

## Structure Cristalline du Pyrochlore, $K_{0,51}Sb_{0,67}^{III}Sb_2^{VI}O_{6,26}$

PAR Y. PIFFARD, M. DION ET M. TOURNOUX

Laboratoire de Chimie Minérale B, Equipe de Recherche associée au CRNS n° 472, UER de Chimie, BP 1044, 44037 Nantes CEDEX, France

(Reçu le 18 juillet 1977, accepté le 20 septembre 1977)

The structure of cubic pyrochlore,  $K_{0,51}Sb_{0,67}^{III}Sb_2^{VI}O_{6,26}$ , has been refined with X-ray data collected on a three-circle diffractometer. The space group is  $Fd\bar{3}m$  and the lattice constant  $10.299(2)$  Å. The final unweighted  $R$  was 0.046 for 233 independent reflexions. In this structure the  $Sb^{III}$  ions are not located on the  $[111]$  axes, but around them.

### Introduction

Des pyrochlores non-stoechiométriques contenant simultanément un alcalin et de l'antimoine à deux degrés d'oxydation différents ont été précédemment signalés (Schrewelius, 1943; Stewart & Knop, 1970; Roth, Brower, Parker, Minor & Waring, 1975). Aucun de ces pyrochlores n'a fait l'objet d'une détermination structurale à partir d'un monocristal. Schrewelius (1943) et Stewart & Knop (1970) n'ont obtenu ces pyrochlores qu'à l'état de poudre microcristalline. Certaines des formulations proposées par Stewart & Knop (1970) semblent d'ailleurs difficilement compatibles avec ce type structural puisqu'elles impliquent la présence d'antimoine(III) sur le réseau  $B_2X_6$  des pyrochlores.

L'intérêt présenté dans l'étude des conducteurs ioniques par les structures à tunnels entrecroisés nous a conduit à entreprendre la détermination de celle de  $K_{0,51}Sb_{0,67}^{III}Sb_2^{VI}O_{6,26}$ . Cette formulation correspond à une composition particulière dans un large domaine de non-stoechiométrie dont l'étendue a été antérieurement précisée (Roth *et al.*, 1975).

La formulation générale des pyrochlores s'écrit  $A_yB_zX_6X'_z$ . Le sous-réseau  $B_2X_6$  détermine une charpente covalente indispensable à la stabilité de la structure; il est toujours stoechiométrique (Jona, Shirane & Pepinsky, 1955). Cette charpente délimite de vastes tunnels au sein desquels se situent les ions  $A$  et  $X'$  dont la stoechiométrie peut varier dans de larges limites; dans la formule générale  $z$  est compris entre 0 et 1, et  $y$  inférieur ou égal à 2.

### Partie expérimentale

Des monocristaux de ce pyrochlore ont été obtenus par chauffage à l'air pendant 48 h à une température de  $1050^\circ\text{C}$ , d'un mélange de nitrate de potassium et

d'oxyde  $Sb_2O_3$  dans un rapport molaire initial  $KNO_3/Sb_2O_3$  de 0,67. Les cristaux se présentent sous forme d'octaèdres réguliers de couleur jaune pâle. Leur analyse a été effectuée par spectrophotométrie d'absorption. La mise en solution est particulièrement difficile, elle nécessite une fusion alcaline et une reprise par l'acide sulfurique à ébullition. Il n'est donc pas possible par voie chimique de déterminer les proportions relatives d'antimoine(V) et d'antimoine(III). Une étude Mössbauer permettra de lever cette indétermination. La formulation confirmée par l'étude structurale a pu être établie grâce à l'analyse chimique et à une détermination très précise de la densité  $d = 5,417(5)$  g  $\text{cm}^{-3}$  par pycnométrie effectuée sur des cristaux (Rabardel, Pouchard & Hagenmuller, 1966).

L'étude d'un monocristal octaédrique d'arête 0,14 mm par les méthodes de Laue, Weissenberg & Buerger permet de déterminer les données cristallographiques [groupe spatial  $Fd\bar{3}m$ ,  $a = 10,299(2)$  Å,  $Z = 8$ ].

L'enregistrement des réflexions a été effectué à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-3 (rayonnement  $Mo K\alpha$ , monochromateur en graphite) utilisant un balayage  $\omega$  avec  $\Delta\omega(^\circ) = 1,2 + 0,3 \text{ tg } \theta$ . Les réflexions ont été mesurées dans la fraction du demi-espace réciproque correspondant à  $3,5^\circ < \theta < 50^\circ$ . Elles ont été corrigées de l'absorption ( $\mu = 136 \text{ cm}^{-1}$ ); les facteurs de transmission sont compris entre 0,28 et 0,36. L'affinement de la structure a été conduit à partir des 233 réflexions indépendantes satisfaisant au critère  $\sigma(I)/I < 0,2$ , avec  $\sigma(I)/I = [I_M + \tau^2(F_1 + F_2)]^{1/2}/[I_M - \tau(F_1 + F_2)]$ , où  $\tau$  est le rapport du temps de comptage de la réflexion  $I_M$  sur le temps de comptage du fond continu ( $F_1 + F_2$ ); dans le cas présent  $\tau = \frac{1}{2}$ . Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation.

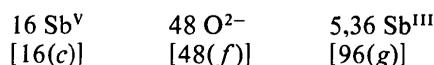
Les facteurs de diffusion atomique sont calculés selon la méthode de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) modifiée par Forsyth & Wells (1959); les valeurs

utilisées sont celles de Moore (1963). La dispersion anormale a été prise en compte pour les atomes d'antimoine et de potassium.

### Détermination de la structure

Dans le groupe  $Fd\bar{3}m$  l'origine a été prise en  $\bar{3}m$ . L'affinement a été effectué à l'aide du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1962); la fonction minimisée est  $\Sigma(|F_o| - K|F_c|)^2$  avec  $K = \Sigma|F_o|/\Sigma|F_c|$ . Nous n'avons pas utilisé de schéma de pondération.

Dans un premier temps l'affinement n'a porté que sur le sous réseau  $B_2X_6$  du pyrochlore. Après deux cycles d'affinement portant sur la position de l'oxygène [48(*f*)] et sur les facteurs d'agitation thermique isotrope de l'antimoine(V) [16(*c*)] et de l'oxygène, la valeur  $R$  s'abaisse à 0,10. A ce stade une synthèse de Fourier permet de localiser l'antimoine(III) et le potassium. On constate l'absence de pic en 16(*d*) et l'occupation au voisinage de cette position d'un site 96(*g*). Dans ce site relativement proche des oxygènes situés en 48(*f*) il ne peut être placé que de l'antimoine(III). Un affinement effectué à ce stade avec:



conduit à  $R = 0,067$ .

Le pic situé en 8(*b*) est très déformé. Un affinement conduit en plaçant le potassium en 8(*b*) diverge. Il est possible de rendre compte de la déformation du pic et

d'obtenir un bon affinement en répartissant le potassium dans deux positions voisines de 8(*b*): une 32(*e*) et une 96(*g*). Les affinements simultanés des taux d'occupation et des facteurs d'agitation thermique étant très corrélés nous avons adopté une répartition des potassiums sur les deux types de sites de telle sorte qu'en fin d'affinement les facteurs d'agitation thermique isotrope des deux potassiums soient du même ordre de grandeur.

A ce stade il reste à placer dans les tunnels de la structure pyrochlore 0,26 oxygène par groupement formulaire. La densité électronique correspondante est trop faible pour qu'un affinement soit possible. Pour des raisons d'ordre géométrique, il est raisonnable de placer cet oxygène en 8(*b*). Nous avons dans l'affinement final fixé son facteur d'agitation thermique isotrope.

Quatre cycles d'affinement portant sur les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotrope pour l'antimoine(V), les facteurs d'agitation thermique isotrope pour l'antimoine(III), le potassium et l'oxygène situé en 48(*f*) et prenant en compte l'extinction secondaire ( $g = 0,18 \times 10^{-6}$ ) abaissent la valeur de  $R$  à 0,046.\*

Au dernier cycle les variations des paramètres affinés sont inférieures à 1% des écarts-type. Les résultats de cet affinement sont donnés dans le Tableau 1.

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33044: 2 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 1. *Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique*

Le facteur de température de chaque atome s'exprime sous la forme:

$$\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)] \text{ ou } \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right).$$

	Position	$\tau$	$x$	$y$	$z$	$B(\text{\AA}^2)$
Sb(1)	16( <i>c</i> )	1	0	0	0	0,70 (0,02)*
Sb(2)	96( <i>g</i> )	0,0558	0,4875 (6)	0,4875 (6)	0,5380 (7)	1,3 (0,1)
K(1)	32( <i>e</i> )	0,052	0,393 (3)	0,393 (3)	0,393 (3)	1,8 (1,1)
K(2)	96( <i>g</i> )	0,025	0,355 (4)	0,355 (4)	0,329 (7)	1,6 (1,2)
O(1)	48( <i>f</i> )	1	0,3220 (7)	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	1,16 (0,08)
O(2)	8( <i>b</i> )	0,261	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	1,2

\* Ces quantités représentent la valeur isotrope  $B$  qui correspond au tenseur  $\beta_{ij}$  d'anisotropie. Pour Sb(1),  $\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33} = 165 (3) \times 10^{-5}$ ;  $\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = -27 (3) \times 10^{-5}$ .

Tableau 2. *Principales distances (Å) interatomiques*

L'indice supérieur précise le nombre de fois qu'intervient une distance interatomique.

Sb(1)—O(1)	1,966 (3) <sup>1</sup>	Sb(2)—O(1)	2,183 (8) <sup>1</sup>	Sb(2)—O(1)	2,390 (7) <sup>2</sup>
Sb(2)—O(1)	2,830 (8) <sup>2</sup>	Sb(2)—O(1)	2,993 (8) <sup>1</sup>	Sb(2)—O(2)	2,194 (7) <sup>1</sup>
Sb(2)—O(2)	2,346 (7) <sup>1</sup>	K(1)—O(1)	2,95 (3) <sup>3</sup>	K(1)—O(1)	3,32 (3) <sup>3</sup>
K(1)—O(1)	3,46 (3) <sup>3</sup>	K(2)—O(1)	2,67 (7) <sup>1</sup>	K(2)—O(1)	2,96 (4) <sup>2</sup>
K(2)—O(1)	3,19 (5) <sup>2</sup>	K(2)—O(1)	3,35 (5) <sup>1</sup>	K(2)—O(1)	3,36 (4) <sup>2</sup>

### Discussion de la structure

Le Tableau 2 rassemble les principales distances inter-atomiques.

La valeur  $x = 0,3220$  (7) du paramètre qui caractérise la position de l'oxygène en 48(*f*) montre que les octaèdres  $SbO_6$  sont peu déformés.

L'originalité de la non-stoechiométrie mise en évidence dans cette détermination structurale est l'occupation par certains cations ( $Sb^{III}$  et  $K^+$ ) de positions autres que celles situées sur les axes ternaires. Dans tous les pyrochlores non-stoechiométriques dont la structure a été déterminée les cations *A* sont situés soit en 16(*d*) soit en 8(*b*) ou encore dans quelques cas en 32(*e*) (Fourquet, Jacoboni & de Pape, 1973; Allais, Michel & Raveau, 1972; Michel & Raveau, 1973; Michel, Groult & Raveau, 1973; Gasperin, 1974).

L'occupation partielle par  $Sb^{III}$  d'un site 96(*g*) conduit à des distances  $Sb^{III}-O$  (2,18 et 2,39 Å) plus courtes que celles qui résulteraient de l'occupation d'un site 16(*d*) (2,58 Å). Cet environnement de l'antimoine(III) est à rapprocher de celui observé pour ce cation dans  $Sb_2O_3$  (Svensson, 1975).

L'affinement montre que le potassium n'occupe pas un site 8(*b*). Il convient de remarquer que la distance entre ce site et l'oxygène en 48(*f*) est de 3,12 Å. La distribution du potassium sur des sites 32(*e*) et 96(*g*) proches de 8(*b*) conduit à des distances potassium-oxygènes proches voisins plus courtes.

Les faibles taux d'occupation des sites sur lesquels sont placés  $Sb^{III}$  et  $K$  rendent possible une distribution statistique de ces cations compatible avec des distances antimoine-potassium raisonnables qui excluent l'occupation par ces cations de deux positions proches de sites 16(*d*) et 8(*b*) immédiatement voisins. Ceci se démontre facilement: pour simplifier le problème supposons que le potassium soit en 8(*b*) et l'antimoine en 16(*d*). Les résultats analytiques montrent que le taux d'occupation du site 16(*d*) serait de 0,335. La non-occupation par l'antimoine et le potassium de deux sites immédiatement voisins impliquerait alors un taux d'occupation du site 8(*b*) par le potassium inférieur à 0,665, or le taux expérimental est dans cette hypothèse de 0,51. Le taux maximal théorique de 0,665 représente une limite vraisemblablement inaccessible expérimentalement puisqu'il suppose une ségrégation complète de  $Sb^{III}$  et du potassium (Schrewelius, 1943).

L'oxygène réparti statistiquement en 8(*b*) doit être à une distance suffisante du potassium ce qui implique que, dans l'hypothèse simplificatrice précédente, la somme des taux d'occupation de l'oxygène et du potassium soit inférieure à 1; cette condition est réalisée puisque cette somme est de 0,77.

Il n'existe pas de contrainte quant à l'occupation de sites voisins par l'antimoine(III) et l'oxygène. L'examen des taux d'occupation montre d'ailleurs que certains antimoines(III) ont, pour proches voisins, des oxygènes situés en 8(*b*). Le proche environnement oxygéné de l'antimoine(III) peut être soit quatre [trois en 48(*f*), un en 8(*b*)] soit cinq [trois en 48(*f*) deux en 8(*b*)]. L'asymétrie de l'environnement de l'antimoine(III) traduit vraisemblablement l'activité stéréochimique du doublet solitaire de ce cation.

L'étude en cours d'un monocristal d'un pyrochlore non-stoechiométrique contenant du thallium(I) et de l'antimoine aux degrés d'oxydation III et V confirme l'occupation par l'antimoine(III) d'une position 96(*g*).

### Références

- ALLAIS, G., MICHEL, C. & RAVEAU, B. (1972). *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, **274**, 1625-1628.
- FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412-415.
- FOURQUET, J. L., JACOBONI, C. & DE PAPE, R. (1973). *Mater. Res. Bull.* **8**, 393-404.
- GASPERIN, M. (1974). *Mater. Res. Bull.* **9**, 1053-1056.
- JONA, F., SHIRANE, G. & PEPINSKY, R. (1955). *Phys. Rev.* **98**, 903-909.
- MICHEL, C., GROULT, D. & RAVEAU, B. (1973). *Mater. Res. Bull.* **8**, 201-210.
- MICHEL, C. & RAVEAU, B. (1973). *Mater. Res. Bull.* **8**, 451-458.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169-1175.
- PREWITT, C. T. (1962). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- RABARDEL, L., POUCHARD, M. & HAGENMULLER, P. (1966). Brevet d'invention CNRS n° 72118.
- ROTH, R. S., BROWER, W. S., PARKER, H. S., MINOR, D. B. & WARING, J. L. (1975). NASA report CR-134869.
- SCHREWELIUS, N. (1943). Thèse. Stockholm.
- STEWART, D. J. & KNOP, O. (1970). *Can. J. Chem.* **48**, 1323-1332.
- SVENSSON, C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2016-2018.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303-306.