

## Les solutions solides $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Gd}$ )

M. LAMIRE ET A. DAOUDI

*Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V, Avenue Ibn Batouta, Rabat, Maroc*

Received January 13, 1983, and in revised form August 26, 1983

The solid solutions  $\text{Sr}_{3-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1.50$ ) and  $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd}; 0 \leq x \leq 1.40$ ) with  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -type structure have been prepared. Their cell parameters and  $c/a$  ratios are related to the size of the rare earths and to the  $\text{Mn}^{3+}$  ion concentration. © 1984 Academic Press, Inc.

### Introduction

Les structures des phases de formule générale  $(\text{ABO}_3)_n\text{AO}$  ou dérivées par des substitutions couplées peuvent être décrites comme résultant de l'intercalation d'une couche de composition AO entre  $n$  blocs perovskite.

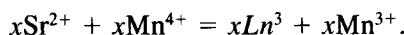
Le caractère tridimensionnel de la structure perovskite correspondant à  $n$  infini dans cette formulation se trouve réduit lorsque  $n$  diminue.

En particulier lorsque  $n = 1$  les phases obtenues de structure type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  dans laquelle les octaèdres  $(\text{BO}_6)$  ne mettent en commun que les quatre sommets du plan  $xOy$  présentent un caractère pseudobidimensionnel (1-3).

Dans les phases correspondant à  $n = 2$  les octaèdres  $(\text{BO}_6)$  mettent en commun, outre les quatre sommets du plan  $xOy$ , un cinquième sommet suivant  $Oz$  (Fig. 1).

La présence simultanée des degrés d'oxydation III et IV en proportion variable du manganèse, en sites octaédriques, pouvant

induire des propriétés physiques intéressantes nous avons préparé et étudié les propriétés cristalochimiques des solutions solides  $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Mn}_x^{3+}\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Gd}$ ) qui dérivent de la phase  $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  par la substitution couplée:



Seules les compositions  $x = 1$  et 1,33 dans le cas du lanthane (4) et  $\text{SrLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ ) correspondant à  $x = 2$  (5) ont été annoncées.

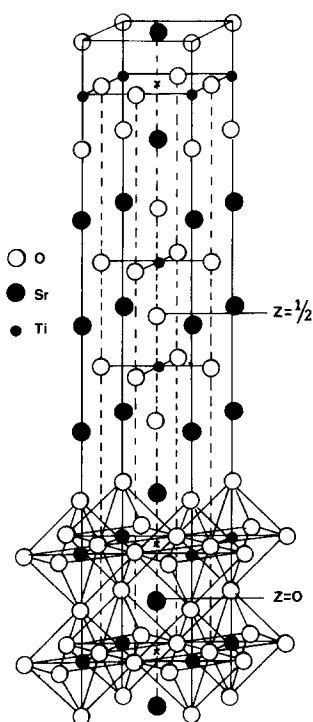
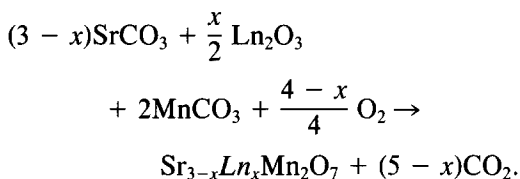
### Préparation

Les phases  $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_{2-x}\text{Mn}_x^{3+}\text{O}_7$

$0 \leq x \leq 1,50$  pour  $\text{Ln} = \text{La}$

$0 \leq x \leq 1,40$  pour  $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd}$ .

ont été obtenues par calcination des mélanges stoechiométriques du carbonate  $\text{SrCO}_3$ , des oxydes  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  préalablement desséchés, et d'oxyde de manganèse ou du carbonate  $\text{MnCO}_3$  suivant le schéma réactionnel:

FIG. 1. Structure de  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

Nous avons opéré en présence d'un léger excès de  $\text{SrCO}_3$  (3% environ) pour compenser la volatilité de ce dernier aux températures de réaction. Les solutions solides pour  $x \geq 0,50$  sont obtenues par calcination à l'air à des températures entre 1400 et 1500°C.

En revanche, les solutions solides pour  $0 \leq x \leq 0,50$  ne semblent pas correspondre à la stoechiométrie voulue bien qu'elles ne présentent pas d'impuretés notables à l'analyse radiocristallographique.

Pour  $x \geq 0,50$ , trois traitements thermiques à l'air dont le premier à 1000°C pendant 12 hr et les deux autres à 1500°C pour le lanthane et à 1450°C pour les autres

terres rares pendant 48 hr entrecoupés de broyages sont nécessaires pour que les réactions soient complètes.

### Analyse chimique

Pour déterminer les taux respectifs de  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  dans les phases préparées nous avons réduit la totalité des ions manganèse à l'état  $\text{Mn}^{2+}$  en présence d'un excès de KI en milieu chlorhydrique N/10. L'iode libéré au cours de cette réaction est dosé par une solution de thiosulfate de titre connu.

Nous avons porté dans le tableau I les valeurs théoriques et expérimentales pour quelques compositions de la phase  $\text{Sr}_{3-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

*Remarques.* Le composé  $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  préparé par Mizutani *et coll.* (6) est difficile à obtenir. Les rares fois (non reproductibles) où nous avons obtenu un composé dans lequel le rapport Sr/Mn est égal à 3/2 avec un spectre de rayons X indiquant une isotypie avec  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  le dosage chimique donne un degré d'oxydation moyen du manganèse inférieur à 4.

Les phases  $\text{SrLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  annoncées par Deschizeaux Cheruy et Joubert (5) ne semblent pas correspondre à la formulation donnée comme le font remarquer ces auteurs.

Nous pensons que ces phases correspondent à la formulation limite  $\text{Sr}_{1,60}\text{Ln}_{1,40}\text{Mn}_2\text{O}_7$  comme en témoignent leurs paramètres et les impuretés liées à toutes les tentatives de préparation des composés ne renfermant que du  $\text{Mn}^{3+}$ .

TABLEAU I

VALEURS DE  $x$  THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES POUR LA PHASE  $\text{Sr}_{3-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$

|                           |      |      |      |      |      |
|---------------------------|------|------|------|------|------|
| $x_{\text{théo}}$         | 0,50 | 0,75 | 1,00 | 1,25 | 1,50 |
| $x_{\text{exp}} \pm 0,02$ | 0,51 | 0,76 | 1,01 | 1,24 | 1,49 |

**Analyse Radiocristallographique**

Les spectres X des phases  $Sr_{3-x}Ln_xMn_2O_7$  ont été indexés par isotypie avec  $Sr_3Ti_2O_7$  dans le système quadratique pour toutes les valeurs de  $x$ .

La seule règle d'existence des plans  $hkl$  est  $h + k + l + 2n$ ; ce qui implique pour ces phases l'existence d'une maille centrée.

Les variations en fonction de  $x$  des paramètres  $a$  et  $c$  et du volume  $V$  pour les différentes terres rares sont représentées sur les figures 2 et 3. Le paramètre  $a$  passe par un maximum pour  $x$  voisin de 1 et  $c$  passe par un inimum pour  $x$  voisin de 0,75 pour toutes les solutions solides préparées.

Quant au volume  $V$  il augmente avec  $x$  et ce d'autant plus vite que la taille de la terre rare est élevée.

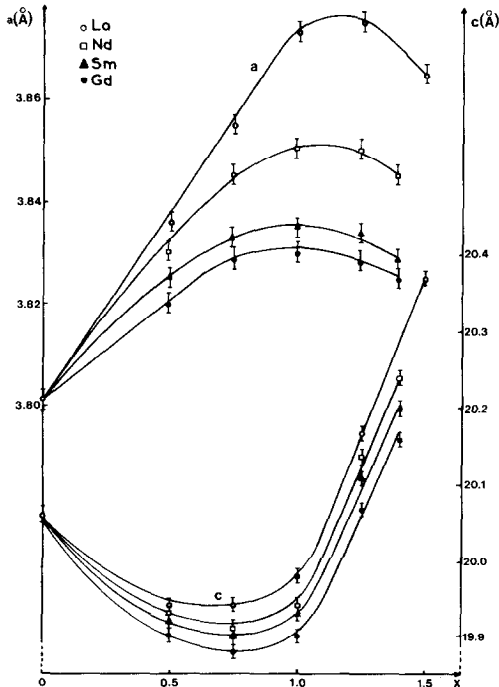


FIG. 2. Variation des paramètres  $a$  et  $c$  en fonction de  $x$  des phases  $Sr_{3-x}Ln_xMn_2O_7$ .

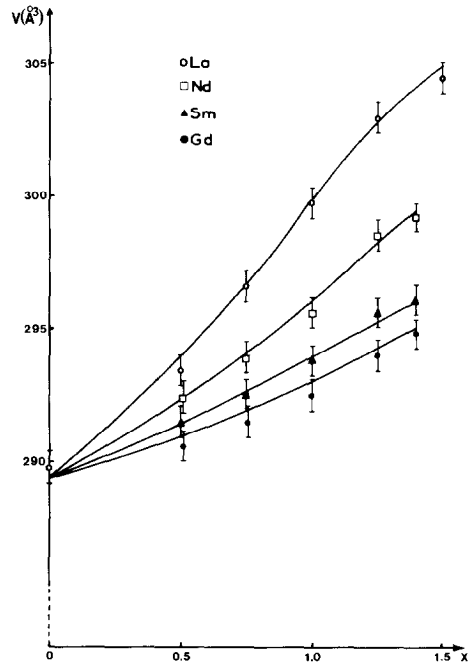


FIG. 3. Variation du volume  $V$  en fonction de  $x$  pour les solutions solides  $Sr_{3-x}Ln_xMn_2O_7$ .

**Interpretation des Resultats**

Les phases  $Sr_{3-x}Ln_xMn_2O_7$  étant isotypes de  $Sr_3Ti_2O_7$  nous pouvons exprimer  $c/a$  théorique dans l'hypothèse de la sphéricité des ions et du contact entre anions et cations (Fig. 1) par

$$c/a = \frac{(r_{O^{2-}} + r) + (\sqrt{2} + 1)(R + r_{O^{2-}})}{r_{O^{2-}} + r}$$

où  $r$  représente le rayon ionique moyen de  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  en site octaédrique et  $R$  celui de  $Sr^{2+}$  et  $Ln^{3+}$  soit:

$$r = \frac{(2 - x)r_{Mn^{4+}} + xr_{Mn^{3+}}}{2}$$

et

$$R = \frac{(3 - x)R_{Sr^{2+}} + xR_{Ln^{3+}}}{3}$$

Comme  $R_{Ln^{3+}} \leq R_{Sr^{2+}}$  et  $r_{Mn^{4+}} \leq r_{Mn^{3+}}$  il en résulte que  $R$  diminue lorsque  $x$  augmente

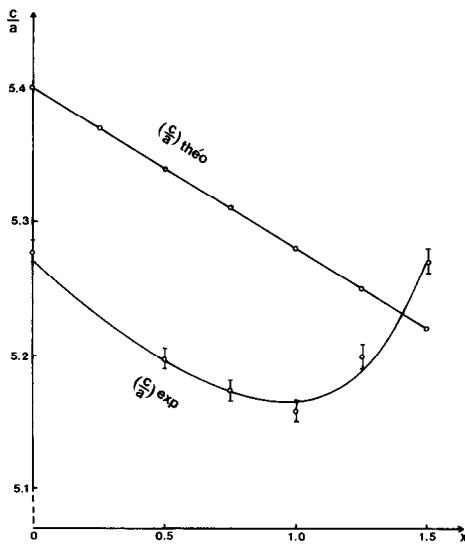


FIG. 4. Variation du rapport  $c/a$  théorique et expérimental des phases  $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$  en fonction de  $x$ .

quelque soit  $\text{Ln}$  et que  $r$  est une fonction croissante de  $x$ . Pour cette double raison  $c/a$  théorique des divers termes des solutions solides  $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$  diminue lorsque  $x$  augmente.

Or les valeurs expérimentales de  $c/a$  ne varient pas uniformément en fonction de  $x$  (nous avons porté à titre d'exemple sur la figure 4  $c/a$  théorique et expérimental de la phase  $\text{Sr}_{3-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ ). Ceci implique que la configuration électronique de l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  n'est pas la même dans tout le domaine d'existence de la solution solide.

Pour  $0 \leq x \leq 1,00$  la décroissance de  $c/a$  expérimental lorsque  $x$  augmente avec la même pente que celle de la décroissance de

$c/a$  théorique semble indiquer que les ions  $\text{Mn}^{3+}(d^4)$  ne présentent pas de configuration électronique à effet coopératif.

Pour  $1,00 < x \leq 1,50$  la croissance de  $c/a$  expérimental avec  $x$  (taux de  $\text{Mn}^{3+}$ ) ne semble pouvoir s'expliquer que par une configuration  $t_{2g}^3d_{z^2}^1$  privilégiée des ions  $\text{Mn}^{3+}$ .

L'examen de la figure 4 montre que  $\Delta V/\Delta x$  est d'autant plus faible que la taille de la terre rare est petite.

L'augmentation du volume résultant de la croissance de  $x$  donc de  $r$  est contrariée par la diminution de  $R$  dont l'effet proportionnel à la différence  $R_{\text{Sr}^{2+}} - R_{\text{Ln}^{3+}}$  est d'autant plus important que la terre rare est petite.

L'étude de la substitution du strontium par le baryum dans les phases  $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$  est en cours et nous donnera d'autres renseignements sur l'influence de  $R$  sur la structure  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

## Bibliographie

1. C. CHAUMONT, A. DAUDI, G. LE FLEM, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **14**, 335 (1975).
2. A. BENABAD, A. DAUDI, R. SALMON, ET G. LE FLEM, *J. Solid State Chem.* **22**, 121 (1977).
3. J. C. BOULOUX, J. L. SOUBEYROUX, A. DAUDI, ET G. LE FLEM, *Mat. Res. Bull.* **16**, 855 (1981).
4. J. B. MACCHESNEY, J. F. POTTER, ET R. C. SHERWOOD, *J. Appl. Phys.* **40**, 1243 (1969).
5. M. N. DESCHIZEAUX CHERUY ET J. C. JOUBERT, *J. Solid State Chem.* **40**, 14 (1981).
6. MIZUTANI, N., KITAZAWA, A., OHKUMA, N., KATO, M., *Kogyo Kagaku Zasshi* **73**(6), 1097 (1970).