

Synthèse et Structure d'un Oxyde Multiple d'un Type Nouveau: TlNbB_2O_6

PAR MADELEINE GASPERIN

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au CNRS, Université Paris VI,
4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 5 novembre 1973, accepté le 9 janvier 1974)

TlNbB_2O_6 is a new compound which crystallizes in the orthorhombic system with $a=7.82$, $b=9.46$, $c=7.40$ Å, space group $Pn2_1a$, with four molecules in the unit cell. The structure has been determined from three-dimensional X-ray diffraction data and the final R index for the 751 observed reflexions is 8%. Octahedra around Nb are linked by the corners in a zigzag in the a direction. In a perpendicular direction, these chains are joined together by two BO_3 triangles sharing one O atom. Octahedra and triangles form rings around the Tl atoms giving six oxygens as nearest neighbours. The mean lengths of the bonds are Nb–O 1.98, Tl–O 3.00, B(1)–O 1.35 and B(2)–O 1.36 Å.

Le chauffage aux environs de 1000°C d'un mélange de Nb_2O_5 et d'un carbonate d'ion monovalent ou bivalent en présence d'oxyde de bore conduit à la synthèse de monocristaux d'oxydes doubles dans lesquels le bore n'intervient pas. Pourtant, en appliquant cette méthode au mélange équimoléculaire $\text{CO}_3\text{Tl}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ dans une enceinte dont la vapeur est saturée de thallium on n'obtient pas de monocristaux du composé attendu – le pyrochlorure $\text{Tl}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$: après lavage à l'eau bouillante, le produit extrait, qui est homogène, est constitué de cristaux de quelques centaines de microns qui ne sont pas cubiques. Ils se présentent sous forme de plaques incolores et biréfringentes; leur analyse chimique montre que le thallium y est monovalent et qu'ils correspondent à la formule TlNbB_2O_6 .

Il est facile d'obtenir cette phase en poudre par chauffage des composants en proportion voulue à 650°C pendant 12 h. Au-delà de cette température, le produit se décompose par suite du départ du thallium. Les diagrammes de diffraction obtenus avec une cham-

bre de Weissenberg montrent que les cristaux sont orthorhombiques, de maille $a=2 \times 3,91 = 7,82 \pm 0,02$; $b=9,46 \pm 0,02$; $c=7,40 \pm 0,02$ Å.

Les seules extinctions visibles: $Ok\ell$ n'existent que pour $k+l=2n$ et $hk0$ pour $h=2n$, conduisent aux deux groupes spatiaux possibles $Pnma$ et $Pn2_1a$. Toutes les raies du cliché de poudre s'indexent bien dans cette maille; la liste des 16 premières est consignée dans le Tableau 1. Avec $Z=4$, la densité calculée, $5,03 \text{ g cm}^{-3}$, est en bon accord avec la densité mesurée: $5,02 \text{ g cm}^{-3}$.

Etude aux rayons X

Les cristaux sont généralement aplatis suivant la direction perpendiculaire à a , toujours allongés selon $[011]$ et très souvent maclés avec (011) pour plan de macle. Il a toutefois été possible de trouver un cristal unique de dimensions assez homogènes: $150 \times 70 \times 80$ μm et d'en mesurer, par la méthode d'intégration $\theta/2\theta$ entre 0 et 30° , les intensités de 835 plans indépendants avec un diffractomètre automatique Nonius. Le rayonnement utilisé, $\text{Mo K}\alpha$, conduit à un coefficient d'absorption $\mu R=1,92$ qui a été négligé.

Après correction des facteurs de Lorentz-polarisation, des sections de Patterson perpendiculaires à $[001]$ puis à $[100]$ permettent de localiser les atomes Nb et Tl et apportent la preuve de l'appartenance du composé au groupe $Pn2_1a$. Des sections de densité électronique suggèrent alors une hypothèse pour les emplacements des 6 atomes d'oxygène indépendants et mettent en évidence la superposition presque parfaite de tous les atomes dans le plan $Ok\ell$. Cette caractéristique permet de voir nettement, sur une projection de la densité électronique selon la direction $[100]$ un résidu situé au centre de quatre triangles d'atomes d'oxygène, tout à fait compatible avec la présence de deux atomes de bore. Leur cote étant fixée à la cote moyenne des triangles, quelques cycles d'affinement par moindre carrés, effectués sans pondération en introduisant pour Tl^+ et

Tableau 1. Les 16 premières raies du cliché de poudre

| hkl | l | d_{obs} | d_{calc} |
|-------------------------|------|------------------|---------------------------|
| 011 | mF | 5,840 | 5,830 |
| 020 | mF | 4,728 | 4,730 |
| 200 | tf | 3,900 | 3,910 |
| 002 | mF | 3,700 | 3,700 |
| 210 | f | 3,61 | 3,614 |
| 201 | f | 3,450 | 3,457 |
| 211 | TF | 3,250 | 3,247 |
| 220 | mF | 3,010 | 3,014 |
| 022 } 031 } 221 } | TF | 2,900 | { 2,914 2,901 2,791 |
| 202 | mf | 2,786 | 2,687 |
| 212 | tf | 2,680 | 2,585 |
| 013 | tf | 2,583 | 2,387 |
| 040 | mf | 2,380 | 2,365 |
| 231 } 222 } | F | 2,330 | { 2,330 2,337 |

Nb^{5+} des facteurs de diffusion corrigés de la partie réelle de la dispersion anormale, conduisent à une valeur de R de 0,08 pour les 751 réflexions non nulles observées. La présence de la surstructure selon a a pour conséquence de rendre nuls ou très faibles 309 plans pour lesquels la précision des mesures d'intensité est mauvaise (avec $F_{o,min.} = F_{o,max.}/15$, on aurait $R = 0,06$)*.

Les positions atomiques et les facteurs de température qui s'y rapportent sont consignés dans le Tableau 2. Afin de définir l'origine de la maille, la coordonnée y des atomes Tl a été fixée à la valeur $\frac{1}{4}$. La valeur très faible des facteurs de température des atomes d'oxygène traduit le fait que l'absorption n'a pas été corrigée.

Description de la structure

L'ossature de la structure se compose d'octaèdres NbO_6 reliés par les sommets suivant la direction a par les oxygènes O(6). Ces chaînes, légèrement zigzagantes, sont disposées en quinconce dans la maille et, dans le plan perpendiculaire à leur allongement, chacune d'elle est liée aux quatre qui l'entourent par l'intermédiaire de triangles plans BO_3 . Ces triangles sont constitués de deux oxygènes appartenant au plan de base de deux octaèdres différents et d'un oxygène O(2) commun à deux triangles. Dans le plan bc , on a donc, selon les directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$, des chaînes ondulées où alternent triangles BO_3 et octaèdres NbO_6 . La Fig. 1 représente cette succession pour les atomes dont la cote x est voisine de $\frac{1}{4}$. La structure est constituée de deux de ces couches, presque analogues (seule l'inclinaison des plans de base des octaèdres et par suite des triangles est inversée) et pratiquement superposées, reliées par les O(6).

* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30335: 8pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Un tel assemblage laisse de grands tunnels où se place le thallium. Sa coordinence n'y est pas évidente, les oxygènes qui l'entourent se trouvant à des distances qui varient progressivement. Toutefois, en se limitant à une valeur inférieure à la plus courte distance Tl-B (3,34 Å), on lui trouve six voisins disposés selon un octaèdre très déformé à une distance moyenne de 3,00 Å. La valeur de son facteur de température isotrope ($B = 2\text{Å}^2$), plus élevée que celle des autres atomes, traduit bien l'importance de sa cage.

Le Tableau 3 donne les distances constituant l'entourage des cations et celles qui séparent les oxygènes les plus proches. L'erreur qui affecte les positions atomiques entraîne sur elles une erreur maximale de 0,05 Å. On constate que l'octaèdre qui entoure le niobium à une distance moyenne normale de 1,98 Å est déformé par la dissymétrie des distances Nb-O(6). Il est remarquable qu'une distorsion analogue soit

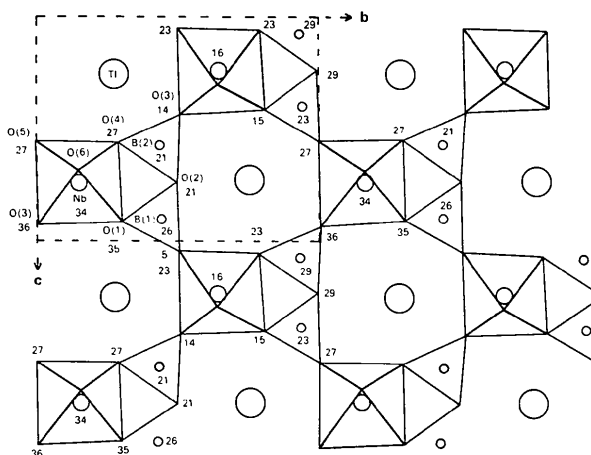


Fig. 1. Enchaînement des polyèdres NbO_6 et BO_3 au voisinage de la cote $x = \frac{1}{4}$. Les chiffres représentent les paramètres x des atomes $\times 10^2$.

Tableau 2. Paramètres atomiques et facteurs d'agitation thermique

| | x | y | z | |
|------|------------|------------|------------|----------------------------|
| Tl | 0,0008 (2) | 0,25 | 0,2567 (2) | |
| | | | | $\beta_{11} = 0,0098 (2)$ |
| | | | | $\beta_{22} = 0,0041 (1)$ |
| | | | | $\beta_{33} = 0,0092 (2)$ |
| | | | | $\beta_{12} = -0,0015 (1)$ |
| | | | | $\beta_{13} = 0,0005 (2)$ |
| | | | | $\beta_{23} = -0,0006 (2)$ |
| | | | | B |
| Nb | 0,1617 (3) | 0,6348 (3) | 0,2402 (2) | 0,31 (3) |
| O(1) | 0,344 (2) | 0,298 (2) | 0,914 (3) | 0,1 (3) |
| O(2) | 0,288 (2) | 0,985 (2) | 0,247 (3) | 0,1 (3) |
| O(3) | 0,144 (3) | 0,494 (3) | 0,441 (3) | 0,6 (3) |
| O(4) | 0,270 (3) | 0,285 (2) | 0,566 (3) | 0,5 (4) |
| O(5) | 0,772 (4) | 0,990 (3) | 0,939 (4) | 1,2 (4) |
| O(6) | 0,558 (3) | 0,139 (3) | 0,691 (3) | 1,1 (3) |
| B(1) | 0,766 (4) | 0,425 (3) | 0,589 (4) | 0,3 (4) |
| B(2) | 0,212 (5) | 0,419 (4) | 0,584 (6) | 1,2 (6) |

Tableau 3. *Distances interatomiques* (Å)

| | | | |
|-------------|------|-------------|------|
| Nb-O(1) | 2,01 | Tl-O(3) | 2,92 |
| Nb-O(4) | 1,99 | Tl-O(1) | 2,76 |
| Nb-O(3) | 2,00 | Tl-O(4) | 3,01 |
| Nb-O(5) | 1,97 | Tl-O'(4) | 3,13 |
| Nb-O(6) | 1,76 | Tl-O(5) | 3,23 |
| Nb-O'(6) | 2,25 | Tl-O(2) | 3,00 |
| <Nb-O> | 1,98 | <Tl-O> | 3,00 |
| B(1)-O(1) | 1,35 | B(2)-O(2) | 1,36 |
| B(1)-O(5) | 1,30 | B(2)-O(3) | 1,38 |
| B(1)-O(2) | 1,40 | B(2)-O(4) | 1,35 |
| <B(1)-O> | 1,35 | <B(2)-O> | 1,36 |
| O(1)-O(5) | 2,31 | O(3)-O(4) | 2,39 |
| O(1)-O(2) | 2,40 | O(4)-O(2) | 2,36 |
| O(2)-O(5) | 2,32 | O(3)-O(2) | 2,32 |
| <O-O>(B(1)) | 2,34 | <O-O>(B(2)) | 2,36 |
| O(6)-O(4) | 2,80 | O(6)-O(5) | 2,81 |
| O'(6)-O(4) | 2,81 | O'(6)-O(5) | 2,86 |
| O(6)-O(1) | 2,79 | O(6)-O(3) | 2,87 |
| O'(6)-O(1) | 2,81 | O'(6)-O(3) | 2,80 |

décrite par Gatehouse & Wadsley (1964) dans la structure de Nb_2O_5 haute température où les distances Nb-O dans les octaèdres varient de 1,73 à 2,26 Å avec une valeur moyenne de 1,99 Å.

L'entourage du bore est également classique. Cette configuration triangulaire plane se retrouve plusieurs borates, notamment dans CaB_2O_4 avec des distances B-O et O-O identiques (Marezio, Plettinger & Zachariassen, 1963), mais dans les composés de bore connus jusqu'à présent, les triangles ayant un sommet en commun constituent des chaînes $(\text{BO}_2)_\infty$ alors que dans TlNbB_2O_6 ils se referment sur un octaèdre NbO_6 par groupes de deux.

Discussion

Cette structure explique bien le faciès des monocristaux et leur réfractivité élevée, sans doute liée à la présence des groupements plans d'oxygène.

Elle met en évidence une entité jusqu'ici inconnue

constituée par l'accolement d'un octaèdre NbO_6 et de deux triangles BO_3 . C'est la réunion de quatre de ces éléments en anneaux fermés $(\text{NbB}_2\text{O}_6)^-$ qui ménage les cavités où se place de thallium. Vu sous cet angle, l'édifice présente des analogies avec les bronzes de tungstène: on peut imaginer que des ions de différentes valences au centre des octaèdres pourraient entraîner des lacunes sur le gros cation situé à l'intérieur de cette charpente rigide dans des composés non stoechiométriques tels que $\text{Tl}_{1-x}\text{M}_x^{5+}\text{M}_x^{6+}\text{B}_2\text{O}_6$.

Piézo et pyroélectricité sont compatibles avec le groupe d'espace. La piézoélectricité a été effectivement mise en évidence et des essais concernant une éventuelle ferroélectricité sont en cours. Malheureusement, l'axe polaire est situé dans le plan des plaquettes que le composé a tendance à former et il faut travailler sur poudre.

Jusqu'à présent, la croissance de cristaux A^+NbO_3 en présence de B_2O_3 n'avait jamais abouti à la synthèse de composés du bore. La formation de ce 'boroniobate' est sans doute liée à la présence du thallium, soit en raison de sa grande taille, soit en raison de sa configuration électronique différente de celle des alcalins. Un remplacement par le rubidium éclaircirait ce point.

Quoi qu'il en soit, le réseau de TlNb_2O_6 est certainement beaucoup plus stable que celui du pyrochlore $\text{Tl}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ qui ne se forme jamais en présence de bore et cette étude structurale incite à en approfondir les propriétés physiques et chimiques.

La mesure de la densité et l'analyse chimique ont été réalisées dans les services du BRGM (Orléans). Que ceux qui y ont participé soient vivement remerciés.

References

- GATEHOUSE, B. M. & WADSLEY, A. D. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1545-1554.
 MAREZIO, M., PLETTERING, H. A. & ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 390-392.