

Localisation des Ions Mobiles Tl^+ dans le Conducteur Ionique $TlNb_2O_5F$ de Type Pyrochlore

PAR J. L. FOURQUET, C. JACOBONI ET R. DE PAPE

Laboratoire des Fluorures et Oxyfluorures Ioniques, Faculté des Sciences du Mans, Equipe de Recherche associée au CNRS, n° 609, Route de Laval, 72017 Le Mans CEDEX, France

(Reçu le 23 octobre 1978, accepté le 19 mars 1979)

Abstract

The non-stoichiometric phase $Tl_xNbO_{2+x}F_{1-x}$ ($0.5 \leq x \leq 1$) has a cubic pyrochlore structure ($Fd\bar{3}m$) and its Tl^+ ionic conductivity increases notably with x . For $x = 0.5$ [$a = 10.506$ (3) Å, $Z = 8$] standard treatment allowed the location of the heavy ions, Tl^+ , and a structure refinement was carried out which led to a final R value of 0.069 ($R_w = 0.054$) for 121 independent reflexions collected on an automated three-circle diffractometer. The thallous ions are found on two sets of $32(e)$ positions, displaced respectively by 0.69 and 0.64 Å away from the empty ideal $8(b)$ positions. Observed F_o values cannot be explained on the basis of an anharmonic treatment of Tl^+ movement. The properties of the motion of the ions are related both to the high polarizability of Tl^+ ions and to the large number of sites offered to the cations by the $NbO_{2+x}F_{1-x}$ network.

Introduction

La structure pyrochlore cubique de type $A^1B_2X_6$ ($X = O, F$) de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ ($Z = 8$), a été décrite par Babel, Pausewang & Viebahn (1967); elle est constituée d'un réseau tridimensionnel $(B_2X_6)^-$ d'octaèdres partageant tous leurs sommets, constituant de vastes cages centrées sur les positions $8(b)$. Ces cages communiquent entre elles suivant les directions $[111]$ et accueillent les gros ions monovalents A^1 . Plusieurs structures de pyrochlores $A^1B_2X_6$ déterminées sur monocristal confirment ce modèle (Babel, 1972; Jacoboni, 1975; Goodenough, Hong & Kafalas, 1976). Cependant un certain nombre de déviations à la structure idéale ont été mises en évidence, en particulier l'existence de réflexions hkl du type $h = 4n, k = 4n, l = 4n + 2$ (Fourquet, Jacoboni & de Pape, 1973), *a priori* interdites dans le modèle idéal mais qui sont interprétées en fait par l'agitation thermique anisotrope des atomes B . Une anomalie plus importante concerne les composés TlB_2X_6 dont toutes les déterminations structurales effectuées à partir de données sur poudre

conduisent à des valeurs très élevées du facteur d'agitation thermique isotrope du thallium comme le montre le Tableau 1.

Préparation

De nombreux cristaux ont été synthétisés par chauffage à 1373 K durant 15 jours, en tubes de platine scellés sous argon, à partir d'un mélange stoechiométrique $TlF + Nb_2O_5$. Les cristaux obtenus sont incolores et se présentent sous la forme d'octaèdres bien développés pouvant atteindre 2 mm d'arête. La valeur du paramètre de maille liée à celle de la masse volumique confirment la formulation $TlNb_2O_5F$ (Fourquet, Ory, Gauthier & de Pape, 1970).

Enregistrement

Il a été réalisé sur un cristal taillé sous la forme d'une sphère de 0,15 mm de rayon, à l'aide d'un diffractomètre Nonius CAD-3.* La radiation utilisée était la raie $Mo K\alpha$ obtenue par un monochromateur de graphite, avec un balayage $\omega-2\theta$; θ était tel que $3^\circ \leq \theta \leq 45^\circ$; la condition $-25 \leq l \leq 25$ a entraîné l'exploration de 2317 taches répondant à la condition F .

* Nous remercions Monsieur le Professeur Tournoux, de la Faculté des Sciences de Nantes, qui nous a facilité l'enregistrement.

Tableau 1. Valeurs du facteur B_{Tl} et de la reliabilité R_l dans quelques composés TlB_2X_6

Composé	B_{Tl} (Å ²)	R_l
$TlNb_2O_5F^a$	20,0	0,155
$TlTa_2O_5F^a$	33,3	0,247
$TlNbWO_6^b$	14,90	0,127
$TlTaWO_6^b$	10,99	0,084
$TlSbWO_6^b$	9,94	0,100

Références: (a) Fourquet (1977). (b) Michel (1974).

Résolution et affinement de la structure

Une analyse des intensités équivalentes dans le groupe de Laue $m3m$ permet de confirmer la symétrie cubique, préalablement déterminée par les techniques classiques de Laue et Buerger. Après moyenne des intensités équivalentes, il ne subsiste que 121 intensités indépendantes telles que $\sigma(I)/I \leq 0,35$. Ces valeurs ont ensuite été corrigées du phénomène d'absorption, celui-ci étant ici très important ($\mu R = 5,1$).

Les divers affinements par moindres carrés à matrice complète ont été réalisés à l'aide d'un programme *SFSL-5* modifié (Prewitt, 1966), la fonction minimisée est $\sum w(|F_o| - Z_k|F_c|)^2$ où F_o et F_c sont les facteurs de structure observés et calculés, Z_k la constante d'échelle définie par $Z_k = \sum |F_o| / \sum |F_c|$ et w la pondération. Nous avons utilisé le schéma de pondération de Hughes (1941) avec les bornes suivantes à l'échelle des F_o : 50, 100, 300, 500. Les facteurs de diffusion atomiques ont été calculés d'après Vand, Eiland & Pepinsky (1957) par la relation modifiée par Forsyth & Wells (1959):

$$f_i = A_i \exp\{-a_i[(\sin \theta)/\lambda]^2\} + B_i \exp\{-b_i[(\sin \theta)/\lambda]^2\} + C_i$$

dont les constantes A , a , B , b , et C ont été tabulées par Moore (1963). Les corrections de dispersion anormale f' et f'' sont extraites de *International Tables for X-ray Crystallography* (1967).

Un affinement à partir des positions classiques du pyrochlore - Nb en 16(c), O et F en 48(f) et Tl en 8(b) (Babel, 1972) - et portant sur le paramètre de position des anions et sur les facteurs d'agitation thermique isotrope, conduit à une valeur de $R = [\sum (|F_o| - Z_k|F_c|) / \sum |F_o|] = 0,24$; le facteur B_{Tl} prenant une valeur très élevée de 21,2 Å². Un essai portant sur l'occupation statistique et partielle, par le thallium d'un type de position 32(e) (x, x, x avec $x = 0,410$) suggérée par nos études antérieures (Ory, Fourquet, Jacoboni, Miranday & de Pape, 1971), conduit à une valeur R de 0,23.

Par ailleurs, la fonction de Patterson tridimensionnelle présente des pics intenses, attribuables au seul squelette $(Nb_2X_6)^-$ à l'exclusion de pics d'interaction 16(c)-8(b) ou 16(c)-16(d) compatibles avec les deux types connus de pyrochlores, AB_2X_6 et $A(B_2X_6)X'$ (Jona, Shirane & Pepinsky, 1955) respectivement. A ce stade, nous avons fait la constatation déterminante que les signes des facteurs de structure calculés étaient conservés dans les essais d'affinement précédents sauf pour quelques réflexions faibles hkl du type $4n, 4n, 4n + 2$. Cette remarque confirmait que le squelette $(Nb_2X_6)^-$ adoptait sensiblement la structure idéale et que les ions Tl^+ devaient occuper des positions excentrées par rapport au site 8(b). Nous avons calculé une synthèse de Fourier tridimensionnelle en utilisant les signes des F_c correspondant à l'hypothèse suivante: les atomes du niobium et les anions constituent la

charpente classique d'octaèdres du pyrochlore, les atomes de thallium sont placés en 8(b) et affectés du facteur d'agitation thermique calculé précédemment, $B_{Tl} = 21,2$ Å². Sur la Fig. 1 qui représente la densité électronique dans le plan (110), on remarque immédiatement la délocalisation du thallium hors de la position 8(b) vers deux types de positions 32(e), notées 32(e)₁ et 32(e)₂, dont les coordonnées approximatives sont respectivement $x_1 = 0,412$ et $x_2 = 0,337$. La similitude des valeurs de la densité électronique sur chacune de ces positions laisse présager des taux d'occupation très voisins.

Un affinement portant sur les paramètres de position et les facteurs d'agitation thermique isotrope, abaisse le facteur R à la valeur 0,126 et précise les coordonnées x_1 et x_2 des deux types de positions supposées occupées de manière identique par les ions thallium. La dernière étape de la détermination a pris en compte les valeurs des coefficients du facteur d'agitation thermique anisotrope des différents atomes définis par:

$$\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)].$$

A la suite de l'existence d'une très forte corrélation affectant d'une part les paramètres de position x_1 et x_2 et d'autre part, pour chaque espèce d'ion Tl^+ , les valeurs des coefficients d'agitation thermique anisotrope et le paramètre de position, nous avons poursuivi l'affinement de manière alternée, tantôt sur l'ensemble des paramètres variables du squelette $(Nb_2O_5F)^-$, tantôt sur ceux de chaque position 32(e). En dernier lieu, le taux d'occupation du thallium des sites 32(e) a été affiné: on dénombre 4,35 ions Tl^+ en 32(e)₁ soit 3,65 en 32(e)₂. Le facteur R final vaut 0,069 et $R_w = 0,054$ avec $R_w = [\sum w(|F_o| - Z_k|F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$, le coeffi-

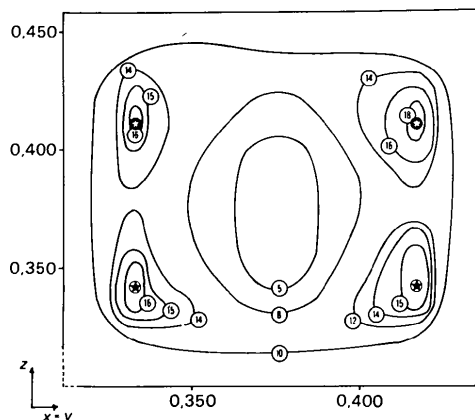


Fig. 1. Densité électronique dans le plan (110). La position 8(b) ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) correspond à un minimum de densité électronique, les électrons se répartissant sur deux types de positions excentrées 32(e)₁ et 32(e)₂. Les positions affinées sont indiquées par une étoile blanche et noire respectivement.

Tableau 2. Valeurs des coordonnées réduites et des coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) pour chaque atome, accompagnées de leurs écarts-type

Position	τ^*	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B (\AA^2)
Tl $32(e)_1$	0,136 (3)	0,413 (2)	0,413	0,413	102 (3)	102	102	7 (3)	7	7	4,52
Tl $32(e)_2$	0,114	0,340 (2)	0,340	0,340	126 (5)	126	126	-33 (3)	-33	-33	5,58
Nb $16(c)$	1	0	0	0	49 (1)	49	49	-14 (1)	-14	-14	2,18
O, F $48(f)$	1	0,3123 (7)	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	53 (6)	40 (4)	40	0	0	12 (6)	1,96

* τ : taux d'occupation; pour les huit ions Tl^+ : $0,136 \times 32 + 0,114 \times 32 = 8$.

cient d'extinction secondaire se fixant à $0,187 \times 10^{-4}$.*
Le Tableau 2 rassemble les coordonnées réduites et les valeurs de l'ensemble des paramètres affinés. Une synthèse de Fourier-différence calculée à partir de cet ensemble de valeurs ne révèle plus aucune région où la densité électronique soit significative, la valeur résiduelle restant toujours inférieure à $0,2 \text{ e \AA}^{-3}$.

Discussion

Le réseau tridimensionnel d'octaèdres $(Nb_2O_5F)^-$ est confirmé, le paramètre de position des anions (0,3123) prenant pratiquement la valeur calculée dans le cas d'un octaèdre régulier soit $\frac{5}{16}$. La distance Nb-X, de $1,969 (2) \text{ \AA}$, est en bon accord avec la somme des rayons ioniques de Nb^V en coordination 6 et de l'ion moyen $X = O_{5/6}F_{1/6}$ en coordination 2: $0,64$ et $1,32 \text{ \AA}$ respectivement dans l'échelle de Shannon & Prewitt (1969).

Les ions Tl^+ ne peuvent évidemment pas occuper simultanément les deux types de position $32(e)$ dans une même cage. La Fig. 2 représente les huit positions possibles pour l'ion Tl^+ autour de la position $8(b)$. Dans ces sites les ions Tl^+ se rapprochent de trois anions bordant la cage (Fig. 3); les distances Tl-X les plus courtes sont alors de $2,94 (2)$ et $2,96 (2) \text{ \AA}$ dans le cas de l'occupation des positions $32(e)_1$ et $32(e)_2$ respectivement. Ces distances sont un peu supérieures à la somme des rayons ioniques du thallium et de l'anion X soit $1,50$ et $1,34 \text{ \AA}$ respectivement, les angles X-Tl-X valent alors $104,4 (8)$ et $103,2 (8)^\circ$ dans chacun des cas. Deux autres groupes de trois anions complètent l'environnement immédiat de chaque espèce d'ions thallium, les distances sont cette fois de $3,32 (2)$ et $3,21 (2) \text{ \AA}$ respectivement.

Parallèlement, nous avons effectué un traitement anharmonique du mouvement de l'ion Tl^+ autour de sa position moyenne $8(b)$. Un tel traitement peut, en effet, rendre compte des anomalies observées dans certains

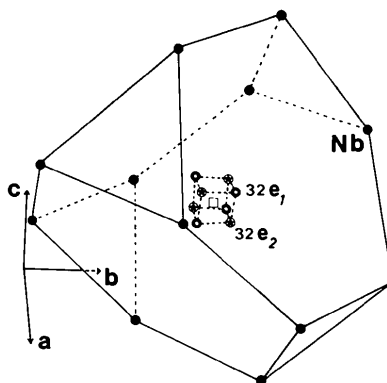


Fig. 2. Représentation d'une cage cationique; les anions ne sont pas figurés. Le site $8(b)$ est indiqué par un carré blanc.

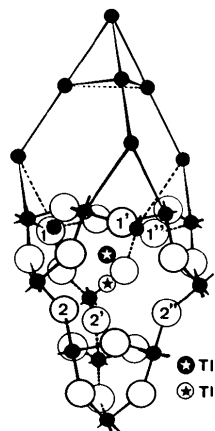


Fig. 3. Représentation dans une maille simple rhomboédrique de deux positions particulières $32(e)_1$ et $32(e)_2$; les anions proches voisins notés 1, 1', 1'' et 2, 2', 2'' sont à $2,94$ et $2,96 \text{ \AA}$, respectivement.

composés présentant des ions très mobiles, au même titre que le modèle à délocalisation. Un accord entre ces modèles a été obtenu pour $\alpha\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$ (Kasper & Browall, 1975) et $\alpha\text{-AgI}$ (Hoshino, Sakuma & Fujii, 1977). Nous avons utilisé une modification du programme d'affinement introduisant comme variables supplémentaires les termes de tenseurs de l'agitation thermique de rang 3 et 4 suivant les formalismes de Johnson & Levy (1974) puis de Willis (1969). Aucun

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34365: 3 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.

de ces deux schémas ne nous a permis d'interpréter correctement les valeurs des F_o . Ce fait nous a conduit à penser que le site 8(b) n'est pas un puits de potentiel pour le thallium.

L'occupation de positions 32(e) par le thallium nous avait été suggérée par des calculs de potentiel électrostatique qui incluaient le terme d'origine dipolaire, ici très important compte tenu de la grande polarisabilité du thallium (Fourquet, 1977). La détermination structurale précise et confirme donc cette hypothèse; elle permet en outre de corrélérer entre elles d'autres observations sur $TlNb_2O_5F$: à la température ambiante l'existence d'une bande de relaxation dipolaire diélectrique (Fourquet, 1977) ainsi que le rétrécissement très sensible de la largeur de raie du signal RMN du thallium en fonction de la température (Sleight, Gulley & Berzins, 1977). Ces deux derniers résultats trouvent leur interprétation dans un mouvement des ions thallium dans leurs cages; ceux-ci passeraient d'un type de position 32(e) à un autre avec un temps de relaxation de l'ordre de 10^{-5} s. Cette mobilité est en relation étroite avec le phénomène de conduction ionique par le thallium observé sur $TlNb_2O_5F$ par Fourquet (1977) et Sleight, Gulley & Berzins (1977).

Références

- BABEL, D. (1972). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **387**, 161–178.
 BABEL, D., PAUSEWANG, G. & VIEBAHN, W. (1967). *Z. Naturforsch. Teil B*, **22**, 1219–1220.
 FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412–445.

- FOURQUET, J. L. (1977). Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Univ. du Maine, France.
 FOURQUET, J. L., JACOBONI, C. & DE PAPE, R. (1973). *Mater. Res. Bull.* **8**, 393–404.
 FOURQUET, J. L., ORY, G., GAUTHIER, G. & DE PAPE, R. (1970). *C. R. Acad. Sci.* **271**, 773–776.
 GOODENOUGH, J. B., HONG, H. Y. P. & KAFALAS, J. A. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**, 203–220.
 HOSHINO, S., SAKUMA, T. & FUJII, Y. (1977). *Solid State Commun.* **22**, 763–765.
 HUGHES, E. W. (1941). *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 137.
International Tables for X-ray Crystallography (1967). Tome II. Birmingham: Kynoch Press.
 JACOBONI, C. (1975). Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Univ. de Paris VI, France.
 JOHNSON, C. K. & LEVY, H. A. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV, pp. 313–324 (éq. 10). Birmingham: Kynoch Press.
 JONA, F., SHIRANE, G. & PEPINSKY, R. (1955). *Phys. Rev.* **98**, 903.
 KASPER, J. S. & BROWALL, K. W. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 49–56.
 MICHEL, C. (1974). Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Univ. de Caen, France.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
 ORY, G., FOURQUET, J. L., JACOBONI, C., MIRANDAY, J. P. & DE PAPE, R. (1971). *C. R. Acad. Sci.* **273**, 747–750.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–945.
 SLEIGHT, A. W., GULLEY, J. E. & BERZINS, T. (1977). *Adv. Chem. Ser.* **163**, 195–204.
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.
 WILLIS, B. T. M. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 277–300.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1573–1580

Comparison of the Crystal Structures of Alkaline ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) and Pseudo-Alkaline ($M = NO, NH_4$) Tetrachloroaluminates, $MAlCl_4$

BY GAËTAN MAIRESSE, PIERRE BARBIER AND JEAN-PIERRE WIGNACOURT

Laboratoire de Chimie Minérale I, Université des Sciences et Techniques de Lille, BP 36, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

(Received 19 February 1979; accepted 27 March 1979)

Abstract

In the $MAlCl_4$ family, the salts of voluminous cations (NO, NH_4, Rb) and $CsAlCl_4$ have the $BaSO_4$ barytes-type structure (space group $Pnma$). It is possible to describe the $KAlCl_4$ (space group $P2_1$) and the $NaAlCl_4$ (space group $P2_12_12_1$) structures as deformations of this basic structure; the $LiAlCl_4$ structure (space group $P2_1/c$) is built up from $LiCl_6$ octahedra

layers linked together by $AlCl_4$ tetrahedra. The mean $Al-Cl$ lengths, corrected for thermal-motion effects, range from 2.141 Å ($NOAlCl_4$) to 2.150 Å (NH_4AlCl_4).

Introduction

Solid-state structural data related to complex $A^I M^{III} Cl_4$ ternary chlorides are not very numerous and always