

Les différentes formes cristallines de Y_3ReO_8 : Relations avec la structure fluorine

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

Equipe de Cristallographie et Physico-Chimie des Matériaux associée au CNRS (ERA 897), Université de Clermont II, B.P. 45, 63170 Aubiere, France

ET M. GASPERIN

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au CNRS (LA 09), Université P. et M. Curie, 4, Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

Received August 11, 1980; in revised form November 12, 1980

The monoclinic $Y_3ReO_8\beta$ phase is synthesized at 40 kbar and 900°C. The crystal structure is solved to an R value of 0.058 for 1341 observed reflections, by conventional methods using automated four-circle diffractometer data. This structure can be visualized as a fluorite-related superstructure, the large difference between the ionic radii of Re^{7+} and Y^{3+} being favorable to cation ordering. The heating to 500°C of this phase under atmospheric pressure leads to a disordered fluorite structure of the form $Y_3ReO_8\alpha$. An intermediary metastable phase $Y_3ReO_8\alpha'$ is obtained by heating a $Y_3ReO_8\beta$ single crystal to 350°C. The structural relations between these three crystalline forms of Y_3ReO_8 and the fluorite structure are discussed.

Introduction

Une étude préliminaire des phases Ln_3ReO_8 (1) avait montré l'existence de trois types structuraux représentés respectivement par:

— La_3ReO_8 , de symétrie monoclinique (pseudo-orthorhombique), groupe d'espace $C2_1$,

— Sm_3ReO_8 , de symétrie monoclinique, groupe d'espace $P2_1/a$.

— Y_3ReO_8 cubique, de type fluorine.

En vue d'établir une filiation structurale entre ces différents types de phases et de montrer leur relation avec la maille fluorine nous avons déterminé les structures de Sm_3ReO_8 (2) et La_3ReO_8 (3). Le présent

travail est relatif à l'étude du composé Y_3ReO_8 représentatif du troisième type structural.

Partie expérimentale

Les cristaux des phases précédemment étudiées (Sm_3ReO_8 et La_3ReO_8) avaient tous été obtenus par action directe, à l'air ambiant, de Re_2O_7 gazeux sur l'oxyde Ln_2O_3 à 900°C. Cette méthode de cristallogénèse ne permet pas d'obtenir des monocristaux de Y_3ReO_8 en raison de la faible stabilité thermique de ce composé. Son domaine d'existence, qui apparaît sur le thermogramme de décomposition du perchénate $Y(ReO_4)_3$, est en effet très réduit,

de l'ordre de 50°C (1). De nombreux essais effectués, soit en atmosphère confinée à partir du mélange $Y_2O_3 + Re_2O_7$, soit par la méthode des flux, se sont également avérés infructueux.

Nous avons pensé que l'emploi de pressions élevées pouvait bloquer la décomposition et permettre d'opérer à des températures plus élevées. Nous avons pu ainsi obtenir des cristaux de Y_3ReO_8 en chauffant à 900°C pendant 1 heure, le mélange $Y(ReO_4)_3 + 4 Y_2O_3$ additionné de quelques gouttes d'eau, sous une pression de 40 kbar.

L'étude d'un monocristal par les méthodes conventionnelles de Weissenberg et de Précession conduit à une maille monoclinique de paramètres:

$$\begin{aligned} a &= 14,391(10) \text{ \AA} \\ b &= 7,196(5) \text{ \AA} \\ c &= 6,045(5) \text{ \AA} \\ \gamma &= 112^\circ 08'(5) \end{aligned}$$

tout à fait comparable à celle de Sm_3ReO_8 (2) (groupe d'espace $P2_1/a$).

La synthèse sous haute pression conduit donc à un composé isotype de Sm_3ReO_8 alors qu'à pression ordinaire on obtient, dans tous les cas, une phase de type fluorine de paramètre $a = 5,327(2) \text{ \AA}$. Ce

résultat peut s'expliquer par le fait que la forme haute pression (β) présente une compacité supérieure à celle de la forme basse pression (α) (145,02 \AA^3 dans le premier cas, 151,18 \AA^3 dans le second pour une unité formulaire Y_3ReO_8).

Etude structurale de $Y_3ReO_8\beta$

La détermination structurale de $Y_3ReO_8\beta$ a été entreprise à partir de l'enregistrement des intensités mesurées à l'aide du diffractomètre automatique CAD 4 du Centre de Mesures Physiques de Clermont-Ferrand sur un cristal sensiblement isodiamétrique ($\mu R = 3$). L'exploration de l'unité asymétrique de l'espace réciproque nous a conduit à enregistrer 1356 réflexions indépendantes non nulles dans des conditions analogues à celles décrites dans un précédent mémoire (2).

L'analogie observée avec Sm_3ReO_8 nous a conduit à effectuer l'affinement à partir des positions atomiques déterminées pour ce composé (2). Après affinement et introduction des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les atomes lourds, nous obtenons une valeur de R de 0,058 pour 1341 réflexions indépendantes non nulles. Le Tableau I rend compte des résultats.

TABLEAU I

COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPE ET ANISOTROPE ($\times 10^4$)

	x	y	z	β_{11} ou B	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{13}	$\langle B \rangle_{eq}$ (\AA^2)
Re	0,0874(1)	0,8215(1)	0,7671(1)	0(0)	46(1)	34(2)	10(0)	-1(1)	-4(2)	0,4
Y(1)	0,1684(2)	0,0917(4)	0,3429(4)	4(1)	63(4)	98(6)	12(2)	-2(2)	-53(4)	0,9
Y(2)	0,3029(1)	0,4032(3)	0,7553(4)	2(1)	51(4)	47(4)	10(1)	-4(2)	-3(4)	0,6
Y(3)	0,0505(2)	0,3507(3)	0,7765(4)	3(1)	57(4)	80(6)	8(1)	7(2)	-15(4)	0,8
O(1)	0,3291(13)	0,7032(26)	0,5179(29)	0,5 (0,2)						
O(2)	0,1633(12)	0,3596(25)	0,5252(27)	0,3 (0,2)						
O(3)	0,9766(13)	0,5831(27)	0,8211(29)	0,7 (0,2)						
O(4)	0,2174(12)	0,0403(24)	0,7078(28)	0,6 (0,2)						
O(5)	0,0885(15)	0,9014(32)	0,0618(35)	1,3 (0,3)						
O(6)	0,1676(12)	0,6734(26)	0,8620(28)	0,5 (0,2)						
O(7)	0,0942(14)	0,7293(29)	0,4658(32)	0,9 (0,2)						
O(8)	0,0258(14)	0,9911(29)	0,6826(33)	1,0 (0,3)						

TABLEAU II
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å)

Octaèdres ReO_6	
Re-O(8): 1,83(2)	
Re-O(5): 1,87(2)	
Re-O(3): 1,88(1)	
Re-O(6): 1,93(2)	
Re-O(7): 1,95(2)	
Re-O(4): 1,97(1)	
(Re-O) = 1,90	
Tétraèdres Y_4O	
O(1)-Y(2): 2,37(2)	
O(1)-Y(3): 2,40(2)	
O(1)-Y(1): 2,45(2)	
O(1)-Y(2): 2,50(2)	
O(2)-Y(3): 2,21(2)	
O(2)-Y(1): 2,25(2)	
O(2)-Y(2): 2,28(2)	
O(2)-Y(2): 2,36(2)	
Polyèdres YO_n ($n = 7,8$)	
Y(1)-O(5): 2,21(2)	Y(1)-O(4): 2,33(2)
Y(1)-O(2): 2,24(2)	Y(1)-O(4): 2,39(2)
Y(1)-O(6): 2,33(1)	Y(1)-O(1): 2,45(2)
	Y(1)-O(7): 2,53(2)
	Y(1)-O(8): 2,63(2)
Y(2)-O(2): 2,28(2)	Y(2)-O(4): 2,45(2)
Y(2)-O(2): 2,36(2)	Y(2)-O(1): 2,50(2)
Y(2)-O(1): 2,37(2)	Y(2)-O(6): 2,51(2)
Y(2)-O(7): 2,40(2)	
Y(3)-O(2): 2,21(2)	Y(3)-O(1): 2,41(2)
Y(3)-O(3): 2,31(2)	Y(3)-O(7): 2,43(2)
Y(3)-O(5): 2,35(2)	Y(3)-O(3): 2,54(2)
Y(3)-O(6): 2,36(2)	Y(3)-O(8): 2,54(2)

tats obtenus.¹ Le calcul des distances interatomiques et angles de liaison caractéristiques (Tableau II) confirme la grande analogie avec Sm_3ReO_8 ; ces deux structures sont caractérisées par la présence de paires d'octaèdres ReO_6 reliés entre eux par une distance O-O relativement courte (2,35(4) Å) et disposés en spirale autour d'une double chaîne de tétraèdres Y_4O reliés par des arêtes. La seule différence

¹ Les facteurs de structure observés et calculés peuvent être obtenus auprès des auteurs.

notable est la coordinence sept de Y(2) alors que tous les atomes de samarium présentaient une coordinence de huit.

Relations structurales entre $\text{Y}_3\text{ReO}_8\beta$ et la fluorine: Passage à la forme $\text{Y}_3\text{ReO}_8\alpha$.

La Fig. 1 représente la projection des atomes lourds de $\text{Y}_3\text{ReO}_8\beta$ sur le plan xOy . Il est facile de relier la maille monoclinique à une pseudo-maille fluorine octuple dont les vecteurs de base se déduisent de la précédente par les relations suivantes:

$$\mathbf{a}_F = \frac{1}{2} \mathbf{a}_m - \mathbf{b}_m$$

$$\mathbf{b}_F = \frac{1}{2} \mathbf{a}_m - \mathbf{b}_m$$

$$\mathbf{c}_F = 2 \mathbf{c}_m$$

Les diagonales des faces (110) de cette super-maille fluorine sont rigoureusement parallèles aux vecteurs de base de la maille monoclinique dont les modules sont dans le rapport 2/1 ($a = 14,391$ Å, $b = 7,196$ Å). On peut donc considérer cette forme haute pression monoclinique comme une fluorine ordonnée et nous avons tenté d'obtenir par recuit la forme désordonnée $\text{Y}_2\text{ReO}_8\alpha$ obtenue à pression atmosphérique. De plus la faible variation de volume entre les formes β et α (580,09 et 604,7 Å³ respectivement), permettait d'espérer l'obtention directe de

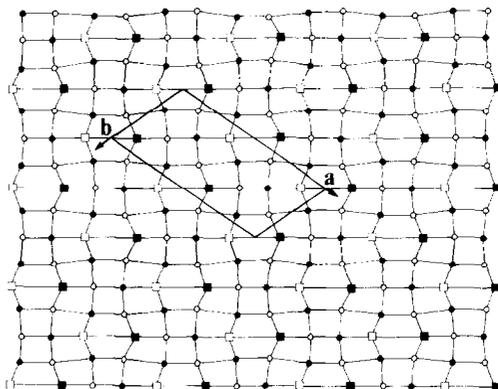


FIG. 1. Projection des atomes lourds de $\text{Y}_3\text{ReO}_8\beta$ sur le plan xOy . Re: □, $z \sim 0,25$; ■, $z \sim 0,75$. Y: ○, $z \sim 0,25$; ●, $z \sim 0,75$.

TABLEAU III
COORDONNÉES ATOMIQUES DES ATOMES LOURDS

	Hypothèse 1				Hypothèse 2			
	Y(1)	Re	Y(2)	Y(3)	Y(1)	Y(2)	Re(1)	Re(2)
<i>x</i>	0,854	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	0	0,862	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	0
<i>y</i>	-0,854	$\frac{2}{3}$	0	0	-0,862	$\frac{2}{3}$	0	0
<i>z</i>	0,309	0,322	0	0	0,314	0,318	0	0
<i>B</i>	0,38	1,45	0,40	0,46	0,39	0,46	1,72	1,89

monocristaux de la forme α à partir de ceux de la forme β .

Les résultats obtenus sont fonction de la température de recuit:

—pour $\theta \leq 300^\circ\text{C}$ les cristaux ne subissent aucune modification structurale;

—pour $300 < \theta \leq 500^\circ\text{C}$ les cristaux éclatent en cristallites possédant une symétrie différente de $\text{Y}_3\text{ReO}_8\beta$ et dont la taille diminue avec la température;

—pour $\theta > 500^\circ\text{C}$ on obtient une poudre dont le diffractogramme X est identique à celui de $\text{Y}_3\text{ReO}_8\alpha$.

Nous avons donc entrepris l'étude structurale d'un cristal, que nous désignerons $\text{Y}_3\text{ReO}_8\alpha'$, obtenu par recuit de $\text{Y}_3\text{ReO}_8\beta$ à 350°C . L'examen des clichés de Weissenberg et de Précession conduit à lui attribuer une maille hexagonale de paramètres $a = 7,485(8) \text{ \AA}$, $c = 9,406(9) \text{ \AA}$, groupe de Laue $\bar{3}m$. Les conditions d'existence sont compatibles avec l'un des groupes d'espace $P\bar{3}m1$, $P3m1$, $P321$. Les intensités ont été enregistrées dans les mêmes conditions que celles de $\text{Y}_3\text{ReO}_8\beta$ en effectuant une correction d'absorption qui utilise la méthode analytique de De Meulenaer et Tompa (Programme AGNOST) (4).

L'examen des sections de la fonction de Patterson permet de localiser les atomes lourds mais les pics observés étant tous multiples il n'est pas possible de différencier, à priori, les positions des atomes d'yttrium et de rhénium. Dans le groupe centrosymétrique $P\bar{3}m1$, compte tenu de

la multiplicité des sites, deux hypothèses sont possibles (Tableau III).

Dans les deux cas on aboutit à des valeurs de R peu différentes: 0,112 dans l'hypothèse 1, 0,103 dans l'hypothèse 2, pour 101 réflexions indépendantes.

Le passage aux groupes non centrosymétriques $P3m1$ et $P321$ ne permet pas, malgré une augmentation du nombre des paramètres variables, d'abaisser le facteur de confiance de façon sensible. Nous avons donc poursuivi tous les calculs dans le groupe $P\bar{3}m1$.

L'étude des sections de la "fonction différence" de densité électronique permet de localiser dans les deux cas l'ensemble des atomes d'oxygène dans des positions sensiblement identiques. Cependant il n'est pas possible d'affiner leurs coordonnées de po-

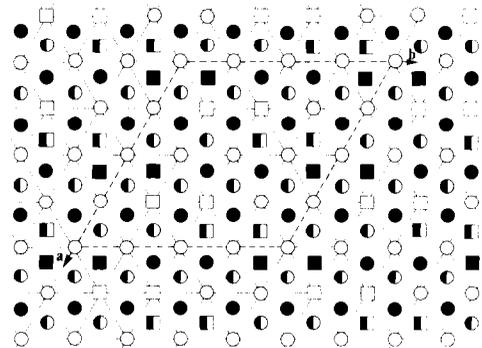


FIG. 2. Projection des atomes lourds suivant l'axe (111) de la super-maille fluorine idéalisée pour $\text{Y}_3\text{ReO}_8\beta$. Re: \square , $z = 0$; \blacksquare , $z = \frac{1}{3}$; \blacksquare , $z = \frac{2}{3}$. Y: \circ , $z = 0$; \odot , $z = \frac{1}{3}$; \bullet , $z = \frac{2}{3}$.

sition atomique, les variations étant inacceptables et les facteurs d'agitation thermique très hétérogènes. A ce stade nous avons effectué un affinement des taux d'occupation des quatre sites métalliques en respectant la stoechiométrie du composé. Celui-ci n'a pas permis d'améliorer de façon satisfaisante le facteur R .

On peut donc penser que lors du recuit nous avons préalablement obtenu une phase métastable semi-ordonnée qu'il n'est pas possible de décrire cristallographiquement, certains sites étant occupés par les deux types d'atomes. Ceci se manifeste sur les valeurs des facteurs d'agitation thermi-

que importantes pour les atomes de rhénium et faibles pour les atomes d'yttrium. Ces deux hypothèses peuvent donc être considérées comme les images de deux "structures limites" de $Y_3ReO_8\alpha'$. Le désordre observé pour les atomes lourds dont les polyèdres anioniques sont très différents (cf. $Y_3ReO_8\beta$) explique l'impossibilité d'affiner les positions des atomes d'oxygène.

Par ailleurs la présence d'une macle par pseudo-symétrie semble exclue du fait de l'analyse du profil des raies effectuée en retour.

Discussion

Afin de voir de quelle façon ces différentes formes cristallines de Y_3ReO_8 dérivent de la structure fluorine, nous avons représenté les projections idéalisées des atomes lourds (Figs. 2, 3, 4).

Dans le cas des mailles fluorines ou superfluorine les projections suivant les quatre axes ternaires sont équivalentes à une rotation de 60° près. L'observation de ces schémas montre le passage graduel de la forme fluorine ordonnée $Y_3ReO_8\beta$ à la forme désordonnée $Y_3ReO_8\alpha$ en passant par la forme semi-ordonnée $Y_3ReO_8\alpha'$.

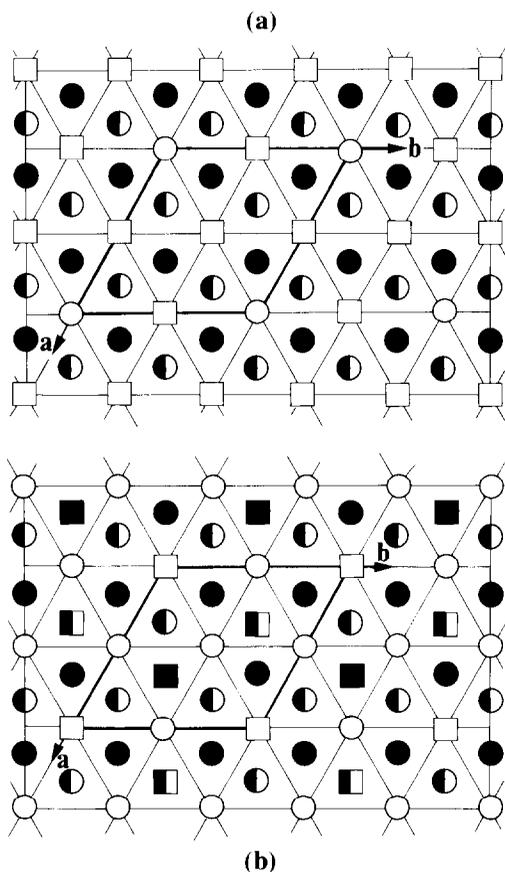


FIG. 3. Projection des atomes lourds suivant l'axe (001) de la maille hexagonale pour $Y_3ReO_8\alpha'$ ((a) Hypothèse n° 1; (b) Hypothèse n° 2). Re: \square , $z = 0$; \blacksquare , $z = \frac{1}{3}$; \blacksquare , $z = \frac{2}{3}$. Y: \circ , $z = 0$; \bullet , $z = \frac{1}{3}$; \bullet , $z = \frac{2}{3}$.

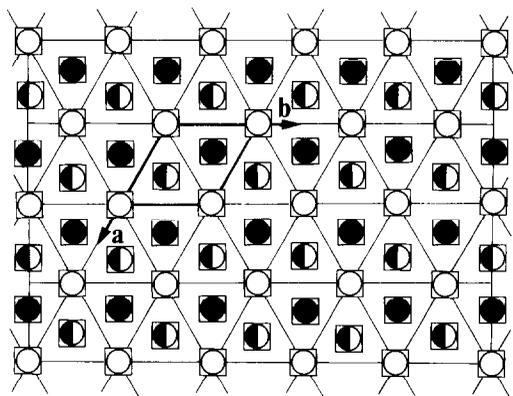


FIG. 4. Projection des atomes lourds suivant l'axe (111) de la maille fluorine pour $Y_3ReO_8\alpha$. Re, Y: \square , $z = 0$; \blacksquare , $z = \frac{1}{3}$; \blacksquare , $z = \frac{2}{3}$.

Dans le cas de la forme ordonnée $Y_3ReO_8\beta$, il est possible de visualiser une pseudo-maille hexagonale dont le paramètre a est un multiple d'ordre quatre de celui de la maille hexagonale décrivant la forme désordonnée $Y_3ReO_8\alpha$.

Dans les deux hypothèses envisagées pour la forme hexagonale $Y_3ReO_8\alpha'$, on observe simplement un doublement du paramètre de la maille fluorine simple. Ce dernier type structural apparaît donc bien comme un état intermédiaire, probablement métastable, entre la forme monoclinique où l'on observe un classement des cations Re^{7+} et Y^{3+} et la forme fluorine où ceux-ci sont distribués de façon statistique. Cette distribution a été vérifiée à partir des intensités d'un diagramme de poudre effec-

tué sur les cristallites de $Y_3ReO_8\beta$ chauffées au-dessus de $500^\circ C$.

Remerciements

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

References

1. G. BAUD ET J.-P. BESSE, *Mater. Res. Bull.* **9**, 1499 (1974).
2. J.-P. BESSE, M. BOLTE, G. BAUD, ET R. CHEVALIER, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 3045 (1976).
3. G. BAUD, J.-P. BESSE, R. CHEVALIER, ET M. GASPERIN, *J. Solid State Chem.* **29**, 267 (1979).
4. J. DE MEULENAER ET H. TOMPA, *Acta Crystallogr.* **19**, 1014 (1965).