

Sur une nouvelle famille structurale $M_2^{\text{II}}M^{\text{I}}\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ structure cristalline de $\text{Ca}_2\text{TlTa}_5\text{O}_{15}$

M. GANNE, M. DION, A. VERBAERE, ET M. TOURNOUX

Laboratoire de Chimie des Solides, L.A. 279, U.E.R. de Chimie, rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cédex, France

Received July 26, 1978

$\text{Ca}_2\text{TlTa}_5\text{O}_{15}$ crystallizes in the space group $Pmm2$ with $a = 10.495(15)$, $b = 7.607(13)$, $c = 3.868(6)$, $Z = 1$. The structure was refined by full-matrix least-squares techniques using automatic diffractometer data to $R = 0.06$. The structure built up from corner-sharing octahedra is closely related to that of tungsten bronzes.

Introduction

Toutes les phases de formulation $M_2^{\text{II}}M^{\text{I}}M_5^{\text{V}}\text{O}_{15}$ ($M^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$; $M^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \dots$; $M^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) connues à ce jour sont du type bronze de tungstène quadratique, décrit pour la première fois par Magneli (1). De nombreux auteurs se sont intéressés aux propriétés ferroélectriques de ces phases (2-6). Nous allons décrire ici la structure de $\text{Ca}_2\text{TlTa}_5\text{O}_{15}$ premier terme d'une nouvelle famille structurale étroitement liée au type bronze de tungstène quadratique et bronze de tungstène hexagonal.

Synthèse

Des cristaux de $\text{Ca}_2\text{TlTa}_5\text{O}_{15}$ ont été obtenus à 1550°C par action directe entre le carbonate thalleux, le carbonate de calcium et l'oxyde de tantale $\text{Ta}_2\text{O}_5\beta$. Le carbonate thalleux est mis en excès afin de compenser les pertes dues à la volatilité de l'oxyde thalleux. La réaction est effectuée sous courant de gaz inerte.

Les cristaux sont incolores. Une analyse de ces cristaux, à l'aide de la microsonde de Castaing a fourni un ordre de grandeur des rapports cationiques: $\text{Ta}/\text{Ca} = 2,5$, $\text{Ca}/\text{Tl} = 2$, $\text{Ta}/\text{Tl} = 5$. La formulation de cette phase a été confirmée par les résultats de l'analyse chimique concernant les phases isotypes $\text{Ca}_2\text{RbTa}_5\text{O}_{15}$ et $\text{Ca}_2\text{CsTa}_5\text{O}_{15}$.

Une étude cristallographique préliminaire réalisée à l'aide des méthodes de Weissenberg et de Buerger montre que la maille orthorhombique a pour paramètres:

$$a = 10,495(15) \text{ \AA},$$

$$b = 7,607(13) \text{ \AA},$$

$$c = 3,868(6) \text{ \AA}.$$

La densité expérimentale (7,66) est compatible avec la présence d'un motif $\text{Ca}_2\text{TlTa}_5\text{O}_{15}$ par maille élémentaire. L'absence de condition d'existence sur les réflexions obtenues implique l'appartenance à l'un des deux groupes spatiaux suivants: $Pmmm$ et $Pmm2$.

Etude structurale de $\text{Ca}_2\text{TlTa}_5\text{O}_{15}$

1. Enregistrement des données

Un cristal parallélépipédique $0,12 \times 0,02 \times 0,02$ mm a été sélectionné pour l'enregistrement au diffractomètre automatique CAD-3. Dans le demi-espace réciproque, 3860 réflexions ont été enregistrées entre $\theta = 3,5^\circ$ et 40° à l'aide du rayonnement $K\alpha$ du molybdène en utilisant un balayage du type $\theta - 2\theta$. Parmi celles-ci 2407 satisfont au critère $\sigma(I)/I \leq 0,50$. Après mise à l'échelle, 935 réflexions indépendantes sont retenues pour l'affinement. Seules ont été effectuées les corrections de Lorentz et polarisation à l'exclusion de toute correction d'absorption.

2. Détermination de la structure

L'étude d'une série de Patterson tridimensionnelle permet de localiser le tantale dans les positions $1f$ et $4y$ du groupe centrosymétrique $Pmmm$ retenu dans un premier temps.

Après trois cycles d'affinement de ces positions et des facteurs d'agitation thermique isotrope le facteur de confiance R est de 0,17. Une première série différence de Fourier permet alors de localiser les autres atomes lourds. Le thallium occupe une position $1d$ ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$) et les calciums notés Ca_1 et Ca_2 occupent respectivement les positions $1c$ ($0, 0, \frac{1}{2}$) et $1g$ ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). On remarque également un maximum de densité électronique correspondant à un oxygène noté O_1 en $4y$. Un affinement à ce stade conduit à $R = 0,094$. Une seconde série différence de Fourier montre alors que les positions retenues pour Tl , Ca_1 et Ca_2 ne sont pas pleinement satisfaisantes: il existe autour de ces positions des résidus importants de densité électronique qui ne sauraient s'expliquer par une forte agitation thermique anisotrope; elle permet aussi de localiser nettement O_2 en $4z$ ($x, y, \frac{1}{2}$), O_3 en $2m$ ($0, y, 0$), O_6 en $1h$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), la localisation de O_4 et O_5 respectivement en $2i$ ($x, 0, 0$) et $2k$ ($x, \frac{1}{2}, 0$) et beaucoup moins certaine.

Après introduction de ces nouvelles positions et affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope, le facteur de confiance s'élève à 0,14. D'autre part les valeurs obtenues pour certains facteurs d'agitation thermique sont inacceptables (6,69 et $10,09 \text{ \AA}^2$ pour O_4 et Tl). Ce résultat nous a conduit à abandonner le groupe spatial $Pmmm$ au profit du groupe Pmm 2 qui diffère du précédent pour la non-centrosymétrie et l'absence de miroir perpendiculaire à z .

Nous avons alors testé diverses hypothèses de déformation du squelette Ta_5O_{15} et rendu compte de la densité électronique correspondant à Tl , Ca_1 et Ca_2 en introduisant une répartition statistique de ces atomes dans les positions $2h$ et $4i$ pour le thallium, $2e$ pour Ca_1 et $2g$ pour Ca_2 . En raison des fortes corrélations nous n'avons pas pris en compte l'agitation thermique anisotrope. L'affinement portant sur les facteurs d'agitation thermique isotrope, les taux d'occupation et les coordonnées atomiques conduit à un facteur de confiance 0,061.

Ce dernier affinement portait sur les 609 réflexions indépendantes satisfaisant au critère $\sigma(I)/I \leq 0,25$ après rejet de 11 réflexions pour lesquelles $|F_0 - F_c| > 25$. Pour ces réflexions qui correspondent à de faibles valeurs de θ , les facteurs de structure calculés sont supérieurs aux facteurs de structure observés, ce qui est caractéristique d'une légère absorption et sans doute de la présence d'extinction secondaire.

Les paramètres atomiques sont rassemblés dans le Tableau I. Les principales distances interatomiques sont données dans le Tableau II.

3. Description de la structure

La structure de $\text{Ca}_2\text{TlTa}_5\text{O}_{15}$ est représentée sur la Fig. 1. Elle est formée à partir d'un squelette covalent (Ta_5O_{15}) résultant de l'association d'octaèdres par mise en commun de sommets. Le squelette contient deux types d'octaèdres:

TABLEAU I
PARAMÈTRES ATOMIQUES DE LA PHASE $\text{Ca}_2\text{TlTa}_5\text{O}_{15}$

Atomes	Position	x	y	z	B (Å ²)
Ta ₁	4i	0,1943(1)	0,2510(2)	0,0243(13)	0,58(1)
Ta ₂	1d	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0,57(3)
O ₁	4i	0,3686(22)	0,3105(32)	0,000	1,50(34)
O ₂	4i	0,1603(23)	0,2520(37)	0,4916(9)	3,05(56)
O ₃	2g	0	0,1982(48)	0,000	1,74(53)
O ₄	2e	0,2242(43)	0	0,131(13)	1,25(56)
O ₅	2f	0,1381(36)	$\frac{1}{2}$	0,075(11)	0,44(39)
O ₆	1d	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,500	2,36(98)
Ca ₁ ($\tau = 0,50$)	2e	0,0149(13)	0	0,500	0,47(17)
Ca ₂ ($\tau = 0,50$)	2g	0	0,515(3)	0,545(7)	1,33(23)
Tl ₁ ($\tau = 0,30$)	2h	$\frac{1}{2}$	0,076(1)	0,526(9)	3,61(18)
Tl ₂ ($\tau = 0,10$)	4i	0,4568(16)	0,0315(21)	0,487(9)	3,13(38)

TABLEAU II
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) DANS LA PHASE
 $\text{Ca}_2\text{TlTa}_5\text{O}_{15}$

Ta ₁ -O ₁	1,888(25)		Ta ₁ -Tl ₂	3,685
-O ₂	2,096(38)		Ta ₂ -Tl ₁	3,699
-O ₂	1,839(38)		Ta ₁ -Tl ₁	3,974
-O ₃	2,083(7)		Ta ₂ -Tl ₂	4,045
-O ₄	1,972(13)		Tl ₁ -O ₁ (min)	2,902(31)
-O ₅	1,987(12)		-O ₆ (max)	4,367(10)
			Tl ₂ -O ₁ (min)	2,979(95)
Ta ₂ -O ₁	1,992(4)	(x4)	-O ₂ (max)	4,561(30)
-O ₆	1,935(0)	(x2)	O ₁ -O ₁	2,873(35)
			-O ₁	2,761(34)
Ta ₁ -Ta ₂	3,727		-O ₂	2,931(36)
-Ta ₁	3,774		-O ₂	2,978(36)
			-O ₅	2,831(41)
Ca ₁ -O ₂	2,447(28)	(x2)	-O ₆	2,777(17)
-O ₂	2,654(28)	(x2)	-O ₄	2,846(35)
-O ₃	2,454(22)	(x4)	O ₂ -O ₂	3,370(34)
-O ₄	2,621(48)		-O ₂	3,758(40)
-O ₄	2,889(48)		-O ₃	2,571(33)
-O ₄	3,287(48)		-O ₃	2,625(34)
-O ₄	3,504(48)		-O ₄	2,456(45)
			-O ₄	3,201(54)
Ca ₂ -O ₂	2,449(32)	(x2)	-O ₅	2,484(44)
-O ₂	2,619(32)	(x2)	-O ₅	2,949(49)
-O ₃	2,796(38)		O ₃ -O ₃	3,004(51)
-O ₃	2,978(38)		-O ₄	2,840(43)
-O ₃	3,028(38)		-O ₅	2,724(37)
-O ₃	3,196(38)			
-O ₅	2,329(48)	(x2)		
-O ₅	2,515(48)	(x2)		
Ca ₁ -Ca ₂	3,682	(x2)		

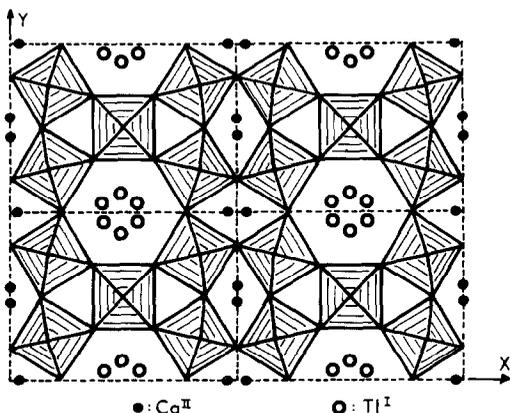


FIG. 1. Projection de la structure de $\text{Ca}_2\text{TiTa}_5\text{O}_{15}$ selon $[001]$. Les deux types de calcium et le thallium sont chacun en répartition statistique au sein de leur cavité qui contient globalement un ion.

(1) Un octaèdre peu déformé autour du tantale noté Ta_2 auquel correspondent des distances $\text{Ta}-\text{O}$ de 1,99 et 1,93 Å; la valeur moyenne 1,97 Å est celle habituellement rencontrée pour les environnements octaédriques réguliers du tantale.

(2) Un octaèdre plus déformé que le précédent, autour du tantale noté Ta_1 , auquel correspond une plus grande dispersion des distances $\text{Ta}-\text{O}$ de 1,84 à 2,08 Å pour une valeur moyenne de 1,97 Å.

La charpente covalente tridimensionnelle délimite quatre types de cavités. La plus volumineuse est occupée par le thallium, la plus petite est vide et les deux autres sont occupées par le calcium. Les cavités d'un même type communiquent entre elles pour former des tunnels selon l'axe c . Toutefois la dimension du "goulot d'étranglement" n'est importante que dans le cas des cavités occupées par le thallium. Ce "goulot d'étranglement" est alors constitué par un hexagone déformé d'oxygènes qui rappelle celui rencontré dans les pyrochlores (la déformation est de type bateau alors qu'elle est de type chaise dans les pyrochlores).

Le thallium est réparti statistiquement sur deux positions voisines du centre d'une cavité délimitée par 18 oxygènes (12 + 6).

Cette position rappelle celle observée par Gatehouse pour les tantalates de type bronze hexagonal $\text{MTa}_{3,40}\text{O}_9$ ($M = \text{K}, \text{Rb}$) (7). Pour Tl_1 , la distance moyenne correspondant aux 12 plus proches voisins est 3,43 Å, elle est de 3,98 Å pour les six autres. Pour Tl_2 , ces deux types de distances sont respectivement égales à 3,43 et 4,05 Å.

Le calcium est réparti statistiquement sur deux positions voisines du centre de cavités délimitées par 12 oxygènes. Le polyèdre de coordination d'un calcium en cote voisine de $\frac{1}{2}$ peut être décrit comme formé d'oxygènes disposés aux sommets de deux losanges en cote 0 et 1 et d'un rectangle en cote $\frac{1}{2}$. Les distances moyennes Ca_1-O et Ca_2-O sont respectivement 2,69 et 2,65 Å.

Discussion et conclusion

Il existe une filiation structurale étroite entre un grand nombre de charpentes covalentes construites à partir d'octaèdres MO_6 par mise en commun de sommets. Il est possible par assemblage en chicane d'unités M_5O_{15} , qui par translation dans les trois directions de l'espace constituent la charpente covalente de $\text{Ca}_2\text{TiTa}_5\text{O}_{15}$, de décrire la structure du bronze quadratique (Fig. 2).

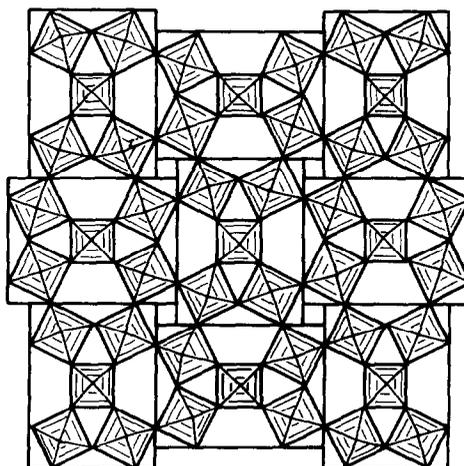


FIG. 2. Description de la structure type bronze de tungstène quadratique à partir d'unités M_5O_{15} .

L'assemblage idéal est moins compact que celui que nous venons de décrire; cependant la comparaison des volumes de la maille orthorhombique et des mailles quadratiques effectivement obtenues pour un même rayon ionique pondéré $r = (r_{M^I} + 2r_{M^{II}})/3$ semble indiquer une moins grande compacité de la phase orthorhombique. Il sera intéressant d'étudier l'effet des hautes pressions sur cette phase. La Fig. 3 représente la filiation structurale entre notre phase et le bronze hexagonal: selon y on retrouve la même condensation des unités M_5O_{15} alors que selon x , les deux calciums de notre phase sont remplacés par un octaèdre de formulation structurale MO_3 et un cation volumineux qui se trouve ainsi dans un site identique à celui occupé par le thallium I en accord avec la formule limite de ces bronzes $M_{0,33}^I \text{WO}_3$.

La charpente covalente de $\text{Ca}_2\text{TlTa}_5\text{O}_{15}$ peut aussi s'interpréter en terme d'intercroissance entre bronze de tungstène hexagonal et structure WO_3 . Selon le formalisme proposé par Hussain et Kihlberg (8) la charpente s'écrit alors $(2)_1$.

La stabilité relative du type bronze quadratique et du type $(2)_1$ dépend essen-

tiellement de la compatibilité entre volume des cavités et taille des cations. Le type structural que nous venons de décrire est adopté lorsque M^I est un cation monovalent volumineux tel que Tl, Rb, Cs et M^{II} un cation, qui en coordination 12, a un rayon ionique voisin de 1,20 Å: Ca, Sr, Ba, Pb, ce que nous avons confirmé par la synthèse des phases $\text{Ca}_2\text{RbTa}_5\text{O}_{15}$ et $\text{Ca}_2\text{CsTa}_5\text{O}_{15}$.

L'étude de nombreuses substitutions est en cours. Elles concernent: (1) le remplacement du tantale par le niobium; (2) le remplacement de M^V par M^{VI} afin de créer des lacunes sur le réseau cationique; (3) des substitutions couplées de 2 M^{II} par M^I et M^{III} , M^{III} pouvant être un lanthanide; et (4) l'insertion d'ions lithium dans les petites cavités prismatiques.

Nous développons parallèlement l'étude des propriétés physiques de ces nouveaux matériaux relativement proches du banana: $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$.

Remerciements

Nous remercions M. le Professeur B. Raveau de l'Université de Caen pour de fructueuses discussions scientifiques.

References

1. A. MAGNELI, *Ark. Kemi*, **1**, 213 (1949).
2. G. BURNS, E. A. GIESS, D. F. O'KANE, B. A. SCOTT, ET A. W. SMITH, *J. Phys. Soc. Japan* **28**, 153 (1970).
3. F. W. AINGER, W. P. BICKLEY, ET G. V. SMITH, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **18**, 221 (1970).
4. J. RAVEZ, J. P. BUDIN, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **5**, 239 (1972).
5. J. RAVEZ, A. PERRON, ET J. P. CHAMINADE, *C.R. Acad. Sci.* **274**, 1450 (1972).
6. J. P. CHAMINADE, A. PERRON, J. RAVEZ, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **10**, 3751 (1972).
7. B. M. GATEHOUSE, *J. Less-Common Metals*, **50**, 139 (1976).
8. A. HUSSAIN ET L. KIHLBORG, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 551 (1976).

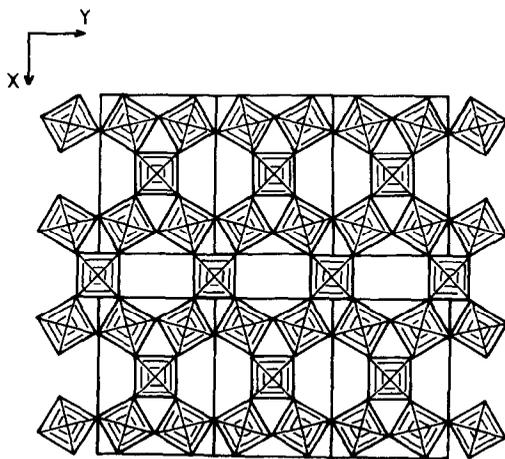


FIG. 3. Filiation structurale entre $\text{Ca}_2\text{TlTa}_5\text{O}_{15}$ et le bronze de tungstène hexagonal.