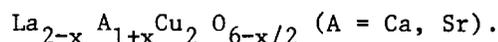


INTERCROISSANCE DE FEUILLETS "PEROVSKITES LACUNAIRES" ET DE
FEUILLETS TYPE CHLORURE DE SODIUM : LES OXYDES



N. NGUYEN, L. ER-RAKHO, C. MICHEL, J. CHOISNET et B. RAVEAU
Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, L.A.251
ISMRA-Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France.

(Received February 1, 1980; Refereed)

ABSTRACT

New compounds $\text{La}_{2-x} \text{A}_{1+x} \text{Cu}_2 \text{O}_{6-x/2}$ have been isolated with $0 \leq x \leq 0,14$ for $\text{A}=\text{Sr}$ and $x = 0,10$ for $\text{A}=\text{Ca}$. These compounds crystallize in a tetragonal cell with $a \approx 3,90 \text{ \AA}$ and $c \approx 20 \text{ \AA}$; the possible space group is I_4/mmm . The structure of these compounds is derived from that of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$: it can be described as an intergrowth of "oxygen defect double perovskite" layers and of SrO - type layers. The coordination of the metallic ions is discussed.

INTRODUCTION

L'étude du comportement du cuivre dans les oxydes $\text{A}_{n+1} \text{B}_n \text{O}_{3n+1}$ dont la structure est caractérisée par l'intercroissance de feuillets ABO_3 de type pérovskite et de feuillets AO de type NaCl a montré la possibilité pour ce dernier d'occuper les sites B. Ainsi les oxydes La_2CuO_4 (1,2) et $\text{LaSr}_2\text{CuO}_4$ (3), dont l'étude a par ailleurs été motivée par des propriétés physiques intéressantes (3-6), correspondent au premier terme de cette série. Aucun terme d'ordre supérieur à 1, dans lequel le cuivre occuperait totalement les sites B du feuillet pérovskite multiple n'a été observé à notre connaissance. Le présent travail décrit une nouvelle famille d'oxydes de formule générale $(\text{La}_{2-x} \text{A}_{1+x})\text{Cu}_2 \text{O}_{6-x/2}$ avec $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$ et dont la structure est étroitement apparentée au terme $n = 2$, $\text{A}_3 \text{B}_2 \text{O}_7$, de la série d'intercroissance.

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPOSES $\text{La}_{2-x} \text{A}_{1+x} \text{Cu}_2 \text{O}_{6-x/2}$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}$)

Les mélanges de départ sont constitués des oxydes La_2O_3 et CuO et du carbonate SrCO_3 ou CaCO_3 , pris en proportions convenables. Ils sont chauffés à l'air, en creuset de platine 12h à 900°C . Après rebroyage et compression de la poudre à la presse isostatique (3 Kbar/cm^2), un recuit de quelques heures à 1100°C est effectué pour $\text{A} = \text{Sr}$ et de 48 heures à 1050°C pour $\text{A} = \text{Ca}$.

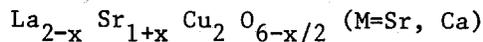
Dans ces conditions nous isolons une nouvelle famille d'oxydes non stoechiométriques, $\text{La}_{2-x} \text{A}_{1+x} \text{Cu}_2 \text{O}_{6-x/2}$ avec $0 \leq x \leq 0,14$ pour $\text{A} = \text{Sr}$ et $x = 0,10$ pour $\text{A} = \text{Ca}$.

La teneur en oxygène donnée pour ces phases correspond à la composition du mélange de départ des oxydes caractérisée par la seule présence de cuivre divalent. En réalité la présence de faibles quantités de Cu^{III} , conduisant à un défaut plus faible d'oxygène ne peut être exclue. Le degré d'oxydation du cuivre a été déterminé par dosage d'oxydo-réduction par iodométrie (7). A la précision du dosage près, on peut affirmer que la quasi totalité du cuivre est au degré +2 et que la teneur en cuivre trivalent dans ces phases est toujours inférieure à 3% de la teneur totale en cuivre.

Les composés ont été caractérisés par leurs diffractogrammes X de poudre enregistrés à l'aide d'un goniomètre Philips utilisant la radiation $\text{K}\alpha$ du cuivre. L'indexation dans une maille quadratique a conduit à des valeurs des paramètres a et c proches de 3,9 Å et 20 Å respectivement (tableau 1).

TABLEAU I

Paramètres de la maille quadratique des composés



	$a \pm 0,002\text{Å}$	$c \pm 0,004\text{Å}$	d calculée (g/cm^3)	d observée (g/cm^3)
$\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$	3,86 ₅	19,88 ₇	6,60	6,70
$\text{La}_{1,90}\text{Sr}_{1,10}\text{Cu}_2\text{O}_{5,95}$	3,86 ₃	19,96 ₃	6,51	6,55
$\text{La}_{1,86}\text{Sr}_{1,14}\text{Cu}_2\text{O}_{5,93}$	3,85 ₉	19,95 ₆	6,49	6,50
$\text{La}_{1,90}\text{Ca}_{1,10}\text{Cu}_2\text{O}_{5,95}$	3,82 ₅	19,40 ₄	6,21	6,22

ETUDE STRUCTURALE

En l'absence de monocristaux de taille convenable cette étude a été effectuée à partir des diffractogrammes de poudre enregistrés avec la raie $\text{K}\alpha$ Cu. Les mesures de densité impliquent deux groupements $\text{La}_{2-x}\text{A}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{6-x/2}$ par maille. Les conditions de reflexion pour hkl ($h + k + l \neq 2n + 1$) déduites des diagrammes de poudre et des clichés de diffraction électronique font apparaître quatre groupes spatiaux possibles : $I4/m$, $I422$, $I42m$, $I4/mmm$. Les dimensions de la maille quadratique de ces phases aussi bien que les conditions de reflexion suggèrent une filiation structurale avec un composé tel que $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (8) de paramètres $a = 3,90 \text{Å}$ et $c = 20,38 \text{Å}$, qui correspond à l'intercroissance d'un feuillet double pérovskite et d'un feuillet simple SrO . Par analogie avec $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ et afin d'éviter un nombre élevé de variables, nous avons retenu le groupe $I4/mmm$ le plus symétrique. Dans ces conditions, les positions atomiques utilisées au départ sont les suivantes :

Groupe I $4/mmm$

A_1 (La, A)	2a	000	} A = Ca ou Sr (z \neq 0,2)
A_2 (La, A)	4e	00z	
Cu	4e	00z	(z \neq 0,6)
O_1	8g	01/2z	(z \neq 0,1)
O_2	4e	00z	(z \neq 0,7)
O_3	2b	001/2	

En prenant comme formule limite $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$ ($x = 0$) la comparaison avec $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ pose le problème de l'absence du septième atome d'oxygène.

Plusieurs hypothèses de répartition des lacunes oxygène dans les différents types de sites ont alors été envisagées :

- répartition statistique sur l'ensemble des sites 8g, 4e et 2b.
- répartition statistique sur l'ensemble des sites 8g et 4e.
- répartition statistique sur un seul type de sites 8g ou 4e.
- localisation en 2b.

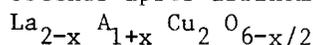
La possibilité d'un état d'ordre des ions La^{3+} et A^{2+} entre les deux types de sites 2a et 4e a également été examinée.

Trois composés ont été étudiés. Les calculs d'intensité ont été effectués sur 54, 51 et 66 raies visibles avec ou sans superposition, respectivement pour $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$, $\text{La}_{1,90}\text{Sr}_{1,10}\text{Cu}_2\text{O}_{5,95}$ et $\text{La}_{1,90}\text{Ca}_{1,10}\text{Cu}_2\text{O}_{5,95}$.

A partir du modèle de départ correspondant à une répartition statistique des ions A^{2+} et La^{3+} sur les sites (2a) et (4e) et des atomes d'oxygène et des lacunes sur les trois types de sites 8g, 4e et 2b, quatre séries d'affinements des paramètres variables ont été effectuées portant successivement sur les coordonnées atomiques, puis sur la répartition des ions A^{2+} et La^{3+} sur A_1 et A_2 , puis sur la répartition des atomes d'oxygène, et enfin sur les facteurs d'agitation thermique isotropes. Le facteur de confiance, calculé sur les intensités ($R = \frac{\sum(I_o - I_c)}{\sum I_o}$) se fixe aux valeurs de 0,026 ; 0,047 ; 0,061 respectivement pour $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$, $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{1,1}\text{Cu}_2\text{O}_{5,95}$ et $\text{La}_{1,9}\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_2\text{O}_{5,95}$. Les valeurs des différentes variables ainsi obtenues sont consignées dans le tableau 2. L'examen de ce tableau fait apparaître l'absence totale d'oxygène en 2b. Compte tenu du numéro atomique plus faible de cet atome nous avons cherché à déterminer dans quelle mesure ce résultat était significatif. Le tableau 3 résume les valeurs du facteur R obtenues pour les différentes hypothèses de répartition des atomes d'oxygène : il est clair que l'absence d'oxygène en 2b (hypothèse d) peut être retenue sans ambiguïté. Le tableau 4 montre à titre d'exemple pour le composé $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$, le très bon accord entre les intensités observées et calculées.

TABLEAU 2

Paramètres variables obtenus après affinement pour les composés



	$\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$		$\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{1,1}\text{Cu}_2\text{O}_{5,95}$			$\text{La}_{1,9}\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_2\text{O}_{5,95}$			
	occupa- tion	z	B(Å ²)	occupa- tion	z	B(Å ²)	occupa- tion	z	B(Å ²)
A_1 (2a)	0,50 La 0,50 Sr	0,0	0,2	0,50 La 0,50 Sr	0,0	0,0	0,1 La 0,9 Ca	0,0	0,8
A_2 (4e)	0,75 La 0,25 Sr	0,1783(2)	0,6	0,71 La 0,29 Sr	0,1787(2)	0,2	0,9 La 0,1 Ca	0,1751(2)	0,9
Cu (4e)	1	0,5913(7)	0,6	1	0,5927(5)	0,0	1	0,5833(3)	1,1
O_1 (8g)	1	0,084(2)	0,1	1	0,081(2)	0,0	1	0,080(1)	1,6
O_2 (4e)	1	0,705(2)	1,6	0,98	0,708(2)	1,0	0,975	0,705(1)	1,8

TABLEAU 3

Evolution de R_I en fonction de la distribution des lacunes oxygène sur les trois types de sites 8g, 4e, 2b.

Composé	Repartitions des lacunes	Statistique 8g+4e+2b	Statistique 8g + 4e	Statistique 8 g	Statistique 4 e	Totale 2 b
$\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$	$R_I =$	0,103	0,120	0,128	0,120	0,026
$\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{1,1}\text{Cu}_2\text{O}_{5,95}$	$R_I =$	0,110	0,126	0,137	0,119	0,047
$\text{La}_{1,9}\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_2\text{O}_{5,95}$	$R_I =$	0,150	0,169	0,180	0,155	0,061

TABLEAU 4

Valeurs des Intensités observées et calculées pour $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$

h	k	l	I_o	I_c	h	k	l	I_o	I_c		
0	0	2	1,6	1,5	3	0	3	16,3	16,5		
0	0	4	1,6	2,3	2	2	6				
1	0	1	13,9	15,2	2	0	12				
1	0	3	11,1	11,3	1	1	14				
0	0	6			1	0	15				
1	0	5	100	99,4	2	1	11				
1	1	0	62,3	62,3	0	0	16				
1	1	2	2,0	1,7	3	0	5			15,5	15,6
0	0	8	4,0	3,8	3	1	0				
1	0	7	43,7	43,7	2	2	8			0,8	0,9
1	1	6			3	0	7	1,6	1,7		
0	0	10	7,1	7,0	3	1	6	6,4	6,0		
2	0	0	36,9	37,1	2	1	13				
1	0	9	5,2	4,8	2	0	14				
1	1	8	2,4	2,1	1	1	16				
2	1	1	2,8	3,5	2	2	10	14,3	12,5		
2	1	3	10,7	10,8	1	0	17				
2	0	6			3	0	9				
0	0	12			3	2	1	1,2	1,0		
1	0	11	6,7	6,5	2	2	12	6,4	6,4		
1	1	10	8,7	8,1	2	1	15				
2	1	5	36,1	35,2	3	0	11				
2	0	8	2,4	2,4	3	1	10	11,5	12,1		
2	1	7	8,3	8,3	3	2	5				
1	0	13	6,4	6,6	2	0	10	6,4	7,0		
0	0	14									
1	1	12									
2	0	10	6,4	7,0	2	2	0	11,9	12,4		
2	2	0									
2	1	9	11,9	12,4	2	1	9				

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE - DISCUSSION

La comparaison de la structure de ces phases avec celle de $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ montre que les atomes métalliques y occupent sensiblement les mêmes positions (Fig. 1). De la même façon les atomes d'oxygène occupent des positions voisines de celles observées pour $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. En revanche, les lacunes oxygène sont localisées au sein des couches pérovskite aux cotes 0 et 1/2. Cette structure peut alors être décrite comme une intercroissance de feuillets de type SrO et de feuillets doubles pérovskite déficitaires en oxygène.

Cette distribution ordonnée des lacunes oxygène confère aux atomes de cuivre une coordination particulière 4 + 1, constituée de cinq atomes d'oxygène situés aux sommets d'une pyramide à base carrée : le cuivre y est en fait situé près du plan de base, en accord avec son aptitude à la coordination carrée. Cet environnement du cuivre est analogue à celui observé dans le composé $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ (9). De plus, cette coordination pyramidale dérive de la coordination "4+2" observée dans La_2CuO_4 par élimination d'un des deux atomes d'oxygène les plus éloignés du centre du carré formé par les quatre autres atomes d'oxygène. Les quatre distances Cu - O égales (tableau 5) comprises entre 1,91 Å et 1,94 Å, sont en effet voisines de celles observées pour La_2CuO_4 (1,90 Å), la liaison Cu-O dirigée suivant \vec{c} est cependant plus courte (2,26 à 2,36 Å) que celles obtenues pour La_2CuO_4 (2,40 Å).

De la même façon, les ions A_1 qui occupent les sites(2a) situés au sein des couches doubles pérovskite présentent une coordination huit, dérivée de la coordination douze observée dans la pérovskite stoechiométrique par simple élimination des quatre atomes d'oxygène situés à la même cote. Ils sont donc entourés par huit atomes d'oxygène situés aux sommets d'un prisme à base carrée, conduisant à des distances A - O égales et comprises entre 2,46 et 2,56 Å (tableau 5) en accord avec les sommes des rayons ioniques.

Les ions A_2 des sites(4e) appartenant aux couches de type SrO présentent la même coordination que celle observée dans les oxydes $(\text{SrTiO}_3)_n \text{SrO}$. Chaque ion A_2 est en effet entouré par neuf atomes d'oxygène (Fig. 2) : huit distances $\text{A}_2 - \text{O}$ sont relativement longues (2,66 Å - 2,79 Å) alors que la liaison $\text{A}_2 - \text{O}$ dirigée suivant \vec{c} est très courte (2,26 à 2,33 Å).

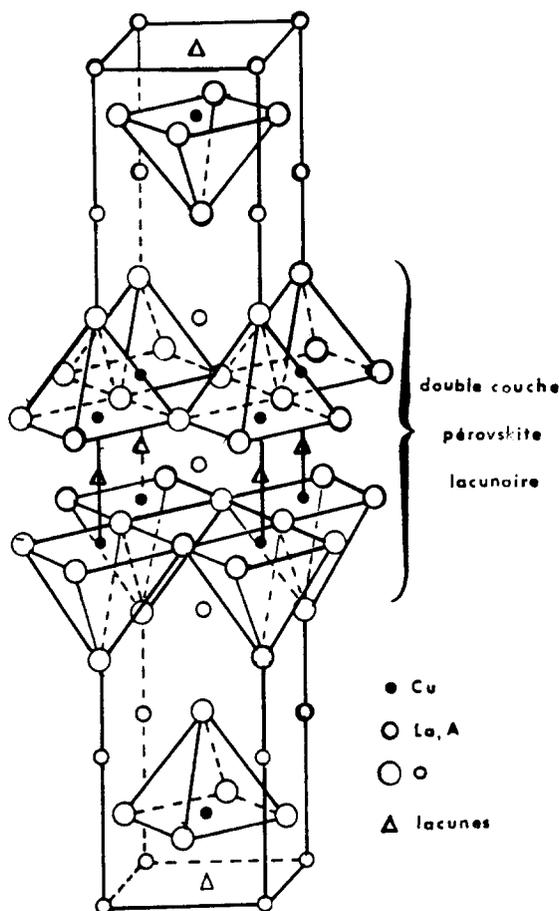


FIG.1
Représentation de la maille élémentaire
des composés $\text{La}_{2-x}\text{A}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{6-x/2}$

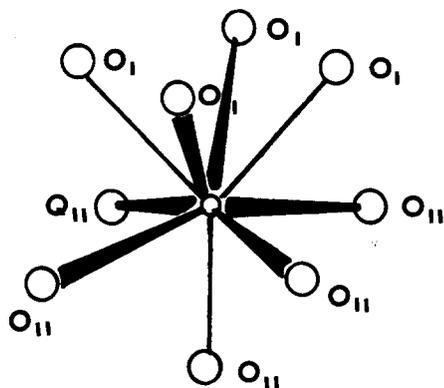


FIG.2

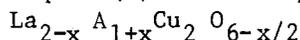
Entourage oxygéné des cations A_2 .

Ces résultats sont en accord avec ceux observés pour La_2CuO_4 qui présente une liaison La - O très courte (2,30 Å) alors que les autres distances La - O sont comprises entre 2,65 et 2,90 Å.

L'examen de la distribution des ions A^{2+} et La^{3+} dans la structure (tableau 2) montre que les ions lanthane occupent de façon préférentielle les sites (4e) des couches de type SrO qui assurent la jonction entre les feuillets doubles pérovskites lacunaires. On observe d'autre part que le taux d'occupation de ces sites par le lanthane est nettement plus élevé dans le cas des composés du calcium que pour les phases de strontium. Le comportement du calcium différent de celui du strontium, peut en partie être dû à sa taille nettement plus faible que celle du lanthane, alors que le strontium présente une taille voisine de ce dernier. Il pour-

rait donc en résulter que le calcium occupe des sites différents de ceux occupés par le lanthane. Cette hypothèse est la plus en accord avec le domaine d'homogénéité du composé du calcium qui se réduit pratiquement à une seule composition.

TABLEAU 5
Distances interatomiques (Å) obtenues pour les composés



	$La_2 Sr Cu_2 O_6$	$La_{1,9} Sr_{1,10} Cu_2 O_{5,95}$	$La_{1,9} Ca_{1,1} Cu_2 O_{5,95}$
$A_1 - O_1 \times 8$	2,56 (3)	2,52 (2)	2,47 (1)
$A_2 - O_1 \times 4$	2,69 (3)	2,73 (2)	2,65 (2)
$A_2 - O_2 \times 4$	2,783(8)	2,795(8)	2,766(6)
$A_2 - O_2 \times 1$	2,33 (4)	2,25 (4)	2,33 (3)
$Cu - O_1 \times 4$	1,937(3)	1,945(4)	1,913(1)
$Cu - O_2 \times 1$	2,27 (4)	2,30 (4)	2,36 (3)

Dans les deux composés déficitaires en oxygène $La_{1,9}A_{1,1}Cu_2O_{5,95}$ ($A = Ca, Sr$) il est permis de penser que les lacunes supplémentaires sur les atomes d'oxygène, par rapport à l'oxyde $La_2 Sr Cu_2 O_6$ sont réparties sur les sites O_2 , correspondant au sommet de la pyramide à base carrée, conduisant ainsi pour une fraction infime de cuivre à une coordinence plane carrée. La diminution du facteur R_I observée en plaçant ces lacunes sur les sites O_2 n'est évidemment pas significative en raison de la faible concentration en lacune. De plus, on ne peut écarter dans ces deux phases la présence de cuivre trivalent en très faible quantité, ce qui pourrait diminuer encore la concentration en lacune oxygène sur les sites O_2 . En revanche, la présence d'oxygène en 2b, même à très faible concentration est beaucoup moins probable, compte tenu des distances entre deux atomes de cuivre voisins suivant \vec{c} (comprises entre 3,23 et 3,70 Å) qui conduiraient à des distances Cu - O rela-

vement faibles puisqu'inférieures à $1,85 \text{ \AA}$, ce qui entrainerait pour le cuivre un polyèdre de coordination très déformé puisque suivant \vec{c} , il y aurait une distance Cu - O longue et une très courte. Une étude des propriétés électriques de ces phases est actuellement en cours.

REFERENCES

1. J. M. Longo and P. M. Raccach, *J. Solid. State Chem.*, 6, 526 (1973).
2. B. Grande, H. K. Müller-Buschbaum und M. Schweizer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 428, 120 (1977).
3. J. B. Goodenough, G. Demazeau, M. Pouchard et P. Hagemuller, *J. Solid. State Chem.*, 8, 325 (1973).
4. T. Kenjo et S. Yajima, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 46, 1329 (1973).
5. J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 8, 423 (1973).
6. P. Ganguly and C.N.R. Rao, *Mat. Res. Bull.*, 8, 405 (1973).
7. G. Charlot et D. Bezier, "Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale", 2ème ed. Masson, Paris (1949).
8. S. N. Ruddlesden and P. Popper, *Acta Cryst.*, 11, 54 (1958).
9. K. Kawamura, A. Kawahara and J. T. Iiyama, *Acta Cryst.*, B34, 3181 (1978).