

Titane à valence mixte, un nouvel oxyde ternaire: $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$

F. REMY, O. MONNEREAU, ET A. CASALOT

*Laboratoire de Chimie des Matériaux, case 26, Université de Provence,
3 place Victor-Hugo, 13331 Marseille Cedex 3, France*

ET F. DAHAN, ET J. GALY

*Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, 205 route de Narbonne,
31077 Toulouse Cedex, France*

Received September 1, 1987; in revised form March 3, 1988

Single crystals of a new mixed valence titanium aluminium oxide have been prepared by chemical vapor transport technique. $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$: $M_r = 629.25$; monoclinic, $C2/m$; $a = 17.674(2)$ Å, $b = 2.9737(8)$ Å, $c = 9.358(1)$ Å, $\beta = 98.66(1)^\circ$, $V = 486.2$ Å³, $Z = 2$; $D_x = 4.298$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 57.0$ cm⁻¹, $F(000) = 600$, $T = 293$ K, $R = 0.020$, $R_w = 0.023$ for 837 unique reflections collected up to $\theta = 35^\circ$ and 75 variable parameters. The structure consists of a cubic close-packed oxygen atom array with four crystallographically independent titanium atoms distributed in octahedra forming rutile chains parallel to b -sharing edges and corners and sharing corners with neighboring chains of aluminium atoms located in tetrahedral sites. © 1988 Academic Press, Inc.

1. Introduction

La réduction partielle de l'oxyde de titane TiO_2 de structure rutile conduit à une famille de sous-oxydes, de formule $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4 \leq n \leq 9$) (1). La détermination de la structure cristalline de l'oxyde Ti_5O_9 par Andersson a permis d'établir que ces sous-oxydes comportent une matrice de type rutile, interrompue de façon périodique par des plans de cisaillement cristallographique ("crystallographic shear": CS), parallèles au plan $(121)_r$, dans lesquels des octaèdres $[\text{TiO}_6]^{8-}$ du rutile se trouvent associés par une face commune, comme c'est aussi le cas dans la structure du sesquioxyde Ti_2O_3 à structure corindon (2). D'autres séries homologues, telles que $\text{Ti}_{n-2}\text{Cr}_2\text{O}_{2n-1}$ ou encore $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$, sont construites selon le

même principe; la structure de ces phases peut être décrite comme une intercroissance de feuilletts de structure rutile et de type corindon (3).

Le corindon lui-même, Al_2O_3 , ne forme apparemment pas de phases de ce type: on ne connaît qu'un seul oxyde double d'aluminium et de titane, de formule Al_2TiO_5 , dans le système pseudo-binaire TiO_2 - Al_2O_3 (4, 5). De structure pseudobrookite déformée, il serait stable de 1200°C à sa température de fusion de 1850°C, et métastable à température plus basse, se transformant en oxydes simples, corindon et rutile, par réaction eutectoidique (6).

Nous avons cherché à préparer d'autres oxydes mixtes de titane et aluminium par une méthode différente de celle consistant à faire réagir l'alumine avec le dioxyde de ti-

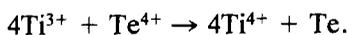
tane à haute température; pour des raisons de réactivité à 1000°C, nous avons choisi d'étudier la réaction sous vide de l'oxyde de titane (anatase) avec l'aluminium métal et/ou le titane métal, l'aluminium diffusant rapidement dans le rutile (7, 8), en nous limitant au domaine de composition pseudo-ternaire $\text{TiO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_3\text{-Al}_{0,33}\text{TiO}_2$ (9); l'analyse radiocristallographique des poudres ainsi obtenues montrant que la réaction conduisait à des mélanges polyphasés, diverses expériences de croissance cristalline par transport en phase vapeur ont été engagées; c'est grâce à cette méthode que des monocristaux de l'oxyde $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ ont été préparés, isolés, cristaux qui ont permis de résoudre la structure de ce composé.

2. Partie expérimentale

Croissance cristalline de l'oxyde $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$

La croissance cristalline, par transport en phase vapeur, du dioxyde de titane et des sous-oxydes $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($2 \leq n \leq 9$) a fait l'objet de nombreux travaux visant à améliorer les conditions expérimentales (températures de transport, nature de l'agent chimique de transport, analyse des oxydes obtenus, etc.) (10-16).

En général les monocristaux préparés par cette méthode sont de composition différente de celle de la charge de départ, et sont plus oxydés; il semble que plusieurs facteurs soient impliqués dans ce phénomène, notamment les conditions locales d'équilibre thermodynamique, différentes pour les zones chaude et froide de l'enceinte, le dégazage d'eau adsorbée sur les parois du tube de silice, la pureté de l'agent de transport; dans le cas du tétrachlorure de tellure, il semble de plus qu'il se produise un phénomène d'oxydo-réduction entre le tellure Te^{4+} et le titane Ti^{3+} , le tellure pouvant se déposer à l'état élémentaire suivant la réaction:



En partant des résultats ci-dessus, une série préliminaire d'expériences de transport en phase vapeur a été réalisée afin d'optimiser les conditions expérimentales, notamment la composition de départ, le choix des températures, la durée de la manipulation et la nature de l'agent de transport.

La réaction de l'oxyde de titane de type anatase (produit Fluka 99%) sur l'aluminium métallique (produit Fluka 99%), et/ou le titane métallique (produit Koch Light 99,5%) vers 1000°C, en tube de quartz scellé sous vide durant 5 à 20 jours, conduit à un mélange de phases microcristallines (fig. 1); ces mélanges ont été utilisés dans des expériences de transport en phase vapeur en tube fermé, de manière à faire croître des monocristaux de taille suffisante.

Le nouveau composé, de formule $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$, a ainsi été obtenu pour la première fois en partant d'une poudre polycristalline de composition globale $\text{Al}_{0,166}\text{Ti}_3\text{O}_5$ (point figuratif A sur la fig. 1), dont le spectre X aux raies élargies indique la présence de phases type Ti_2O_3 et Ti_3O_5 . Une masse de départ, d'environ 1 g, est introduite en boîte à gants, en même temps qu'une masse de 0,17 g de tétrachlorure de tellure TeCl_4 ser-

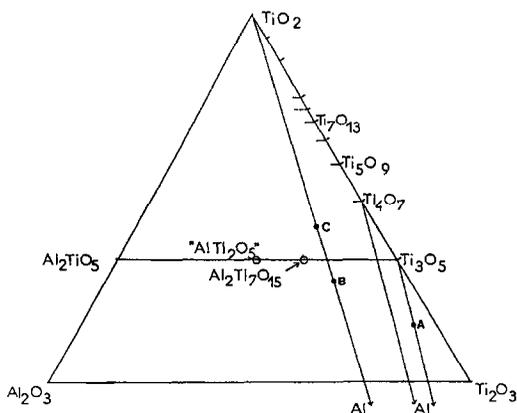


FIG. 1. Système $\text{TiO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Représentation du domaine étudié.

vant d'agent de transport, dans une ampoule de silice (diamètre intérieur 11 mm, épaisseur 1 mm et longueur 25 cm). Après dégazage prolongé sous vide, l'ampoule est scellée puis placée dans un four à deux zones de température. La charge réactionnelle est placée dans la zone chaude (950°C); au bout de 20 jours des cristaux se sont formés dans la zone froide (910°C); ils se présentent sous forme de fines plaquettes bleu-noires, d'environ 5 mm de longueur.

Dans la charge de départ (zone chaude), on obtient aussi une croissance cristalline, mélange de plaquettes fines et de cristaux plus massifs; ces derniers semblent dépourvus d'aluminium, d'après les analyses à la microsonde électronique. Leur spectre de rayons X sur poudre correspond à celui d'un mélange de phases de type Ti₄O₇ et Ti₅O₉, plus riches en oxygène que les oxydes de départ, preuve d'une oxydation parasite au cours du transport.

La figure 2 représente le profil thermique du four en fonction de la distance par rapport à l'entrée et les photos des monocristaux obtenus dans chaque zone.

Des expériences similaires conduites à partir de compositions globales Al_{0,222}TiO₂ et Al_{0,166}TiO₂ figurées respectivement par les points B et C de la figure 1, en utilisant le brome comme agent de transport, fournissent des cristaux de composition et structure analogues aux précédents.

Les tubes de silice utilisés sont en général attaqués par le mélange réactionnel; dans certaines expériences, des boules de silice (variété cristobalite) se déposent sur les cristaux d'oxyde de titane. Un phénomène analogue avait été observé par Westphal et Rosenberger (17) au cours de la cristallo-génèse du rutil TiO₂.

L'étude structurale a porté sur les plaquettes monocristallines contenant la quasitotalité de l'aluminium présent dans le mélange de départ. Elle a permis de fixer la

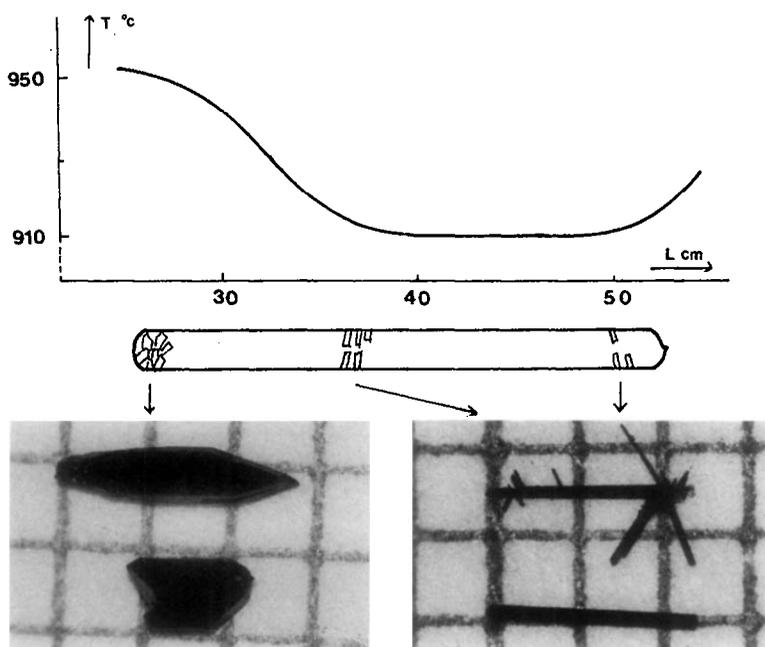


FIG. 2. Profil thermique du four utilisé pour le transport du composé Al_{0,166}TiO₂. Photos des monocristaux obtenus (échelle 1 mm).

TABLEAU I
SPECTRE DE RAYONS X SUR POUDRE DE $Al_2Ti_7O_{15}$

d_{obs} (Å)	d_c (Å)	h k l	I_{obs}	I_c	d_{obs} (Å)	d_c (Å)	h k l	I_{obs}	I_c
5,94	5,92	2 0 1	5	7	2,206	2,201	-8 0 1	2	2
4,623	4,625	0 0 2	3	8	2,153	2,157	2 0 4		5
	4,368	4 0 0	15	24		2,152	-1 1 3	20	23
4,366	4,369	-2 0 2		3	2,060	2,057	8 0 1	10	7
4,211	4,202	-4 0 1	3	7	1,976	1,974	6 0 3	5	5
3,439	3,445	-4 0 2	3	3	1,918	1,916	-7 1 1	6	8
3,084	3,084	0 0 3	72	73	1,832	1,831	7 1 1	2	11
3,058	3,056	-2 0 3	45	45	1,805	1,804	-3 1 4	6	26
2,913	2,912	6 0 0	100	86	1,795	1,794	1 1 4	11	21
	2,906	-6 0 1		14					
					1,750	1,747	10 0 0	10	13
2,782	2,779	2 0 3	10	9					
	2,774	1 1 1		3	1,686	1,686	3 1 4	2	8
2,723	2,719	-4 0 3	1	4	1,600	1,598	-9 1 2	18	41
2,669	2,665	6 0 1	1	4	1,570	1,568	9 1 1	3	21
2,650	2,651	-6 0 2	2	1	1,561	1,559	-2 0 6	20	22
	2,648	3 1 0		8					
					1,547	1,547	1 1 5	4	10
2,596	2,593	-3 1 1	15	41					
					1,506	1,507	-5 1 5	9	15
2,503	2,505	-1 1 2		9					
	2,501	3 1 1	20	44	1,487	1,487	0 2 0	9	28
2,449	2,448	1 1 2	2	5	1,477	1,476	-12 0 1	1	6
2,370	2,369	-3 1 2	25	43	1,433	1,431	10 0 3	3	5
	2,357	4 0 3		9					
					1,419	1,417	-9 1 4	2	7
2,299	2,297	-6 0 3	2	5					
					1,398	1,397	7 1 4	13	36
2,267	2,265	5 1 0	20	25					
					1,338	1,339	0 2 3	3	9
2,235	2,233	3 1 2	5	9					
					1,324	1,324	6 2 0	3	12

formulation chimique des cristaux, $Al_2Ti_7O_{15}$, soit une composition plus riche en aluminium que celle des points de la droite $Al_{0,33}TiO_2-TiO_2$, limite du domaine de compositions initialement préparés (fig. 1).

Par broyage des monocristaux obtenus nous avons pu déterminer le spectre de poudre de cette phase nouvelle (tableau I).

Mesurée par pycnométrie sur poudre plongée dans le diéthylphthalate, la masse volumique de ce composé est de $4,5 \pm 0,3$ g cm^{-3} . La précision relativement faible pro-

vient du fait qu'une masse de 25 mg seulement de produit a pu être utilisée pour cette détermination.

Détermination de la structure cristalline de $Al_2Ti_7O_{15}$: étude structurale

Un petit prisme monocristallin a été utilisé pour l'analyse par diffraction X conduite sur diffractomètre automatique. Les paramètres de la maille ont été obtenus après affinement par moindres carrés des positions angulaires de 25 réflexions con-

TABLEAU II
DONNÉES CRISTALLINES ET DÉTAILS DE L'ENREGISTREMENT ET DE
L'AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Données cristallines	
Formule	Al ₂ Ti ₇ O ₁₅
Masse moléculaire	629,25
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/m
a (Å)	17,674(2)
b (Å)	2,9737(8)
c (Å)	9,358(1)
β (deg)	98,66(1)
V (Å ³)	486,2
Z	2
F(000)	600
D _x (g cm ⁻³)	4,298
Dimensions du cristal (mm)	0,500 de {010} à {0 $\bar{1}$ 0} 0,175 de {100} à { $\bar{1}$ 00} 0,025 de {001} à {00 $\bar{1}$ }
μ(MoKα) (cm ⁻¹)	57,0
Acquisition des données	
Appareil	Diffractomètre automatique CAD-4
Temp. (°C)	20
Radiation	MoKα (λ = 0.71073 Å) monochromateur au graphite
θ min-max (deg)	1,5–35,0
Mode de balayage	θ–2θ
Largeur de balayage (deg)	0,95 + 0,35 tan θ
Vitesse de balayage (deg min ⁻¹)	1,1–10,1
Fente d'entrée (mm)	4,0 × 4,0
Angle de "take-off" (deg)	2,5
Etalonnage d'intensité	10 0 0, 0 0 5, 0 4 0, toutes les deux heures
Orientations des réflexions	10 0 0, 0 0 5, 0 4 0, toutes les 200 réflexions
Réflexions enregistrées	1073
Détermination de la structure et affinement	
Traitement des données	Corrections pour le bruit de fond, l'atténuation, les effets de Lorentz et de polarisation, et l'absorption (31)
Réflexions utilisées (n)	837 avec I > 3σ(I)
Méthode de résolution	Méthode de l'atome lourd
Affinement	Moindres carrés en matrice complète (32)
Facteurs de diffusion	Ti ⁴⁺ , Ti ³⁺ , Al ³⁺ (33) et O ²⁻ (34) avec
Atomique utilisés	Diffusion anormale (f', f'') ^a
nb. de paramètres affinés (m)	75
Pondération	Poids unitaires
R = Σ F _o - F _c / Σ F _o	0.020
R _w = [Σw(F _o - F _c) ² / ΣwF _o ²] ^{1/2}	0.023
S = [Σw(F _o - F _c) ² / (n - m)] ^{1/2}	0.95

^a Réf. (33, pp. 149–150).

venablement distribuées dans le réseau ré-ciproque. L'ensemble des données cristallines, les détails de l'enregistrement des

intensités et les résultats de l'affinement sont regroupés dans le tableau II.

Après mesure et réduction des intensités,

la fonction de Patterson a été calculée. Sa déconvolution a permis de localiser les atomes de titane. Tous les autres atomes ont été localisés à la suite du processus affinement—calcul de série de Fourier différentielle.

L'affinement, avec des facteurs de diffusion atomiques neutres pour tous les atomes, a permis d'obtenir un facteur R de 0,15 (agitation thermique isotrope) puis de 0,04 (agitation thermique anisotrope). A ce stade, après examen des valeurs des distances interatomiques et en tenant compte de l'équilibre des charges, les facteurs de diffusion atomique ionisés Al^{3+} , O^{2-} , Ti^{4+} pour Ti(1) et Ti(4), Ti^{3+} pour Ti(2) et Ti(3) ont été adoptés. L'affinement terminal a conduit à un facteur R de 0,02. Les posi-

tions et agitations thermiques des atomes sont données dans le tableau III.

Les distances et angles de liaisons sont regroupés dans le tableau IV.

Nota. Après l'affinement terminal, comme il était raisonnable de penser que les atomes d'aluminium avaient pu migrer dans les sites octaédriques du titane, divers tests ont été effectués. Dans tous les cas, les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique ont été gardées fixes. A chaque atome de titane a été associé un atome d'aluminium, chaque couple Ti, Al ayant le même B isotrope fixe. Seules ont été affinées les multiplicités de ces couples, en imposant la formulation $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}$. Les quatre tests suivants ont été effectués:

—B fixe commun aux quatre couples Ti, Al et facteurs de diffusion atomique neutres.

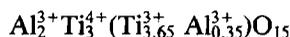
—B fixe par couple (B équivalent résultant de l'affinement terminal) et facteurs de diffusion atomiques neutres.

—B fixe commun aux quatre couples et facteurs de diffusion atomique ionisés.

—B fixe par couple et facteurs de diffusion atomique ionisés.

Dans les quatre tests, pour chaque site l'affinement se stabilise à la valeur $x = 0,95$, seuls les facteurs R variant de 5 à 8% selon que le facteur B était individuel ou non.

La formulation pourrait donc être plus précisément énoncée:



mais dans la suite de l'exposé la formule $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ sera utilisée.

Description de la structure et discussion

Une projection de la structure cristalline de $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ sur le plan (010) est représentée sur la figure 3. L'organisation tridimensionnelle de cet oxyde double résulte d'un agencement de tétraèdres $[\text{AlO}_4]$ et d'octaèdres $[\text{TiO}_6]$ qui mettent respectivement en

TABLEAU III

Atome	K	x	y	z		
Coordonnées atomiques finales affinées par moindres carrés, avec écarts-type entre parenthèses						
Ti(1)	2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0		
Ti(2)	4	0,17992(3)	$\frac{1}{2}$	0,05163(6)		
Ti(3)	4	0,18926(3)	0	0,38306(6)		
Ti(4)	4	0,51020(3)	0	0,35083(6)		
O(1)	4	0,5095(1)	$\frac{1}{2}$	0,2142(2)		
O(2)	4	0,1872(1)	0	0,1847(2)		
O(3)	4	0,1217(1)	$\frac{1}{2}$	0,3932(2)		
O(4)	2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$		
O(5)	4	0,0746(1)	$\frac{1}{2}$	0,0083(2)		
Al	4	0,34131(5)	$\frac{1}{2}$	0,27446(9)		
O(6)	4	0,2998(1)	$\frac{1}{2}$	0,0876(2)		
O(7)	4	0,3930(1)	0	0,3032(2)		
O(8)	4	0,2736(1)	$\frac{1}{2}$	0,3978(2)		
Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\text{Å}^2 \times 100$) avec écarts-type entre parenthèses						
Ti(1)	1,13(3)	0,64(4)	0,59(3)	0	-0,05(2)	0
Ti(2)	1,19(2)	0,81(3)	1,13(2)	0	-0,09(2)	0
Ti(3)	0,99(2)	0,72(3)	0,90(2)	0	-0,01(2)	0
Ti(4)	0,57(2)	0,18(2)	0,99(2)	0	-0,21(2)	0
O(1)	0,54(8)	0,55(10)	0,14(8)	0	-0,03(6)	0
O(2)	0,67(8)	0,82(11)	0,43(8)	0	-0,18(6)	0
O(3)	0,54(8)	0,61(10)	0,51(8)	0	-0,11(6)	0
O(4)	0,66(11)	0,65(15)	0,40(12)	0	-0,28(9)	0
O(5)	0,49(8)	0,06(9)	0,51(8)	0	0,00(6)	0
Al	0,37(3)	0,04(4)	0,35(3)	0	-0,19(2)	0
O(6)	0,62(8)	0,36(10)	0,35(8)	0	-0,16(6)	0
O(7)	0,27(8)	0,11(10)	0,54(8)	0	-0,22(6)	0
O(8)	0,38(8)	0,06(9)	0,44(8)	0	-0,04(6)	0

TABLEAU IV
LONGUEURS DE LIAISON (Å) ET ANGLES (°)

Ti(1)-O(1)	1,986(2)	Ti(3)-O(2)	1,851(2)
Ti(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	1,986(2)	Ti(3)-O(3)	1,918(1)
Ti(1)-O(5) ^{iv}	1,981(1)	Ti(3)-O(3) ⁱⁱ	1,918(1)
Ti(1)-O(5) ^v	1,981(1)	Ti(3)-O(8)	2,095(1)
Ti(1)-O(5) ^{vi}	1,981(1)	Ti(3)-O(8) ⁱⁱ	2,095(1)
Ti(1)-O(5) ^{vii}	1,981(1)	Ti(3)-O(8) ^{viii}	2,057(2)
Moyenne	1,9827	Moyenne	1,9890
O(1)-Ti(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	180,0	O(2)-Ti(3)-O(3)	97,56(7)
O(1)-Ti(1)-O(5) ^{iv}	90,34(7)	O(2)-Ti(3)-O(3) ⁱⁱ	97,56(7)
O(1)-Ti(1)-O(5) ^v	90,34(7)	O(2)-Ti(3)-O(8)	88,41(7)
O(1)-Ti(1)-O(5) ^{vi}	89,66(7)	O(2)-Ti(3)-O(8) ⁱⁱ	88,41(7)
O(1)-Ti(1)-O(5) ^{vii}	89,66(7)	O(2)-Ti(3)-O(8) ^{viii}	162,69(9)
O(1) ⁱⁱⁱ -Ti(1)-O(5) ^{iv}	89,66(7)	O(3)-Ti(3)-O(3) ⁱⁱ	101,63(9)
O(1) ⁱⁱⁱ -Ti(1)-O(5) ^v	89,66(7)	O(3)-Ti(3)-O(8)	83,59(6)
O(1) ⁱⁱⁱ -Ti(1)-O(5) ^{vi}	90,34(7)	O(3)-Ti(3)-O(8) ⁱⁱ	171,41(7)
O(1) ⁱⁱⁱ -Ti(1)-O(5) ^{vii}	90,34(7)	O(3)-Ti(3)-O(8) ^{viii}	93,34(7)
O(5)-Ti(1)-O(5) ^v	97,28(9)	O(3) ⁱⁱ -Ti(3)-O(8)	171,41(7)
O(5) ^{iv} -Ti(1)-O(5) ^{vi}	180,0	O(3) ⁱⁱ -Ti(3)-O(8) ⁱⁱ	83,59(6)
O(5) ^{iv} -Ti(1)-O(5) ^{vii}	82,72(9)	O(3) ⁱⁱ -Ti(3)-O(8) ^{viii}	93,34(7)
O(5) ^v -Ti(1)-O(5) ^{vi}	82,72(9)	O(8)-Ti(3)-O(8) ⁱⁱ	90,44(8)
O(5) ^v -Ti(1)-O(5) ^{vii}	180,0	O(8)-Ti(3)-O(8) ^{viii}	79,45(7)
O(5) ^{vi} -Ti(1)-O(5) ^{viii}	97,28(9)	O(8) ⁱⁱ -Ti(3)-O(8) ^{viii}	79,45(7)
Ti(2)-O(2)	1,931(1)	Ti(4)-O(1)	1,960(1)
Ti(2)-O(2) ⁱ	1,931(1)	Ti(4)-O(1) ⁱ	1,960(1)
Ti(2)-O(5)	1,845(2)	Ti(4)-O(3) ^v	1,951(2)
Ti(2)-O(6)	2,094(2)	Ti(4)-O(4)	2,0659(4)
Ti(2)-O(6) ^{vi}	2,044(1)	Ti(4)-O(4) ⁱⁱ	2,0659(4)
Ti(2)-O(6) ^{vii}	2,044(1)	Ti(4)-O(7)	2,053(2)
Moyenne	1,9815	Moyenne	2,0093
O(2)-Ti(2)-O(2) ^j	100,70(9)	O(1)-Ti(4)-O(1) ⁱⁱ	98,69(9)
O(2)-Ti(2)-O(5)	96,26(8)	O(1)-Ti(4)-O(3) ^v	92,29(7)
O(2)-Ti(2)-O(6)	85,91(7)	O(1)-Ti(4)-O(4)	84,39(4)
O(2)-Ti(2)-O(6) ^{vi}	81,35(6)	O(1)-Ti(4)-O(4) ⁱⁱ	173,85(6)
O(2)-Ti(2)-O(6) ^{vii}	165,92(9)	O(1)-Ti(4)-O(7)	87,20(7)
O(2) ⁱ -Ti(2)-O(5)	96,26(8)	O(1) ⁱⁱ -Ti(4)-O(3) ^v	92,29(7)
O(2) ⁱ -Ti(2)-O(6)	85,91(7)	O(1) ⁱⁱ -Ti(4)-O(4)	173,85(6)
O(2) ⁱ -Ti(2)-O(6) ^{vi}	165,92(9)	O(1) ⁱⁱ -Ti(4)-O(4) ⁱⁱ	84,39(4)
O(2) ⁱ -Ti(2)-O(6) ^{vii}	81,35(6)	O(1) ⁱⁱ -Ti(4)-O(7)	87,20(7)
O(5)-Ti(2)-O(6)	176,58(9)	O(3) ^v -Ti(4)-O(4)	92,91(5)
O(5)-Ti(2)-O(6) ^{vi}	97,36(7)	O(3) ^v -Ti(4)-O(4) ⁱⁱ	92,91(5)
O(5)-Ti(2)-O(6) ^{vii}	97,36(7)	O(3) ^v -Ti(4)-O(7)	179,2(1)
O(6)-Ti(2)-O(6) ^{vi}	80,32(7)	O(4)-Ti(4)-O(4) ⁱ	92,06(2)
O(6)-Ti(2)-O(6) ^{vii}	80,32(7)	O(4)-Ti(4)-O(7)	87,63(4)
O(6) ^{vi} -Ti(2)-O(6) ^{viii}	93,35(9)	O(4) ⁱⁱ -Ti(4)-O(7)	87,63(4)
Al-O(6)	1,792(2)		
Al-O(7)	1,744(1)		
Al-O(7) ⁱ	1,744(1)		
Al-O(8)	1,784(2)		
Moyenne	1,766		
O(6)-Al-O(7)	106,17(8)		
O(6)-Al-O(7) ⁱ	106,17(8)		
O(6)-Al-O(8)	114,5(1)		
O(7)-Al-O(7) ⁱ	117,0(1)		
O(7)-Al-O(8)	106,67(8)		
O(7)-Al-O(8)	106,67(8)		

Note. Symétries: aucune, x, y, z; i, x, 1 + y, z; ii, x, -1 + y, z; iii, 1 - x, 1 - y, -z; iv, 0,5 + x, 0,5 + y, z; v, 0,5 + x, -0,5 + y, z; vi, 0,5 - x, 0,5 - y, -z; vii, 0,5 - x, 1,5 - y, -z; viii, 0,5 - x, 0,5 - y, 1 - z.

commun, selon la direction [010], des sommets et des arêtes. La structure peut être décrite, dans une première visualisation, comme une succession de feuillets -M-N-M-N- parallèles au plan (100), connectés entre eux par sommets communs (octaèdres et tétraèdres) et dont la période de répétition est [$\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b$]:

(i) Les feuillets *M* comportent exclusivement des octaèdres [TiO₆] associés en chaînes infinies de type rutile selon [010], simples pour Ti(1) et doublement liées par les arêtes pour Ti(4), les plans équatoriaux de ces deux types de chaînes étant disposés quasiment à angle droit. Cette succession d'octaèdres selon [010] rappelle très précisément l'ossature formée par les octaèdres [SbO₆] dans le réseau de l'antimoniate KSbO₃ (18, 19). La composition d'un tel feuillet peut s'écrire [TiO₂]_{3n}.

(ii) Les feuillets *N* résultent de l'association en zig-zag de doubles chaînes d'octaèdres Ti(2) et Ti(3), liées entre elles par sommets communs et par tétraèdres [AlO₄]; il en résulte une composition [Al₂Ti₄O₉]_n.

L'association alternée de ces feuillets correspond à la formule générale du monocristal de l'oxyde double [Al₂Ti₇O₁₅]_n et sa structure est à relier directement à celle de l'oxyde GaV₂O₅, déterminée par Cros *et al.* (20, 21), dont elle est isotype.

En fait la structure de l'oxyde double Al₂Ti₇O₁₅ est caractérisée par un empilement cubique compact des atomes d'oxygène avec une succession décalée des plans oxygénés -ABC-BCA-CAB-ABC- (fig. 4) au lieu du classique -ABC-ABC- tel qu'il se présente pour l'oxyde β-Ga₂O₃ (fig. 5).

Il est aisé de reconnaître les colonnes type β-Ga₂O₃ dans le feuillet *N*[Al-Ti₂], liées par la double colonne d'octaèdres Ti(3). Ce feuillet de composition globale (M₂O₃)_n doit en fait être précisément formulé [Al₂Ti₄O₉] afin de faire ressortir que le rapport entre le nombre d'octaèdres et de tétraèdres est égal à deux alors qu'il est de un dans β-Ga₂O₃.

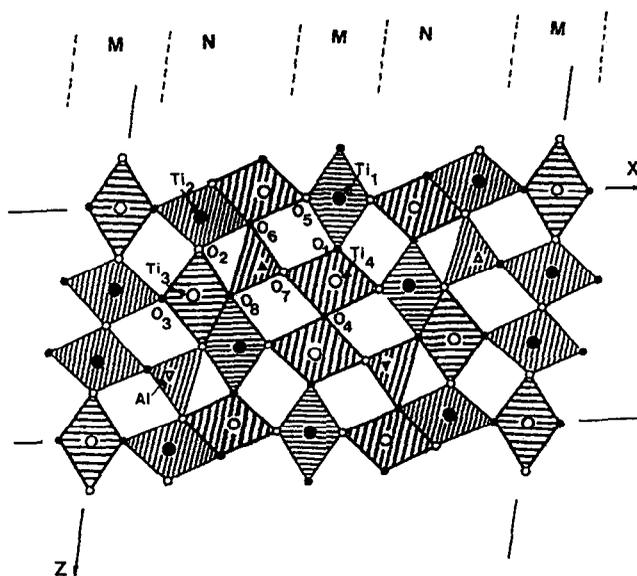


FIG. 3. Projection sur le plan (010) de la structure cristalline du composé $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$. Les atomes en blanc sont à la cote $z = 0$ et les atomes en noir à la cote $z = \frac{1}{2}$.

Peut-on dès lors imaginer une localisation électronique sur les sites du titane afin de satisfaire à l'écriture formelle de cet oxyde à valence mixte $\text{Al}_2\text{Ti}_3^{3+}\text{Ti}_4^{4+}\text{O}_{15}$? Il est tentant de penser que les feuillets *N*, décrits plus avant, concentreraient les cations +3 et les feuillets *M* les titanes +4. L'examen des distances Ti-O moyennes dans les quatre sites octaédriques ne montre pas les différences notables que l'on peut légitimement admettre entre $\text{Ti}^{4+}\text{-O} = 2,00 \text{ \AA}$ et $\text{Ti}^{3+}\text{-O} = 2,07 \text{ \AA}$ ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,60$; $r_{\text{Ti}^{3+}} = 0,67$; $r_{\text{O}^{2-}} = 1,40$; $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,39^{\text{IV}}$ et $0,53^{\text{VI}}$; $r_{\text{Ga}^{3+}} = 0,47^{\text{IV}}$ et $0,62^{\text{VI}}$); ces différences ont été observées dans d'autres oxydes à valences mixtes, notamment dans les oxydes $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ (22), et dans les bronzes de vanadium $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\beta$ (23), $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\epsilon$ (24), $\text{NaV}_2\text{O}_5\text{-}_x\text{F}_x\text{-}\alpha$ (25), où les sites des atomes de vanadium aux degrés d'oxydation IV et V ont pu être clairement attribués.

La répartition statistique théorique des charges dans l'oxyde mixte $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ conduirait à 4/7 ion Ti^{3+} et 3/7 ion Ti^{4+} par site (soit une répartition 0,57-0,43); une local-

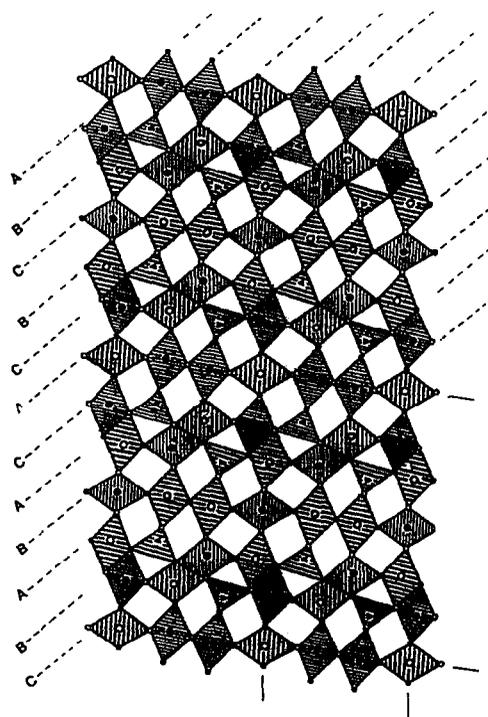
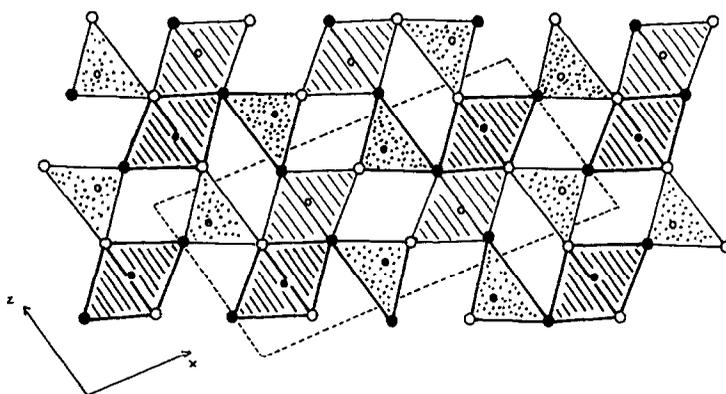


FIG. 4. Succession des plans oxygénés ABC dans la structure $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$.

FIG. 5. Projection sur le plan (010) de la structure Ga₂O₃-β.

isation électronique parfaite engendrerait en revanche l'existence de trois ions Ti⁴⁺ dans certains sites (le site Ti(1) a deux équivalents par maille et les trois autres sites ont quatre équivalents).

Une tentative pour distinguer les sites Ti³⁺ et Ti⁴⁺ a donc été menée en calculant les forces de liaisons Ti-O pour chaque site du titane d'après Brown et Altermatt (26); la valence V_i d'un métal est égale à $\sum s_{ij} = \sum \exp[(r^0 - r_{ij})/B]$, avec $B = 0,37$; $r_{Ti^{4+}-O^{2-}}^0 = 1,815$ et $r_{Al^{3+}-O^{2-}}^0 = 1,651$. Le tableau V présente les résultats obtenus.

Sur la première ligne ont été portées les valences brutes, obtenues par application directe de la formule; on voit que la charge positive globale portée par les 7 titanes, obtenue après décompte de la charge totale portée par les deux atomes d'aluminium (égale à 6), s'élève à 26,6 soit en moyenne 3,80 par atome de Titane; ces valeurs sont un peu supérieures aux valeurs théoriques 24 et 3,428. On a donc porté sur la deuxième ligne les valences du titane normalisées de façon à obtenir une charge égale à 30.

TABLEAU V

VALENCES CALCULÉES DE L'ALUMINIUM ET DU TITANE DANS L'OXYDE MIXTE Al₂Ti₇O₁₅ ET DU GALLIUM ET DU VANADIUM DANS L'OXYDE MIXTE ISOTYPE GaV₂O₅

	$V_{Al}^i (\times 2)$	$V_{Ti(1)} (\times 1)$	$V_{Ti(2)} (\times 2)$	$V_{Ti(3)} (\times 2)$	$V_{Ti(4)} (\times 2)$	Σ^+
	Al ₂ Ti ₇ O ₁₅					
$dI_{Ti}^{4+} = 1,815$	2,93	3,81	3,93	3,88	3,58	32,4
$dI_{Ti}^{calc} = 1,777$	3	3,44	3,55	3,50	3,23	30,0
	$V_{Ga}^i (\times 2)$	$V_{V(4)} (\times 1)$	$V_{M(1)} (\times 2)$	$V_{M(3)} (\times 2)$	$V_{V(2)} (\times 2)$	Σ^+
	GaV ₂ O ₅					
V ^{IV} pur, octaéd.:	3,20	3,37	3,75	3,43	3,50	31,1
Substitué partiellement par Ga ^{III} :	3,20	3,37	V ^{IV} + Ga ^{III}	V ^{IV} + Ga ^{III}	3,50	30,6
			3,00 + 0,60	2,40 + 0,90		
V ^{III} pur, octaéd.:	3,20	3,02	3,36	3,07	3,14	28,5
Substitué partiellement par Ga ^{III} :	3,20	3,02	0,8V + 0,2Ga	0,7V + 0,3Ga		
			2,68 + 0,60	2,15 + 0,90	3,14	28,3
Localis. probable:	Ga ^{III}	V ^{III}	V ^{IV} + Ga ^{III}	V ^{III} + Ga ^{III}	V ^{IV}	29,7

On constate que, d'après ce calcul de valences, la distribution ($Ti^{3+}-Ti^{4+}$) varie suivant le site structural:

Site (1): la distribution est statistique (0,56–0,44); il s'agit d'une chaîne simple de type rutile, entourée par deux types de doubles chaînes différentes.

Site (2): localisation préférentielle d'ion Ti^{4+} (0,45–0,55); ces sites, qui possèdent la valence la plus élevée, sont environnés d'une part par deux chaînes $Ti(1)$ et d'autre part par deux chaînes de tétraèdres Al; pris individuellement, ils forment le motif "gal-line- β " de l'oxyde Ga_2O_3 , où l'on trouve Ga^{3+} (ou Al^{3+} dans l'alumine θ) à la fois en site octaédrique et en site tétraédrique.

Site (3): même tendance, mais moins marquée (0,50–0,50); ces sites ont le même environnement que les sites (2) mais dans une orientation différente; l'enchaînement des sites (2) et (3) en zig-zag avec les sites de l'aluminium forme le feuillet "N", qui concentrerait d'après le calcul de valence, le titane au degré IV.

Site (4): Il y a ici localisation préférentielle d'ion Ti^{3+} (0,77–0,23); il s'agit de la double chaîne rutile accolée par les arêtes suivant b .

Le même calcul de forces de liaison a été mené pour l'oxyde isotype GaV_2O_5 d'après l'étude structurale de Cros *et al.* (21); on a $dI Ga^{III} = 1,730$ pour le gallium (26), mais pour le vanadium on dispose de deux valeurs tabulées, $dI V^{III} = 1,743$ et $dI V^{IV} = 1,784$; dans un premier calcul, on a supposé d'abord que les sites octaédriques sont occupés uniquement par du vanadium, soit entièrement au degré d'oxydation III, soit IV; on a tenu compte ensuite du fait que deux sites quatre contiennent une certaine quantité de gallium, indiquée par l'étude cristalline.

On constate que, dans le cas de l'oxyde GaV_2O_5 , les valences des sites $V(4)$ et $M(3)$ sont très proches de III, indiquant une tendance beaucoup plus nette à la localisa-

tion électronique sur des sites déterminés que dans le cas de l'oxyde $Al_2Ti_7O_{15}$; une répartition probable du vanadium III et IV est proposée au bas du tableau V, qui respecte la charge totale théorique.

La structure de nouvel oxyde $Al_2Ti_7O_{15}$ n'est pas sans analogie avec certaines phases où le rutile forme des intercroissances avec le sesquioxyde de structure $\beta-Ga_2O_3$ (27); des structures CS ont été caractérisées dans le système $TiO_2-Ga_2O_3$ par microscopie électronique, formant la série homologue $Ga_4Ti_{m-4}O_{2m-2}$, avec $15 < m < 23$ ($m = 2n + 1$) (28); l'établissement de la structure cristalline du composé $Ga_4Ti_{21}O_{48}$, membre de la série homologue précédente, a confirmé que cette dernière est effectivement basée sur une intercroissance cohérente, parallèle à $(210)_r$, de motifs rutile et $\beta-Ga_2O_3$ (29); toutefois les éléments $\beta-Ga_2O_3$ sont séparés le long de la frontière par des tunnels à section hexagonale, observables en microscopie électronique, ce qui n'est pas le cas pour le nouvel oxyde $Al_2Ti_7O_{15}$, dont la structure est beaucoup plus compacte.

Cet ensemble de remarques se rapproche de celui développé par Agafonof *et al.* (30) sur la série $Ga_4M_{2n-1}O_{4n+4}$ ($M = Ge, Ti, Sn$) et incitent à orienter les méthodes de synthèse vers la recherche de phases nouvelles résultant entre autres de la modulation de la structure de nouvel oxyde $Al_2Ti_7O_{15}$ par adjonction de m feuillets supplémentaires $[MO_2]$ de type "M", ou n feuillets $[M_2O_3]$ de type "N" et leur caractérisation par les méthodes de la microscopie électronique.

Des travaux concernant les défauts observés dans ces cristaux sont en cours, et les résultats obtenus seront publiés ultérieurement.

Références

1. S. ANDERSSON, B. COLLEN, G. KRUISE, U. KUYLENSTIERNA, A. MAGNÉLI, H. PESTMALIS, ET S. ÅSBRINK, *Acta Chem. Scand.* **11**, 1653 (1957).

2. S. ANDERSSON, *Acta Chem. Scand.* **14**(5), 1161 (1960).
3. S. ANDERSSON ET L. JAHNBERG, *Ark. Kemi* **21**, 413 (1963).
4. M. HAMELIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1421 (1957).
5. R. A. LANGENSIEPEN, R. E. TRESSLER, ET P. R. HOWELL, *J. Mater. Sci.* **18**, 2771 (1983).
6. D. GOLDBERG, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **5**, 181 (1968).
7. J. R. AKSE ET H. B. WHITEHURST, *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 451 (1978).
8. N. THONG, A. MOCCELLIN, P. MOECKLI, ET G. BAYER, *Stud. Inorg. Chem.* **3**, 379 (1983).
9. O. MONNEREAU, F. REMY, ET A. CASALOT, *C.R. Acad. Sci. Ser. II* **301**(6), 375 (1985).
10. T. NIEMYSKY ET W. PIEKARCZYK, *J. Cryst. Growth* **1**, 177 (1967).
11. J. MERCIER ET S. LAKKIS, *J. Cryst. Growth* **20**, 195 (1973).
12. J. MERCIER, J. J. SINCE, G. FOURCAUDOT, J. DUMAS, ET J. DEVENYI, *J. Cryst. Growth* **42**, 583 (1977).
13. P. STROBEL ET Y. LE PAGE, *J. Cryst. Growth* **53**, 443 (1981).
14. P. STROBEL ET Y. LE PAGE, *J. Mater. Sci.* **17**, 2424 (1982).
15. S.-H. HONG, *Acta Chem. Scand. A* **36**, 207 (1982).
16. F. J. SEIWERT ET R. GRUEHN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **510**, 93 (1984).
17. G. H. WESTPHAL ET F. ROSENBERGER, *J. Cryst. Growth* **49**, 607 (1980).
18. J. A. KAFALAS, in "NBS Special Publication 364, Solid State Chemistry," pp. 287-293 (1972).
19. J. B. GOODENOUGH ET J. A. KAFALAS, *J. Solid State Chem.* **6**, 493 (1973).
20. B. CROS ET A. BENAYADA, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. II* **292**, 653 (1981).
21. B. CROS, H. KERNER-CZESKLEBA, ET E. PHILLIPOT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 2210 (1980).
22. A. CASALOT, *Mater. Res. Bull.* **7**, 903 (1972).
23. J. GALY, J. DARRIET, A. CASALOT, ET J. B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.* **1**, 339 (1970).
24. A. CASALOT, D. LAVAUD, J. GALY, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **2**, 544 (1970).
25. A. CARPY, A. CASALOT, R. POUCHARD, J. GALY, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **5**, 229 (1972).
26. I. D. BROWN ET D. ALTERMATT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **41**, 244 (1985).
27. S. GELLER, *J. Chem. Phys.* **33**, 676 (1960).
28. L. A. BURSILL, *J. Solid State Chem.* **10**, 72 (1974).
29. D. J. LLOYD, I. E. GREY, ET L. A. BURSILL, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 1756 (1976).
30. A. KAHN, V. AGAFONOV, D. MICHEL, M. PEREZ, ET Y. JORBA, *J. Solid State Chem.* **65**, 377 (1986).
31. P. COPPENS, L. LEISEROWITZ, ET D. RABINOVITCH, *Acta Crystallogr.* **18**, 1035 (1965).
32. "NUCLS," full-matrix least-squares program, adaptation from Busing-Levy "ORFLS" program.
33. D. T. CROMER ET J. T. WABER, "International Tables for X-Ray Crystallography," (J. A. Ibers et W. C. Hamilton, Eds.), Vol. IV, Table 2.2A, pp. 72-98, Kynoch Press, Birmingham (1974).
34. T. SUZUKI, *Acta Crystallogr.* **13**, 279 (1960).