

## Affinement de la structure de $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ et répartition des cations

MADELEINE GASPERIN

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

Received September 21, 1983; in revised form December 30, 1983

$\text{TiNb}_2\text{O}_7$  is monoclinic  $C2/m$  with  $a = 20.351(3)$ ,  $b = 3.801(2)$ ,  $c = 11.882(2)$  Å,  $\beta = 120.19^\circ$ ,  $Z = 6$ . The structure, determined by Wadsley in 1961 from visual estimation of intensities, has been refined to  $R = 0.065$  for 915 reflexions with  $I \geq 3\sigma I$ . This study shows that Ti and Nb are not randomly distributed: like several niobo or tantalotitanates with edge-sharing octahedra, this one shows preferential occupation of one type of site by the titanium atoms.

### Introduction

La synthèse et la structure de  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  ont été publiées par Wadsley en 1961 (1).

Sans vouloir remettre en cause l'arrangement atomique trouvé, il nous a semblé que l'obtention accidentelle de monocristaux de ce composé était l'occasion, grace aux techniques actuelles, de préciser sur deux points le travail antérieur: les distances interatomiques et la répartition des cations Nb et Ti entre les différents sites octaédriques de la structure.

La synthèse entreprise avait pour but de faire croître des monocristaux du composé  $\text{Ba}_2\text{Ti}_3\text{Nb}_4\text{O}_{18}$  récemment décrit (2). Le produit, cristallisé en poudre à partir du mélange  $\text{BaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$  chauffé dans les proportions voulues à  $1100^\circ\text{C}$  était mélangé à un poids égal d'oxyde de bore et chauffé à  $1250^\circ\text{C}$  pendant une nuit. Le résultat n'est pas le niobate attendu: après refroidissement, on retrouve des cristaux de type rutile, un verre de composition in-

connue et des plaquettes allongées dont les paramètres sont ceux de  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ .

### Partie expérimentale

Les caractéristiques du cristal utilisé sont données dans le Tableau I, celles de

TABLEAU I  
CARACTÉRISTIQUES DU CRISTAL

P.M.	345,72
Système	Monoclinique
Groupe	$C2/m$
$a$ (Å)	20,351(3)
$b$ (Å)	3,801(2)
$c$ (Å)	11,882(2)
$\beta$ (°)	120,19(1)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	794,45
$Z$	6
$D_{th}$ (g/cm <sup>3</sup> )	4,33
$\mu_{\text{Cu}}$ (cm <sup>-1</sup> )	497
$F(000)$	954
Dimensions (μm)	240 × 100 × 40
Faces	(001) (00 $\bar{1}$ ) (010) (0 $\bar{1}$ 0) (30 $\bar{1}$ ) ( $\bar{3}$ 01)

TABLEAU II  
CONDITIONS D'ENREGISTREMENT  
DIFFRACTOMÉTRIQUE ET D'AFFINEMENT

Diffractomètre	Philips PW1100, mono-chromateur de graphite
$\lambda$	$\text{CuK}\alpha$
Méthode d'intégration	$\omega/2\theta$
Vitesse de balayage (°/s)	0,025
Limites de $\theta$ (°)	$0 < \theta < 77$
Limites de $h, k, l$	$-23 \leq h < 22, 0 \leq k \leq 4,$ $0 \leq l \leq 14$
Nombre de réflexions	915 avec $I \geq 3\sigma(I)$
$R$ final	0,065
$R_w$	0,089
Hauteur du pic maximum de la dernière série-différence	} $1 \text{ e}^-/\text{Å}^3$
Rapport max. déplacement/erreur dans le dernier cycle	

l'enregistrement diffractométrique et de l'affinement dans le Tableau II.

Les sections de Patterson tridimensionnelles confirment les résultats de Wadsley dans le groupe  $C2/m$ , tous les atomes se

trouvant aux niveaux  $y = 0$  et  $\frac{1}{2}$ . Après correction de l'absorption par la méthode analytique de de Meulenaer et Tompa (3), les affinements par moindres carrés (AFFINE: modification du programme Busing, Martin, et Levy (4)) donnent  $R = 0,09$  et  $R_w = 0,13$  en prenant, comme dans l'étude précédente, un facteur de diffusion identique pour tous les cations:

$$f(A) = [2f(\text{Nb}^{5+}) + f(\text{Ti}^{4+})]/3.$$

A ce stade, l'affinement des occupations de site permet de dénombrer le nombre d'électrons présents dans chaque site A et conduit à attribuer à A(1) et A(2) le facteur de diffusion  $f = [5f(\text{Ti}^{4+}) + 21f(\text{Nb}^{5+})]/26$  à A(3) et A(4)  $f = [5f(\text{Ti}^{4+}) + 13f(\text{Nb}^{5+})]/18$ , et à A(5)  $f = [9f(\text{Ti}^{4+}) + 5f(\text{Nb}^{5+})]/14$ .

Dans ces conditions, les affinements des paramètres puis des facteurs de température anisotropes donnent  $R = 0,065$  et  $R_w = 0,089$  ( $w = 1/\sigma^2$ ). Les trois réflexions 020,003 et 005, affectées par l'extinction, ont été éliminées du dernier calcul de  $R$ . Les

TABLEAU III  
COORDONNÉES ATOMIQUES ( $\times 10^4$ ) ET COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE ÉQUIVALENTS  
 $B_{\text{eq.}} = 4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$

		$x$	$y$	$z$	$B_{\text{eq.}}$	Taut d'occupation avec $f(A) = [2f(\text{Nb}^{5+}) + f(\text{Ti}^{4+})]/3$
A(1)	2(a)	0	0	0	2,5	1,088(7)
A(2)	4(i)	1856(1)	0	0060(1)	2,0	1,084(9)
A(3)	4(i)	0786(1)	0	6368(1)	1,6	1,032(8)
A(4)	4(i)	8889(1)	0	6307(1)	1,4	1,038(8)
A(5)	4(i)	2931(1)	0	3976(2)	1,7	0,831(8)
O(1)	4(i)	1738(4)	0	5859(7)	1,5	
O(2)	4(i)	3730(4)	0	5800(8)	1,4	
O(3)	4(i)	5967(5)	0	6210(8)	1,7	
O(4)	4(i)	7909(5)	0	6188(9)	2,2	
O(5)	4(i)	2508(4)	0	1973(7)	1,6	
O(6)	4(i)	7094(5)	0	0022(8)	1,6	
O(7)	4(i)	8996(5)	0	9863(8)	2,4	
O(8)	4(i)	0250(5)	0	4188(8)	1,8	
O(9)	4(i)	8753(4)	0	1885(8)	1,8	
O(10)	2(b)	$\frac{1}{2}$	0	0	2,6	
O(11)	4(i)	0495(4)	0	1979(8)	2,2	

TABLEAU IV  
DISTANCES DANS LES POLYÈDRES ET DISTANCES  
ENTRE CATIONS (Å). L'ERREUR PORTE SUR LE  
DERNIER CHIFFRE. L'IMPRÉCISION SUR LES  
PARAMÈTRES N'EST PAS PRISE EN COMPTE

A(1)-O(10)	1,900(0) × 2	A(5)-O(5)	1,757(8)
-O(7)	1,97(1) × 2	-O(4)	1,79(1)
-O(11)	2,04(1) × 2	-O(1)	1,990(2) × 2
(A(1)-O)	1,97	-O(3)	2,18(1)
		-O(2)	2,209(7)
A(2)-O(7)	1,78(1)	(A(5)-O)	1,987
-O(6)	1,967(3) × 2		
-O(5)	1,974(7)	A(1)-A(2)	3,742(2) × 2
-O(9)	1,998(8)	-A(4)	3,793(1) × 2
-O(6)	2,19(1)	-A(1)	3,801 × 2
(A(2)-O)	1,979		
		A(2)-A(2)	3,297(3) × 2
A(3)-O(9)	1,797(9)	-A(5)	3,716(1)
-O(8)	1,86(1)	-A(1)	3,742(2)
-O(3)	1,963(3) × 2	-A(3)	3,791(1)
-O(1)	2,22(1)	-A(2)	3,801 × 2
-O(8)	2,249(9)		
(A(3)-O)	2,010	A(3)-A(3)	3,216(2)
		-A(5)	3,251(2) × 2
A(4)-O(11)	1,775(8)	-A(4)	3,557(2)
-O(4)	1,93(1)	-A(2)	3,791(1)
-O(2)	1,971(2) × 2	-A(3)	3,801 × 2
-O(8)	2,11(1)	-A(4)	3,824(3)
-O(1)	2,329(9)		
(A(4)-O)	2,014		
A(4)-A(5)	3,324(1) × 2		
-A(3)	3,557(2)		
-A(5)	3,713(3)		
-A(1)	3,793(1)		
-A(4)	3,801 × 2		
-A(3)	3,824		
A(5)-A(3)	3,251(2) × 2		
-A(4)	3,324(1) × 2		
-A(4)	3,713(3)		
-A(2)	3,716(1)		
-A(5)	3,801 × 2		

synthèses de Fourier montrent que les pics A ont une hauteur équivalente.

Les facteurs de diffusion sont ceux des "International Tables for X-Ray Crystallography" (5) et la dispersion anormale a été prise en compte pour Nb et Ti. Un essai dans le groupe C2 n'améliore pas les résultats. (La liste des facteurs de structure peut être obtenue auprès de l'auteur.)

## Resultats

Les paramètres atomiques et les facteurs de température isotropes équivalents sont reportés dans le Tableau III. Les distances

dans les polyèdres et entre cations figurent dans le Tableau IV.

Cette étude confirme les résultats de Wadsley en leur apportant une précision difficile à atteindre à partir de mesures visuelles. Toutes les distances O-O et A-O ont été calculées; les plus courtes sont: O(6)-O(6) = 2,54 Å (au lieu de 2,36 Å) et A(5)-O(5) = 1,757 Å (au lieu de 1,64 Å), ce qui est plus satisfaisant.

Mais surtout, l'affinement des occupations confirme ce que suggère un tel arrangement (Fig. 1): la préférence du titane, moins chargé et plus petit, pour les centres d'octaèdres ayant les octaèdres voisins les plus proches et en plus grand nombre, de façon à diminuer les effets de répulsion coulombienne. C'est ainsi qu'à la place d'une répartition uniforme de 33% d'atomes de Ti on en trouve 64% dans l'octaèdre A(5) lié à huit autres par quatre arêtes et quatre sommets, alors que l'octaèdre A(2) lié à sept autres, dont deux seulement par une arête et l'octaèdre A(1) lié à six autres uniquement par les sommets n'en contiennent que 19%. Quant aux sites A(3) et A(4) dont la situation est intermédiaire, ils contiennent 28% de titane.

Le Tableau IV montre bien que le polyèdre entourant le cation A(1) est plus régulier que les autres dont les distorsions compensent les contraintes imposées par les associations par les arêtes. Il est visible aussi sur le Tableau III que les contraintes

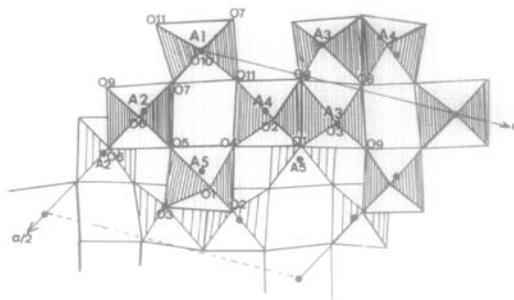


FIG. 1. Projection de la structure sur le plan (010). Hachures serrées:  $y = 0$ . Hachures larges:  $y = 1/2$ .

plus faibles sur l'octaèdre A(1) se traduisent, aussi bien pour le cation que pour les anions (O(10), O(11), et O(7)) par un facteur d'agitation thermique plus élevé.

Un ordre partiel de ce genre a été trouvé précédemment dans plusieurs niobo ou tantalitanates (6, 7).

Il diffère de celui trouvé récemment dans  $\text{Ba}_2\text{Ti}_3\text{Nb}_4\text{O}_{18}$  dans lequel Nb et Ti sont complètement différenciés dans certains sites de la structure. Dans le cas présent, d'après les distances séparant les cations (Tableau IV), il semble que le titane devrait être localisé de préférence dans les sites A(5) et A(3) aux environs desquels on trouve à la fois les cations les plus proches et les plus nombreux, les sites A(1), A(2), et A(4) concentrant le niobium. Un re-

froidissement plus lent devrait orienter dans ce sens les pourcentages obtenus.

### Références

1. A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* **14**, 660-664 (1961).
2. M. GASPERIN, *Acta Crystallogr.* **C40**, 9-11 (1984).
3. J. DE MEULENAER AND H. TOMPA, *Acta Crystallogr.* **19**, 1014-1018 (1965).
4. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, AND H. A. LEVY, O.R.F.L.S., Report ORNL-TM-305, Oakridge National Lab., Tennessee (1962).
5. "International Tables for X-Ray Crystallography," Tome IV. Kynoch Press, Birmingham (1974).
6. M. HERVIEU AND B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **32**, 161-165 (1980).
7. B. M. GATEHOUSE AND M. C. NESBIT, *J. Solid State Chem.* **39**, 1-6 (1981).