

## Un nouveau tétraèdre azote $\text{NaN}_4$ : Préparation et structure de $\text{NaGe}_2\text{N}_3$

J. GUYADER, P. L'HARIDON, ET Y. LAURENT

*Laboratoire de Chimie Minérale C, Laboratoire associé au CNRS N° 254, Université de Rennes I, 35042 Rennes Cedex, France*

ET R. JACQUET ET G. ROULT

*Laboratoire de Diffraction Neutronique-DRF, Centre d'Etudes Nucléaires-CEA, 38041 Grenoble Cedex, France*

Received January 20, 1984; in revised form April 20, 1984

Le nitrure  $\text{NaGe}_2\text{N}_3$  est préparé à partir de l'oxynitrure  $\text{NaGeON}$ . Il possède une structure tétraédrique normale qui dérive de celle de la wurtzite. La maille est orthorhombique avec  $a = 9,8662(15)$ ,  $b = 5,7830(9)$ , et  $c = 5,1221(5)$  Å et le groupe spatial est  $Cmc2_1$  (No. 36). L'affinement de la structure a été effectué par analyse de profil à partir des données obtenues par diffraction de neutrons selon la méthode du temps de vol. Les atomes de germanium et de sodium occupent de façon ordonnée la moitié des sites tétraédriques formés par l'empilement hexagonal légèrement déformé des atomes d'azote. Il constitue le premier exemple d'un environnement totalement azoté stable de l'atome de sodium.

The  $\text{NaGe}_2\text{N}_3$  nitride is prepared from the  $\text{NaGeON}$  oxynitride. It presents a normal tetrahedral structure related to the wurtzite type. The unit cell is orthorhombic with  $a = 9.8662(15)$ ,  $b = 5.7830(9)$ , and  $c = 5.1221(5)$  Å, space group  $Cmc2_1$  (No. 36). The structure refinement has been made using multicomponent profile analysis of time-of-flight neutron diffraction data. The germanium and sodium atoms are ordered among one-half of the tetrahedral sites built up by the slightly distorted hexagonal close-packing of the nitrogen atoms. It is the first example of a stable entirely nitrated environment for the sodium atom.

### Introduction

L'action de l'ammoniac sur les silicates ou germanates de métaux alcalins conduit à l'obtention des oxynitrides  $\text{LiSiON}$  (1),  $\text{NaSiON}$  et  $\text{NaGeON}$  (2), et  $\text{KGeON}$  (3) tous isotopes de  $\text{LiSiON}$ . Ce nouveau type structural qui est une surstructure de la wurtzite a permis de mettre en évidence pour la première fois des liaisons Na-N et

K-N stables. Le système Li-Ge-O-N est particulier et donne une solution solide limitée  $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{N}_{3-3x}\text{O}_{3x}$  ( $0,04 < x < 0,33$ ) isotype de  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ ; elle présente un ordre atomique partiel (4).

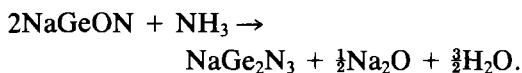
L'évolution thermique, sous courant d'ammoniac, des oxynitrides contenant du sodium se fait avec départ de métal alcalin. Ainsi le chauffage au delà de  $1000^\circ\text{C}$  de  $\text{NaSiON}$  conduit à l'oxynitrure de silicium

Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (5). Par contre NaGeON conduit au nouveau nitrure double NaGe<sub>2</sub>N<sub>3</sub> dont nous avons déterminé la structure.

### Partie expérimentale

La préparation de NaGe<sub>2</sub>N<sub>3</sub> nécessite donc dans un premier stade l'obtention de NaGeON. Cet oxynitrure est préparé par action d'un fort courant d'ammoniac sur le germanate Na<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub> à 750°C. L'obtention d'un produit pur nécessite plusieurs chauffages entrecoupés de broyages (2). Ce composé est de couleur blanchâtre sensible à l'humidité atmosphérique.

Dans un deuxième stade, si on poursuit le chauffage de NaGeON sous atmosphère d'ammoniac à des températures comprises entre 780 et 820°C, on obtient le nitrure double NaGe<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Le pourcentage d'azote a été vérifié par analyse chimique selon une méthode décrite précédemment (6). Le bilan global de la réaction peut être schématisé selon l'équation:



NaGe<sub>2</sub>N<sub>3</sub> est un produit de couleur grise, stable à l'eau et aux acides à la température ambiante.

### Etude cristallographique

L'étude du diagramme Debye-Scherrer révèle que ce composé est isotype du nitrure LiSi<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (7) et du germanate Na<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub> (8). On a pu déterminer sans ambiguïté les paramètres de la maille cristalline:

$$a = 9,8662(15), b = 5,7820(9), \\ c = 5,1221(5) \text{ \AA}, V = 292,2 \text{ \AA}^3.$$

Les valeurs indiquées sont celles qui ont été obtenues après affinement de la structure à partir des données de diffraction neutronique. Le groupe spatial est *Cmc*2<sub>1</sub> (No. 36). L'enregistrement des intensités de diffraction de neutrons a été effectué selon la

méthode du temps de vol grâce à un diffractomètre à chopper statistique installé sur le réacteur Mélusine du CEN de Grenoble (9).

On a utilisé un programme d'analyse de profil de raies pour affiner les différentes coordonnées atomiques (10). Ce programme permet de plus de tenir compte de la présence d'impuretés dans l'échantillon et, grâce à des modifications inédites, d'avoir une meilleure correspondance entre le bruit de fond calculé et les valeurs expérimentales (11).

Dans l'intervalle de distances compris entre 3,60 et 0,70 Å, l'affinement a été effectué avec 260 réflexions indépendantes de NaGe<sub>2</sub>N<sub>3</sub> et 19 réflexions du germanium présent comme impureté. Les variables affinées sont les suivantes: 4 paramètres définissant le bruit de fond, les paramètres de la maille cristalline et le facteur d'échelle, le paramètre de maille du germanium et son facteur de contribution, enfin les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotrope des différents atomes.

Le Tableau I rassemble les valeurs des coordonnées atomiques après affinement. La valeur du facteur *R*-profil est 0,028.

La Fig. 1 représente les spectres calculé et observé ainsi que le spectre des différences.

### Description et discussion de la structure

La Fig. 2 représente une projection de la

TABLEAU I

COORDONNÉES RÉDUITES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPE DES DIFFÉRENTS ATOMES<sup>a</sup>

Atome	Position	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
Na	4(a)	0	0,345(6)	0,000	2,0(6)
Ge	8(b)	0,169(1)	0,841(1)	0,024(6)	0,6(1)
N(1)	8(b)	0,211(1)	0,870(1)	0,377(6)	0,9(1)
N(2)	4(a)	0	0,255(2)	0,456(5)	1,1(2)

<sup>a</sup> Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

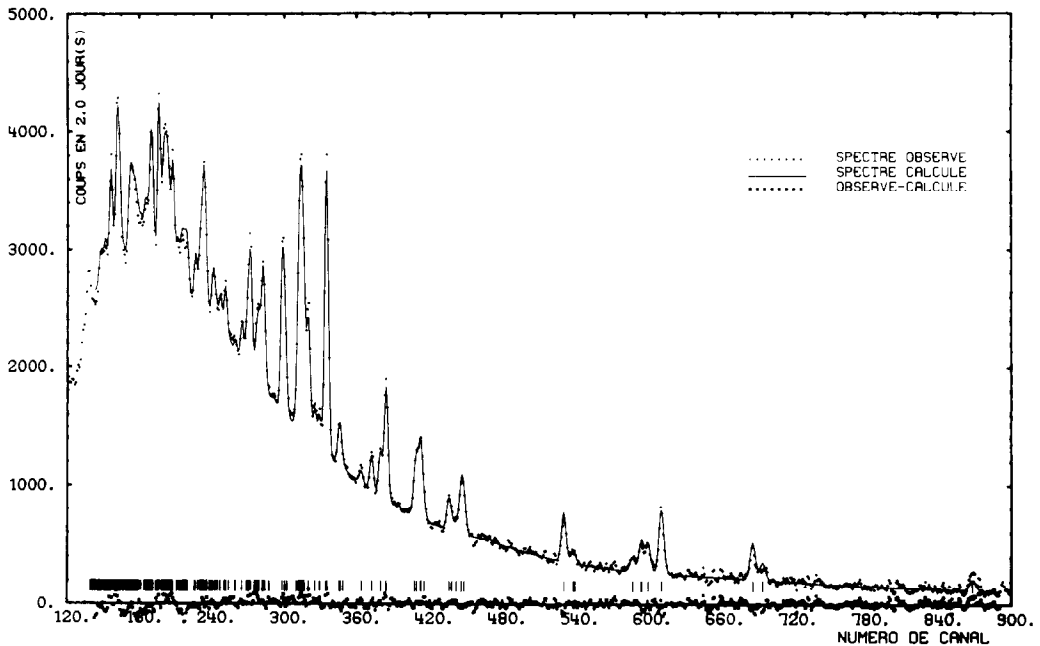


FIG. 1. NaGe<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Intensités observées et calculées du spectre de diffraction neutronique. Les repères verticaux indiquent les positions des plans réticulaires ( $2\theta = 90^\circ$ ).

structure sur le plan (001). Cette structure dérive de celle de la wurtzite et il existe entre la maille orthorhombique de ce composé et la maille hexagonale de la wurtzite les relations suivantes:

$$a_0 \approx 3a_w, b_0 \approx \sqrt{3}a_w, c_0 \approx c_w$$

La valeur du rapport  $\varepsilon = 2c_0/(a_0/3 + b_0/\sqrt{3})$  égale à 1,546 peut être comparée à la

valeur obtenue pour LiSi<sub>2</sub>N<sub>3</sub>: 1,560. Ce paramètre permet de caractériser la déformation de la structure par rapport à l'empilement idéal:  $c/a = 2\sqrt{2}/\sqrt{3} = 1,633$  (12).

Les atomes d'azote forment donc un empilement de type hexagonal compact légèrement déformé dans lequel les atomes de sodium et de germanium occupent de façon ordonnée la moitié des sites tétraédriques.

Il existe deux types d'environnement pour les deux atomes d'azote indépendants: l'atome N(2) occupe un site tétraédrique formé par deux sodium et deux germanium tandis que N(1) a pour proches voisins un sodium et trois germanium. La structure de NaGe<sub>2</sub>N<sub>3</sub> est donc une structure tétraédrique normale (13).

Les principales distances interatomiques et les angles de liaisons sont rassemblés dans le Tableau II.

La Fig. 3 représente une vue en perspec-

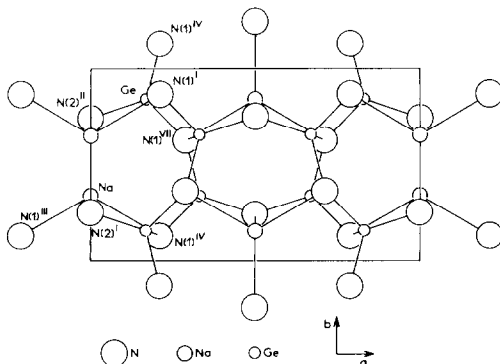


FIG. 2. Projection de la structure selon  $c$ .

TABLEAU II  
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES (°)  
DANS LES TÉTRAÈDRES  $\text{GeN}_4$  ET  $\text{NaN}_4$ <sup>a</sup>

Tétraèdre $\text{GeN}_4$ distances (Å)		Tétraèdre $\text{NaN}_4$ distances (Å)	
Ge-N(2) <sup>II</sup>	1,79(1)	Na-N(2) <sup>I</sup>	2,39(3)
Ge-N(1) <sup>VII</sup>	1,86(2)	Na-N(2) <sup>II</sup>	2,33(3)
Ge-N(1) <sup>I</sup>	1,86(4)	Na-N(1) <sup>III</sup>	2,51(2)
Ge-N(1) <sup>IV</sup>	1,88(2)	Na-N(1) <sup>IV</sup>	2,51(2)
Angles (°)		Angles (°)	
N(2) <sup>II</sup> -Ge-N(1) <sup>VII</sup>	108,1(11)	N(2) <sup>I</sup> -Na-N(2) <sup>II</sup>	108,2(5)
N(2) <sup>II</sup> -Ge-N(1) <sup>I</sup>	115,2(10)	N(2) <sup>I</sup> -Na-N(1) <sup>III</sup>	98,0(7)
N(2) <sup>II</sup> -Ge-N(1) <sup>IV</sup>	114,0(7)	N(2) <sup>I</sup> -Na-N(1) <sup>IV</sup>	98,0(7)
N(1) <sup>VII</sup> -Ge-N(1) <sup>I</sup>	107,9(8)	N(2) <sup>II</sup> -Na-N(1) <sup>III</sup>	117,9(6)
N(1) <sup>VII</sup> -Ge-N(1) <sup>IV</sup>	106,2(7)	N(2) <sup>II</sup> -Na-N(1) <sup>IV</sup>	117,9(6)
N(1) <sup>I</sup> -Ge-N(1) <sup>IV</sup>	105,0(9)	N(1) <sup>III</sup> -Na-N(1) <sup>IV</sup>	112,5(5)

<sup>a</sup> Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

tive de l'environnement des atomes de germanium et de sodium.

Les distances germanium-azote sont comprises entre 1,79 et 1,88 Å. On observe une variation sensible (dans ce cas environ 5%) des longueurs de liaisons à l'intérieur du tétraèdre Ge-4N. Ce phénomène a déjà été observé dans de nombreux cas de tétraèdres Si-4O, Si-4N, et Ge-4O.

La distance moyenne Ge-N = 1,85 Å est en bon accord avec les distances moyennes Ge-N déterminées dans des composés équivalents:

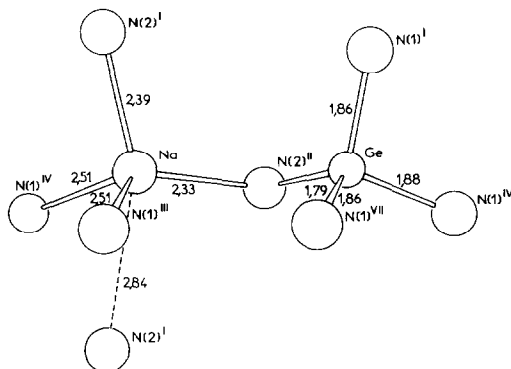


FIG. 3. Vue perspective de l'environnement tétraédrique azoté des atomes de sodium et de germanium.

Composé	Distance moyenne (Å)	Réf.	Composé	Distance moyenne (Å)	Réf.
$\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$	1,83	(14)	$\text{ZnGeN}_2$	1,88	(16)
$\text{Ge}_3\text{N}_4\alpha$	1,84	(15)	$\text{MnGeN}_2$	1,91	(17)
$\text{Ge}_3\text{N}_4\beta$	1,84	(15)	$\text{MgGeN}_2$	1,95	(18)
$\text{KGeON}$	1,86	(3)			

On remarque que le tétraèdre Na-4N est plus déformé que le tétraèdre Ge-4N. Les distances sodium-azote sont comprises entre 2,33 et 2,51 Å soit une variation d'environ 8%. La cinquième distance Na-N est nettement plus longue: 2,84 Å (Fig. 3). On peut donc considérer que le sodium possède une coordination 4 tandis qu'elle tend vers 5 dans  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  (8) et  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (19) par déplacement de l'atome de sodium du centre du tétraèdre vers la face commune à deux tétraèdres. Ce phénomène est particulièrement net dans le cas de  $\text{KGeON}$  où le potassium possède effectivement une coordination 5 (3).

Le Tableau III rassemble pour comparaison les distances métal alcalin-anion dans les composés  $\text{KGeON}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$ , et  $\text{NaGe}_2\text{N}_3$ . On remarque que la variation entre la 5<sup>e</sup> distance et la moyenne des autres est de 1,2% pour  $\text{KGeON}$  (environnement 5), voisine de 10% dans  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  (environnement 4 + 1), et atteint plus de 16% dans  $\text{NaGe}_2\text{N}_3$ .

En conclusion, on peut noter que si la liaison Li-N était connue dans le nitrure

TABLEAU III  
COMPARAISON DES DISTANCES MÉTAL  
ALCALIN-ANION

Composé	$\text{KGeON}$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$\text{Na}_2\text{GeO}_3$	$\text{NaGe}_2\text{N}_3$
Distances alcalin-anion (Å)	2,633	2,370	2,383	2,39
	2,703	2,303	2,305	2,33
	2,739	2,282	2,292	2,51
	2,809 <sup>a</sup>	2,404	2,395	2,51
	2,724	2,549	2,615	2,84
Distance moyenne (Å)	2,692	2,340	2,344	2,44
$\Delta$ (Å)	0,032	0,209	0,271	0,40
Variation (%)	1,2	8,9	11,6	16,4

<sup>a</sup> Cette distance correspond à une liaison K-N dont il n'est pas tenu compte pour le calcul de la distance moyenne K-O.

simple Li<sub>3</sub>N et dans un certain nombre de nitrures et d'oxynitrures doubles, la liaison Na-N stable n'existe que dans un petit nombre de composés de ce type. En effet, seuls sont connus NaSiON et NaGeON dans lesquels le sodium est environné tétraédriquement par trois oxygène et un azote (2) et NaGe<sub>2</sub>N<sub>3</sub> qui constitue le premier exemple de tétraèdres Na-4N totalement azotés.

### Références

1. Y. LAURENT, J. GUYADER, ET G. ROULT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **37**, 911 (1981).
2. J. GUYADER, J. M. MALHAIRE, ET Y. LAURENT, *Rev. Chim. Miner.* **19**, 701 (1982).
3. J. GUYADER, R. JACQUET, J. M. MALHAIRE, G. ROULT, ET Y. LAURENT, *Rev. Chim. Miner.* **20**, 863 (1983).
4. P. BACHER, J. M. MALHAIRE, J. GUYADER, G. ROULT, ET Y. LAURENT, *J. Solid State Chem.*, sous presse.
5. J. LANG, J. GUYADER, ET J. M. MALHAIRE, Brevet ANVAR 82-07527.
6. J. GUYADER, F. F. GREKOV, R. MARCHAND, ET J. LANG, *Rev. Chim. Miner.* **15**, 431 (1978).
7. J. DAVID, Y. LAURENT, J. P. CHARLOT, ET J. LANG, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **96**, 21 (1973).
8. D. W. J. CRUICKSHANK, A. KÁLMAN, ET J. S. STEPHENS, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 1333 (1978).
9. G. ROULT ET J. L. BUEVOZ, *Rev. Phys. Appl.* **12**, 581 (1977).
10. T. G. WORLTON, J. D. JORGENSEN, R. A. BEYERLEIN, ET D. L. DECKER, *Nucl. Instrum. Methods* **137**, 331 (1976).
11. G. ROULT, travaux non publiés.
12. W. H. BAUR ET T. J. MCLARNAN, *J. Solid State Chem.* **42**, 300 (1982).
13. E. PARTHÉ, "Cristallochimie des StructuresTétraédriques," Gordon & Breach, Paris (1972).
14. J. D. JORGENSEN, S. R. SRINIVASA, J. C. LABBE, ET G. ROULT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35**, 141 (1979).
15. P. BACHER, G. ROULT, J. GUYADER, ET Y. LAURENT, à paraître.
16. M. WINTENBERGER, M. MAUNAYE, ET Y. LAURENT, *Mater. Res. Bull.* **8**, 1049 (1973).
17. M. WINTENBERGER, J. GUYADER, ET M. MAUNAYE, *Solid State Commun.* **11**, 1485 (1972).
18. J. DAVID, Y. LAURENT, ET J. LANG, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **93**, 153 (1970).
19. W. S. McDONALD ET D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta Crystallogr.* **22**, 37 (1967).