

## Synthèse d'une Nouvelle Famille d'Oxydes Doubles: $A_3^+B_{22}^{5+}O_{59}$ . Structure du Composé à Thallium et Niobium

PAR MADELEINE GASPERIN

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris, Cédex 05, France

(Reçu le 23 juin 1976, accepté le 8 juillet 1976)

These new compounds were prepared as single crystals. They crystallize in the trigonal system, space group  $R\bar{3}m$ . For the compound containing Tl and Nb, the cell edges, in hexagonal notation, are  $a = 7.51$ ,  $c = 43.29$  Å. The structure has been determined from three-dimensional X-ray diffraction data and the final  $R$  index for the 700 observed reflexions is 7%. Octahedra around Nb are linked along 15 levels, two levels sharing edges alternating with three levels linked by corners. The Tl atoms are located within large sites with six O atoms as nearest neighbours. Six Tl atoms among the twelve are distributed between three close equilibrium positions and have no distinct location.

### Introduction

Les monocristaux du système Tl–Nb–O sont difficiles à obtenir en raison de la grande volatilité de l'ion Tl qui interdit un chauffage prolongé au-delà de 600 °C.

Il est toutefois possible de résoudre cette difficulté en opérant en présence d'oxyde de bore – ce qui abaisse la température de réaction des composants – dans une enceinte dont la vapeur est saturée en thallium.

Cette méthode, qui a déjà permis l'obtention de monocristaux de pyrochlores au thallium (Gasperin, 1974) vient de conduire à une phase nouvelle qui se forme aussi en remplaçant  $Tl^+$  par  $Rb^+$  et  $Nb^{5+}$  par  $Ta^{5+}$  ou par l'ensemble  $(Nb^{5+}W^{6+})$ .

Ce procédé présente toutefois deux inconvénients: d'une part il nécessite l'extraction des cristaux du verre au bore par l'eau bouillante, ce qui, dans le cas du thallium risque de conduire à un échange partiel avec l'ion hydroxonium; d'autre part, la composition de la phase formée n'est pas connue avec précision et l'analyse chimique, dans le cas présent, a été rendue impossible par la présence simultanée d'une phase de type différent.

### Synthèse et description

Les monocristaux à thallium et niobium dont nous avons fait l'étude structurale sont obtenus par chauffage à 900 °C pendant 12 h d'un mélange de  $Tl_2CO_3$  et de  $Nb_2O_5$  dans la proportion de  $\frac{1}{2}$  ou de  $\frac{1}{3}$  en présence de  $B_2O_3$  dans une enceinte saturée en thallium.

Après extraction par l'eau bouillante, ils se présentent sous forme de rhomboédres incolores, légèrement opaques, dont la plus grande dimension est comprise entre 200 et 400  $\mu m$ .

Les diagrammes de diffraction réalisés avec une chambre de Weissenberg et une chambre de précession confirment la symétrie rhomboédrique et précisent la classe de Laue  $3m$  qui conduit aux groupes  $R3m$  ou  $R\bar{3}m$ . Les paramètres, en notation hexagonale, sont:  $a = 7,51 \pm 0,02$  et  $c = 43,29 \pm 0,04$  Å. La liste des 20 premières raies du cliché de poudre est consignée dans le Tableau 1.

Tableau 1. Les 20 premières raies du cliché de poudre

<i>hkl</i>	<i>l</i>	$d_o$ (Å)	$d_c$ (Å)
003	<i>tf</i>	14,7	14,43
006	<i>f</i>	7,25	7,21
101	<i>tf</i>	6,51	6,43
104	<i>tf</i>	5,64	5,58
015	<i>f</i>	5,27	5,20
009	<i>tf</i>	4,84	4,81
107	<i>ai</i>	4,52	4,48
110	<i>i</i>	3,79	3,76
113	<i>f</i>	3,66	3,64
0,0,12}	<i>i</i>	3,62	3,60
1,0,10}			
0,1,11	<i>ti</i>	3,38	3,36
116	<i>ti</i>	3,36	3,33
021	<i>i</i>	3,26	3,24
202	<i>f</i>	3,24	3,22
024	<i>i</i>	3,14	3,12
205	<i>ti</i>	3,06	3,04
1,0,13}			
119 }	<i>f</i>	2,97	2,96
0,0,15}	<i>i</i>	2,90	{ 2,89
027 }			{ 2,88
0,1,14}			
208 }	<i>f</i>	2,80	2,79
1,1,12}			
0,2,10}	<i>i</i>	2,61	2,60

## Etude aux rayons X

## (1) Conditions expérimentales

L'un des plus gros cristaux synthétisés a été amené à la forme d'une sphère de 300  $\mu\text{m}$  de diamètre.

L'étude aux rayons X, entreprise sans connaître la composition chimique, a été conduite à partir de données recueillies sur un diffractomètre Philips PW 1100 muni d'un monochromateur au graphite. Les mesures d'intensité ont été faites avec la radiation Mo  $K\alpha$  par la méthode d'intégration  $\omega/2\theta$  avec une vitesse de balayage de 0,04° s<sup>-1</sup> pour un angle  $\theta$  variant de 0 à 35°. Après avoir retranché le fond continu, estimé par interpolation de quelques points situés entre les réflexions, les valeurs furent corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation, puis de l'absorption en prenant une valeur de  $\mu R$  égale à 4. Cette valeur, calculée en supposant dans le cristal un rapport [Ti]/[Nb] égal à  $\frac{1}{3}$  s'est révélée, à la suite de l'étude structurale, très proche de la réalité.

Enfin, au cours des calculs d'affinement, les facteurs de diffusion de Nb<sup>5+</sup> et de Ti<sup>4+</sup> ont été corrigés de la dispersion anormale.

## (2) Détermination de la structure et affinement

Les sections de Patterson perpendiculaires à la direction [001] montrent que les atomes lourds se situent, pour une même cote, soit à l'origine soit au milieu des arêtes de la maille hexagonale – disposition analogue à celle que l'on trouve, pour les pyrochlores, dans les plans perpendiculaires aux axes ternaires – et que ce motif se reproduit, selon *c* tous les 20/100 de maille.

Un calcul d'affinement fut alors effectué dans le groupe  $R\bar{3}m$ , d'origine arbitraire en *z*, en introduisant aux positions ainsi définies des atomes de même espèce, avec une seule table de diffusion – celle du niobium. Il fut possible d'en tirer deux conclusions: (a) il apparaît dans les positions atomiques des symétries qui montrent que la maille est centrée, donc de groupe  $R\bar{3}m$ ; (b)

la variation des facteurs d'agitation thermique permet de localiser les atomes de niobium aux positions où cette variation est faible et où la valeur de *B* reste voisine de 1.

L'introduction des atomes de niobium dans des calculs de séries-différence de densité électronique laisse alors apparaître cinq groupes de 18 positions attribuables aux atomes d'oxygène.

Après quelques cycles d'affinement, l'introduction de ce nouvel ensemble niobium-oxygène dans les calculs de sections de Fourier permet de préciser le contenu des deux sites encore occupés, ceux des atomes de thallium. Ils offrent chacun une particularité qui les rendait difficiles à identifier au début du travail: le premier ne contient que 62 électrons au lieu de 80, et on peut attribuer cette diminution au lessivage par l'eau bouillante. Le second site se trouve occupé par 'l'éclatement' de  $\frac{1}{3}$  d'atome de thallium en trois positions très voisines, et nous verrons dans la discussion quelle explication on peut donner de ce phénomène.

Les affinements par moindres carrés effectués à partir de ces hypothèses et sans pondération conduisent à une valeur du facteur *R* de 0,07 pour les 700 réflexions non nulles telles que  $F_o \text{ min} = F_o \text{ max}/15$ .\*

Les positions atomiques et les facteurs de température isotrope qui s'y rapportent sont consignés dans le Tableau 2.

## Description de la structure et discussion

L'ossature de la structure se compose d'octaèdres NbO<sub>6</sub> disposés, en projection sur le plan *Ok*l, selon l'enchaînement représenté Fig. 1. Ils sont répartis en 15 niveaux selon *c* de telle façon que trois niveaux d'octaèdres liés par les sommets alternent avec deux

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32043: 4 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique isotrope

	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>	
Nb(1)	9( <i>d</i> )	5000	0	5000	1,7 (0)	
Nb(2)	6( <i>c</i> )	0	0	996 (1)	0,4 (0)	
Nb(3)	18( <i>h</i> )	4992 (2)	-4992	3042 (0)	0,2 (0)	
O(1)	18( <i>h</i> )	5234 (10)	-5234	3528 (3)	0,3 (0,2)	
O(2)	18( <i>h</i> )	5431 (10)	-5431	2645 (3)	0,3 (0,2)	
O(3)	18( <i>h</i> )	2162 (10)	-2162	3032 (3)	0,3 (0,2)	
O(4)	18( <i>h</i> )	2098 (12)	-2098	4923 (4)	11,0 (0,2)	
O(5)	18( <i>h</i> )	2120 (11)	-2120	7893 (3)	0,7 (0,2)	
0,8Ti(1)	6( <i>c</i> )	0	0	2799 (1)	3,2 (0,1)	
0,33Ti(2)	0,04Ti(2,1)	18( <i>h</i> )	1315 (12)	-1315	4350 (4)	0,3 (0,2)
	0,12Ti(2,2)	18( <i>h</i> )	783 (15)	-783	4427 (4)	4,9 (0,6)
	0,17Ti(2,3)	18( <i>h</i> )	-472 (15)	472	4553 (4)	6,6 (0,5)

niveaux d'octaédres liés par les arêtes. Dans ce dernier cas, ils s'imbriquent l'un dans l'autre de telle sorte qu'un octaèdre de la couche supérieure mette en commun deux arêtes avec deux octaédres différents de la couche inférieure. Certains atomes d'oxygène [O(1) et O(3)]

sont donc partagés entre trois octaédres et dans la direction *c*, deux couches  $Nb_2O_5$  alternent avec trois couches  $NbO_3$ .

Cet enchaînement conduit à des distances Nb—O et O—O tout à fait classiques reportées dans le Tableau 3. Il ménage des cavités hexagonales presque planes; l'une d'elles, dont le centre est situé aux coordonnées 0,50; 0,50; 0,10 est visible sur la Fig. 1, avec celles qui s'en déduisent par les éléments de symétrie du groupe  $R\bar{3}m$ , leur plan moyen étant incliné par rapport au plan de projection. Il en existe d'autres, de même taille, dont le plan est perpendiculaire aux axes ternaires.

Comme dans la structure pyrochlore, ces hexagones gauches sont groupés par quatre de telle sorte que leur centre soit situé aux sommets d'un tétraèdre. L'un d'eux est toujours centré perpendiculairement à l'un des axes ternaires (sur [00*z*] aux cotes 0,308; 0,50 et 0,692) alors que les trois autres forment, soit au-dessus soit au-dessous, une sorte d'entonnoir.

Les grandes cavités ainsi délimitées s'enchaînent en hélice autour des axes ternaires par mise en commun d'un hexagone, mais leur enchaînement est interrompu aux niveaux 0,  $\frac{1}{3}$  et  $\frac{2}{3}$  par les couches d'octaédres liés par les arêtes.

Les atomes de thallium se placent de deux façons à l'intérieur de ces cages. Tl(1) est situé à 1,3 Å au-dessous du centre de l'hexagone perpendiculaire à [00*z*] en *z* = 0,308 et à 0,7 Å au-dessus du centre de la cavité. Il se trouve donc lié à six atomes d'oxygène, à une dis-

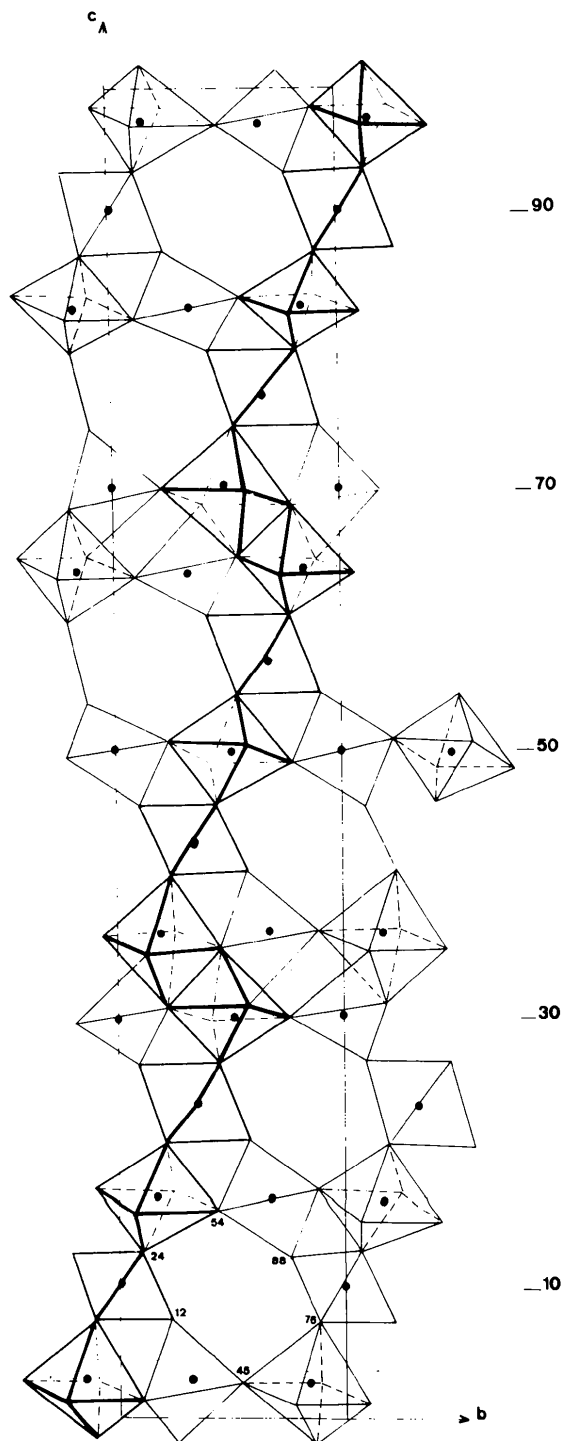


Fig. 1. Projection de l'enchaînement des octaédres sur le plan (100). Les chiffres représentent les paramètres *x* des atomes  $\times 10^2$ .

Tableau 3. Principales distances interatomiques (Å)

Précision: 0,02 Å.

Octaèdre Nb(1)			
Nb(1)—O(5)	2,03 ( $\times 2$ )	O(4)—O(5)	2,88 ( $\times 4$ )
Nb(1)—O(4)	1,98 ( $\times 4$ )	O(4)—O(5)	2,79 ( $\times 4$ )
$\langle Nb(1)—O \rangle$	2,01	O(4)—O(4)	2,78 ( $\times 2$ )
		O(4)—O(4)	2,82 ( $\times 2$ )
Octaèdre Nb(2)			
Nb(2)—O(2)	2,09 ( $\times 3$ )	O(5)—O(5)	2,73 ( $\times 3$ )
Nb(2)—O(5)	1,85 ( $\times 3$ )	O(2)—O(2)	2,78 ( $\times 3$ )
$\langle Nb(2)—O \rangle$	1,97	O(5)—O(2)	2,79 ( $\times 2$ )
		O(5)—O(2)	2,83 ( $\times 2$ )
		O(5)—O(2)	( $\times 2$ )
Octaèdre Nb(3)			
Nb(3)—O(3)	1,92 ( $\times 2$ )	O(2)—O(3)	2,91 ( $\times 2$ )
Nb(3)—O(1)	2,08 ( $\times 2$ )	O(2)—O(1)	2,75 ( $\times 2$ )
Nb(3)—O(2)	1,83	O(1)—O(3)	3,05 ( $\times 2$ )
Nb(3)—O(1)	2,13	O(1)—O(1)	2,55 ( $\times 2$ )
$\langle Nb(3)—O \rangle$	1,99	O(1)—O(3)	2,69 ( $\times 2$ )
		O(3)—O(3)	2,64
		O(1)—O(1)	3,22
Tl(1)—O(1)	2,89 ( $\times 3$ )	Tl(2,1)—O(2)	2,78 ( $\times 2$ )
Tl(1)—O(3)	3,01 ( $\times 3$ )	Tl(2,1)—O(5)	2,83 ( $\times 2$ )
$\langle Tl(1)—O \rangle$	2,95	Tl(2,1)—O(3)	3,11
		Tl(2,1)—O(4)	2,68
		$\langle Tl(2,1)—O \rangle$	2,84

tance moyenne de 2,95 Å, tous situés du même côté comme le montre la Fig. 2. (Le centre de l'hexagone est à 2,75 Å des atomes d'oxygène, distance un peu courte pour une liaison Tl—O.)

Le centre de symétrie interdit à l'atome Tl(2) de se placer de la même manière par rapport à l'hexagone perpendiculaire à  $z$  en 0,50. Il se trouve repoussé vers le centre du tétraèdre et on peut alors émettre une hypothèse sur la signification physique de l'éclatement constaté lors de l'affinement: la Fig. 3 représente, presque de profil, les trois hexagones qui, avec les oxygènes de cote 0,49 et 0,51 forment une cavité centrée sur le point de coordonnées 0; 0; 0,45. Les résultats concernant les atomes Tl(2) sont portés sous forme de cercles d'autant plus foncés que la densité électronique rencontrée est plus importante. On constate que le point de cote 0,43 est situé au voisinage du plan des hexagones — à la façon de l'atome Tl(1) — à une distance moyenne de 2,84 Å de leurs six atomes d'oxygène. On peut alors penser que les trois hexagones accolés constituent, pour le thallium, trois positions d'équilibre très voisines dont une seule est occupée à la fois. Les densités électroniques croissantes que l'on rencontre en se rapprochant de l'axe ternaire — et qui varient vraisemblablement de façon continue comme le montrent les facteurs d'agitation thermique élevés de ces sites — pourraient alors traduire le phénomène dynamique de passage de l'une à l'autre de ces positions, la plus forte probabilité se trouvant à l'endroit où la barrière de potentiel est la plus élevée. Le centre de la cavité se trouve à 3,35 Å des oxygènes les plus proches et cette distance, trop importante pour constituer une liaison Tl—O (généralement proche de 3 Å) empêche le thallium d'occuper cette

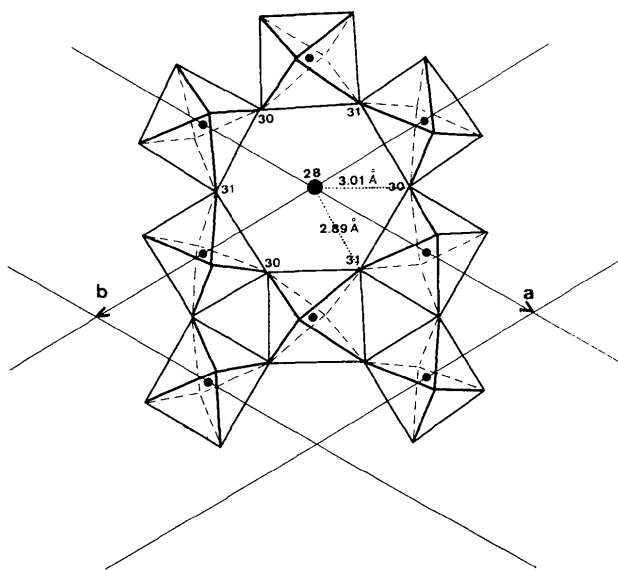


Fig. 2. Entourage de l'atome Tl(1) en projection sur le plan (001). Les chiffres représentent les paramètres  $z$  des atomes  $\times 10^2$ .

position. Toutefois, la possibilité d'une répartition statique entre les trois situés en  $z = 0,43$  n'est pas exclue et il serait intéressant qu'une autre méthode physique permette un choix entre les deux hypothèses.

Il est certain que le programme d'affinement utilisé ici n'est pas du tout adapté à la mise en évidence du partage d'un atome entre plusieurs positions: les facteurs thermiques élevés des positions très voisines Tl(2,2) et Tl(2,3) n'ont pas le sens physique habituel mais traduisent seulement une continuité de la densité électronique que l'on peut interpréter comme le passage de l'un à l'autre site.

Ces résultats évoquent de façon précise le comportement du thallium dans les composés de type pyrochlore. Plusieurs études ont en effet montré qu'il n'y était situé ni dans les hexagones [positions 16(*d*) du groupe  $Fd3m$ ] ni au centre des cages tétraédriques [positions 8(*b*)] mais sur les axes ternaires de part et d'autre de ces sites. La distance avec les oxygènes, trop faible dans le premier cas, trop importante dans le second pourrait être la cause de ces déplacements.

Un autre problème se trouve posé par les résultats de cette étude structurale: il concerne la composition exacte du cristal. En effet, 33 atomes de niobium et 90 atomes d'oxygène nécessitent, pour l'équilibre des charges, la présence de 15  $Tl^+$  ou  $(H_3O)^+$ . Or, on se trouve ici en présence de 12 positions possibles pour l'ion monovalent: 6 en 0; 0; 0,28 et 18 occupées une fois sur trois en 0,13; 0,87; 0,43. L'explication suivante peut en être donnée: on constate que l'un des atomes d'oxygène, O(4), est affecté d'un facteur d'agitation thermique plus élevé que les autres, de même d'ailleurs que l'atome de niobium Nb(1) dont il constitue le plan de base de l'octaèdre. Il est possible que les erreurs expérimentales sur les intensités soient en partie responsables de la valeur élevée de  $B$  ( $1,7 \text{ \AA}^2$ ) pour l'atome Nb(1) dont la position est fixe. Toutefois, les séries-différence

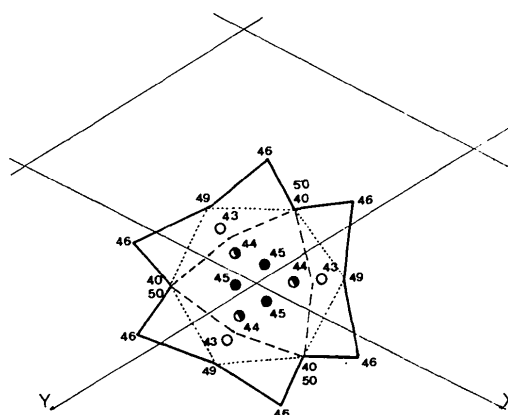


Fig. 3. Entourage et éclatement de l'atome Tl(2) en projection sur le plan (001). La couleur des cercles est proportionnelle à la densité électronique. Les chiffres représentent les paramètres  $z$  des atomes  $\times 10^2$ .

laissent apparaître, dans le plan  $hk0$ , une anisotropie très nette de cette agitation thermique qui semble bien liée à des lacunes sur les oxygènes O(4) situés dans le même plan. Une faute d'empilement au niveau de ces octaédres Nb(1) produirait d'ailleurs, statistiquement, le même résultat par mise en commun d'une arête par exemple — phénomène fréquent dans les composés de ce type. La formule structurale du cristal est donc  $(Tl, H_3O)_{12}Nb_{33}O_{88,5}$  soit  $A_8^+Nb_{22}O_{99}$ . Cette hypothèse est confirmée par le fait que Reisman & Holtzberg (1960) ont identifié dans le système  $Rb_2O-Nb_2O_5$  une phase de composition  $Rb_8Nb_{22}O_{59}$  fondant à 1319 °C. Lorsque, dix ans plus tard, Iyer & Smith (1971) reprenant cette étude ont voulu faire cristalliser une phase de cette composition, ils obtinrent des cristaux de type 'bronze hexagonal' dont la densité était incompatible avec cette formule. Or, il se trouve que la phase qui cristallise toujours en même temps que la phase rhomboédrique que nous venons de décrire est précisément de type 'bronze hexagonal'. Nos résultats montrent que ces deux phases coexistent et que la phase rhomboédrique, moins stable que l'autre en raison de la présence d'octaédres joints par les arêtes, est plus difficile à obtenir en monocristaux.

Enfin, un examen rapide de la structure de l'isotype à rubidium ( $a = 7,53$ ,  $c = 43,16$  Å) a permis de tirer les conclusions suivantes: (a) l'enchaînement des octaédres y est absolument semblable et comporte la même faute d'empilement; (b) l'atome de rubidium Rb(1), qui n'est pas échangé par  $(H_3O)$ , est un peu plus éloigné du plan de l'hexagone que ne l'est l'atome de thallium: 1,5 au lieu de 1,3 Å, ce qui prouve que le doublet solitaire de l'ion  $Tl^+$  n'est pas responsable de ce décentrage; (c) l'atome de rubidium Rb(2), bien qu'encore éclaté, est plus groupé autour de l'axe ternaire, ce qui confirme le parallélisme que nous avons établi entre les deux sites.

Malheureusement, sa forme en plaques perpendiculaires aux axes ternaires n'est pas favorable à la fabrication de sphères et l'affinement de la structure n'a

pas pu être poussé aussi loin que dans le cas du thallium.

### Conclusion

Il existe dans les systèmes  $Tl(Rb)-Nb(Ta)-O$  une phase rhomboédrique de grand paramètre, de composition 4 : 11.

Le thallium est susceptible d'y être partiellement échangé avec l'ion hydroxonium par lessivage à l'eau bouillante.

Cette phase peut aussi appartenir à des composés non stoechiométriques dans lesquels  $Nb^{5+}$  est remplacé par l'ensemble  $(Nb^{5+}W^{6+})$  avec création de lacunes sur les sites des ions monovalents.

Elle est constituée d'enchaînements d'octaédres, liés soit par les arêtes soit par les sommets, qui ménagent de grandes cavités dans lesquelles se trouvent les gros cations. La moitié d'entre eux, qui y est répartie entre trois positions d'équilibre voisines, n'a pas de localisation précise.

Il n'est pas impossible qu'une telle structure soit favorable à l'apparition des propriétés de conductivité ionique actuellement recherchées dans la fabrication d'électrolytes solides.

Je remercie Mlle Le Bihan et M Bondot pour leur participation à des discussions fructueuses, ainsi que MM Bachet et Guidi-Morosini pour leur assistance technique.

### Références

- GASPERIN, M. (1974). *Mater. Res. Bull.* **9**, 1053–1056.  
 IYER, P. N. & SMITH, A. J. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 731–734.  
 REISMAN, A. & HOLTZBERG, F. (1960). *J. Phys. Chem.* **64**, 748.