

## Structure d'un oxyde double de rhénium à charpente de type $\text{KSbO}_3$ cubique: $\text{Sr}_x\text{ReO}_3(0,4 \leq X \leq 0,5)$

G. BAUD, J. P. BESSE, ET R. CHEVALIER

*Equipe de Cristallographie et Physico-Chimie des Matériaux,  
Université de Clermont II, BP 45, 63170 Aubiere, France*

ET B. L. CHAMBERLAND

*Department of Chemistry, University of Connecticut, Storrs, Connecticut 06268,  
U.S.A.*

Received March 22, 1978; in final form July 24, 1978

The compound  $\text{Sr}_x\text{ReO}_3(0,4 \leq X \leq 0,5)$  has been prepared under high-pressure and high-temperature conditions (50 kbar, 900°C). Its structure (cubic  $\text{KSbO}_3$  type,  $a = 9.192 \text{ \AA}$ , space group  $\text{Im}\bar{3}$ ) was solved using conventional methods from 819 unique reflections collected on an automatic four-circle diffractometer. The framework formed by  $\text{ReO}_6$  octahedra pairs defines, along (111) axis, tunnels occupied by  $\text{Sr}^{2+}$  ions. These strontium atoms are randomly distributed (occupancy factor = 0.30) on the 16f positions of the  $\text{Im}\bar{3}$  space group.

Le composé  $\text{Sr}_x\text{ReO}_3(0,4 \leq X \leq 0,5)$  a été préparé par chauffage à 900°C, sous une pression de 50 kbar. Sa structure (type  $\text{KSbO}_3$  cubique,  $a = 9,192 \text{ \AA}$ , groupe d'espace  $\text{Im}\bar{3}$ ) a été résolue à partir des 819 réflexions indépendantes mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles. La charpente, formée par les paires d'octaèdres  $\text{Re}_2\text{O}_{10}$ , délimite suivant les axes ternaires (111) des tunnels occupés par les seuls atomes de strontium. Ces atomes occupent de façon lacunaire (taux d'occupation 0,30) les sites 16f du groupe d'espace  $\text{Im}\bar{3}$ .

### Introduction

La charpente octaédrique des composés de type  $\text{KSbO}_3$  cubique est caractérisée par des paires  $\text{M}_2\text{O}_{10}$  de deux octaèdres liés par des arêtes, ces paires s'associant entre elles par des sommets pour former un réseau tridimensionnel. Cette matrice laisse disponible des tunnels, dirigés suivant les axes ternaires (111) de la maille cubique, formés par des chaînes d'octaèdres associés par des faces.

Ces tunnels peuvent servir d'hôte soit à des cations monovalents  $\text{A}^+$  (1-4), soit à des entités plus complexes telles que des

tétraèdres  $\text{La}_4\text{O}$  (5-7) ou des groupements  $\text{Bi}_4\text{O}_4$  (8-9).

Dans le premier cas les tunnels sont occupés uniquement par des cations monovalents, ce qui permet d'expliquer la très grande conductivité ionique de ces composés (comparable à celle de l'alumine  $\beta$ :  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $11 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ), en particulier dans le cas du cation  $\text{Na}^+$ , qui du fait de sa taille, possède une très grande mobilité (2). Cependant il semble que la présence d'ions  $\text{O}^{2-}$  ou  $\text{F}^-$  sur les axes ternaires ne soit pas un handicap important à la mobilité des ions  $\text{A}^+$  (3).

Par contre, lorsque les tunnels sont occupés par des groupements  $\text{La}_4\text{O}$  ou  $\text{Bi}_4\text{O}_4$

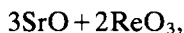
la présence, d'une part d'un cation  $A^{3+}$  fortement chargé, donc de mobilité beaucoup plus faible, d'autre part d'ions oxygène  $O^{2-}$  sur les axes ternaires, explique que ces composés présentent une conductivité ionique très faible ou nulle.

Par ailleurs, suite aux travaux de l'un des auteurs (10) sur  $SrOsO_3$  et  $BaOsO_3$  qui possèdent également la structure type  $KSbO_3$  cubique, Sleight (11) a montré sur une série de composés que ce type structural pouvait exister pour des stoechiométries différentes, le taux de remplissage des tunnels semblant dépendre des conditions de préparation. Il a en particulier obtenu par synthèse hydrothermale une phase de composition voisine de  $Sr_{0,5}ReO_3$ . Ce composé présente une maille cubique centrée analogue à celle signalée pour  $La_4Re_6O_{19}$  (5-7).

La conductivité ionique de ce type de composé semblant directement liée au mode de remplissage des tunnels, il nous a paru important de déterminer la structure de cette phase.

### Elaboration des monocristaux

Le mélange réactionnel:



précompacté dans un creuset de platine et additionné d'une goutte d'eau, est soumis à un chauffage de 1 heure à 900°C, sous 50 kbar, à l'aide d'un appareil de type Belt (12). Le produit de la réaction sous haute pression est ensuite trempé par un arrêt brusque du courant de chauffage. On obtient dans ces conditions une phase majoritaire, de couleur noire, bien cristallisée, mélangée à une gangue blanchâtre qu'il est facile d'éliminer par dissolution dans une solution chlorhydrique N.

L'analyse de cette phase a été effectuée de la manière suivante:

— le rhénium par gravimétrie de Re métallique après réduction sous hydrogène

et dissolution de SrO par une solution chlorhydrique N,

— le strontium par spectrophotométrie d'émission de flamme.

Le nombre d'oxydation du rhénium a été déterminé par thermogravimétrie lors de la réduction sous hydrogène de ce composé.

Les résultats de l'analyse (Re: 68,20%; Sr: 14,18%; O: 17,62%) nous conduisent à la formule  $Sr_{0,44}ReO_3$ ; le taux de strontium, légèrement inférieur à 0,5, avait déjà été pressenti par Sleight (11).

Le diffractogramme de poudre de cette phase est caractéristique d'une structure de type  $KSbO_3$  cubique centrée.

Nous avons pu isoler quelques cristaux, présentant tous un grand nombre de faces, utilisables pour une étude structurale.

### Détermination de la structure

L'étude préliminaire par les méthodes de Weissenberg et de précession nous conduit à l'un des trois groupes d'espace  $I23$ ,  $I2_13$  ou  $Im3$ .

Le paramètre de maille  $a = 9,192(2)$  Å a été affiné par la méthode des moindres carrés à partir des résultats des diffractogrammes de poudre.

L'enregistrement des intensités a été effectué sur un monocristal sensiblement isodiamétrique (diamètre moyen 250  $\mu$ ) à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius Cad 4 dans les conditions suivantes:

— radiation  $MoK_{\alpha}$ , monochromateur à lame de graphite;

—  $0 < \theta \leq 50^\circ$ ;

— balayage en  $\omega/2\theta$  (vitesse en  $2\theta$ : comprise entre 1 et  $5^\circ/mn$ , largeur: fonction de la loi  $1,0 + 0,3 \times \tan \theta$ );

— intégration à trois valeurs de "psi" ( $-20^\circ$ ,  $0$ ,  $+20^\circ$ ).

Ces intensités ont été moyennées et corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation et d'absorption sphérique ( $\mu R \approx 8$ ).

L'affinement est réalisé à l'aide du programme Affine 73 (version modifiée du pro-

gramme Busing, Martin, et Levy (13); les facteurs de diffusion sont tirés des tables de Cromer et Waber (14) et corrigés des coefficients de diffusion anormale  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  (15).

Sur 819 réflexions indépendantes, 324 satisfont au test  $I \geq 3\sigma(I)$  ( $\sigma(I)$  étant l'écart type sur l'intensité).

Un premier cycle d'affinement, dans le groupe d'espace  $I23$ , effectué en introduisant la seule charpente des octaèdres ReO<sub>6</sub> (Re en 12e avec  $x = 0,3678(2)$ ; O<sub>1</sub> en 12d avec  $x = 0,3302(37)$ ; O<sub>2</sub> en 24f avec  $x = 0,3521(40)$ ,  $y = 0,2872(40)$ ,  $z = 0,9916(58)$ ) conduit à une valeur de  $R$  de 0,097.

Une série de Fourier effectuée à ce stade fait apparaître les atomes de strontium répartis de façon statistique sur l'axe ternaire en deux sites 8c ( $x = 0,18$  et  $x = 0,82$ ), de poids identique, correspondant à un taux d'occupation de 30%.

Deux nouveaux cycles d'affinement, effectués en prenant en compte la contribution de tous les atomes (Re, O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, Sr<sub>1</sub>, Sr<sub>2</sub>) et faisant varier successivement le paramètre de position  $x$  des atomes Sr<sub>1</sub> et Sr<sub>2</sub>, puis le taux d'occupation de ces deux sites (le

coefficient d'agitation thermique isotrope du strontium a été fixé arbitrairement à  $1,5 \text{ \AA}^2$ ), confirment les positions centrosymétriques ( $xxx$  et  $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$ ) et les taux d'occupation identiques pour ces deux sites ( $R = 0,069$ ).

Ceci nous a conduit à choisir le groupe centrosymétrique  $Im\bar{3}$  dont le site 16f décrit l'ensemble des positions occupées par les atomes de strontium.

L'affinement dans ce groupe d'espace ne converge pas de manière sensible ( $R = 0,067$ ) mais, compte tenu du plus petit nombre de paramètres variables (17 contre 24) il nous semble préférable de décrire cette structure dans ce dernier groupe. Hong et coll. (2) ont également trouvé ce même groupe d'espace pour les composés Na (ou Ag)SbO<sub>3</sub> dans lesquels les sites xxx occupés par les cations Na<sup>+</sup> (ou Ag<sup>+</sup>) sont également fortement lacunaires.

La valeur relativement élevée du facteur  $R$ , qui est du même ordre de grandeur que celle trouvée pour les composés Na (ou Ag)SbO<sub>3</sub>, respectivement 0,07 et 0,08 semble liée au fait que nous n'avons pu tenir compte de l'anisotropie du facteur d'agitation thermique du strontium. En effet un affinement effectué en libérant les termes

TABLEAU I  
COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE  
ISOTROPES ET ANISOTROPES ( $\times 10^5$ )

Atome	Re	Sr	O(1)	O(2)
Site	12e	16f	12d	24g
Taux d'occupation	0,30(4)			
$x$	0,8679(2)	0,1832(12)	0,3301(49)	0
$y$	0(0)	0,1832(12)	0(0)	0,3508(34)
$z$	0,5(0)	0,1832(12)	0(0)	0,2885(34)
$B(\text{\AA}^2)$ ou $\beta_{11}$	12(1)	1,5(0)	0(33)	15(23)
$\beta_{22}$	15(1)		32(33)	39(22)
$\beta_{33}$	18(1)		54(33)	61(39)
$\beta_{12}$	0(0)		0(0)	0(0)
$\beta_{13}$	0(0)		0(0)	0(0)
$\beta_{23}$	0(0)		0(0)	-65(63)
$\langle B \rangle_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$	0,5		1,0	1,3

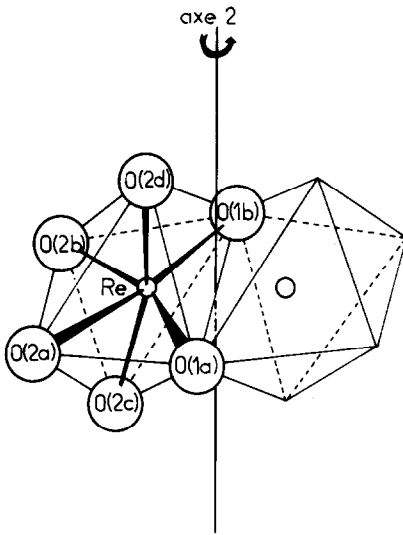


FIG. 1. Environnement du rhénium.

indépendants ( $\beta_{11}$  et  $\beta_{12}$  par exemple) conduit à une élévation du facteur  $R$ , la composante de l'ellipsoïde d'inertie suivant l'axe ternaire évoluant vers une valeur anormalement élevée par rapport à celle située dans le plan perpendiculaire.

Le Tableau I rend compte des résultats de l'affinement.

### Description de la structure

Les distances interatomiques et les angles de liaison significatifs des polyèdres de coordination du Re et du Sr sont rassemblés dans le Tableau II.

La charpente des octaèdres  $\text{ReO}_6$  est la même que celle signalée pour les composés de type  $\text{KSbO}_3$  cubique. Les distances Re–O sont légèrement supérieures à celle que l'on pouvait attendre compte tenu de la valence formelle du rhénium. On constate des écarts dans le même sens pour certains composés de ce type structural, en particulier  $\text{NaSbO}_3$  et  $\text{AgSbO}_3$  (2).

Cet écart peut s'expliquer par le fait que les octaèdres sont liés deux à deux par les arêtes (Fig. 1) avec des distances Re–Re relativement courtes: 2,429(7) Å.

Les atomes de strontium situés sur les axes ternaires sont localisés dans les portions rétrécies des tunnels délimités par la charpente tridimensionnelle des octaèdres  $\text{ReO}_6$ . Ils occupent partiellement (taux de remplissage = 0,30) les deux positions  $x, x, x$  et  $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-x$  symétriques par rapport à l'hexagone gauche formé par les oxygènes O(2) (Fig. 2). La distance Sr–Sr' = 2,127 Å

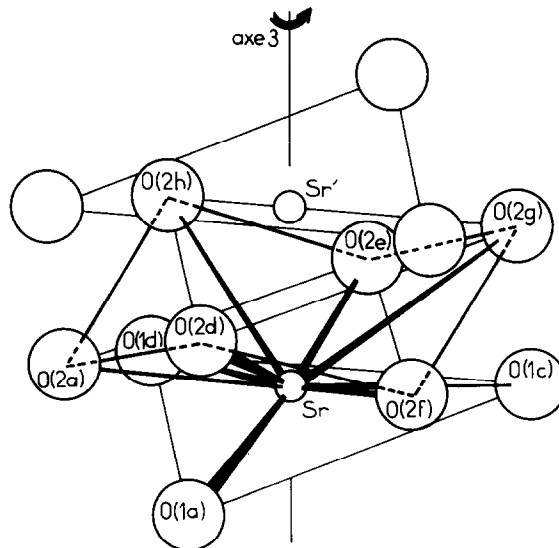


FIG. 2. Environnement du strontium.

TABLEAU II  
DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISON

Environnement du rhénium (Fig. 1)	Å
Re-O(1a); Re-O(1b)	1,979(9)
Re-O(2a); Re-O(2b)	1,987(9)
Re-O(2c); Re-O(2d)	1,950(8)
O(1a)-O(1b)	3,125(27)
O(1a)-O(2a); O(1b)-O(2b)	2,660(12)
O(1a)-O(2c); O(1a)-O(2d); O(1b)-O(2c); O(1b)-O(2d)	2,846(14)
O(2a)-O(2b)	2,743(21)
O(2a)-O(2c); O(2a)-O(2d); O(2b)-O(2c); O(2b)-O(2d)	2,702(13)
	deg.
O(1a)-Re-O(1b)	104,3(4)
O(1a)-Re-O(2a); O(1b)-Re-O(2b)	84,2(3)
O(1a)-Re-O(2b); O(1b)-Re-O(2a)	171,5(4)
O(1a)-Re-O(2c); O(1a)-Re-O(2d) }	92,8(3)
O(1b)-Re-O(2c); O(1b)-Re-O(2d) }	
O(2a)-Re-O(2b)	87,3(4)
O(2a)-Re-O(2c); O(2a)-Re-O(2d) }	86,7(2)
O(2b)-Re-O(2c); O(2b)-Re-O(2d) }	
O(2c)-Re-O(2d)	170,8(5)
Environnement du strontium (Fig. 2)	Å
Sr-O(1a); Sr-O(1c); Sr-O(1d)	2,737(13)
Sr-O(2a); Sr-O(2e); Sr-O(2f)	2,480(11)
Sr-O(2d); Sr-O(2g); Sr-O(2h)	2,941(15)
O(1a)-O(2d); O(1c)-O(2g); O(1d)-O(2h)	2,846(14)
O(1a)-O(2a); O(1c)-O(2f); O(1d)-O(2e)	2,660(12)
O(2a)-O(2d); O(2a)-O(2h); O(2d)-O(2f) }	2,702(13)
O(2e)-O(2g); O(2e)-O(2h); O(2f)-O(2g) }	
	deg.
O(1a)-Sr-O(1c); O(1a)-Sr-O(1d); O(1c)-Sr-O(1d)	103,2(4)
O(1a)-Sr-O(2a); O(1c)-Sr-O(2f); O(1d)-Sr-O(2e)	61,1(3)
O(1a)-Sr-O(2f); O(1c)-Sr-O(2e); O(1d)-Sr-O(2a)	76,8(3)
O(1a)-Sr-O(2e); O(1c)-Sr-O(2a); O(1d)-Sr-O(2f)	163,2(5)
O(1a)-Sr-O(2d); O(1c)-Sr-O(2g); O(1d)-Sr-O(2h)	60,0(3)
O(1a)-Re-O(2g); O(1c)-Sr-O(2h); O(1d)-Sr-O(2d)	135,7(4)
O(1a)-Sr-O(2h); O(1c)-Sr-O(2d); O(1d)-Sr-O(2g)	120,0(4)
O(2a)-Sr-O(2d); O(2a)-Sr-O(2h); O(2d)-Sr-O(2f) }	59,1(3)
O(2e)-Sr-O(2g); O(2e)-Sr-O(2h); O(2f)-Sr-O(2g) }	
O(2a)-Sr-O(2e); O(2d)-Sr-O(2e); O(2f)-Sr-O(2h)	134,7(4)
O(2a)-Sr-O(2e); O(2a)-Sr-O(2f); O(2e)-Sr-O(2f)	116,4(3)
O(2d)-Sr-O(2g); O(2d)-Sr-O(2h); O(2g)-Sr-O(2h)	91,5(3)

fait que ces deux positions ne peuvent pas être occupées simultanément. On a ainsi formation d'une entité Sr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> dans laquelle chacun des atomes de strontium présente une coordinence de neuf. Cependant compte tenu du fait que les sites occupés par les

atomes de strontium s'excluent mutuellement il n'est pas raisonnable de parler de polyèdre de coordination pour ces atomes.

Cette structure présente de grandes analogies avec AgSbO<sub>3</sub> et NaSbO<sub>3</sub> (2):

— même charpente octaédrique,

- même groupe d'espace,
- absence d'atomes d'oxygène sur les axes ternaires,
- occupation partielle des sites situés dans les tunnels.

Ce type structural est très favorable à une conduction de type ionique. Cependant, pour ce composé, la charge du strontium liée à sa taille relativement importante, ne devrait pas lui conférer une très grande mobilité.

### Remerciements

Nous remercions vivement M. le Professeur Joubert, du Laboratoire de Cristallographie du C.N.R.S. de Grenoble, qui nous a fait bénéficier de ses conseils éclairés pour la réalisation de ce travail.

Nous remercions également Monsieur Perroux pour l'assistance technique qu'il a bien voulu nous apporter et le Service National des Champs Intenses qui nous a permis d'effectuer les synthèses sous haute pression.

### Références

1. P. SPIEGELBERG, *Arkiv. Kemi*, **14A**, 1 (1940).
2. H. Y. P. HONG, J. A. KAFALAS, et J. B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.* **9**, 345 (1974).
3. J. B. GOODENOUGH, H. Y. P. HONG, et J. A. KAFALAS, *Mater. Res. Bull.* **11**, 203 (1976).
4. R. HOPPE et K. CLAES, *J. Less-Common Metals* **43**, 129 (1975).
5. J. M. LONGO et A. W. SLEIGHT, *Inorg. Chem.* **7**, 108 (1968).
6. N. L. MORROW et L. KATZ, *Acta Crystallogr. B* **24**, 1466 (1968).
7. F. ABRAHAM, J. TREHOUX, et D. THOMAS, *Mater. Res. Bull.* **12**, 43 (1977).
8. A. W. SLEIGHT et R. J. BOUCHARD, *Inorg. Chem.* **12**, 2314 (1973).
9. F. ABRAHAM, D. THOMAS, et G. NOWOGROCKI, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **98**, 25 (1975).
10. R. F. SARKOZY et B. L. CHAMBERLAND, *Mater. Res. Bull.* **8**, 1951 (1973).
11. A. W. SLEIGHT, *Mater. Res. Bull.* **9**, 1177 (1974).
12. J. CHENAVAS, Thèse Grenoble (1973); CNRS AO n° 8691.
13. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, et H. A. LEVY, *ORFLS Report ORNL-TM 305*, Oak Ridge, National Laboratory, Tennessee (1962).
14. D. T. CROMER et J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **10**, 180 (1957).
15. D. T. CROMER et D. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).