

Determination Structurale de la Boracite $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$

MM. A. LEVASSEUR, D. J. LLOYD, C. FOUASSIER ET P. HAGENMULLER

*Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S.,
351 cours de la Libération, 33 405—Talence, France*

Received March 9, 1973

The crystal structure of a new boracite $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ has been solved from three dimensional X-ray counter data (CuK α radiation) and refined by least-squares methods to a conventional agreement factor of $R = 0.031$. Relationships to conventional boracites $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$, where M is divalent element and X a halogen are discussed.

L'étude d'un monocristal d'une boracite de formule inédite $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ a permis de confirmer l'absence de l'atome d'oxygène responsable, avec le chlore, des propriétés ferroélectriques des boracites d'éléments divalents $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$, de préciser les changements de coordination du bore qui en résultent et de déterminer la position du lithium.

Les boracites halogénées $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ (M étant un élément divalent de rayon ionique inférieur à 1 Å et X le chlore, le brome ou l'iode) ont été l'objet de nombreux travaux au cours des dernières années, car elles peuvent présenter simultanément des propriétés ferroélectriques et ferromagnétiques. On ne disposait cependant jusqu'à une date récente que de données imprécises sur leur structure et la nature des déplacements ferroélectriques.

La plupart des boracites existent sous trois formes allotropiques, respectivement orthorhombique, rhomboédrique et cubique (1, 2). La variété orthorhombique avait été étudiée par T. Ito, N. Morimoto et R. Sadanaga (3) sur un cristal de $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$. La valeur élevée du coefficient de fiabilité final ($R = 0.23$) obtenue par ces auteurs a incité récemment E. Dowty et J. Clark à reprendre cette étude (4). Ils ont également déterminé la structure de la variété rhomboédrique sur un cristal d'éricaïte, minéral de composition voisine de $\text{Fe}_{2.6}\text{Mg}_{0.4}\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$. La variété cubique a été étudiée par T. Ito et coll. à partir de spectres de poudre obtenus à l'aide d'une chambre de diffraction X de haute température (3).

Dans les trois variété les atomes de bore et les 12/13 des atomes d'oxygène (O_{II}) forment

un squelette tridimensionnel covalent dans lequel sont étroitement insérés les cations divalents. L'oxygène restant (O_{I}) et l'halogène se placent au sein de vastes cavités formées respectivement par quatre atomes de bore et six cations divalents. Dans la variété cubique ils occupent le centre des cavités; dans les variétés orthorhombique et rhomboédrique ils subissent des déplacements en direction de certains des cations voisins afin d'établir avec eux des liaisons de longueurs voisines de celles habituellement observées. Soumis à un champ électrique, l'oxygène O_{I} , l'halogène ainsi que son environnement cationique subissent des déplacements de l'ordre de 0.5 Å lorsque la direction de la polarisation est inversée. Les répercussions sur le réseau covalent sont faibles et les changements de phases, souvent, ne sont pas décelables sur spectre de poudre.

L'obtention de boracites de lithium de formule $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) nous avait permis de montrer que la présence de l'oxygène (O_{I}) n'était pas indispensable à la stabilité du réseau (5). Un calcul de facteurs de structure effectué d'après les données du spectre de poudre avait confirmé son absence. Cependant pour déterminer la symétrie de la maille, pour localiser les atomes de lithium et pour étudier les modifica-

tions structurales qu'entraîne le changement de composition il était nécessaire d'entreprendre une étude approfondie sur monocristal.

Préparation des Cristaux

Un mélange en proportions stoechiométriques de Li_2O , de B_2O_3 et de LiCl placé dans un tube de silice est porté à 800°C .

Les cristaux se forment par sublimation sur la partie froide du tube; ils sont d'aspect cubique.

Données Cristallographiques

Le cristal utilisé a 0.4 mm de côté. L'examen des diagrammes de Weissenberg révèle la condition d'existence:

$$h + k = 2n, \quad k + l = 2n, \quad l + h = 2n.$$

Les taches hhl ; $h, l = 2n + 1$ ont une très faible intensité et n'apparaissent que sur des clichés longuement exposés. Elles sont incompatibles avec le groupe d'espace $F43c$ qui caractérise selon T. Ito (3) la variété cubique des boracites de cations divalents. Les conditions d'existence sont celles des groupes $F23$, $Fm3$ ou $F432$. L'indexation des diffractogrammes établis à une vitesse de $1/8^\circ/\text{mn}$ avec le germanium comme étalon interne a permis une détermination précise du paramètre:

$$a = 12.154 \pm 0.004 \text{ \AA}$$

Techniques Expérimentales

La mesure des intensités a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique ENRAF NONIUS CAD 3. L'utilisation d'un monochromateur à lame graphite permet d'isoler la radiation $K\alpha_1$ émise par l'anticathode de cuivre.

Les intensités intégrées ont été obtenues par balayage $\theta - 2\theta$. L'examen des 352 réflexions mesurées satisfaisant au critère $I > 2\sigma(I)$ ne permet de déceler aucune distorsion de la maille cubique: les écarts entre intensités de taches équivalentes dans l'hypothèse d'une symétrie cubique sont en effet inférieurs à la précision des mesures. Une étude au microscope polarisant de W. Jeitschko et T. A. Bither dont nous venons d'avoir connaissance (10) fait apparaître cependant un abaissement de symétrie sur un monocristal préparé sous haute pression hydrothermale. La structure déterminée par ces auteurs par diffraction X sur monocristal est très voisine cependant de la nôtre. Le coefficient d'absorption linéaire du cristal étant de 70 cm^{-1} pour la radiation $K\alpha$ du cuivre la correction d'absorption n'a pas été effectuée. Les facteurs de diffusion du bore et de l'oxygène neutre, du lithium et du chlore ionisés donnés par D. T. Cromer et J. T. Waber (6) ont été utilisés. Tous les calculs ont été effectués à l'aide d'un ordinateur I.B.M. 360/44. Les programmes de correction des intensités par le facteur de Lorentz polarisation, de calcul des fonctions de Patterson et de Fourier, d'affinement par la méthode des blocs diagonaux et des distances interatomiques ont été mis au point au laboratoire par J. Galy et M. Saux. Nous avons utilisé pour la phase finale de nos calculs une version du programme d'affinement par matrice complète de W. R. Busing, K. O. Martin, et H. A. Levy (7).

Détermination de la Structure

Un test de piézoélectricité positif nous a permis d'éliminer le groupe centrosymétrique

TABLEAU I

COORDONNÉES RÉDUITES ET COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPES AVEC LEURS DÉVIATIONS STANDARDS

Atomes	Positions	X	Y	Z	B(Å ²)
Li_I $\left\{ \begin{array}{l} p \\ q \end{array} \right.$	24 (g)	1/4	1/4	0.042(4)	2.1(8)
	24 (g)	1/4	1/4	-0.013(4)	1.5(7)
Li_{II}	16 (e)	0.361(4)	0.316(4)	0.361(4)	0.3(1.7)
Li_{II}	16 (e)	0.371(7)	0.371(7)	0.871(7)	0.3(1.5)
B_I	24 (f)	0	0	0.250(1)	0.35(15)
B_{II}	16 (e)	0.0994(8)	0.0994(8)	0.0994(8)	0.62(34)
B_{II}	16 (e)	0.1005(13)	0.1005(13)	0.6005(13)	1.09(33)
O	48 (h)	0.0232(4)	0.0985(4)	0.1823(4)	0.57(12)
O	48 (h)	0.0218(4)	0.1811(4)	0.5978(5)	0.56(10)
Cl_I	4 (c)	1/4	1/4	1/4	0.81(14)
Cl_{II}	4 (d)	3/4	3/4	3/4	1.09(14)

TABLEAU II

FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVÉS ET CALCULÉS DES 83 RÉFLEXIONS UTILISÉES POUR LE CALCUL

<i>h k l</i>	F_o	F_c	<i>h k l</i>	F_o	F_c
0 0 2	680	623	2 2 12	922	899
0 0 4	847	837	6 2 4	770	758
0 0 6	262	270	8 2 4	392	386
0 0 8	962	947	10 2 4	319	326
0 0 10	964	950	12 2 4	465	445
0 0 12	1153	1157	6 2 6	744	716
2 0 2	257	227	8 2 6	571	566
4 0 2	1354	1357	10 2 6	584	583
6 0 2	700	679	12 2 6	150	176
8 0 2	944	923	8 2 8	447	487
10 0 2	737	724	10 2 8	301	284
4 0 4	1005	996	10 2 10	479	513
6 0 4	824	814	5 3 11	527	538
8 0 4	636	633	7 3 11	171	142
10 0 4	502	500	3 9 3	89	75
12 0 4	740	750	5 3 9	281	314
6 0 6	85	62	7 3 9	537	556
8 0 6	285	293	5 3 7	404	391
10 0 6	427	405	3 3 7	73	58
12 0 6	174	204	2 4 4	391	363
8 0 8	501	508	4 4 4	1475	1453
10 0 8	324	326	4 4 6	982	998
10 0 0	810	812	4 4 8	1451	1442
2 12 0	96	31	4 4 10	606	639
3 1 11	243	238	4 4 12	573	553
5 1 11	530	520	6 4 6	744	753
7 1 11	409	416	8 4 6	519	526
9 1 11	275	281	10 4 6	553	546
3 1 9	677	692	12 4 6	186	193
5 1 9	365	380	8 4 8	916	936
7 1 9	467	449	10 4 8	574	580
3 1 7	777	717	7 5 11	247	245
5 1 7	687	656	7 5 9	228	225
3 1 5	1736	1684	7 7 5	64	18
5 1 5	69	51	6 6 6	1797	1805
1 1 1	34	47	6 6 8	744	766
2 2 2	2615	2712	6 6 10	253	264
2 2 4	1054	1049	8 6 8	549	564
2 2 6	506	452	10 6 8	134	128
2 2 8	174	183	1 1 7	43	43
2 2 10	965	951	8 8 8	779	765
			7 7 9	68	37

*Fm*3. Nous avons effectué les calculs avec le groupe *F*23. Les réflexions de faible intensité: *hhl*:*h, l* = 2*n* + 1 excluent en effet le groupe d'espace *F*43*c* qui caractérise les boracites $M_3B_7O_{13}X$ sous leur forme cubique. On ne pouvait donc retenir le groupe d'espace *F*432 plus symétrique, qui aurait impliqué un changement complet de structure.

Les calculs ont porté sur 83 réflexions indépendantes. Une fonction de Patterson tridimensionnelle nous a permis de placer les atomes de chlore. Une synthèse de Fourier tridimensionnelle, calculée en tenant compte pour les phases de la seule contribution des atomes de chlore, laisse apparaître la position des atomes d'oxygène et des atomes de bore. Ces positions ont été

affinées par la méthode des blocs diagonaux. Après quelques cycles le coefficient de reliabilité $R = \frac{\sum |kF_0| - |F_c|}{\sum |kF_0|}$ est abaissé à 0.087. Le calcul d'une fonction différence tridimensionnelle a permis de déterminer la position des atomes de lithium. Deux séries de pics apparaissent. Les uns ont une intensité voisine de celle attendue pour des atomes de lithium (Li_I). Ils correspondent à des positions M proches de celles des cations divalents dans les boracites $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ (Fig. 2). Les autres, moins intenses, peuvent être attribués à l'occupation par le lithium supplémentaire du quart des sites 16(e) disponibles. Après quelques cycles d'affinement le coefficient de reliabilité se stabilise à la valeur $R = 0.042$. La valeur très élevée du facteur d'agitation thermique du lithium Li_I ($B = 3.5 \text{ \AA}^2$), la répartition de la densité électronique obtenue par synthèse de Fourier, ainsi que des considérations géométriques exposées plus loin nous conduisent à supposer une répartition statistique des atomes de lithium entre deux sites situés de part et d'autre de la position moyenne M. Le facteur d'agitation thermique de Li_I

est alors ramené à 2 \AA^2 , le coefficient de reliabilité s'abaisse de manière sensible jusqu'à $R = 0.031$.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont rassemblés au Tableau I.

Les facteurs de structure observés et calculés sont donnés au Tableau II.

Remarque

Etant donné la très faible densité électronique que représente le lithium Li_I par rapport à l'ensemble des atomes de la maille, il nous a semblé souhaitable de vérifier son influence sur la valeur des facteurs de structure: placé dans les autres sites envisageables, il entraîne une nette augmentation du coefficient de reliabilité, dont la valeur s'élève alors à 0.06 ou 0.07.

Description de la Structure

Réseau Bore-Oxygène

La Fig. 1 donne une représentation partielle du réseau bore-oxygène. Le bore possède à la fois les coordinences 4 et 3. Les atomes de bore

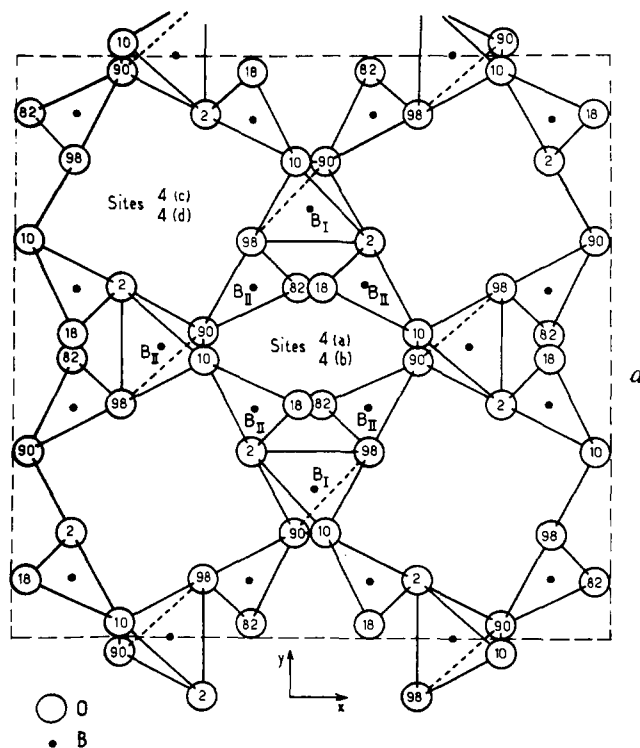


FIG. 1. Représentation schématique du réseau bore-oxygène. (Les coordonnées réduites des atomes d'oxygène sont multipliées par 100).

TABLEAU III
DISTANCES INTERATOMIQUES (EN Å) ET ANGLES DE LIAISON

Triangles BO_3					
B_I-O_1	1.37 ± 0.03	O_1-O_2	2.37 ± 0.01	$O_1-B_I-O_2$	$120^\circ \pm 2^\circ$
B_I-O_2	1.36	O_1-O_3	2.37	$O_2-B_I-O_3$	120
B_I-O_3	1.36	O_2-O_3	2.37	$O_3-B_I-O_1$	120
Tétraèdre BO_4					
$B_{II}-O_1$	1.47 ± 0.03	O_1-O_4	2.44 ± 0.01	$O_4-B_{II}-O_5$	$111 \pm 2^\circ$
$B_{II}-O_4$	1.47	O_1-O_5	2.40	$O_5-B_{II}-O_6$	109
$B_{II}-O_5$	1.48	O_1-O_6	2.40	$O_6-B_{II}-O_7$	111
$B_{II}-O_6$	1.48	O_4-O_5	2.40	$O_7-B_{II}-O_5$	108
		O_4-O_6	2.40	$O_4-B_{II}-O_6$	109
		O_5-O_6	2.44	$O_4-B_{II}-O_7$	108
Tétraèdre $Li_{II}ClO_3$					
$Li_{II}-Cl$	2.40 ± 0.03	O_2-O_4	3.05 ± 0.01	$Cl-Li_{II}-O_2$	$122 \pm 2^\circ$
$Li_{II}-O_2$	2.04 ± 0.04	O_2-O_7	3.05	$Cl-Li_{II}-O_4$	121
$Li_{II}-O_4$	2.07	O_4-O_7	3.05	$Cl-Li_{II}-O_7$	121
$Li_{II}-O_7$	2.08			$O_2-Li_{II}-O_4$	96
				$O_4-Li_{II}-O_7$	95
				$O_2-Li_{II}-O_7$	95
Distances interatomiques du lithium Li_I en position p (cf. Fig. 2)		Distances interatomiques du lithium Li_{II} en position q (cf. Fig. 2)			
Li_I-Cl_I	2.57 ± 0.03	$Li_{II}-Cl_{II}$	2.84 ± 0.03		
Li_I-O_7	2.03 ± 0.04	$Li_{II}-O_9$	2.03 ± 0.04		
Li_I-O_8	2.08	$Li_{II}-O_{10}$	2.03		
Li_I-O_9	2.15	$Li_{II}-O_7$	2.08		
Li_I-O_{10}	2.15	$Li_{II}-O_8$	2.08		

B_I sont au centre de tétraèdres oxygénés liés entre eux par les atomes de bore B_{II} qui comportent une coordinence triangulaire. Cet assemblage tridimensionnel covalent comporte deux sortes de cavités:

(1) Les sites 4(a) et 4(b) où se place le 13^{ème} atome d'oxygène dans les boracites d'élément divalent sont ici innocués. La disparition de cet atome d'oxygène qui constituait le sommet de trois tétraèdres BO_4 entraîne le déplacement des atomes de bore qui lui étaient liés jusqu'au centre des triangles formés par les trois oxygènes restants.

(2) Les autres cavités beaucoup plus grandes [sites 4(c) et 4(d)] sont occupées par des octaèdres $Cl(Li)_6$. Ceux-ci sont liés par des sommets communs dans les trois directions de l'espace.

Les distances et les angles interatomiques sont rassemblés au tableau III. La distance moyenne bore-oxygène pour les coordinences tétraédriques et triangulaires sont respectivement de

1.47 et de 1.37 Å. Ces valeurs sont très proches de celles calculées avec les données de R. D. Shannon et C. T. Prewitt (8) qui sont de 1.50 et de 1.38 Å.

Positions des Atomes de Lithium

Atomes Li_I

Dans les variétés rhomboédrique et orthorhombique des boracites $M_3B_7O_{13}X$, le cation divalent est à l'intérieur d'une bipyramide à base carrée constituée par quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'halogène (Fig. 2). Il n'est lié en fait qu'à un seul atome d'halogène, et franchit le plan moyen constitué par les quatre atomes d'oxygène par inversion de la polarisation électrique.

La valeur élevée du coefficient d'agitation thermique du lithium Li_I , la forme allongée du pic observé par synthèse de Fourier qui s'étend dans la direction des deux atomes de chlore

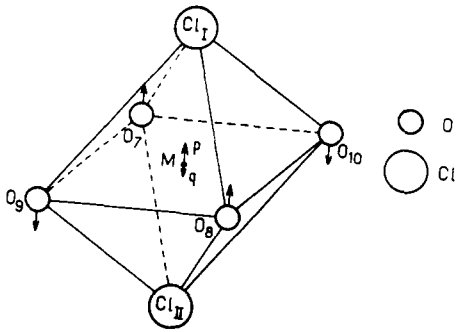


FIG. 2. Site occupé par l'atome de lithium Li_I .

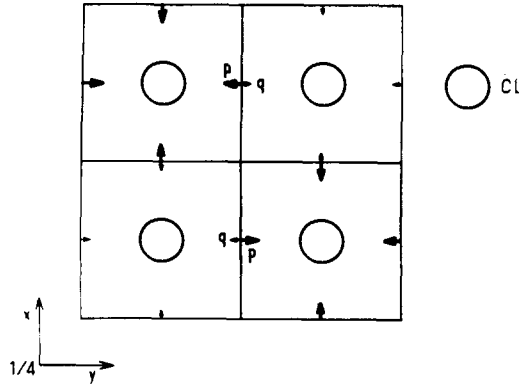


FIG. 3. Le déplacement de lithium.

conduisent à admettre une répartition des atomes de lithium entre deux positions p et q situées de part et d'autre du plan oxygéné. La diminution de moitié du coefficient d'agitation thermique et l'abaissement du coefficient de reliabilité semblent confirmer cette hypothèse. La position moyenne de Li_I ne se trouve pas toutefois à l'intérieur du plan oxygéné. Si on admet avec Jeitschko et Bither (10) que la structure est en fait pseudocubique avec une très légère distorsion, on est tenté d'expliquer la localisation du lithium Li_I par l'existence de microdomaines ferroélectriques ou antiferroélectriques dans lesquels les positions

de Li_I différeraient légèrement. Cette hypothèse semble confirmée par une observation au microscope polarisant de H. Schmid (11). La symétrie cubique que laisse supposer l'étude par diffraction X résulterait alors d'une compensation à grande distance entre ces microdomaines.

Le déplacement de Li_I , qui n'est pas de nature ferroélectrique (Fig. 3) peut être la conséquence d'une répartition ordonnée des atomes Li_{II} qui n'occupent que le quart des sites disponibles.

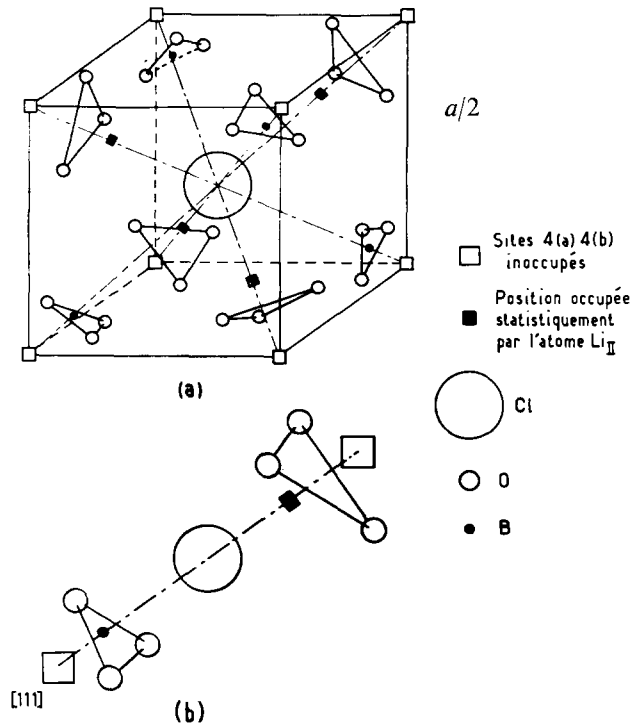


FIG. 4. Portion de la maille boracite.

Atomes Li_{II}

Les atomes Li_{II} occupent des sites tétraédriques constitués par trois oxygènes et un chlore. La Fig. 4(a) représente 1/8 de la maille boracite. Perpendiculairement à chaque diagonale de ce cube [Fig. 4(b)], des atomes d'oxygène forment des triangles situés de part et d'autre de l'atome de chlore. Dans la moitié d'entre eux un atome de bore se trouve en position centrale, l'autre moitié est constituée par des atomes d'oxygène liés à des atomes de bore différents. C'est entre ces derniers triangles oxygénés et l'atome de chlore que s'intercale le lithium supplémentaire Li_{II} .

Nous n'avons pu mettre en évidence par diffraction électronique une répartition ordonnée du lithium Li_{II} dans les sites disponibles (9). On peut cependant remarquer que si la moitié des octaèdres $\text{Cl}(\text{Li}_1)_6$ est caractérisée par des distances $\text{Li}_1\text{-Cl}$ (2.57 Å) très voisines de celles calculées avec les données de R. D. Shannon et C. T. Prewitt (8) (2.55 Å), l'autre moitié en revanche présente des distances interatomiques nettement supérieures. On peut supposer que

cet allongement des liaisons Li_1 est lié à un accroissement de la coordinence du chlore résultant de la présence d'atomes Li_{II} .

Bibliographie

1. H. SCHMIDT ET J. M. TROOSTER, *Solid State Commun* **5**, 31 (1967).
2. H. SCHMID, *Phys. St. Sol.* **37**, 209 (1970).
3. T. ITO, N. MORIMOTO, ET R. SADANAGA, *Acta Crystallogr.* **4**, 310 (1951).
4. E. DOWTY ET J. P. CLARK, *Solid State Commun.* **10**, 543 (1972).
5. A. LEVASSEUR, C. FOUASSIER, ET P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* **6**, 15 (1971).
6. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
7. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, ET H. A. LEVY, 1962—ORNL report TM 305 Oak Ridge National Laboratories, Oak Ridge, Tennessee.
8. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr.* **B25**, 955 (1969).
9. Etude faite au centre de microscopie électronique de l'Université de Bordeaux I.
10. W. JEITSCHKO ET T. A. BITHER, *Z. Naturforsch* **276**, 11, 1423 (1972).
11. H. SCHMID, communication privée.