux atomes lourds $M(i)$ et $M(j)$ du Tableau I, avec $i + j = 13$, par rapport au point de coordonnées $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$ (ou $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0$). L'écart maximal est $0,4 \text{ \AA}$. La seule exception concerne les atomes Ge(6) et Ge(7). Cette concordance explique les difficultés rencontrées au cours de l'élaboration du jeu d'atomes lourds et le problème du choix de l'origine. La même concordance est observée pour l'ensemble des atomes d'oxygène, le plus grand écart valant $0,4 \text{ \AA}$. Il est à noter que pour cette structure centrosymétrique l'existence d'une translation exacte $\frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})$ entraînerait l'existence d'un centre vrai en $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$. L'écart à cette pseudo-translation s'analyse dans les mêmes termes que le défaut de symétrie par rapport à $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$.

Description de la structure en blocs

Dans la structure $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ les atomes lourds se répartissent approximativement dans des plans parallèles à (100), régulièrement espacés de $a/12 \sin \gamma = 3,14 \text{ \AA}$. La Fig. 4a illustre sur une projection (001) la trace de ces plans atomiques moyens. La disposition relative des atomes lourds est identique à quelques dixièmes d'angström près dans chacun de ces plans.

Pour $\frac{2}{3}$ de ces plans, notés $P1$, une translation voisine de $c/2$ fait passer d'un atome Nd à un atome Ge et une translation voisine de $(b/2 \pm c/4)$ fait correspondre les atomes Nd entre eux et les atomes Ge entre eux. Pour les autres plans, notés $P2$, les translations Nd-Ge sont voisines de $b/2$ et Nd-Nd, Ge-Ge voisines de $(c/2 \pm b/4)$.

Les configurations de ces plans se correspondent par une rotation $n \pi/2$ autour d'un axe normal à (100), associée à une translation parallèle à (100).

On peut constater sur les Figs. 4b, 4c et 5 que les mêmes plans atomiques se retrouvent dans les autres structures $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Er}$) avec des caractéristi-

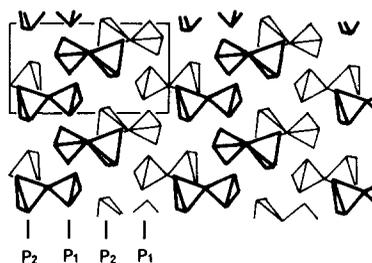


FIG. 5. $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$: projection de la structure sur (100). $P1$ et $P2$ désignent les plans atomiques équivalents (001) contenant les atomes Er et Ge.

ques semblables. la forme quadratique de $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ comporte un seul type de plan atomique indépendant qui se répète dans la structure par un axe hélicoïdal 4_1 . Ces considérations rendent bien compte des parentés qui existent entre les phases $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ stables à la pression ordinaire, dans lesquelles a et b ont toujours des valeurs voisines, proches de 7 \AA avec $\alpha \neq 90^\circ$, alors que c prend des valeurs différentes avec un angle γ compris entre 90° et $95,2^\circ$.

Considérant de plus les atomes d'oxygène, nous pouvons décrire la structure de $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ comme la juxtaposition de blocs A, A', B de même composition chimique, limités par des plans (100), et infinis dans les directions \mathbf{b} et \mathbf{c} (Fig. 4a). Les blocs A et A' ont une épaisseur de 6 \AA ; ils se déduisent l'un de l'autre par l'opération d'un centre de symétrie et constituent deux blocs structurellement énantiomorphes; ils renferment en outre les paires d'atomes Ge(6) et Ge(7) déjà mentionnés, qui font obstacle à leur superposition par translation. Les blocs B ont une épaisseur de 12 \AA ; ils sont centrosymétriques; deux blocs B successifs se correspondent par une pseudo-translation de réseau et sont, par conséquent, pratiquement superposables. On observe alors pour $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ la succession (ABA'B)A... La structure $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ se décrit de façon analogue (Fig. 4b) avec une succession de blocs (AB)A...; les blocs A et les blocs B se déduisent par des translations du réseau. L'absence

de centre de symétrie élimine ici la présence du bloc A'. La structure $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (Fig. 4c) qui comporte également des groupements Ge_3O_{10} et des tétraèdres GeO_4 , présente une succession de blocs B centrosymétriques, rigoureusement superposables par des translations du réseau. Ainsi s'établit la parenté de ces trois phases tricliniques que l'on peut considérer comme un empilement dans une direction normale à (100) de blocs de deux types différents ayant même composition et dont l'agencement est d'autant plus complexe que le paramètre a est plus grand.

Description de la structure en couches

La construction d'un modèle spatial de $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ a révélé que cette structure triclinique résultait d'un assemblage de couches successives d'orientation parallèle au plan réticulaire $(3\bar{1}1)$. Cette propriété est illustrée sur la projection $[011]$ de la Fig. 6. Du fait de la quasi égalité des paramètres b et c du réseau, les rangées $[011]$ et $[0\bar{1}1]$ sont perpendiculaires à $4 \cdot 10^{-3}$ degré près. On constate que l'ensemble des tétraèdres GeO_4 et des groupements Ge_3O_{10} se répartissent dans des couches étroites, parallèles à $(3\bar{1}1)$, infinies dans les directions $[1\bar{3}0]$ et $[011]$. La cohésion de deux couches successives est assurée par les atomes Nd, eux-mêmes concentrés dans une zone intercalaire étroite parallèle aux couches (Fig. 6).

La structure peut donc être décrite comme un ensemble de couches compor-

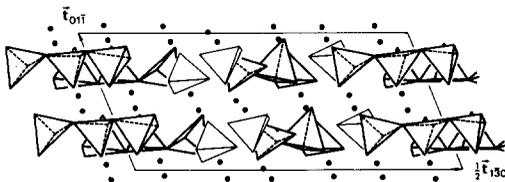


FIG. 6. $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$: projection parallèle à $[011]$ illustrant la structure en couches $(3\bar{1}1)$. Les tétraèdres en traits fins sont isolés; ceux en traits épais forment les groupements Ge_3O_{10} . Les points noirs représentent les atomes Nd.

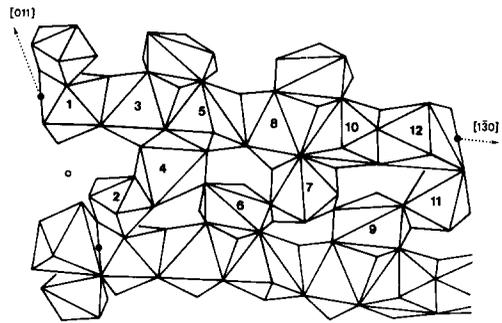


FIG. 7. Enchaînement des polyèdres NdO_7 et NdO_8 constituant une couche $(3\bar{1}1)$. Les numéros se réfèrent aux atomes de néodyme. Les cercles représentent des centres de symétrie.

tant d'une part des tétraèdres GeO_4 , et d'autre part des polyèdres NdO_7 et NdO_8 . L'orientation $(3\bar{1}1)$ est la seule qui se prête à une description en couches: l'orientation $(3\bar{1}1)$ pseudo-équivalente ne présente pas les mêmes propriétés, les diverses couches étant en effet interrompues par des groupements Ge_3O_{10} .

Dans ces couches, on peut représenter l'enchaînement des divers polyèdres. Considérons en effet la projection d'une couche d'atomes NdO_n sur le plan $(3\bar{1}1)$ dans un repère défini par les rangées $[1\bar{3}0]$ et $[011]$ (Fig. 7). On y distingue un enchaînement linéaire des polyèdres NdO_n dans la direction $[1\bar{3}0]$. Une telle chaîne de période $|t_{1\bar{3}0}| = 44,56 \text{ \AA}$ comporte des atomes $\text{Nd}(1)\text{--}\text{Nd}(3)\text{--}\text{Nd}(5)\text{--}\text{Nd}(8)\text{--}\text{Nd}(10)$ et $\text{Nd}(12)$ ainsi que leurs centrosymétriques, et ces divers polyèdres mettent en commun soit une arête, soit une face (Fig. 7). Elle renferme à la fois des centres de symétrie et un pseudo-centre entre $\text{Nd}(5)$ et $\text{Nd}(8)$.

A l'intérieur d'une même couche $(3\bar{1}1)$, deux chaînes linéaires identiques, se correspondant par t_{011} , sont reliées par une chaîne en zig-zag comportant des atomes $\text{Nd}(2)\text{--}\text{Nd}(4)\text{--}\text{Nd}(6)\text{--}\text{Nd}(7)\text{--}\text{Nd}(9)\text{--}\text{Nd}(11)$ et leurs équivalents, et les 12 polyèdres successifs qui constituent sa période sont liés par une arête ou un sommet. Un polyèdre sur deux met en commun deux arêtes avec

une chaîne linéaire, l'autre partage deux arêtes avec la chaîne linéaire translattée de t_{011} .

De part et d'autre de cette couche de polyèdres existent des couches identiques, obtenues par des translations telles que **b** ou **c**. Deux couches successives n'ont pas la même projection sur le plan $(3\bar{1}\bar{1})$ de la Fig. 7: la chaîne linéaire d'une couche se projette sur une chaîne en zig-zag de la couche voisine à laquelle elle se rattache par des arêtes ou des faces.

Les polyèdres NdO_n forment donc un ensemble tridimensionnel dans les cavités duquel se placent les différents tétraèdres GeO_4 rassemblés en couches. Ceux-ci partagent la moitié de leurs oxygènes avec chacune des couches des polyèdres NdO_n à l'exception des oxygènes O(1) et O(40), appartenant à des groupements Ge_3O_{10} et qui ne sont liés, chacun, qu'à deux germanium.

Interprétation structurale de la macle

Considérons une projection de la structure parallèlement à $[1\bar{3}0]$ où ne sont représentés que les atomes lourds à l'exclusion

de leurs centrosymétriques. Le plan de projection $(9\bar{1}0)$ de la Fig. 8 est défini par les rangées $[001]$ et $[190]$. Les chaînes de 12 Nd linéaires ou en zig-zag décrites précédemment sont vues en bout. On retrouve également sur cette projection les couches successives $(3\bar{1}\bar{1})$. Dans le plan de la Fig. 8, les atomes Ge d'une part et Nd d'autre part, se correspondent pratiquement par un axe binaire situé entre deux couches. L'étude des cotes, parallèlement à la direction de projection $[1\bar{3}0]$, montre qu'il y a une correspondance des atomes avec un décalage voisin de $\frac{1}{3} |t_{1\bar{3}0}|$, soit le tiers de la translation du réseau dans la direction $[1\bar{3}0]$. Ainsi Ge(1) et Ge(8) se correspondent avec une différence de cote égale à 0,329; mais l'atome associé à Ge(9) est son centrosymétrique Ge(9') avec une différence de cote 0,333. Or l'existence de couches atomiques $(3\bar{1}\bar{1})$ dans la structure suggère fortement que, au cours de sa croissance, le cristal se développe parallèlement au plan de ces couches. La présence d'un pseudo-axe binaire dans ce plan est donc un élément favorable pour interpréter la macle constatée

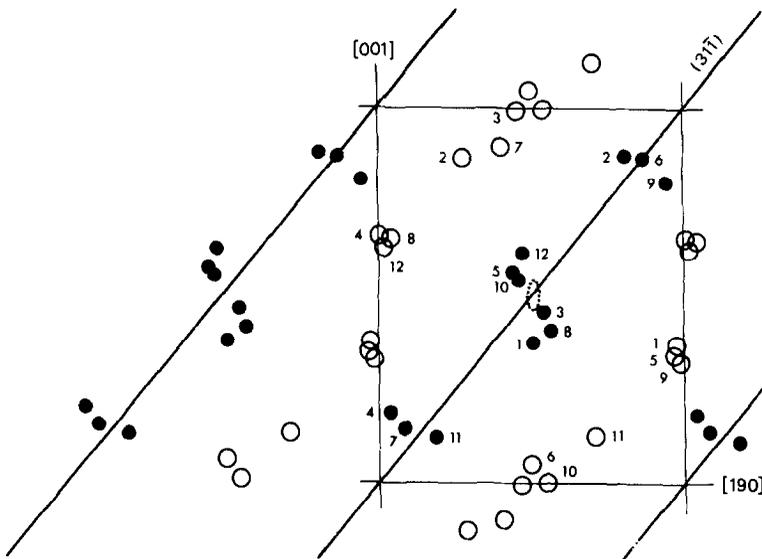


FIG. 8. Projection parallèle à $[1\bar{3}0]$. Les atomes numérotés de Nd (points noirs) et de Ge (cercles), sont ceux de l'espace indépendant.

sur les clichés de rayons X, comme un macle par croissance dont l'élément de macle serait l'axe binaire $[1\bar{3}0]$.

Conclusion

L'analyse structurale de $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ permet d'interpréter les parentés paramétriques des germanates de terres rares de structure quadratique et des trois structures tricliniques connues; ces parentés découlent de l'existence de plans analogues d'atomes lourds régulièrement espacés. Les structures tricliniques apparaissent comme une juxtaposition de blocs parallèles à la direction de ces plans. La description en couches de la structure $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ montre que toutes ces phases tricliniques comportent une alternance de couches constituées de tétraèdres GeO_4 et de polyèdres NdO_7 et NdO_8 .

L'examen de la forme haute température

de $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ conclura l'étude des phases de pression normale de ces germanates de terres rares $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Les relations structurales avec les formes de haute pression resteraient à établir.

Références

1. G. JOUHET-VETTER ET F. QUEYROUX, *Mater. Res. Bull.* **10**, 1201 (1975).
2. YU. I. SMOLIN, YU. F. SHEPELEV, ET I. K. BUTIKOVA, *Kristallografiya* **16**, (5), 911 (1971); *Sov. Phys. Crystallogr.* **16**, (5), 790 (1972).
3. YU. I. SMOLIN, YU. F. SHEPELEV, ET T. V. UPATOVA, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR Cristallogr.* **187**, 322 (1969); *Sov. Phys. Dokl.* **14**, 630 (1970).
4. YU. I. SMOLIN, *Kristallografiya* **15**, 45 (1970); *Sov. Phys. Crystallogr.* **15**, 36 (1970).
5. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
6. D. T. CROMER, *Acta Crystallogr.* **18**, 17 (1965).
7. T. SUZUKI, *Acta Crystallogr.* **13**, 279 (1960).
8. R. J. HILL, S. J. LOUISNATHAN, ET G. V. GIBBS, *Aust. J. Chem.* **30**, 1673 (1977).