

Structure Cristalline de CsTiO(AsO<sub>4</sub>)

PAR J. PROTAS, G. MARNIER, B. BOULANGER ET B. MENAERT

Laboratoire de Minéralogie, Cristallographie et Physique Infrarouge, UA CNRS n° 809,  
Université de Nancy I, BP 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy CEDEX, France

(Reçu le 23 décembre 1988, accepté le 9 janvier 1989)

**Abstract.** CsTiO(AsO<sub>4</sub>),  $M_r = 335.7$ , orthorhombic,  $Pn2_1a$ ,  $a = 13.486$  (2),  $b = 10.688$  (1),  $c = 6.8616$  (7) Å,  $V = 988.9$  (4) Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_x = 4.511$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{AgK}\alpha) = 0.56087$  Å,  $\mu = 8.15$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1200$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.027$  ( $wR = 0.030$ ) for 2783 unique reflections [ $I > 3\sigma(I)$ ]. The compound is isotypic with KTiOPO<sub>4</sub> and the results are compared with those of other members of the family. The most important structural features concern the TiO<sub>6</sub> octahedra which keep the same volume and the same characteristic Ti–O distances. The angles between the short Ti–O bonds and the polar axis are practically constant in the three structures compared. The angle between the planes containing the short Ti(1)–O and Ti(2)–O bonds also remains very similar.

**Introduction.** Cette étude entre dans le cadre d'un ensemble de travaux consacrés à la synthèse, à la croissance cristalline et à la caractérisation des propriétés optiques de matériaux dérivés de KTiOPO<sub>4</sub>, matériau connu et utilisé pour ses propriétés de doubleur de fréquence. Masse & Grenier (1971) ont préparé et caractérisé pour la première fois une série de phosphates isotypes de titanyle et de métaux alcalins (K,Rb) ou de thallium de formule générale MTiOPO<sub>4</sub>. La structure de KTiOPO<sub>4</sub> a été décrite par Tordjman, Masse & Guitel (1974). Bierlein & Gier (1976) ont décrit la préparation de cristaux de solutions solides de formule générale (K,Rb,Tl,NH<sub>4</sub>)TiO(P,As)O<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub> étant présent lorsque As est absent et Gier (1980, 1981) a préparé les composés MTiOXO<sub>4</sub> précédents en monocristaux. En 1986, la structure de KTiOAsO<sub>4</sub> a été décrite par El Brahimi & Durand (1986) au cours de recherches consacrées à la préparation de composés de formule générale MTiOAsO<sub>4</sub> ( $M = \text{K,Rb,Tl}$ ). Les résultats présentés concernent la structure cristalline de CsTiOAsO<sub>4</sub> et sa comparaison avec les structures des composés isotypes déjà connus, aucune référence ne figurant à notre connaissance dans la littérature concernant ce matériau, qui présente lui aussi des effets optiques fortement non-linéaires, mis en évidence par doublage de fréquence de la radiation à 1,06 µm d'un laser YAG:Nd sur poudre (Marnier, Boulanger & Menaert, 1989).

**Partie expérimentale.** Cristaux obtenus par germination spontanée à l'aide d'une méthode de flux analogue à celle utilisée pour la synthèse et la croissance de monocristaux de KTiOPO<sub>4</sub> (Marnier, 1986, 1988; Marnier, Boulanger, Menaert & Metzger, 1987). Cristallisation conduite par refroidissement du bain de 1190 à 870 K à la vitesse de refroidissement de 1 K h<sup>-1</sup>. Cristaux transparents et incolores se présentant le plus généralement sous la forme de fines aiguilles allongées suivant [100]. Intensités diffractées mesurées sur diffractomètre Enraf–Nonius CAD-4, monochromateur en graphite, balayage  $\omega-2\theta$ , temps maximum de balayage: 180 s, vitesses de balayage comprises entre 0,37 et 3,3° min<sup>-1</sup>,  $\omega(\circ)$ :  $0,6 + 0,45 \text{tg}\theta$ , ouverture du compteur(mm):  $1,85 + 3,1 \text{tg}\theta$ . Paramètres de maille d'après les positions angulaires de 25 réflexions comprises dans le domaine  $12,9 < \theta < 20,4^\circ$ . Données enregistrées pour  $\theta$  compris entre 2 et 30° avec  $0 < h < 24$ ,  $0 < k < 20$  et  $0 < l < 12$  et corrigées du fond continu, du facteur de Lorentz et de polarisation. Corrections d'absorption effectuées par la méthode de Coppens. Faces cristallines utilisées: {601}, {60 $\bar{1}$ }, {011}, {0 $\bar{1}$ 1}, {01 $\bar{1}$ } et {0 $\bar{1}$  $\bar{1}$ } correspondant respectivement aux dimensions du cristal:  $0,24 \times 0,10 \times 0,11$  mm; valeurs extrémales du coefficient de transmission: 36,8 et 52,3%; réflexions de référence mesurées périodiquement toutes les heures sans mise en évidence d'un affaiblissement de leur intensité; pas de réflexions redondantes. Structure résolue par isotypie avec la structure de KTiOPO<sub>4</sub>, paramètres affinés par moindres carrés avec matrice complète à partir des  $I$  pour lesquels  $I > 3\sigma(I)$ , pondération  $w = 1/\sigma^2(I)$ ; système de programmes Enraf–Nonius SDP:VAX (Frenz, 1978) installé sur VAX 750-VMS, facteurs de diffusion atomique de Cromer & Waber (1974), facteurs de diffusion anormale de Cromer (1974), 532 réflexions non observées ou éliminées par le critère statistique. Atomes affinés avec paramètres d'agitation thermique anisotrope.  $R$  final = 0,027,  $wR = 0,030$ ,  $S = 2,27$  pour 145 variables. Variation maximale des paramètres atomiques à la fin de l'affinement:  $-0,20 \sigma$  (coefficient d'extinction), coefficient d'extinction  $g = 4,602 \times 10^{-7}$  [ $|F_c| = |F_o|(1 + gI_c)$ ]. Coordonnées des atomes équivalents dans le groupe spatial  $Pn2_1a$ : (i)  $x, y, z$ ; (ii)  $\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$ ; (iii)  $-x, \frac{1}{2} + y, -z$ ; (iv)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$ .

**Discussion.** Les coordonnées atomiques finales figurent dans le Tableau 1 et les distances interatomiques et les angles valentiels dans le Tableau 2.\* La nomenclature des atomes est identique à celle utilisée par Tordjman *et al.* (1974). CsTiOAsO<sub>4</sub> est isotype de KTiOPO<sub>4</sub>. Le rapport *a/c*, pratiquement égal à 2 pour KTiOPO<sub>4</sub>, s'écarte de cette valeur dans CsTiOAsO<sub>4</sub> pour atteindre 1,965. Le volume de la maille accuse une augmentation de 13,75%, liée essentiellement à l'accroissement du volume des tétraèdres XO<sub>4</sub> et à celui des cavités dans lesquelles viennent s'insérer les ions césium. Les ions césium possèdent, comme les ions potassium dans KTiOPO<sub>4</sub>, les coefficients d'agitation thermique les plus élevés. L'axe principal de l'ellipsoïde présentant la plus grande amplitude de déplacement moyen relatif à chaque alcalin est largement orienté suivant la direction de l'axe polaire [respectivement 0,217 Å et 13° pour Cs(1), 0,181 Å et 15° pour Cs(2)].

Les tétraèdres XO<sub>4</sub> sont moins réguliers que dans KTiOPO<sub>4</sub> bien que les distances As—O ne s'écartent pas de la moyenne As—O de plus de 7σ au maximum. Ils sont cependant plus réguliers que dans la structure de KTiOAsO<sub>4</sub> mais cela est peut-être dû à une moins bonne résolution de celle-ci. Les écarts des atomes d'arsenic par rapport au centre de gravité des tétraèdres sont respectivement 0,05 et 0,08 Å pour As(1) et As(2). Les volumes des deux tétraèdres construits sur les centres de gravité des atomes d'oxygène sont égaux (2,45 et 2,47 Å<sup>3</sup>) et représentent une augmentation de volume d'environ 30% par rapport aux groupements PO<sub>4</sub> correspondants dans KTiOPO<sub>4</sub>.

Les atomes d'oxygène proches voisins des atomes de césium Cs(1) et Cs(2) forment des polyèdres assez irréguliers à neuf sommets, de volumes comparables (respectivement 45,7 et 44,1 Å<sup>3</sup>) et les cations sont assez excentrés par rapport au barycentre des atomes d'oxygène (respectivement 0,99 et 0,93 Å). Le remplacement du potassium par le césium se traduit par une augmentation respective des volumes des polyèdres de 13,7 et 11,5%, du même ordre de grandeur que l'augmentation du volume de la maille. Les distances extrêmes Cs—O sont comprises (Tableau 2) entre 2,852 et 3,559 Å pour Cs(1) [2,718 et 3,582 Å pour K(1) dans KTiOPO<sub>4</sub>] et entre 2,829 et 3,368 Å pour Cs(2) [2,681 et 3,127 Å pour K(2) dans KTiOPO<sub>4</sub>].

**Les octaèdres TiO<sub>6</sub>.** La présence d'une liaison courte Ti—O, inférieure à 1,8 Å, opposée à une liaison longue de l'ordre de 2,10 Å, persiste dans la structure de CsTiOAsO<sub>4</sub>. Dans l'octaèdre Ti(1), les valeurs de la liaison courte Ti(1)—O(T2) et de la liaison longue opposée Ti(1)—O(1) sont intégralement conservées

\* Les listes des paramètres thermiques anisotropes et des facteurs de structure ont été déposées au British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51776: 18 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalent*

Les écarts types figurent entre parenthèses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Ti(1)	0,37236 (6)	0	0,5032 (1)	0,482 (9)
Ti(2)	0,25168 (7)	0,25165 (9)	0,2655 (1)	0,449 (9)
As(1)	0,50117 (4)	0,25561 (6)	0,32609 (6)	0,406 (5)
As(2)	0,17764 (3)	0,51011 (6)	0,50102 (8)	0,449 (5)
Cs(1)	0,38665 (3)	0,35427 (6)	0,78585 (5)	1,851 (7)
Cs(2)	0,11062 (3)	0,09679 (5)	0,69831 (5)	1,420 (5)
O(1)	0,4861 (3)	0,1359 (4)	0,4754 (7)	1,05 (6)
O(2)	0,5154 (3)	0,3884 (4)	0,4605 (6)	1,00 (6)
O(3)	0,3977 (3)	0,2819 (4)	0,1911 (6)	0,85 (5)
O(4)	0,6023 (3)	0,2359 (4)	0,1841 (6)	0,93 (6)
O(T1)	0,2158 (3)	0,6411 (4)	−0,0580 (6)	0,75 (5)
O(T2)	0,2176 (3)	0,3923 (4)	0,0577 (6)	0,82 (5)
O(5)	0,1106 (3)	0,5481 (4)	0,3012 (6)	0,95 (5)
O(6)	0,1108 (3)	0,4734 (4)	0,7008 (6)	0,91 (5)
O(7)	0,2543 (3)	0,6356 (4)	0,5476 (6)	0,96 (6)
O(8)	0,2560 (3)	0,3940 (4)	0,4488 (6)	0,88 (5)

Le coefficient d'agitation thermique équivalent est calculé à partir de la relation:  $(4/3) [\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}abc\cos\gamma + \beta_{13}acc\cos\beta + \beta_{23}bcc\cos\alpha]$ .

Tableau 2. *Distances (Å) et angles (°) dans les octaèdres Ti(1)O<sub>6</sub> et Ti(2)O<sub>6</sub>, dans les tétraèdres As(1)O<sub>4</sub> et As(2)O<sub>4</sub> et dans les polyèdres Cs(1) et Cs(2)*

Les écarts types figurent entre parenthèses.

Ti(1)	O(1)	O(2)	O(5)	O(6)	O(T1)	O(T2)
O(1)	2,121 (5)	2,729 (6)	2,753 (6)	2,875 (6)	2,733 (6)	—
O(2)	82,5 (2)	1,943 (5)	2,791 (6)	2,808 (6)	—	2,730 (6)
O(5)	80,9 (2)	86,6 (2)	2,121 (4)	—	3,012 (6)	2,765 (6)
O(6)	85,7 (2)	87,7 (2)	166,7 (2)	2,106 (4)	2,820 (6)	2,972 (6)
O(T1)	83,8 (2)	165,8 (2)	94,9 (2)	87,6 (2)	1,966 (4)	2,776 (6)
O(T2)	172,5 (2)	96,4 (2)	91,6 (2)	101,6 (2)	97,7 (2)	1,714 (4)

  

Ti(2)	O(3)	O(4)	O(7)	O(8)	O(T1)	O(T2)
O(3)	2,059 (4)	—	2,760 (6)	2,865 (6)	2,751 (6)	2,850 (6)
O(4)	173,5 (2)	2,050 (4)	2,877 (6)	2,824 (6)	2,791 (6)	2,888 (6)
O(7)	87,1 (2)	92,1 (2)	1,945 (5)	—	2,756 (6)	2,771 (6)
O(8)	90,5 (2)	89,1 (2)	169,3 (2)	1,974 (4)	2,730 (6)	2,732 (6)
O(T1)	92,2 (2)	94,3 (2)	96,4 (2)	94,2 (2)	1,748 (4)	—
O(T2)	85,9 (2)	87,6 (2)	85,8 (2)	83,6 (2)	177,1 (2)	2,122 (5)

  

As(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
O(1)	1,652 (5)	2,682 (6)	2,768 (6)	2,756 (6)
O(2)	108,9 (2)	1,703 (5)	2,689 (6)	2,761 (6)
O(3)	111,4 (2)	104,4 (2)	1,698 (4)	2,805 (6)
O(4)	111,2 (2)	108,9 (2)	111,7 (2)	1,690 (4)

  

As(2)	O(5)	O(6)	O(7)	O(8)
O(5)	1,691 (4)	2,855 (6)	2,735 (6)	2,753 (6)
O(6)	115,4 (2)	1,687 (4)	2,801 (6)	2,747 (6)
O(7)	106,5 (2)	110,5 (2)	1,722 (5)	2,669 (6)
O(8)	110,0 (2)	109,9 (2)	103,8 (2)	1,669 (4)

  

Cs(1)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)	O(8)
O(1)	3,433 (5)	—	—	—	—	—	—	—
O(2)	2,852 (5)	—	—	—	—	—	—	—
O(3)	2,890 (5)	—	—	—	—	—	—	—
O(5)	3,274 (5)	—	—	—	—	—	—	—
O(6)	3,281 (4)	—	—	—	—	—	—	—
O(7)	3,507 (5)	—	—	—	—	—	—	—
O(8)	2,938 (4)	—	—	—	—	—	—	—
O(T1)	3,559 (4)	—	—	—	—	—	—	—
O(T2)	2,974 (4)	—	—	—	—	—	—	—

Les distances O—O omises correspondent à des oxygènes non proches voisins dans le polyèdre.

avec un écart à la linéarité O—Ti—O de près de 8°. Il en est de même dans l'octaèdre Ti(2), compte tenu des écarts-types sur les distances, pour ce qui concerne la liaison courte Ti(2)—O(T1) et la liaison longue opposée Ti(2)—O(T2), l'écart à la linéarité n'étant que de 3°. Le calcul du volume des octaèdres construits sur les centres atomiques des anions et de l'écart des atomes de titane par rapport au centre de gravité des anions (Tableau 3) montre que ces paramètres sont conservés de  $\text{KTiOPO}_4$  à  $\text{CsTiOAsO}_4$ . Il est remarquable de constater cependant que, pour une augmentation de 13,75% du volume de la maille, la variation de volume de l'octaèdre Ti(1) n'est que de +2,7% et celle de l'octaèdre Ti(2) de +2,2% traduisant le caractère très rigide de l'environnement atomique autour du titane. La géométrie des octaèdres autour du titane semble être une constante pour ce type de matériaux car ce caractère se retrouve également dans la structure de  $\text{KTiOAsO}_4$ , bien que la précision des résultats structuraux soit moindre que pour la structure de  $\text{KTiOPO}_4$  et celle de  $\text{CsTiOAsO}_4$  présentée ici.

Zumsteg, Bierlein & Gier (1976), s'appuyant sur des concepts développés par Levine (1973), ont montré dans  $(\text{K,Rb})\text{TiOPO}_4$  que les valeurs relatives des coefficients du tenseur de polarisation induite d'ordre deux peuvent être reliés directement à la présence de la liaison courte Ti—O et à son orientation, tandis que les autres liaisons Ti—O, les groupes  $\text{PO}_4$  et les alcalins contribuent à un degré bien moindre. Cette interprétation a été plus récemment précisée (Hansen, Protas & Marnier, 1988) à l'occasion d'une étude de la déformation de la densité électronique dans  $\text{KTiOPO}_4$  et il a été montré de même que les orientations relatives des huit liaisons courtes Ti—O satisfont presque la symétrie  $4mm$ , ce qui est de nature à expliquer les valeurs expérimentales assez proches des coefficients  $A_{223}$  et  $A_{113}$  de Miller (rapportés à la classe  $mm2$  avec l'axe binaire selon c) dans  $\text{KTiOPO}_4$ . Compte tenu de ces arguments, il apparaît utile de suivre l'évolution de la géométrie de ces liaisons dans les octaèdres  $\text{TiO}_6$ .

Le Tableau 3 montre les valeurs prises par l'angle formé par les deux liaisons courtes Ti(1)—O(T2) et Ti(2)—O(T1) avec l'axe polaire dans les structures de  $\text{KTiOPO}_4$ ,  $\text{KTiOAsO}_4$  et  $\text{CsTiOAsO}_4$  ainsi que l'angle entre les plans contenant les liaisons courtes Ti(1)—O et Ti(2)—O. C'est dans  $\text{CsTiOAsO}_4$  que l'écart à la symétrie  $4mm$  est le plus faible.

On remarque donc que, dans cette série de composés, non seulement les caractères géométriques des octaèdres sont conservés, mais également l'orientation des octaèdres et notamment celle des liaisons courtes Ti—O,

Tableau 3. Valeurs comparatives des distances courtes TiO dans les octaèdres  $\text{TiO}_6$ , volumes des octaèdres, écarts des atomes de titane par rapport au centre de gravité des atomes d'oxygène et orientation des liaisons courtes par rapport à la direction polaire b

	$\text{KTiOPO}_4$	$\text{KTiOAsO}_4$	$\text{CsTiOAsO}_4$
Liaison(Å) Ti(1)—O(T2)	1,716	1,735	1,714
Ecart(Å) Ti(1)—G	0,23	0,17	0,23
Volume(Å <sup>3</sup> ) Ti(1)O <sub>6</sub>	10,13	9,90	10,37
Angle(°) Ti(2)—O(T2),b	132,48	133,92	132,20
Liaison(Å) Ti(2)—O(T1)	1,735	1,770	1,748
Ecart(Å) Ti(2)—G	0,18	0,17	0,16
Volume(Å <sup>3</sup> ) Ti(2)—O <sub>6</sub>	10,10	10,05	10,32
Angle(°) Ti(2)—O(T1),b	130,92	132,00	132,53
Angle(°) entre les plans contenant les liaisons Ti(1)—O(T2) et Ti(2)—O(T1)	94,19	92,28	92,78

accentuant encore la caractère de rigidité de la structure.

#### Références

- BIERLEIN, J. D. & GIER, T. E. (1976). US Patent 3,949,323. Avt. 6.
- CROMER, D. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV, Tableau 2.3.1. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV, Tableau 2.2B Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- EL BRAHIMI, M. & DURAND, J. (1986). *Rev. Chim. Minér.* **23**, 146–153.
- FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4 SDP – A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination*. Dans *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTHOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64–71. Delft Univ. Press.
- GIER, T. E. (1980). US Patent 4,231,838. Nov. 4.
- GIER, T. E. (1981). US Patent 4,305,778. Déc. 15.
- HANSEN, N. K., PROTAS, J. & MARNIER, G. (1988). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **307**, Sér. II, 475–478.
- LEVINE, B. F. (1973). *Phys. Rev. B*, **7**, 2600.
- MARNIER, G. (1986). Brevet CNRS, France, n° 2609976, Juillet 1986.
- MARNIER, G. (1988). US Patent, CNRS, n° 4746396, 24 Mai 1988.
- MARNIER, G., BOULANGER, B. & MENAERT, B. (1989). *J. Phys. C*. Accepté.
- MARNIER, G., BOULANGER, B., MENAERT, B. & METZGER, M. (1987). Brevet CNRS, France, n° 8700811.
- MASSE, R. & GRENIER, J. C. (1971). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **94**, 437–439.
- TORDJMAN, I., MASSE, R. & GUITEL, J. C. (1974). *Z. Kristallogr.* **139**, 103–115.
- ZUMSTEG, F. C., BIERLEIN, J. D. & GIER, T. E. (1976). *J. Appl. Phys.* **47**(11), 4980–4985.