

## Structure cristalline de $\text{CuTa}_2\text{O}_6$

H. VINCENT,\* B. BOCHU,† J. J. AUBERT,† J. C. JOUBERT,\* ET  
M. MAREZIO\*

\*Laboratoire de Cristallographie, C.N.R.S., B.P. 166X, 38042 Grenoble Cedex and  
†Institut National Polytechnique de Grenoble, Laboratoire de Génie Physique 38040  
Grenoble Cedex, France

Received June 16, 1977; in revised form October 3, 1977

Single crystals of  $\text{CuTa}_2\text{O}_6$  have been synthesized in a  $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$  flux. X-ray investigations show that this compound has an orthorhombic pseudocubic symmetry and crystallizes with 4 molecules per unit cell in the space group  $Pmmm$ . The cell parameters are:  $a = 7.5228(9)$  Å,  $b = 7.5248(9)$  Å, and  $c = 7.5199(9)$  Å. The structure as determined from single crystal X-ray diffraction data is a defective perovskite-like structure. The  $\text{Ta}^{5+}$  cations occupy the octahedral B sites of the ideal perovskite structure (the mean Ta-O distance is 1.985 Å), while the  $\text{Cu}^{2+}$  cations partially occupy the A sites. Three  $\text{Cu}^{2+}$  cations are located in the middle of the cubic edges while the fourth is statistically distributed over the three face centers. The twelve oxygen atoms around the copper cations are arranged as three mutually perpendicular squares of different size. The three sets of the Cu-O distances are 2.027, 2.763, and 3.293 Å. Electronic scattering chemical analysis and cation charge calculations according Zachariasen's method reveal the presence of  $\text{Cu}^+$  cations over all the Cu sites. This reduction gives rise to a stoichiometric range for this compound. The structure refinement shows that the chemical formula of the studied crystal is about  $\text{Cu}_{1.03}\text{Ta}_2\text{O}_6$ .

### Introduction

L'existence, dans le système Cu-Ta-O, du composé  $\text{CuTa}_2\text{O}_6$  a été signalée en 1967 par deux auteurs différents: Kasper (1) et Felten (2). Tous deux indexent le diagramme de poudre obtenu aux rayons X dans une maille cubique de 7.52 Å et proposent, pour ce composé, une structure de type perovskite déformée. Propach et Reinen (3) confirment un peu plus tard les résultats de cette étude et établissent, toujours d'après les données d'un diagramme de poudre, un modèle de structure décrite dans le groupe d'espace  $Pm3$ . Récemment, Longo et Sleight (4) ont préparé à haute température (1400°C) dans un flux de  $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ , des cristaux de  $\text{CuTa}_2\text{O}_6$ . Ces cristaux, malheureusement multiples, ne leur ont pas permis d'en déterminer la structure. D'après le cliché de poudre obtenu à l'aide

d'une chambre de Guinier, les auteurs proposent néanmoins, pour ce composé, une maille quadratique de paramètres:

$$a = 7.510 \text{ \AA}; \quad c = 7.526 \text{ \AA}.$$

Plus récemment encore dans une étude systématique de composés cubiques présentant une conductivité ionique Goodenough *et al.* (15) font référence à un rapport interne du M.I.T. dans lequel Hong expose les résultats d'un affinement de la structure de  $\text{CuTa}_2\text{O}_6$  obtenue à partir d'un monocristal et décrite dans le groupe spatial  $Pm3$  (16).

Dans le cadre d'un programme d'étude d'une nouvelle famille de composés de type perovskite déformée de formule  $\text{X}^{\text{II}}(\text{ACu}_3)^{\text{VI}}\text{MnO}_{12}$  (5-7) et en raison des analogies apparentes entre le tantalate de cuivre et ces composés, nous nous sommes intéressés à l'étude de  $\text{CuTa}_2\text{O}_6$ .

### Synthese de Monocristaux

Les monocristaux de  $\text{CuTa}_2\text{O}_6$  étudiés, ont été préparés dans un flux de  $\text{CuO}$  à une température relativement modérée; le mélange de départ,  $10 \text{ CuO}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ , a en effet son point de fusion vers  $1050^\circ\text{C}$  environ. Le liquide porté à  $1200^\circ\text{C}$  a été refroidi lentement ( $5^\circ\text{C}/\text{hr}$ ) jusqu'à  $900^\circ\text{C}$ . Après dissolution dans  $\text{HNO}_3$  de l'oxyde de cuivre en excès, apparaissent des cristaux sombres à l'éclat métallique dont les dimensions dépassent quelquefois le millimètre. Ces cristaux étudiés aux rayons  $X$  se sont révélés être monocristallins et de bonne qualité.

#### *Remarques sur la stœchiométrie; Etude par Spectroscopie Électronique E.S.C.A.*

Les cristaux ainsi préparés, comme ceux obtenus par Longo et Sleight, sont noirs; après broyage la poudre obtenue est noire. Or le composé  $\text{CuTa}_2\text{O}_6$ , préparé à  $1000^\circ\text{C}$  à partir des oxydes mélangés selon les proportions stœchiométriques, est d'une couleur vert clair. Les diagrammes de rayons  $X$  obtenus à partir des poudres vertes et noires sont extrêmement voisins; tous deux s'indexent dans une maille cubique simple, mais celle du composé vert est sensiblement plus petite.

Ces différences de couleur et de volume élémentaire sont dues à un écart à la stœchiométrie des ions cuivre rendu possible, comme nous le verrons plus loin, par la présence, à côté des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , de cations monovalents  $\text{Cu}^+$ . La formule générale de ces composés peut s'écrire:  $\text{Cu}_{1+\epsilon}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . A partir des oxydes  $\text{CuO}$  et  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , mêlés et broyés dans des proportions variables, nous avons préparé, sous forme de poudre, des échantillons monophasés, c'est-à-dire sans trace d'impureté visible sur un cliché de chambre à focalisation, pour des valeurs de  $\epsilon$  comprises entre 0 et 0.3. L'arête de la maille variait de  $7.514(2) \text{ \AA}$  à  $7.527(2) \text{ \AA}$  et la couleur passait progressivement du vert clair au noir en passant par le vert sombre.

L'étude de Tenret-Noël et Verbist (9) par spectroscopie électronique E.S.C.A. de ces composés confirme la présence de cuivre monovalent. Mais alors que  $\text{Cu}^+$  n'existe qu'à l'état de trace dans la poudre verte, la proportion de cuivre monovalent est d'au moins 15% dans les monocristaux obtenus par la méthode du flux. Le rapport des ions  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  observé dans ces composés est évidemment lié à leur mode de préparation; il est certain qu'une température de synthèse élevée favorise la présence de cations  $\text{Cu}^+$ .

### Etude Cristallographique

Les clichés de poudre des cristaux noirs broyés, obtenus à l'aide d'une chambre de focalisation (radiation  $K\alpha_1\text{Fe}$ ) sont identiques à ceux obtenus par Kasper et s'indexent dans une maille cubique d'arête  $7.520 \text{ \AA}$ . La déformation quadratique de la maille observée par Longo et Sleight n'est pas apparente. Seul le diagramme, de poudre enregistré par un diffractomètre de haute résolution (8) utilisant la radiation  $K\alpha_1\text{Cr}$ , révèle, à partir d'un angle  $\theta$  de  $70^\circ$ , un élargissement des raies à mi-hauteur, anormal pour un cubique.

Les clichés de diffraction obtenus à partir d'un monocristal, par les méthodes de Buerger et de De Jong-Bouman, ne révèlent aucune extinction systématique. L'examen de l'intensité des taches faibles équivalentes suggère plutôt une symétrie orthorhombique du cristal. Aucune déformation significative de la maille n'est cependant visible compte tenu de la précision de la chambre Explorer utilisée.

Une sphère de  $0.17 \text{ mm}$  de diamètre a été tournée dans un monocristal de  $\text{CuTa}_2\text{O}_6$  et placée sur un diffractomètre automatique à 4 cercles Philips. Tous les pics de diffraction dont l'angle de Bragg est inférieur à  $27^\circ$  pour la radiation  $\text{Ag}K\alpha$  utilisée ont été mesurés; 7659 réflexions réparties dans toute la sphère d'Ewald ont ainsi été enregistrées. Des corrections d'absorption ( $\mu_r = 2.77$ ) ont alors été apportées. L'étude des intensités des raies

faibles, dites équivalentes, montre que la symétrie réelle du cristal n'est pas cubique, ni quadratique, mais orthorhombique.

Le Tableau I présente un certain nombre de réflexions mesurées avec précision dans les strates équatoriales (le temps de comptage affecté à chacune d'elle était voisin de 10 min). Parmi ces raies faibles ou moyennes, c'est-à-dire telles que  $h, k, l$  ne sont pas tous pairs, on constate que les réflexions de type  $h + k + l = 2n + 1$  excluent tout axe 3 ou  $\bar{3}$  ( $F(h00) \neq F(00h)$  par exemple) tandis que les réflexions de type  $h + k + l = 2n$  excluent tout axe 4 ou  $\bar{4}$  ( $F(hk0) \neq F(kh0)$ ). Par contre ces intensités sont compatibles avec une symétrie orthorhombique, ce que confirme une étude statistique portant sur l'ensemble des pics enregistrés. Un affinement par moindres carrés des paramètres de maille déterminés à partir de pics convenablement choisis aux grands angles dans toute la sphère d'Ewald et bien centrés à l'aide du diffractomètre automatique, montre

que la maille est effectivement métriquement orthorhombique:

$$a = 7.5228(9) \text{ \AA}; \quad b = 7.5248(9);$$

$$c = 7.5199(9) \text{ \AA}; \quad \alpha = \beta = \gamma = 90.00(1)^\circ$$

Afin de vérifier ces résultats, nous avons taillé une deuxième sphère dans un deuxième monocristal de  $\text{CuTa}_2\text{O}_6$  que nous avons étudié au diffractomètre automatique. Les intensités des raies mesurées confirment la symétrie orthorhombique observée. Un affinement des paramètres de maille de ce deuxième cristal conduit à des valeurs identiques aux précédentes à l'incertitude près.

Trois groupes d'espace conviennent à  $\text{CuTa}_2\text{O}_6$ :  $Pmmm, Pmm2, P222$ . Les tests de piezoélectricité étant négatifs nous avons choisi de décrire la structure du composé dans le groupe spatial centro-symétrique  $Pmmm$ .

Nous avons alors procédé à l'affinement de la structure. Après réduction des raies équivalentes, et élimination des raies trop faibles dont l'écart statistique était supérieur à la valeur de l'intensité mesurée, 825 réflexions indépendantes ont été retenues. Les valeurs des paramètres de départ étaient celles déterminées sur poudre dans le groupe spatial  $Pm3$  par Propach (3). Les calculs ont été exécutés par un ordinateur CDC 6600; le programme d'affinement utilisé était le programme LINEX; les facteurs de diffusion et de dispersion anormale étaient ceux établis par Cromer et Waber (10). Des corrections d'extinction secondaire isotrope, calculées selon un modèle Lorentzien, ont été apportées. Les taux d'occupation des six sites de cuivre étaient variables lors de la dernière phase de l'affinement. Cet affinement a convergé rapidement et s'est stabilisé pour une valeur du résidu cristallographique  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0.029$ . Les paramètres de position des atomes et le taux d'occupation des sites de cuivre figurent dans le Tableau II. Le Tableau III précise la taille et l'orientation des ellipsoïdes de vibrations thermiques: le tableau des facteurs de structure observés et calculés est déposé au

TABLEAU I

INTENSITÉS DE RÉFLEXIONS FAIBLES OBSERVÉES DANS LES PLANS DE BASE, APRÈS CORRECTION DES FACTEURS DE LORENTZ ET DE POLARISATION

$hkl$	$F_o^2$	$l$	$h$	$k$	$F_o^2$	$kl$	$h$	$F_o^2$
300	264	0	3	0	296	00	3	120
700	548	0	7	0	576	00	7	239
1100	581	0	11	0	618	00	11	319
430	240	0	4	3	106	30	4	209
430	237	0	4	3	110	30	$\bar{4}$	192
340	188	0	3	4	236	40	3	112
340	192	0	3	4	225	40	$\bar{3}$	92
650	251	0	6	5	133	50	6	256
650	250	0	6	5	113	50	$\bar{6}$	233
560	296	0	5	6	279	60	5	130
560	309	0	5	6	274	60	$\bar{5}$	130
150	547	0	1	5	566	50	1	557
150	534	0	1	5	534	50	$\bar{1}$	545
510	63	0	5	1	77	10	5	74
510	64	0	5	1	67	10	$\bar{5}$	77
590	2	0	5	9	3	90	5	1
590	9	0	5	9	2	90	$\bar{5}$	1
950	142	0	9	5	148	50	9	156
950	151	0	9	5	155	50	$\bar{9}$	154

TABLEAU II

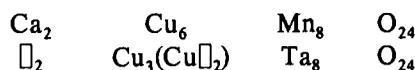
PARAMÈTRES DE POSITION

Site	O(1) 4u	O(2) 4w	O(3) 4y	O(4) 4v	O(5) 4x	O(6) 4z	Cu(1) 1b	Cu(2) 1e	Cu(3) 1c	Cu(4) 1f	Cu(5) 1d	Cu(6) 1g	Ta 8a
x	0	0.186(1)	0.305(1)	1/2	0.312(1)	0.191(1)	1/2	0	0	1/2	1/2	0	0.25232(3)
y	0.304(1)	0	0.188(1)	0.191(1)	1/2	0.310(1)	0	1/2	0	1/2	0	1/2	0.25222(3)
z	0.187(1)	0.305(1)	0	0.312(1)	0.192(1)	1/2	0	0	1/2	0	1/2	1/2	0.25158(3)
Taux d'occupation							1.0	1.0	1.0	0.36	0.39	0.37	

NAPS.<sup>1</sup> La valeur du facteur d'extinction secondaire observé est de  $g = 1.1 \times 10^{-8}$ , ce qui est faible et correspond à des cristallites d'un rayon moyen de 61 Å.

### Discussion de la Structure

On peut rapprocher la structure de  $\text{CuTa}_2\text{O}_6$  de celle de la perovskite déformée cubique centrée  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  qui a été précédemment étudiée (6). Les formules respectives de ces deux composés, décrites dans la maille, s'écrivent alors:



Les sites icosaédriques du calcium sont ici vides; nous avons vérifié, au cours de l'affinement, en y plaçant arbitrairement deux atomes de cuivre dont on libérait les taux d'occupation, que ces taux étaient nuls.

#### (a) Les Sites de Cuivre

Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  occupent, bien sur, des sites carrés, mais contrairement à ce que concluait Propach, ces atomes ne se distribuent pas de façon aléatoire sur six positions: trois d'entre eux occupent complètement les trois milieux des faces (positions 1d, 1f, 1g) tandis que le quatrième se répartit de façon pratiquement uniforme sur trois sites (1b, 1c, 1e) milieux des arêtes de la maille. En fait d'un point de vue statistique il y a, non pas 1 atome de cuivre sur ces derniers sites, mais 1.12 comme le montre la somme de leurs taux d'occupation. La formule chimique qui correspond aux monocristaux étudiés s'écrit donc:  $\text{Cu}_{1.03}\text{Ta}_2\text{O}_6$ . Si

<sup>1</sup>See NAPS document No. 03191 for 5 pages of supplementary material. Order from ASIS/NAPS c/o Microfiche Publications, P.O. Box 3513, Grand Central Station, New York, New York 10017. Remit in advance for each NAPS Accession number. Institutions and organizations may use purchase orders when ordering, however, there is a billing charge for this service. Make checks payable to Microfiche Publications. Photocopies are \$5.00. Microfiche are \$3.00. Outside of the U.S. and Canada, postage is \$3.00 for a photocopy or \$1.50 for a fiche.

TABLEAU III  
ELLIPSOÏDES D'AGITATION THERMIQUE

Site	Symétrie	Axes	Amplitudes (Å)	Angles (°)		
				$u_1/ox$	$u_1/oy$	$u_1/oz$
O(1)	<i>m</i>	$u_1$	0.11	90	6	96
		$u_2$	0.10	0	90	90
		$u_3$	0.09	90	84	6
O(2)	<i>m</i>	$u_1$	0.12	96	90	6
		$u_2$	0.11	6	90	84
		$u_3$	0.08	90	0	90
O(3)	<i>m</i>	$u_1$	0.13	16	106	90
		$u_2$	0.10	90	90	0
		$u_3$	0.09	74	16	90
O(4)	<i>m</i>	$u_1$	0.13	90	25	115
		$u_2$	0.12	90	65	25
		$u_3$	0.07	0	90	90
O(5)	<i>m</i>	$u_1$	0.13	78	90	12
		$u_2$	0.11	12	90	102
		$u_3$	0.06	90	0	90
O(6)	<i>m</i>	$u_1$	0.13	21	69	90
		$u_2$	0.11	111	21	90
		$u_3$	0.06	90	90	0
Cu(1)	<i>m m m</i>	$u_1$	0.08	90	90	0
		$u_2$	0.06	0	90	90
		$u_3$	0.05	90	0	90
Cu(2)	<i>m m m</i>	$u_1$	0.10	0	90	90
		$u_2$	0.07	90	90	0
		$u_3$	0.06	90	0	90
Cu(3)	<i>m m m</i>	$u_1$	0.06	90	0	90
		$u_2$	0.04	0	90	90
		$u_3$	0.03	90	90	0
Cu(4)	<i>m m m</i>	$u_1$	0.12	90	0	90
		$u_2$	0.06	90	90	0
		$u_3$	0.05	0	90	90
Cu(5)	<i>m m m</i>	$u_1$	0.11	0	90	90
		$u_2$	0.08	90	0	90
		$u_3$	0.03	90	90	0
Cu(6)	<i>m m m</i>	$u_1$	0.12	90	90	0
		$u_2$	0.07	90	0	90
		$u_3$	0.04	0	90	90
Ta	$\bar{1}$	$u_1$	0.08	135	45	90
		$u_2$	0.08	90	90	0
		$u_3$	0.07	45	45	90

l'on considère l'équilibre des charges électrostatiques, selon cette formule, 6% des ions cuivre sont à l'état  $\text{Cu}^+$ .

Zachariasen (11) a récemment développé une méthode de calcul des forces de liaison entre anions et cations proches voisins, où est

TABLEAU IV

DISTANCES INTERATOMIQUES OBSERVÉES

Me-O	X	Distance (Å)
Ta-O(1)	1	1.998(2)
Ta-O(2)	1	2.003(2)
Ta-O(3)	1	1.992(2)
Ta-O(4)	1	1.972(2)
Ta-O(5)	1	1.971(2)
Ta-O(6)	1	1.973(2)
⟨Ta-O⟩		1.985(2)
Cu(1)-O(3)	4	2.039(6)
Cu(1)-O(4)	4	2.752(6)
Cu(1)-O(2)	4	3.292(6)
Cu(2)-O(1)	4	2.035(6)
Cu(2)-O(5)	4	2.757(6)
Cu(2)-O(3)	4	3.282(6)
Cu(3)-O(2)	4	2.027(6)
Cu(3)-O(6)	4	2.740(6)
Cu(3)-O(1)	4	3.285(6)
Cu(4)-O(5)	4	2.017(6)
Cu(4)-O(3)	4	2.772(6)
Cu(4)-O(4)	4	3.301(6)
Cu(5)-O(4)	4	2.018(6)
Cu(5)-O(2)	4	2.779(6)
Cu(5)-O(6)	4	3.295(6)
Cu(6)-O(6)	4	2.025(6)
Cu(6)-O(1)	4	2.779(6)
Cu(6)-O(5)	4	3.302(6)
□(1)-O(1)	4	2.685(6)
□(1)-O(2)	4	2.688(6)
□(1)-O(3)	4	2.692(6)
□(1)-Cu(1)	2	3.761(0)
□(1)-Cu(2)	2	3.762(0)
□(1)-Cu(3)	2	3.760(0)
□(1)-Ta	8	3.2840(2)
□(2)-O(4)	4	2.720(6)
□(2)-O(5)	4	2.715(6)
□(2)-O(6)	4	2.730(6)
□(2)-Cu(4)	2	3.760(0)
□(2)-Cu(5)	2	3.762(0)
□(2)-Cu(6)	2	3.761(0)
□(2)-Ta	8	3.2307(2)

prise en compte l'anisotropie des forces de liaison. La force de liaison  $s$ , au sens de Pauling (12) du terme entre un cation et un anion est donnée par la relation:

$$\log s = (1/k)(1 - d/d_0),$$

Où  $k = cte = 0.171$  dans le cas des oxydes.  $d_0 = cte$  caractéristique de la nature du cation considéré, et  $d =$  distance anion-cation. La charge effective ou valence d'un cation entouré de  $n$  anions est alors donnée par:

$$Vc = \sum_1^n s_i$$

et inversement la valence d'un anion ayant  $p$  cations voisins est alors donnée par:

$$Va = \sum_1^p s_j$$

Cette méthode appliquée au composé étudié avec des valeurs  $d_0$  déterminées par Zachariasen (1.92 pour le tantale et de 1.74 pour le cuivre) conduit aux résultats du Tableau V. La valence calculée des anions O(1), O(2) et O(3) dépend fortement du taux d'occupation des sites de cuivre Cu(1), Cu(2) et Cu(3); celle des anions O(4), O(5) et O(6) dépend fortement de l'occupation des sites Cu(4), Cu(5) et Cu(6). On constate que la valence calculée des 3 premiers anions est correcte, en considérant une occupation complète des 3 premiers sites de cuivre, et que par contre il faut envisager un taux d'occupation réduit (40% environ) des 3 derniers sites des cuivre pour que la valence calculée des trois derniers anions soit convenable. On constate également que la valence moyenne des ions cuivre est, sur tous les sites, de l'ordre de 1.6 à 1.7, ce qui correspond à la présence d'au moins 30% de cations Cu<sup>+</sup>.

Les calculs des forces de liaison vérifient donc assez bien nos remarques précédentes. Le désaccord apparent observé à propos de la proportion d'ions Cu<sup>+</sup> présente dans le composé, est très compréhensible. Les 6% que donne l'affinement est un minimum qui correspond à une formule avec six atomes d'oxygène. Si le composé est déficitaire en oxygène, ce qui est fréquent, dans les oxydes de type pérovskite, la proportion des ions monovalents est plus élevée. En effet, le remplacement d'une partie des cations Cu<sup>2+</sup> par des cations Cu<sup>+</sup> pourrait entraîner sur certains sites carrés la

TABLEAU V  
FORCES DE LIAISON  $s_i$  ET CHARGES EFFECTIVES DES IONS OBSERVÉES

$s_i$ (O-A)	$s_i$ (A-O)						Charge effective A(i)
	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	
Ta	0.79 x2	0.77 x2	0.80 x2	0.86 x2	0.86 x2	0.86 x2	4.94
Cu(1)		x4 0.01	x4 0.37	x4 0.03			1.64
Cu(2)	x4 0.37		x4 0.01		x4 0.03		1.64
Cu(3)	x4 0.01	x4 0.38				x4 0.03	1.68
Cu(4)			x4 0.03 0.01 <sup>a</sup>	x4 0.01 0.00 <sup>a</sup>	x4 0.39 0.16 <sup>a</sup>		1.72
Cu(5)		x4 0.03 0.01 <sup>a</sup>		x4 0.39 0.16 <sup>a</sup>		x4 0.01 0.00 <sup>a</sup>	1.72
Cu(6)	x4 0.03 0.01 <sup>a</sup>				x4 0.01 0.00 <sup>a</sup>	x4 0.38 0.15 <sup>a</sup>	1.68
Charge effective O(i)	1.99	1.96	2.01	2.15	2.15	2.14	
Charge effective O(i) corrigée <sup>a</sup> $v = \sum_i s_i \tau_i$	1.97	1.94	1.99	1.91	1.91	1.90	

<sup>a</sup> Désigne une valeur de  $s_i$  corrigée en considérant un taux d'occupation des sites de cuivre de 40%. Les chiffres portés respectivement en haut et à gauche d'une case ou en bas et à droite, indiquent la multiplicité de la liaison A-O ou de la liaison O-A considérée.

perte de deux atomes d'oxygène diamétralement opposés. Une partie des ions  $\text{Cu}^+$  aurait alors 2 oxygènes proches voisins comme c'est le cas dans  $\text{Cu}_2\text{O}$ , et l'environnement des cations  $\text{Ta}^{5+}$  voisins, situés dans deux chaînes d'octaèdres différentes serait alors constitué par 5 anions oxygènes seulement. Le faible pouvoir diffusant des oxygènes vis à vis de celui des ions tantale ne permet pas une localisation suffisamment précise des anions pour que l'affinement de leur population soit significatif. La spectrométrie électronique E.S.C.A. donne une proportion d'ions  $\text{Cu}^+$  de 15%. Mais la pénétration des électrons n'est

que de 10 Å environ; il est donc possible que le lavage des cristaux dans  $\text{HNO}_3$  à chaud les ait oxydés en surface et que la proportion apparente d'ions  $\text{Cu}^+$  ait été ainsi diminuée. Tenret et Verbist ont constaté un phénomène semblable dans le spinelle  $\text{Cu}_2^+(\text{Cu}^{2+}\text{Mn}_3^{4+})\text{O}_8$  et font l'hypothèse d'un rapport de concentrations  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  plus élevé en surface qu'à l'intérieur des cristaux (13). Enfin il convient de remarquer que l'expression des forces de liaison proposée par Zachariasen est empirique et qu'elle se vérifie mieux dans certains composés que dans d'autres. Pour résumer, nous admettons que la proportion d'ions  $\text{Cu}^+$

observée sur les sites de cuivre dans les cristaux étudiés est comprise entre 10 et 30%.

Qu'ils soient complètement ou partiellement occupés, les sites de cuivre ont des dimensions comparables. Les distances cuivre-oxygène des carrés sont cependant un peu plus grandes pour les sites toujours pleins: 2.034 Å en moyenne comparée à la valeur moyenne de 2.020 Å des sites partiellement vides. La proportion d'ions  $\text{Cu}^+$  sur les premiers est donc plus importante que sur les seconds comme le précise d'ailleurs le Tableau V.

### (b) Le Site du Tantale

Les atomes de tantale se sont écartés des pseudo axes 3 (voir Tableau II). Chacun d'eux est entouré de 3 atomes de cuivre situés à une distance moyenne de 3.266 Å et de trois sites de cuivre occupés statistiquement une fois sur trois situés à une distance moyenne de 3.248 Å. On note un déplacement des cations  $\text{Ta}^{5+}$  par rapport aux centres des octaèdres; on distingue 3 distances Ta-O voisines de 2.00 Å opposées à 3 distances plus courtes voisines de 1.97 Å; les premières correspondent aux oxygènes partagés avec les sites de cuivre complètement occupés, les secondes correspondent aux oxygènes partagés avec les sites de cuivre dont le taux d'occupation est de  $\frac{1}{3}$ . Ce phénomène dû à la répulsion électrostatique des cations peut également traduire des liaisons tantale-oxygène de nature différente, les plus courtes possédant un caractère partiellement covalent (14).

### (c) Les Sites Lacunaires Icosaédriques

Du fait de la distribution particulière des atomes de cuivre, les lacunes icosaédriques  $\square_1(000)$  et  $\square_2(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ , équivalentes dans le groupe spatial  $Im\bar{3}$ , ne le sont plus ici. En effet la première est entourée de 6 atomes de cuivre, tandis que la seconde n'est entourée que de 2 atomes de cuivre environ répartis statistiquement sur 6 positions. Du fait de la symétrie, les distances lacune-cuivre sont cependant comparables pour les deux lacunes (3.761 Å).

L'équilibre électrostatique local est rétabli par les 8 cations  $\text{Ta}^{5+}$  qui entourent chacune des deux lacunes: pour la première la distance moyenne observée  $\square(1)-\text{Ta}^{5+}$  est de 3.284 Å; pour la seconde cette distance  $\square(2)-\text{Ta}^{5+}$  est de 3.231 Å seulement. Les distances lacune-oxygène sont également différentes, la distance moyenne est de 2.688 Å pour la première et de 2.722 Å pour la seconde, l'écart est important.

### (d) L'agitation Thermique

En ce qui concerne l'agitation thermique on peut faire les remarques suivantes (Voir Tableau III):

Les cations  $\text{Ta}^{5+}$  vibrent de façon pratiquement isotrope.

Les ions cuivre vibrent de façon très anisotrope. Le grand axe de l'ellipsoïde est toujours perpendiculaire au plan du carré. On remarque que les vibrations thermiques apparentes sont, sur les sites partiellement occupés, plus amples et plus anisotropes que sur les sites dont l'occupation est complète; les amplitudes quadratiques moyennes correspondant à l'axe principal des ellipsoïdes sont de 0.116 Å en moyenne sur les premiers sites et de 0.081 Å seulement sur les seconds. Cette plus grande agitation apparente représente en fait le désordre qui règne sur les premiers sites suivant qu'ils sont effectivement ou non occupés.

Les oxygènes O(1), O(2) et O(3) qui entourent la lacune  $\square(1)$  vibrent approximativement en direction de cette lacune et à peu près perpendiculairement aux liaisons courtes Cu-O des sites carrés de cuivre complètement occupés.

Les oxygènes O(3), O(4), O(5) vibrent principalement dans les plans miroirs contenant la lacune  $\square(2)$  et les sites de cuivre au  $\frac{2}{3}$  lacunaires.

### (e) Propriétés Électriques

Goodenough a étudié la conductivité électrique de  $\text{CuTa}_2\text{O}_6$  en fonction de la température (15). Selon cette étude  $\text{CuTa}_2\text{O}_6$  présente à haute température une conductivité mixte:

électronique et ionique. Bien que les mesures rapportées ne permettent pas de bien définir la conductivité observée, nous constatons que l'existence éventuelle d'une conductivité ionique est compatible avec les résultats de notre étude cristallographique. En effet, non seulement les sites de cuivre sont largement lacunaires, mais la présence sur ces mêmes sites d'une proportion importante d'ions très mobiles  $\text{Cu}^+$  rend l'hypothèse d'une conductivité ionique tout à fait plausible.

### Remarques

Si l'on considère les distances interatomiques observées (Tableau IV), il semble que l'on pourrait décrire, grosso modo, la structure observée dans le groupe  $Pm\bar{3}$  proposé par Propach et conservé par Hong. Un examen plus approfondi montre qu'il n'en n'est rien.

Les atomes de tantale, dont la position est déterminée avec précision, se sont écartés de façon significative des axes 3 d'une maille cubique ( $|x - z| = 0.00074(6)$ ) et excluent donc cette symétrie. L'affinement des paramètres de maille mesurés avec soin au diffractomètre automatique montre clairement que la maille, elle-même, n'est métriquement pas cubique ( $|b - c| = 0.0049(18) \text{ \AA}$ ). L'étude d'un deuxième monocristal a, d'autre part, conduit à des paramètres de maille identiques. Cependant, ce sont surtout les écarts des intensités observées de pics équivalents dans le groupe  $Pm\bar{3}$  (voir Tableau I) qui font rejeter le groupe cubique. Aucun défaut cristallin de deux monocristaux sphériquement parfaits au microscope ne peut expliquer le désaccord systématique observé sur deux échantillons différents. On remarquera, d'autre part, que l'existence d'une macule ne pourrait qu'augmenter la symétrie apparente du cristal et faire choisir le groupe  $Pm\bar{3}$  par exemple, plutôt que le groupe  $Pmmm$  retenu.

Il est en outre une différence importante entre la structure décrite ici et celle proposée par Hong telle que la rapportent Goodenough *et al.* (15). Selon ces derniers les 4 cations

$\text{Cu}^{2+}$  de la maille sont répartis uniformément sur 6 sites carrés, alors que, d'après notre étude, 3 ions cuivres occupent constamment 3 sites et que le quatrième se distribue statistiquement sur les 3 autres sites. Une telle répartition modifie de façon très sensible l'environnement des sites lacunaires icosaédriques, ce dont rend bien compte l'examen des distances interatomiques (paragraphe (c) de la discussion).

### Remerciements

Nous tenons à remercier ici les Docteurs C. Tenret-Noël et J. Verbist de l'Université de Namur (Belgique) pour leur étude par spectroscopie électronique E.S.C.A. de nos composés, ainsi que le professeur W. H. Zachariasen de l'Université de Chicago pour son aide et les discussions très fructueuses que nous avons eues.

### References

1. H. KASPER, *Rev. Chim. Mineral.* **4**, 759 (1967).
2. E. J. FELTEN, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 1168 (1967).
3. V. PROPACH ET D. REINEN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **369**, 278 (1969).
4. J. M. LONGO ET A. W. SLEIGHT, *Mater. Res. Bull.* **10**, 1273 (1975).
5. M. MAREZIO, P. D. DERNIER, J. CHENAVAS, ET J. C. JOUBERT, *J. Solid State Chem.* **6**, 16 (1973).
6. J. CHENAVAS, J. C. JOUBERT, M. MAREZIO, ET B. BOCHU, *J. Solid State Chem.* **14**, 25 (1975).
7. M. N. DESCHIZEAUX, J. C. JOUBERT, A. VEGAS, A. COLLOMB, J. CHENAVAS, ET M. MAREZIO, *J. Solid State Chem.* **19**, 45 (1976).
8. F. SAYETAT,
9. C. TENRET-NOËL ET J. VERBIST, Communication privée (1977).
10. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
11. W. H. ZACHARIASEN, Communication privée (1977).
12. L. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond," Cornell Univ. Press, Ithaca, New York (1960).
13. C. TENRET-NOËL ET J. VERBIST, Third European Crystallographic Meeting, N63T, Zurich, Switzerland (1976).
14. H. VINCENT, E. F. BERTAUT, W. H. BAUR, ET R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr.* **32**, 1749 (1976).
15. J. B. GOODENOUGH, H. Y. P. HONG, ET J. A. KAFALAS, *Mater. Res. Bull.* **11**, 203 (1976).
16. H. Y-P. HONG, Lincoln Laboratory, M.I.T., *Solid State Res. Rep.* **2**, 33 (1972).