

Étude structurale d'un nouveau nitrure double $Ce_{15}B_8N_{25}$

J. GAUDE, P. L'HARIDON,* J. GUYADER, ET J. LANG

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

Received October 9, 1984; in revised form January 10, 1985

Le nitrure $Ce_{15}B_8N_{25}$ a été préparé par réaction des deux nitrures simples CeN et BN à 1750°C. L'obtention de monocristaux a permis de déterminer pour ce composé une structure originale. La maille est rhomboédrique avec les paramètres $a = 10,946(3)$ Å, $\alpha = 82,96(4)^\circ$ et $Z = 2$. Le groupe spatial est $R\bar{3}c$ (N° 167). L'affinement de la structure a été réalisé à partir de 904 réflexions obtenues par diffraction des rayons X par un monocristal, la valeur finale de facteur R étant de 0,046. L'assemblage tridimensionnel des atomes est constitué d'octaèdres NCe_6 , reliés entre eux par des motifs plans BN_3 . Les courtes distances Ce-Ce permettent de prévoir pour ce composé une conductibilité de type métallique. © 1985 Academic Press, Inc.

The reaction at 1750°C between CeN and BN leads to the nitride $Ce_{15}B_8N_{25}$. This compound has an original structure which has been determined from single crystal data. The unit cell is rhombohedral with parameters $a = 10.946(3)$ Å, $\alpha = 82.96(4)^\circ$, and $Z = 2$. The space group is $R\bar{3}c$ (No. 167). Structure refinement performed with 904 reflections gives a final R factor value of 0.046. The three-dimensional atomic packing is formed by NCe_6 octahedra linked together by planar BN_3 units. The short Ce-Ce distances suggest a metallic-type conductivity for the compound. © 1985 Academic Press, Inc.

Introduction

Dans le cadre de recherches concernant la synthèse et la caractérisation de nouveaux nitrures, nous nous sommes récemment intéressés au système LnN-BN où Ln est un élément de la série des lanthanides (1).

L'objet du présent mémoire est l'étude structurale d'un composé original mettant en jeu le cérium. Cet élément peut être aussi bien trivalent que tétravalent; il présente à ce titre un intérêt particulier parmi les lanthanides. On a montré que pour Ce il existe un phénomène singulier appelé fluc-

tuation inter-configuration lié au mouvement de l'électron entre les états $4f^2$, $5d^0$, $6s^2$, et $4f^1$, $5d^1$, $6s^2$. Ce transfert est très rapide (10^{-12} sec) et explique que dans certains composés, comme par exemple le nitrure de cérium, la valence de l'élément métallique est intermédiaire entre III et IV (2-6). Quand il est au degré +4, Ce possède la même configuration que Zr^{4+} , Hf^{4+} , et Th^{4+} dont les nitrures de type MN présentent des propriétés supraconductrices bien connues (7-11). Cependant celles de CeN n'ont pas été caractérisées.

Le composé $Ce_{15}B_8N_{25}$ possède une teneur en azote plus élevée que celle qui résulte du mélange des deux nitrures de départ: CeN et BN. Il s'agit donc vraisemblablement d'un composé à valence

* Auquel toute la correspondance doit être dirigée.

mixte où le cérium présente deux degrés d'oxydation différents.

Partie expérimentale

Le nitrure double est préparé à 1750°C environ, à partir d'un mélange mettant en jeu un produit commercial BN (Alfa) et CeN provenant de la réaction de Ce métallique (Fluka) avec de l'azote contenant moins de 5 ppm d'oxygène à 1100°C (12).

Les cristaux obtenus, de couleur noire à éclat métallique, se sont révélés être légèrement sensibles à l'humidité atmosphérique. Le monocristal étudié était un éclat séparé d'un agrégat. Il n'avait pas de forme géométrique bien déterminée, sa dimension la plus grande étant voisine de 0,2 mm.

Les paramètres de la maille rhomboédrique ont été déterminés et affinés à partir de 25 réflexions enregistrées sur un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD4. Les valeurs trouvées sont $a = 10,946(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 82,96(4)^\circ$; $V = 1284 \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; $d_{\text{calc}} = 6,56$.

Le groupe spatial $R\bar{3}c$ (N° 167) correspondant à la seule extinction observée au cours de l'enregistrement des données (hhl , $l = 2n + 1$) a été confirmé par la détermination structurale. Les pics de diffraction ont été enregistrés sur diffractomètre automatique jusqu'à un angle $\theta = 30^\circ$. Le tableau I rassemble les principaux paramètres concernant l'enregistrement et l'affinement de la structure. Après traitement des données on obtient 1058 réflexions indépendantes telles que $I > \sigma(I)$.

Détermination et affinement

Les positions des atomes de cérium ont été déduites de la solution présentant la meilleure figure de mérite donnée par le programme Multan. Les positions des atomes d'azote et de bore ont été déterminées à partir de cartes de densité électronique différence. Les affinements ont été effec-

TABLEAU I
PARAMÈTRES CONCERNANT L'ENREGISTREMENT ET
L'AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Dimension maximale du cristal (mm)	0,18
Coefficient linéaire d'absorption (mm ⁻¹)	26,4
Radiation utilisée (Å)	0,71069 ($\lambda\text{MoK}\alpha$)
Limite d'enregistrement (°)	$\theta < 30$
Balayage (°)	$\omega - 2\theta$
Amplitude (°)	$1 + 0,35\text{tg}\theta$
Ouverture (mm)	$2,40 + 0,5\text{tg}\theta$
Nombre de réflexions observées $> 3\sigma(I)$	904
Valeurs finales R ; R_w	0,046; 0,061
Écart-type d'une observation de poids unitaire (GOF)	1,76

tués avec un programme de moindres carrés utilisant une matrice complète, la quantité minimisée étant $\sum\omega(|F_o| - |F_c|)^2$. Les diverses variables affinées ont été successivement: les paramètres de position, les facteurs de température isotropes de tous les atomes et en dernier lieu les facteurs de température anisotropes des atomes de cérium et d'azote.

Les valeurs finales des facteurs R et R_w sont respectivement 0,046 et 0,061 pour 904 réflexions telles que $I > 3\sigma(I)$, le nombre total de variables étant de 74. Les pics de densité électronique résiduelle sont alors inférieurs à $1 e/\text{Å}^3$. Malgré la valeur élevée du coefficient d'absorption linéaire ($\mu_{\lambda\text{MoK}\alpha} = 264 \text{ cm}^{-1}$) nous n'avons pas effectué de correction d'absorption en raison des difficultés rencontrées pour définir la géométrie du cristal et les indices de ses nombreuses faces. Les facteurs de diffusion atomiques sont ceux des Tables Internationales (13), ils ont été corrigés de la dispersion anormale pour l'atome de cérium. Le facteur d'extinction secondaire affiné au cours des derniers cycles s'est stabilisé à la valeur de $2,57 \times 10^{-7}$. Tous les calculs ont été effectués sur un ordinateur PDP 11 en utilisant la bibliothèque de programmes SDP Enraf-Nonius (14).

TABLEAU II

COORDONNÉES RELATIVES DES ATOMES ET FACTEURS DE TEMPÉREATURE AVEC LES ÉCARTS TYPES

Atome	X	Y	Z	B (Å ²)		
Ce ₁	0.28623(7)	0.58605(7)	0.41194(6)	0.87(1)		
Ce ₂	0.16099(6)	0.42249(6)	0.90475(6)	0.82(1)		
Ce ₃	0.10064(6)	0.399	0.250	0.62(1)		
B ₁	0.165(1)	0.165	0.165	0.5(3)*		
B ₂	0.157(1)	0.066(1)	0.655(1)	0.9(2)*		
N ₁	0.000	0.000	0.000	0.9(2)		
N ₂	-0.040(1)	0.750(1)	0.161(1)	1.1(1)		
N ₃	0.072(1)	0.604(1)	0.563(1)	1.0(2)		
N ₄	0.075(1)	0.152(1)	0.273(1)	1.1(2)		
N ₅	0.635(1)	0.270(1)	0.132(1)	1.3(2)		
Nom	B(1,1)	B(2,2)	B(3,3)	B(1,2)	B(1,3)	B(2,3)
Ce ₁	0.00159(4)	0.00228(5)	0.00148(4)	0.00058(8)	0.00059(7)	-0.00053(8)
Ce ₂	0.00255(5)	0.00140(4)	0.00123(4)	-0.00028(8)	-0.00081(8)	0.00078(8)
Ce ₃	0.00124(4)	B(1,1)	0.00106(6)	0.0011(1)	0.00079(7)	B(1,3)
N ₁	0.002(1)	B(1,1)	0	B(1,1)/2	0	0
N ₂	0.0022(8)	0.0017(7)	0.0032(8)	-0.000(1)	-0.001(1)	-0.001(1)
N ₃	0.0019(8)	0.0029(8)	0.0015(7)	0.000(1)	0.001(1)	-0.001(1)
N ₄	0.0024(8)	0.0022(8)	0.0016(7)	0.001(1)	0.001(1)	0.001(1)
N ₅	0.0031(8)	0.0019(8)	0.0028(8)	0.000(1)	0.001(1)	-0.001(1)

Note. La forme des paramètres thermiques anisotropes est: $\exp[-0.25(h^2a^2B(1,1) + k^2b^2B(2,2) + l^2c^2B(3,3) + 2hka^*b^*B(1,2) + 2hla^*c^*B(1,3) + 2klb^*c^*B(2,3))]$; a^* , b^* , c^* étant les paramètres réciproques.

Le tableau II rassemble les paramètres de position des différents atomes et les facteurs de température.

La liste des facteurs de structure observés et calculés peut être obtenue auprès des auteurs.

Description et discussion

La structure de Ce₁₅B₈N₂₅ est originale: elle est constituée d'octaèdres NCe₆ centrés à l'origine et au milieu de la maille, reliés entre eux par l'intermédiaire de motifs discrets triangulaires plans BN₃. La figure 1 est une vue en perspective de l'occupation de la maille.

Les deux motifs indépendants BN₃ sont reliés entre eux par l'intermédiaire de trois atomes de cérium. Le tableau III rassemble les principales distances interatomiques.

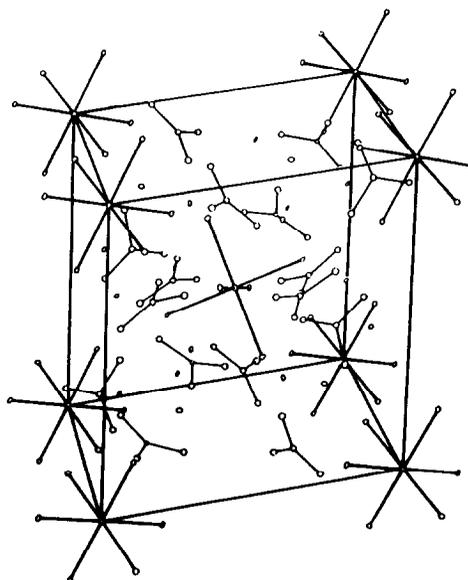


FIG. 1. Représentation Ortep montrant le contenu de la maille de Ce₁₅B₈N₂₅ avec les octaèdres NCe₆ à l'origine et au centre de la maille.

TABLEAU III
PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES

Ce ₁ -N ₄	2,398(9)	Ce ₂ -N ₄	2,301(9)	Ce ₃ -2N ₄	2,459(9)
Ce ₁ -N ₂	2,548(8)	Ce ₂ -N ₃	2,477(8)	Ce ₃ -2N ₃	2,613(9)
Ce ₁ -N ₂	2,578(8)	Ce ₂ -N ₅	2,584(9)	Ce ₃ -2N ₅	2,685(9)
Ce ₁ -N ₁	2,661(1)	Ce ₂ -N ₃	2,628(8)	Ce ₃ -2N ₄	2,745(9)
Ce ₁ -N ₃	2,704(8)	Ce ₂ -N ₂	2,667(9)		
Ce ₁ -N ₄	2,745(9)	Ce ₂ -N ₂	2,734(9)		
B ₁ -3N ₄	1,453(10)	B ₂ -N ₃	1,450(13)	B ₂ -N ₂	1,459(13)
B ₂ -N ₅	1,493(14)	N ₁ -6Ce ₁	2,661(1)		
Ce ₁ -Ce ₁	3,745(1)	Ce ₂ -Ce ₂	3,692(1)	Ce ₂ -Ce ₃	3,726(1)
Ce ₁ -Ce ₂	3,626(1)			Ce ₂ -Ce ₃	3,739(1)
N ₄ -N ₄	2,515(15)	N ₂ -N ₃	2,606(12)	N ₂ -N ₅	2,487(12)
N ₃ -N ₅	2,516(13)				

Environnement des Ce

Les atomes de cérium en position générale (12*f*) sont environnés par six atomes d'azote selon une configuration de type octaédrique très déformée dans laquelle les longueurs de liaison varient de 2,321 à 2,741 Å. Les angles de valence sont très éloignés des valeurs 90 et 180° comme le montre la figure 2.

Le troisième atome de cérium indépendant qui se trouve en position particulière (6*e*) est lié à huit atomes d'azote disposés au sommet d'un polyèdre dont les côtés sont égaux deux à deux. Ces atomes d'azote font partie de deux triangles B₁(N₄)₃ et de deux triangles B₂(N₂, N₃, N₅). Seul l'atome N₁ ne participe pas aux liaisons avec Ce₃. Les longueurs de liaison varient de

2,468 à 2,739 Å. Nous n'avons pris en compte pour l'environnement des Ce que les atomes d'azote pour lesquels la distance Ce-N est inférieure à la plus petite distance Ce-B (2,818 Å).

Environnement des B

L'un des atomes de bore B₁, situé en position 4*c* sur l'axe ternaire du rhomboèdre, est entouré par trois atomes N₄ se déduisant l'un de l'autre par symétrie. Les angles N₄-B₁-N₄ sont très voisins de 120° (119°97) et la distance B₁-N₄ est égale à 1,453 Å.

Le deuxième atome de bore indépendant est environné par des atomes N₂, N₃, et N₅ formant un triangle légèrement déformé par rapport à une configuration *sp*². Les deux motifs BN₃ sont plans, les équations de ceux-ci étant respectivement:

$$\text{Plan I: } B_1, N_4, N'_4, N''_4: -0,6441X - 0,5696Y - 0,5107Z + 3,5174 = 0,$$

$$\text{Plan II: } B_2, N_2, N_3, N_5: 0,2957X - 0,6921Y - 0,6584Z + 4,8609 = 0;$$

et les distances des atomes aux plans:

$$\text{Plan I: } B_1: 0,021(7) \text{ \AA}, N_4: -0,007 \text{ \AA}, N'_4: -0,007 \text{ \AA}, N''_4: -0,007 \text{ \AA},$$

$$\text{Plan II: } B_2: -0,036(14) \text{ \AA}, N_2: 0,012(11) \text{ \AA}, N_3: 0,013(11) \text{ \AA}, N_5: 0,011(11) \text{ \AA}.$$

Les chiffres entre parenthèses donnent la valeur de l'écart type. Les distances B-N

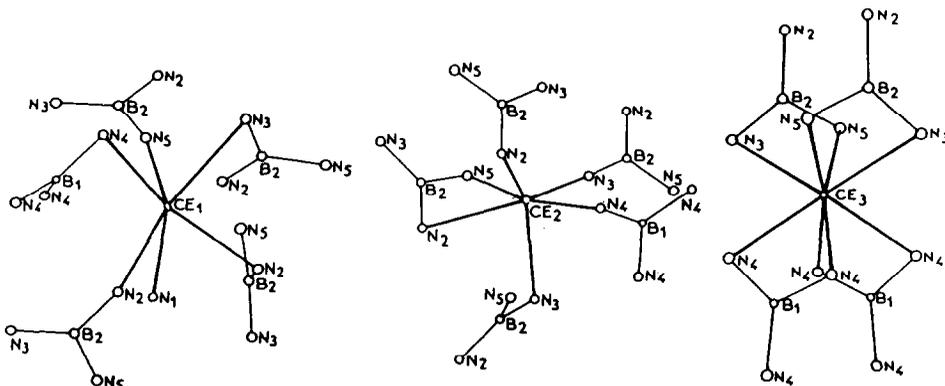


Fig. 2. Environnement des atomes de cérium.

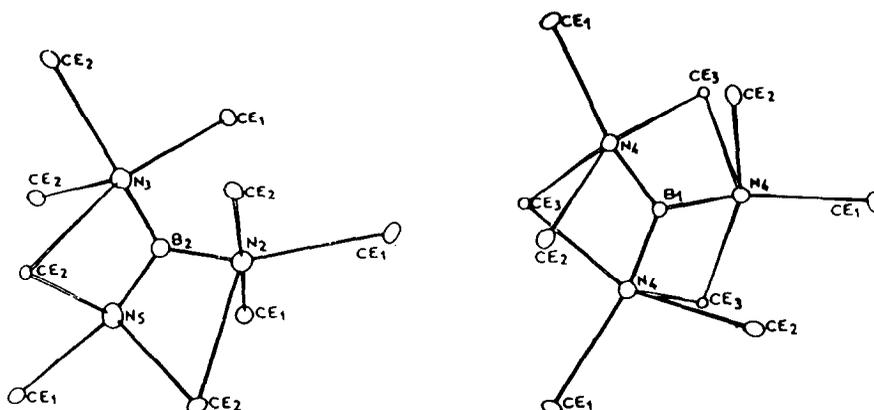


FIG. 3. Environnement des deux motifs BN₃ indépendants.

sont comparables à celles du nitrure de bore hexagonal (1,446 Å) (15, 16). Les entités BN₃ sont environnées par des atomes de cérium comme le montre la figure 3.

Environnement des N

Nous avons considéré comme faisant partie de l'environnement des atomes d'azote, les atomes de cérium pour lesquels la distance N–Ce est inférieure à 2,80 Å. Parmi les quatre atomes d'azote en position générale, trois (N₂, N₃, N₄) présentent un environnement 5 (4 Ce + 1 B). Le quatrième atome N₅ ne possède que quatre voisins (3 Ce + 1 B), la distance au quatrième atome de cérium étant égale à 2,927 Å. Les distances Ce–N varient de 2,321 à 2,741 Å, les valeurs les plus faibles correspondant à des atomes pour lesquels l'angle B–N–Ce est le plus proche de 180°.

Enfin, l'atome d'azote N₁ en position particulière (2b) se trouve au centre d'un octaèdre formé par six Ce₁ à une distance de 2,661 Å, les angles de liaisons étant très proches de 90 et 180°.

Conclusion

Ce₁₅B₈N₂₅ est le premier exemple de nitrure double dans lequel on trouve des mo-

tifs discrets BN₃ analogues aux entités BO₃ des orthoborates (16).

On peut aussi remarquer que certaines distances Ce–Ce sont voisines de celles qui existent dans le métal (3,626 Å pour Ce₁–Ce₂). Ceci permet de prévoir une conductibilité de type métallique, qu'une étude des propriétés électriques actuellement en cours, semble confirmer.

Enfin Ce₁₅B₈N₂₅ peut être considéré comme un composé à valence mixte, de formule Ce₆^{IV}Ce₉^{III}B₈N₂₅.

Remerciements

Les auteurs remercient Mlle. Herbert et M. Lecroc pour leur participation à la réalisation de ce mémoire.

Références

1. J. GAUDE, *C.R. Acad. Sci. Ser. II* **297**, 717 (1983).
2. L. L. HIRST, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 1285 (1974).
3. A. JAYARAMAN, P. D. DERNIER, ET L. D. LONGINOTTI, *High-Temp. High-Pressures* **7**, 1 (1975).
4. C. M. VARMA, *Rev. Mod. Phys.* **48**, 219 (1976).
5. R. SURYANARAYANAN, *Phys. Status Solidi B* **85**, N° 1 (1978).
6. K. A. GSCHNEIDER, JR. ET L. EYRING, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths," Vol. 1, p. 337; Vol. 2, p. 575; Vol. 4, p. 168, North-Holland, Amsterdam (1979).
7. F. HULLIGER, *Helv. Phys. Acta* **41**, 945 (1968).

8. F. HULLIGER, *Nature (London)* **219**, 373 (1968).
9. F. HULLIGER, *J. Less-Common Met.* **16**, 113 (1968).
10. J. DANAN, C. DE NOVION, ET R. LALLEMENT, *Solid State Commun.* **7**, 1103 (1969).
11. L. E. TOTH, "Transition Metal Carbides and Nitrides," p. 215, Academic Press, New York (1971).
12. R. KIEFFER, P. ETTMAYER, ET SW. PAJAKOFF, *Monatsh. Chem.* **103**, 1285 (1972).
13. "International Tables for X-ray Crystallography," Vol. 4, p. 2.2B, Kynoch Press, Birmingham, England (1974).
14. B. A. FRENZ, in "Computing in Crystallography" (M. Schenk et R. Olthof-Hazekamp, Eds.), Delft Univ. Press, Delft (1978).
15. A. S. PEASE, *Acta Crystallogr.* **5**, 356 (1952).
16. A. F. WELLS, "Structural Inorganic Chemistry," 4th ed., pp. 847, 851, Oxford Univ. Press (Clarendon), London/New York (1975).