Structure cristalline de BaNa₂Nb₅O₁₄F

Régnault von Der Mühl, Jean Ravez

► To cite this version:

Régnault von Der Mühl, Jean Ravez. Structure cristalline de BaNa₂Nb₅O₁₄F. Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, 1975, 98 (2-3). hal-03470806

HAL Id: hal-03470806

<https://hal.science/hal-03470806>

Submitted on 8 Dec 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Structure cristalline de $\text{BaNa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{14}\text{F}$

par RÉGNAULT Von Der MÜHLL et JEAN RAVEZ,

Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S., Université de Bordeaux I (1).

Résumé. — La structure cristalline de $\text{BaNa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{14}\text{F}$ a été déterminée : elle dérive de celle des « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques ». Le groupe spatial est $P4/mbm$. La répartition des ions Ba^{2+} et Na^+ a été précisée. La position des atomes de niobium au centre des octaèdres de coordinence est conforme au comportement paraélectrique de la phase.

Crystal structure of $\text{BaNa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{14}\text{F}$.

Abstract. — The crystal structure of $\text{BaNa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{14}\text{F}$ has been determined. The anions form an octahedral network of tetragonal tungsten bronze type. The space group is $P4/mbm$. The distribution of Ba^{2+} and Na^+ has been determined. The position of niobium atoms at the center of its coordination octahedron is in agreement with the observed paraelectric behaviour of the phase.

Au cours des dernières années notre attention s'est portée sur un certain nombre de phases $\text{ABCNb}_5\text{O}_{15}$ et $\text{ACDNb}_5\text{O}_{14}\text{F}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $B = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $C = \text{Na}, \text{K}$; $D = \text{Na}, \text{K}$), présentant des propriétés ferroélectriques (Van Uitert *et al.*, 1968; Giess *et al.*, 1969; Ravez *et al.*, 1972, 1973). Ces phases cristallisent avec la structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » ou des structures qui en dérivent. Les cations alcalins et alcalino-terreux se répartissent dans les sites à sections pentagonale et carrée de coordinences 15 et 12 [(4g) et (2a)]. Si la taille des cations permet de prévoir leur distribution pour $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ par exemple ($r_{\text{Ba}^{2+}(\text{VIII})} = 1,42 \text{ \AA}$; $r_{\text{Na}^+(\text{VIII})} = 1,16 \text{ \AA}$), il est difficile en revanche de se prononcer lorsque les phases comportent un nombre de petits cations double de celui des gros cations comme dans $\text{BaCaNaNb}_5\text{O}_{15}$ ou $\text{BaNa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{14}\text{F}$ ($r_{\text{Ca}^{2+}(\text{VIII})} = 1,12 \text{ \AA}$) (Shannon *et al.*, 1968). Nous nous sommes proposés dans ce but de déterminer la structure cristalline de $\text{BaNa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{14}\text{F}$. Cette phase étant paraélectrique à 300 K ($T_c \simeq 100 \text{ K}$), il sera intéressant de comparer l'environnement des cations à celui des phases ferroélectriques qui ont fait l'objet de déterminations structurales antérieures (Jamieson *et al.*, 1968, 1969; Stephenson 1965).

I. OBTENTION DE $\text{BaNa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{14}\text{F}$ ET DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES.

$\text{BaNa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{14}\text{F}$ a été préparé à 1200°C en tube de platine scellé sous oxygène sec à partir des nio-

bates de baryum et de sodium, du fluorure BaF_2 et de Nb_2O_5 :

Il fond de manière congruente à 1290°C. Des monocristaux incolores sont obtenus par refroidissement lent de la phase fondue : le cristal utilisé est un prisme de rayon moyen égal à 0,06 mm ($\mu_r = 0,92$ pour le rayonnement $K\alpha$ de l'anticathode de molybdène). Les données cristallographiques affinées sur monocristal sont reportées au tableau I. Les conditions d'existence des raies hkl et le comportement

TABLEAU I.

Données cristallographiques
relatives à $\text{BaNa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{14}\text{F}$.

Symétrie	quadratique
Groupe spatial	$P4/mbm$
Paramètres	$\begin{cases} a = 12,369 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c = 3,928 \pm 0,002 \text{ \AA} \end{cases}$
$d_{\text{exp.}} = 4,88 \pm 0,04$ $Z = 2$	$d_{\text{calc.}} = 4,924$

paraélectrique du cristal impliquent trois groupes spatiaux possibles : $P4b2$, $P4/mbm$ ou $Cmmm$ (pour lequel la maille orthorhombique dériverait de la maille quadratique par les relations : $a_{\text{orth.}} \# b_{\text{orth.}} \# \sqrt{2} a_{\text{quadr.}}$; $c_{\text{orth.}} \# c_{\text{quadr.}}$). Le groupe $P4/mbm$ a été retenu à l'issue de la détermination structurale.

Le monocristal utilisé est fixé suivant l'axe $\vec{c}$. Les intensités des 743 réflexions correspondant à des

(1) 351, cours de la Libération, 33405 Talence.

angles $\theta \leq 45^\circ$ sont mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique « Enraf-Nonius CAD 3 ». La radiation utilisée correspond à la raie $\text{MoK}\alpha$. Seules les corrections usuelles des facteurs de Lorentz-polarisation sont appliquées aux intensités mesurées. Les facteurs de diffusion des ions Ba^{2+} , Na^+ , Nb^{5+} , O^{2-} et F^- sont ceux proposés par D. T. Cromer *et al.* (1965).

II. DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE.

L'observation des diagrammes de Laue n'a pas permis de faire un choix entre les symétries orthorhombique et quadratique : seule une étude quantitative des intensités réfléchies permettrait de trancher à ce niveau. Le choix définitif du système cristallin sera effectué lors de l'affinement de la structure.

Nous avons envisagé comme première hypothèse un réseau cationique dérivant de celui de $\text{K}_{0,60}\text{WO}_3$ et présentant le même groupe d'espace $P4/mbm$ (Magnéli, 1949). Les positions de départ des cations,

reportées au tableau II, donnent un certain accord entre facteurs de structure calculés et mesurés ($R = 0,18$).

D'autres tentatives réalisées en introduisant le baryum en sites (2 a), ou en répartissant statistiquement l'ensemble des ions Ba^{2+} et Na^+ en sites (4 g) et (2 a) mènent à $R > 0,25$: ces hypothèses ont donc été rejetées.

Par ailleurs, une tentative d'affinement avec le groupe $P\bar{4}b2$ n'entraîne pas de modification de la cote z des atomes, résultat qui implique que les miroirs perpendiculaires à Oz sont conservés. Dans l'hypothèse d'une maille quadratique la symétrie ne peut donc correspondre qu'au groupe $P4/mbm$.

L'éventualité d'un ordre entre les ions Ba^{2+} et Na^+ dans les sites (4 g) a ensuite été envisagée : cet ordre qui impliquerait un éclatement en deux sites cristallographiques indépendants entraînerait une symétrie orthorhombique, donc le groupe $Cmmm$. La répartition au sein de ces deux sites peut être définie à l'aide d'une variable t ($0 \leq t \leq 1$) :

$$\begin{aligned} \text{site (4 g)} &: t \text{ Ba}^{2+} + (1-t) \text{ Na}^+ \\ \text{site (4 i)} &: (1-t) \text{ Ba}^{2+} + t \text{ Na}^+ \end{aligned}$$

TABLEAU II.

Positions de départ des cations.

Atome	site	x	y	z
Nb_1	(2 c)	0	1/1	1/2
Nb_2	(8 j)	0,078	0,209	1
50 % Ba + 50 % Na	(4 g)	0,175	0,075	0

Des essais réalisés pour diverses valeurs de t montrent que R est minimum pour $t = 0,50$.

A ce stade de l'affinement un calcul de la densité électronique a alors permis de localiser les anions, le fluor étant assimilé à l'oxygène. Les résultats obtenus avec le groupe $Cmmm$ pour l'ensemble des atomes montrent sans ambiguïté l'apparition d'un miroir parallèle à la direction (110) : ce nouvel élément élève la symétrie qui correspond alors au groupe $P4/mbm$ précédemment envisagé au niveau de la localisation des cations.

La symétrie orthorhombique ayant été ainsi écartée, les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été affinés avec le groupe $P4/mbm$ (tableau III). Le facteur de reliabilité se stabilise à $R = 0,067$.

TABLEAU III.

Coordonnées et paramètres d'agitation thermique anisotrope.

Atome	site	taux d'occupation	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Na	(2a)	1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0026(7)	0,0026(7)	0,040(8)	0,0000	0,0000	0,0000
Ba, Na	(4g)	1	0,1725(1)	0,6725(1)	0,0000	0,00210(5)	0,00210(5)	0,0156(8)	0,0000	0,0000	0,0000
Nb_1	(2c)	1	0,0000	0,5000	0,5000	0,0017(1)	0,0017(1)	0,065(2)	0,0000	0,0000	0,0000
Nb_2	(8j)	1	0,07432(8)	0,20971(8)	0,5000	0,00185(5)	0,00156(4)	0,0518(8)	0,000025(5)	0,0000	0,0000
O_1	(8j)	1	0,1401(8)	0,0680(7)	0,5000	0,0026(5)	0,0008(3)	0,136(9)	0,0008(3)	0,0000	0,0000
O_2	(8j)	1	0,3437(7)	0,0034(8)	0,5000	0,0009(3)	0,0025(5)	0,098(9)	-0,0004(2)	0,0000	0,0000
O_{3A}	(8j)	0,5	0,066(4)	0,225(2)	0,0000	0,037(7)	0,002(1)	0,001(1)	0,008(2)	0,0000	0,0000
O_{3B}	(8j)	0,5	0,091(2)	0,190(1)	0,0000	0,008(2)	0,0015(8)	0,008(5)	-0,002(1)	0,0000	0,0000
O_4	(4h)	1	0,2824(6)	0,7824(6)	0,5000	0,0012(3)	0,0012(3)	0,005(1)	0,0000	0,0000	0,0000
O_5	(2d)	1	0,0000	0,5000	0,0000	0,013(3)	0,013(3)	0,007(8)	0,0000	0,0000	0,0000

III. CONCLUSION ET DISCUSSION.

Dans le réseau de $\text{BaNa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{14}\text{F}$ la moitié des ions Na^+ se placent donc dans les sites à section carrée. Les sites à section pentagonale sont occupés statistiquement par des quantités égales d'ions Ba^{2+} et Na^+ .

L'environnement des cations alcalins et alcalino-terreux est voisin de celui des phases ferroélectriques; en revanche le groupe $P4/mbm$ impose aux atomes de niobium de se trouver dans le plan des quatre anions de cote $z = 1/2$ (fig. 1). Cette propriété est conforme au caractère paraélectrique de $\text{BaNa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{14}\text{F}$, puisqu'elle n'apparaissait pas pour les phases ferroélectriques pour lesquelles les auteurs reliaient un déplacement Δz à partir de cette cote $z = 1/2$ à la polarisation spontanée P_s et à la température de Curie T_c (Jamieson *et al.*, 1969).

Les atomes O_3 occupent statistiquement deux sites cristallographiques différents à demi remplis (tableau III, fig. 1). Ce résultat avait déjà été observé par P. B. Jamieson *et al.* (1968, 1969) pour des structures voisines. Il peut s'expliquer par l'existence d'un certain désordre au sein du réseau; l'apparition d'un ordre à grande distance, corres-

FIG. 1. — Environnement des cations.

pondant au doublement du paramètre c , entraînerait vraisemblablement une symétrie orthorhombique.

Manuscrit reçu le 21 janvier 1975.

Accepté pour publication le 5 juin 1975.

BIBLIOGRAPHIE

- CROMER, D. T. et WABER, J. T. (1965). — *Acta Cryst.*, 18, 104.
 GIESS, E. A., SCOTT, B. A., BURNS, G., O'KANE, D. F. et SEGMULLER, A. (1969). — *A. Amer. Cer. Soc.*, 52, 276.
 JAMIESON, P. B., ABRAHAMS, S. C. et BERNSTEIN, J. L. (1968). — *J. Chem. Phys.*, 48, 5048.
 JAMIESON, P. B., ABRAHAMS, S. C. et BERNSTEIN, J. L. (1969). — *J. Chem. Phys.*, 50, 4352.
 MAGNELI, A. (1949). — *Arkiv. Kemi*, 24, 213.
 RAVEZ, J. et BUDIN, J.-P. (1972). — *C. R. Acad. Sci.* 274, 635.
 RAVEZ, J., TOURNEUR, D., GRANNEC, J. et HAGENMULLER, P. (1973). — *Z. anorg. allg. Chem.*, 399, 34.
 SHANNON, R. D. et PREWITT, C. T. (1969). — *Acta Cryst.*, 25, 925.
 STEPHENSON, N. C. (1965). — *Acta Cryst.*, 18, 496.
 VAN UITERT, L. G., LEVINSTEIN, H. J., RUBIN, J.-J., CAPIO, C. D., DEARBORN, R. F. et BONNER, W. A. (1968). — *Mat. Res. Bull.*, 3, 47.