

Systématique simplifiée des composés ABX_4 ($X = O^{2-}, F^-$) et evolution possible de leurs structures cristallines sous pression

J. P. BASTIDE

Laboratoire de Thermochimie Minérale associé au CNRS sous le N° 116, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20, avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex, France

Received November 11, 1986; in revised form January 19, 1987

Une systématique classique des composés ABX_4 ($X = O^{2-}, F^-$) consiste à rattacher leurs structures cristallines à des structures-types dans le système de coordonnées $[r_A/r_X, r_B/r_X]$ avec r_A, r_B, r_X rayons ioniques respectifs des cations, A, B et de l'anion X . Ce type de classification a été révisé sur les bases suivantes: utilisation d'un ensemble cohérent de valeurs de rayons ioniques tenant compte des coordinences et choix conventionnel de l'ordre formulaire ABX_4 tel que $r_A > r_B$. Il en résulte une unification de la représentation, qui permet de prévoir empiriquement les tendances du polymorphisme sous pression de ces composés. © 1987 Academic Press, Inc.

Introduction

Les composés de formule générale $A^{n+}B^{(4m-n)+}X_4^{m-}$ (ABX_4) avec $X = O^{2-}, F^-$ ont fait l'objet de différentes tentatives de systématiques, assorties pour certaines de comparaisons structurales avec les composés $A^{2n+}X_2^{n-}$ (AX_2) et/ou de considérations sur leur polymorphisme sous haute pression.

Les principaux travaux sont ceux de Roy *et coll.* (1-6), Pannetier et Courtine (7), Seifert (8) et plus récemment Fukunaga et Yamaoka (9). Ces études, qui reposent sur des bases empiriques, développent des relations entre plusieurs paramètres: combinaisons des rayons ioniques r_A, r_B, r_X , volumes des mailles cristallines, coordinence des cations A et B . Elles aboutissent à des classifications plus ou moins complexes des différentes structures que peuvent adopter ces composés. La con-

frontation des représentations qui en découlent laisse apparaître une disparité due principalement à l'origine des valeurs des rayons ioniques choisis (Pauling, Ahrens, Goldschmidt, Shannon . . .).

Le présent travail est une tentative de normalisation de ces résultats, basée sur les conventions et remarques suivantes:

(a) La représentation choisie, et qui nous semble la plus explicite, est celle utilisée par Roy *et coll.* (3) et Seifert (8). Elle consiste à dresser un "diagramme de situation" des structures-types ABX_4 et des composés qui s'y rattachent dans le système de coordonnées $[r_B/r_X, r_A/r_X]$.

(b) Les valeurs des rayons ioniques r_A, r_B, r_X utilisées sont celles de la compilation de Shannon (10) revue tout récemment par Ziolkowski (11). Ces deux importants travaux peuvent d'ailleurs être considérés, à l'heure actuelle, comme la référence en la matière.

(c) Contrairement aux autres tentatives de systématique, notre étude tient compte des variations avec la coordinence des rayons ioniques des cations A et B . Par contre, nous avons négligé celles des anions X . Bien qu'en toute logique les rayons ioniques de ces derniers varient également avec la coordinence (12), ces variations sont faibles comparées à celles correspondantes des cations. Nous avons décidé d'utiliser des valeurs moyennes, toutes coordinences confondues, ce qui donne pour les deux anions X envisagés ici respectivement $r_{O^{2-}} = 1,365$ et $r_{F^-} = 1,30$ Å.

(d) Nous faisons l'approximation de considérer simplement les structures cristallines comme des empilements de sphères ioniques auxquels n'est associée aucune grandeur énergétique caractérisant les interactions entre cations et anions dans la molécule et le cristal. Nous ne tiendrons pas compte d'éventuels effets de polarisation et nous ne ferons pas de distinction entre des véritables "sels" ($BaSO_4$) et des "oxydes doubles" ($YNbO_4$). Ceci nous permet alors d'énoncer la convention suivante: l'ordre formulaire des cations dans ABX_4 est choisi de telle sorte que $r_A > r_B$.

(e) La géométrie des polyèdres de coordination n'est pas prise en considération (pas de distinction par exemple entre cube et antiprisme d'Archimède pour la coordinence 8); nous n'envisageons également que les coordinences 4, 6, 8 et 12, en excluant a priori les autres, relativement rares dans les composés minéraux.

Établissement d'un diagramme de situation des structures ABX_4

* *En vue de simplifier les notations, les structures-types et les composés qui s'y rattachent sont caractérisés dans tout ce qui suit par le couple des nombres $[cnA - cnB]$ représentant les coordinences respectives des cations A et B .*

En tenant compte des indications précédentes, chaque composé ABX_4 peut être situé dans le diagramme de la figure 1 par un point de coordonnées $[r_A/r_X, r_B/r_X]$. Les points représentatifs des composés AX_2 (AAX_4) se placent évidemment sur la droite $r_A = r_B$; les structures-types correspondantes SiO_2 (quartz- α) [4-4], TiO_2 (rutile) [6-6] et CaF_2 (fluorine) [8-8]. Le positionnement des points représentatifs des principales structures-types ABX_4 et d'un certain nombre de composés isostructuraux (voir la nomenclature au tableau I) permet de délimiter des domaines de "stabilité" de structure possédant le même couple de coordinences $[cnA - cnB]$. L'application de la convention $r_A > r_B$ entraîne alors une unification de la représentation: contrairement aux diagrammes publiés par certains auteurs (3, 8), les points représentatifs de tous les composés se situent d'un même côté de la diagonale $r_A = r_B$ (AX_2). Ceci exige d'invertir l'ordre des cations pour certains composés comme BPO_4 (phosphate ou borate?), $BaSO_4$ et BVO_4 .

Les positions des limites de changement de coordinences sont déterminées empiriquement de la manière suivante:

(a) Limite 4-6: pour les composés [6-6], le rapport r_B/r_X est minimum pour la wolframite ($FeWO_4$); pour les composés [8-4], ce rapport est maximum pour la fergusonite ($YNbO_4$). Ceci permet de positionner à la fois les frontières verticale [4-4]-[6-4] et horizontale [-4]-[-6], les rapports correspondants étant: $r_A/r_X = r_B/r_X = 0,385$. Cette valeur est associée à séparation des domaines de stabilité des structures quartz et rutile sur la droite AX_2 . Elle est relativement proche de la valeur "géométrique" $(\sqrt{2}-1) = 0,41$ caractérisant le passage de 4 à 6 de la coordinence du cation A dans les structures des composés AX .

(b) Limite 6-8: elle est plus difficile à localiser que la précédente. Il faut admettre l'existence d'une zone frontière entre des bornes r_A/r_X ou r_B/r_X égales à 0,61 et 0,63.

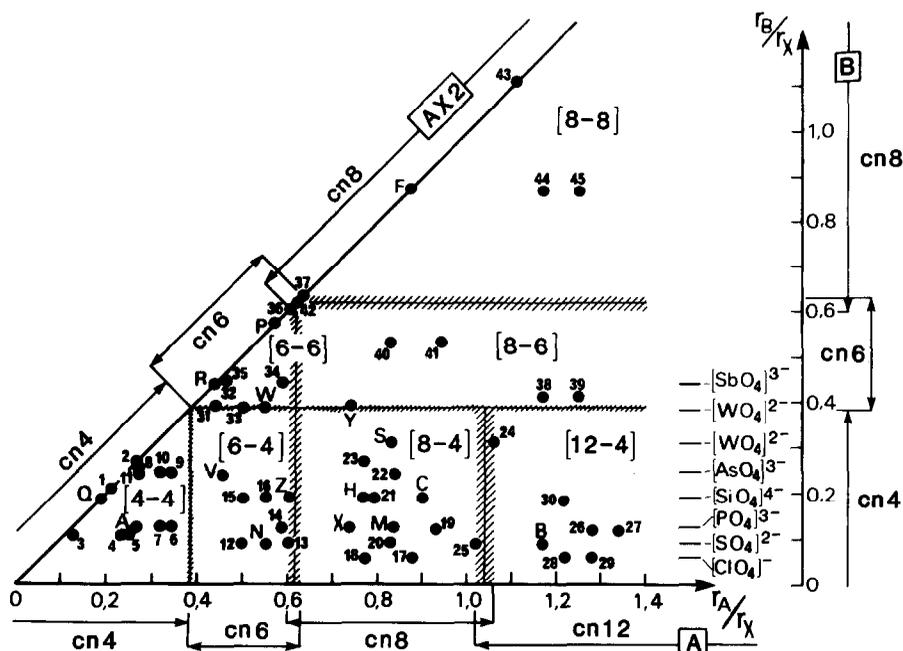


FIG. 1. Diagramme de situation des principales structures-types ABX_4 et de quelques composés qui s'y rattachent. La nomenclature est donnée au tableau I.

Ces valeurs caractérisent deux composés "charnières" sur la droite AX_2 , respectivement HfO_2 de structure fluorine avec un très petit rapport r_A/r_X et PdF_2 de structure rutile avec un très grand rapport r_A/r_X (13). Dans cette zone frontière (hachurée sur le diagramme de la figure 1 peuvent coexister des structures [6-4] ($MnSO_4$) et [8-4] (zircon). Une limite moyenne 6-8 correspond à une valeur des rapports des rayons ioniques de 0,62; cette valeur est en bon accord avec la valeur 0,636 calculée d'après un modèle théorique par Lombardi et Jansen (14) comme caractéristique du passage de 6 à 8 de la coordinence du cation pour les structures AX_2 (elle est d'ailleurs assez éloignée de la valeur "géométrique" $(\sqrt{3}-1) \approx 0,73$ correspondante pour les composés AX).

(c) Limite 8-12: en l'absence de données expérimentales complémentaires, sa position verticale est déterminée ici par la moyenne entre les valeurs des rapports r_A/r_X caractéristiques d'une structure [8-4]

"limite supérieure" ($BaWO_4$) et d'une structure [12-14] "limite inférieure" ($PbSO_4$); on obtient ainsi la valeur $r_A/r_X = 1,04$. Il faut noter que cette frontière s'arrête sur la limite horizontale de séparation [-4]-[-6]; les composés $KAlF_4$ et $RbAlF_4$; situés juste au-dessus du domaine [12-4] sont en fait [8-6].

Le diagramme ainsi constitué se présente comme une juxtaposition de domaines [cnA - cnB] réguliers et relativement bien délimités. Certains de ces domaines sont beaucoup plus "peuplés" que d'autres et on peut relever les particularités suivantes:

—Le domaine [6-6] est caractérisé par les trois points représentatifs des structures-type rutile, $PbO_2-\alpha$ et wolframite nettement séparés.

—Les domaines [8-6] et [8-8], qui correspondent à des composés dans lesquels les coordinences des cations A et B sont élevées dans les conditions normales de températures et de pression, sont pratiquement

TABLEAU I
NOMENCLATURE DES STRUCTURES-TYPES ET DES COMPOSÉS ABX_4
SITUÉS DANS LES DIAGRAMMES DES FIGURES 1 ET 2

cn [4-4]		cn [12-4]	
Q = quartz SiO_2		B = barite $BaSO_4$	
A = berlinite $AlPO_4$		25 : $PbSO_4$, 26 : KBF_4	
1 : BeF_2 , 2 : GeO_2		27 : $CsBF_4$, 28 : $KClO_4$	
3 : PbO_4 , 4 : $AsBO_4$		29 : $CsClO_4$, 30 : $KMnO_4$	
5 : VBO_4 , 6 : $GaPO_4$		cn [6-6]	
7 : $FePO_4$, 8 : $AlAsO_4$		R = rutile TiO_2	
9 : $GaAsO_4$, 10 : $FeAsO_4$		P = $PbO_2-\alpha$	
11 : $AlVO_4$		W = wolframite $FeWO_4$	
cn [6-4]		31 : $SbAlO_4$, 32 : $GaSbO_4$	
N = zincosite $ZnSO_4$		33 : $NiWO_4$, 34 : $InSbO_4$	
V = $CrVO_4$		35 : $TaFeO_4$, 36 : MnF_2	
12 : $NiSO_4$, 13 : $MnSO_4$		37 : PdF_2	
14 : $InPO_4$, 15 : $NiCrO_4$		cn [8-6]	
16 : $ZnCrO_4$		38 : $KAlF_4$, 39 : $RbAlF_4$	
cn [8-4]		40 : $CaUO_4$, 41 : $SrUO_4$	
Z = zircon $ZrSiO_4$		cn [8-8]	
X = xénotime YPO_4		F = fluorine CaF_2	
M = monazite $CePO_4$		42 : HfO_2 , 43 : BaF_2	
H = huttonite $ThSiO_4$		44 : $KLaF_4$, 45 : $RbBiF_4$	
C = crocoïte $PbCrO_4$			
S = scheelite $CaWO_4$			
Y = fergusonite $YNbO_4$			
17 : $NaClO_4$, 18 : $AgClO_4$			
19 : $NaBF_4$, 20 : $CaSO_4$			
21 : $CdCrO_4$, 22 : $CeVO_4$			
23 : $ThGeO_4$, 24 : $BaWO_4$			

vides; le domaine [8-6] ne semble contenir que des composés voisins des limites, comme les tétrafluoroaluminates alcalins et les uranates alcalino-terreux. Les composés ABX_4 de structure fluorine [8-8] sont également relativement rares (l'exemple type est $KLaF_4$).

Évolution possible des structures ABX_4 sous pression

Le diagramme de la figure 2 permet de rendre compte de l'évolution possible sous pression de la structure d'un composé ABX_4 . Cette évolution s'accompagne en règle générale d'une augmentation de la coordinence des ions (15). Pour les composés

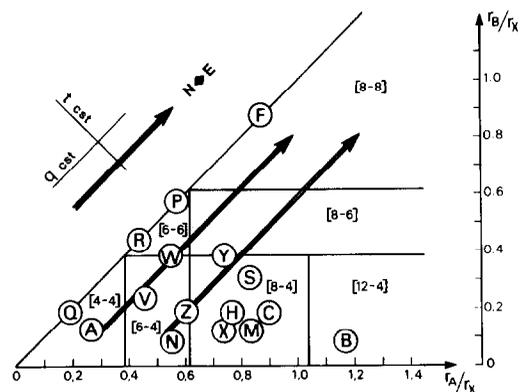
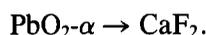


FIG. 2. Evolution possible des structures ABX_4 sous pression. Règle du "déplacement nord-est" et direction des droites remarquables t et $q = \text{constante}$ (voir texte). La nomenclature des structures-types est donnée au tableau I.

AX_2 dans lesquels le cation A possède une petite coordinence, de nombreux exemples montrent qu'une compression du réseau cristallin favorise une augmentation par étapes successive de cette coordinence jusqu'à la valeur 8 et plus; le cheminement s'effectue sur la diagonale $r_A = r_B$, généralement via les structures-types:

cristobalite \rightarrow quartz- α \rightarrow rutile \rightarrow



Pour les composés ABX_4 , par analogie et si l'on tient compte du fait que les sphères ioniques diminuent d'autant plus de volume sous l'effet de la pression que leur rayon est plus grand au départ, il est permis de supposer que les points représentatifs des structures correspondantes se déplacent sur des droites parallèles à la droite AX_2 (voir figure 2). Cette hypothèse rejoint en la précisant l'idée déjà émise par Rustum Roy (5) d'un tel "glissement dans la direction nord-est" des structures sous l'effet de la pression et nous proposons ici de l'admettre comme une règle universelle. Cette "règle du déplacement N-E" implique en particulier que le rapport $q = (r_A - r_B)/r_X$ reste constant lorsque la pression augmente, même s'il se produit un changement de phase. Les exemples sont à l'heure actuelle de plus en plus nombreux, qui viennent confirmer cette règle; nous nous contenterons de citer quelques cas classiques, que nous empruntons à Fukunaga et Yamaoka (9): $AlPO_4 \xrightarrow{P}$ type $CrVO_4$; $CrVO_4 \xrightarrow{P}$ type rutile; zircon \xrightarrow{P} type scheelite; $BaWO_4 \xrightarrow{P}$ type [8-6], etc . . . (voir figure 2).

Remarques découlant de la lecture des diagrammes (figures 1 et 2)

(a) La classification présentée par les auteurs cités ci-dessus utilise les deux paramètres $k = r_A/r_B$ et $t = (r_A + r_B)/2r_X$. Il est à remarquer qu'il est facile de faire intervenir ce dernier rapport dans notre diagramme, sous la forme d'une famille de droites per-

pendiculaires à la diagonale AX_2 , telles que $t = \text{constante}$. Les points représentatifs alignés sur l'une de ces droites appartiennent alors à des composés ABX_4 possédant un même rayon cationique moyen $(r_A + r_B)/2$ (par exemple crocoïte, fergusonite, $PbO_{2-\alpha}$; voir figure 2).

(b) Sans présager de la valeur de la pression nécessaire pour induire un changement de structure (à température ordinaire) d'un composé ABX_4 donné, on peut retenir les points suivants:

- L'existence d'au moins une phase haute pression est d'autant plus probable que le point représentatif est situé plus près d'une limite (verticale ou horizontale) de l'un des domaines [cnA - cnB].

- Le nombre de phases haute pression rencontrées au fur et à mesure que la pression augmente est d'autant plus élevé que la trajectoire N-E rencontre de limites de domaines.

(c) Le cas des composés [12-4] est assez particulier. Si le schéma exposé ici est correct, les structures de ces composés devraient évoluer sous pression vers des structures [8-6] puis [8-8]. Lorsque les cations A et B tels que $r_A > r_B$ possèdent des coordinences très différentes, il semblerait alors qu'il se produise une "harmonisation" de ces dernières; il faudrait donc admettre que la coordinence du gros cation A , beaucoup plus déformable que le cation B , diminue sous pression, ce qui constituerait une remarquable exception à la règle généralement admise. C'est peut-être ce qui se produit pour la série des composés isotypes de $CsBF_4$ et $CsClO_4$ (points 27 et 29, fig. 1), étudiés par Pistorius *et coll.* (17-19), pour lesquels il existe à des pressions relativement faibles une transition vers une phase haute pression dont la structure reste encore inconnue. Il est possible également—mais ceci reste à prouver—que de tels édifices cristallins ne restent pas stables sous pression et qu'au lieu d'une évolution vers des structures à coordinences

voisines, il se produit une décomposition ou une dismutation.

Conclusion

La systématique simplifiée des composés ABX_4 développée ici conduit à un diagramme dont l'exploitation permet:

(a) De situer toute structure ABX_4 (pour laquelle les rayons ioniques sont connus) par rapport à une structure-type dans un ensemble de domaines $[cnA - cnB]$ bien délimités et séparés.

(b) De dégager assez clairement les tendances de l'évolution de ces structures sous pression. Ce dernier point constitue un complément qualitatif à des études plus étendues et pouvant faire appel à des considérations énergétiques, parmi lesquelles il est nécessaire de citer en plus des importants travaux de Roy et coll. (1-6), ceux de Rooymans (15, 16), Pistorius (17-19) et Joubert et coll. (20, 21).

Remerciements

L'auteur tient à remercier J. Chenavas (Laboratoire de Cristallographie, CNRS, Grenoble, France) pour ses remarques et suggestions lors de la lecture du manuscrit de cet article.

Références

1. E. C. SHAFER ET R. ROY, *J. Amer. Ceram. Soc.* **39**, 330-336 (1956).
2. E. C. SHAFER, M. W. SHAFER, ET R. ROY, *Z. Krist.* **107**, 263-275 (1956).
3. F. DACHILLE ET R. ROY, *Z. Krist.* **111**, 451-461 (1969).
4. V. S. STUBICAN ET R. ROY, *J. Appl. Phys.* **34**(7), 1888-1890 (1963).
5. R. ROY, A.S.T.M. Special Technical Publication No. 374, pp. 3-21 (1964).
6. O. MULLER ET R. ROY, *Z. Krist.* **138**, 237-253 (1973).
7. G. PANNETIER ET P. COURTINE, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **9**, 2933-2938 (1966).
8. K. F. SEIFERT, *Fortschr. Miner.* **45**(2), 214-280 (1968).
9. O. FUKUNAGA ET S. YAMAOKA, *Phys. Chem. Miner.* **5**, 167-177 (1979).
10. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr., Sect. A* **32**, 751-767 (1976).
11. J. ZIOLKOWSKI, *J. Solid State Chem.* **57**, 269-290 (1985).
12. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Mater. Res. Bull.* **4**, 57-62 (1969).
13. A. TRESSAUD ET G. DEMAZEAU, *High Temp.-High Pressures* **16**, 303-308 (1984).
14. E. LOMBARDI ET L. JANSEN, *Phys. Rev.*, **151**, 694-709 (1966).
15. C. J. M. ROOYMANS, Philips Research Reports, Suppl. No. 5, pp. 1-135 (1968)
16. C. J. M. ROOYMANS, "Advances in High Pressure Research" (Bradley, Ed.), Vol. 2, pp. 1-100, Academic Press, New York/London (1969).
17. C. W. F. T. PISTORIUS, J. C. A. BOEYENS, ET J. B. CLARK, *High Temp.-High Pressures* **1**, 41-52 (1969).
18. C. W. F. T. PISTORIUS ET J. B. CLARK, *High Temp.-High Pressures* **1**, 561-570 (1969).
19. C. W. F. T. PISTORIUS, *Prog. Solid State Chem.* **11**(1), 1-151 (1976).
20. R. D. SHANNON, J. CHENAVAS, ET J. C. JOUBERT, *J. Solid State Chem.* **12**, 16-30 (1975).
21. J. C. JOUBERT ET J. CHENAVAS, *J. Solid State Chem.* **27**, 29-39 (1979).