

Structure de la Phase Quadratique de PbTeO_3

PAR PHILIPPE SCIAU, JACQUES LAPASSET ET JACQUES MORET

Laboratoire de Cristallographie, Groupe de dynamique des phases condensées, † Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Received 16 May 1986, accepted 25 June 1986)

Abstract. $M_r = 382 \cdot 8$, tetragonal, $P4_1$, $a = 5 \cdot 304$ (3), $c = 11 \cdot 900$ (6) Å, $V = 334 \cdot 84$ (8) Å³, $Z = 4$, $D_x = 7 \cdot 59$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0 \cdot 7107$ Å, $\mu = 59 \cdot 2$ mm⁻¹, $F(000) = 632$, $T = 295$ (3) K. Final $R = 0 \cdot 048$ for 1181 independent reflections. Absolute configuration. The structure consists of isolated slightly distorted TeO₃²⁻ anions (trigonal pyramids) which are connected by Pb²⁺ cations. Te—O bond distances are in the range 1·84 (2)–1·89 (2) Å and O—Te—O angles close to 100°. Anions and cations build channels parallel to the c axis. These channels are lined with the Pb, Te and O atoms. Pb atoms are surrounded by six O atoms [Pb—O: 2·27 (2)–2·69 (2) Å] forming cavities along the channels.

Introduction. Parmi les composés ABO_3 , dans lesquels A représente un cation sphérique et BO_3 , une pyramide triangulaire de symétrie C_{3v} ($3m$), les tellurites $A^{2+}\text{TeO}_3^{2-}$ qui possèdent un groupe d'espace non centrosymétrique sont peu nombreux. En particulier, SrTeO₃ est un ferroélectrique (Yamada & Iwasaki, 1972; Yamada, 1975), dont les propriétés physiques ont donné lieu à de nombreuses applications; nous avons donc cherché si des cations, de rayons atomiques voisins (Pb²⁺: 1,18, Hg²⁺: 1,02 ou Cd²⁺: 0,95 Å) de celui de Sr²⁺ (1,16 Å) (Shannon & Prewitt, 1969), conduiraient à des composés de structures voisines, non centrosymétriques, pouvant posséder ainsi des propriétés physiques intéressantes (piézo, pyro ou ferroélectricité). Ces composés, une fois synthétisés, cristallisant souvent sous des formes différentes, la recherche des phases intéressantes peut être fastidieuse; nous avons pu cependant effectuer rapidement ce travail grâce à l'utilisation de la génération du deuxième harmonique (Bergman, Boyd, Ashkin & Kurtz, 1969) qui permet de mettre en évidence l'absence de centre de symétrie dans un composé donné: Une phase de symétrie 4 de PbTeO₃ a été ainsi isolée.

La taille des monocristaux obtenus (quelques dixièmes de mm) n'a pas permis, pour le moment, d'étudier de façon précise les propriétés physiques de cette phase. Cependant, les résultats qualitatifs obtenus montrent que ce composé possède un rendement, comme doubl-

leur de fréquence, inférieur à celui de Te₂O₅ (Lindqvist & Moret, 1973; Alaoui-Hafidi, 1984) ou KTiOPO₄ (Zumsteg, Bierlein & Gier, 1976).

Partie expérimentale. L'étude du binaire PbO—TeO₂ a permis de mettre en évidence de nombreuses phases (Young, 1979), dont l'une pourrait correspondre à PbTeO₃. Comme la fusion du mélange stoechiométrique PbO—TeO₂ ne permet pas de préparer des monocristaux de qualité suffisante pour des études structurales, nous avons effectué des synthèses hydrothermales, par double diffusion (Laudise & Nielsen, 1961) à partir de Na₂TeO₃ et Pb(NO₃)₂. On obtient ainsi deux phases de PbTeO₃; à 420 K une phase I qui cristallise seulement sous forme d'une fine poudre, et dont le diagramme X présente des analogies avec celui de SrTeO₃; ensuite à 500 K, une phase II cristallisée, quadratique, dont l'étude fait l'objet de ce mémoire. Au dessus de 758 K ces deux phases se transforment, par une transition irréversible (Young, 1979), en la variété monoclinique étudiée par Marioiacos (1969).

Monocristal de dimensions: 0,055 × 0,055 × 0,31 mm. Paramètres cristallins affinés à l'aide des résultats du diagramme de diffraction X sur poudre (13 réflexions, $9 < \theta < 29^\circ$). Diffractomètre: Nonius CAD-3. 2139 réflexions enregistrées, balayage θ – 2θ ($\theta < 50^\circ$). 1181 réflexions non équivalentes et telles que $I > 3\sigma(I)$. Réflexion 824 de référence: pas de variation systématique. Corrections de Lorentz–polarisation et d'absorption (Escande, 1971), facteur de transmission compris entre 0,156 et 0,056. ($\sin \theta/\lambda$)_{max} = 1,08 Å⁻¹; $0 \leq h \leq 11$, $0 \leq k \leq 11$, $0 \leq l \leq 25$.

Détermination de la position du plomb par analyse de la fonction de Patterson. Atome de tellure placé sur la synthèse de Fourier suivante. Atomes d'oxygène localisés par série différence de Fourier. Agitations thermiques anisotropes pour les atomes de tellure et de plomb, isotropes pour les atomes d'oxygène. Affinement par moindre carrés (ORXFLS3, Busing, Martin, Levy, Ellison, Hamilton, Ibers, Johnson & Thiessen, 1971); correction d'extinction anisotrope du type I* (Coppens & Hamilton, 1970). Quantité minimisée: $|w(F_o - F_c)|$ avec $w = 1/\sigma(I)$. Les facteurs de diffusion sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

† Laboratoire associé au CNRS (233).

La condition d'existence des réflexions $00l$: $l = 4n$ correspond, soit au groupe $P4_1$, soit au groupe $P4_3$. Après affinement, en tenant compte des facteurs de diffusion anomale des atomes de plomb et de tellure (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974), on obtient un facteur R plus favorable pour le groupe $P4_1$, que pour le groupe $P4_3$, (0,052 au lieu de 0,057). L'étude de 15 paires de Bijvoet permet de confirmer ce résultat: On constate que, dans le groupe $P4_1$, il existe une seule paire possédant des valeurs relatives de facteurs observés et calculés inversées, alors qu'au contraire, il y en a 14 dans le $P4_3$.* La configuration absolue du cristal étudié correspond par conséquent au groupe $P4_1$.

Les réflexions 200, 112 et 004, visiblement entachées d'erreurs, ont ensuite été supprimées. En fin d'affinement nous avons obtenu: $R = 0,048$ et $wR = 0,035$, $\Delta\rho$ compris entre 4 et $-7,2 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ et $\Delta\rho/\sigma < 0,125$.*

Discussion. La structure de PbTeO_3 quadratique est constituée par un arrangement d'anions indépendants TeO_3^{2-} reliés par des cations Pb^{2+} . Les anions TeO_3^{2-} ont une géométrie semblable (pyramide triangulaire déformée) à celle observée dans BaTeO_3 (Folger, 1975).

On constate que les atomes lourds plomb et tellure sont organisés de façon particulière: ils possèdent des coordonnées x et y très proches de $\frac{1}{4}$ (Tableau 1); ils sont donc équidistants des deux types d'axes 4_1 et 2_1 , et se projettent parallèlement à \mathbf{c} , en un même point (Figs. 1 et 2). Cette configuration correspond au groupe d'espace $I4_1$ (dont l'origine serait située à $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$), les atomes de plomb et tellure étant en position particulière, sur les axes d'ordre 2. Ce résultat correspond au diagramme de diffraction observé (réflexions, telles que $h+k+l = 2n$, beaucoup plus intenses que les autres).

Les oxygénés des pyramides TeO_3 ne peuvent être décrits que dans le groupe polaire $P4_1$: Les deux liaisons $\text{Te}-\text{O}(1)$ et $\text{Te}-\text{O}(3)$ sont situées dans un plan presque parallèle à \mathbf{c} , la bissectrice de l'angle $\text{O}(1)-\text{Te}-\text{O}(3)$ étant dirigée suivant ce même axe. Les bases des pyramides [$\text{O}(1), \text{O}(2), \text{O}(3)$] sont orientées vers un premier type d'axes 4_1 , l'empilement étant relativement compact autour de ce dernier. Les sommets des pyramides (Te) sont dirigées vers le second type d'axe 4_1 , laissant libre un canal centré sur cet axe. Les atomes de plomb qui tapissent ce canal, à l'aplomb suivant \mathbf{c} des tellures, sont logés dans le creux situé entre trois oxygènes presque tangents, ce qui correspond aux trois plus courtes distances $\text{Pb}-\text{O}$, soit 2,49 (2), 2,27 (2) et

2,49 (2) Å pour $\text{O}(1)$, $\text{O}(2)$ et $\text{O}(3)$ respectivement; ces distances sont voisines de celles qui ont été rencontrées dans PbTe_3O_8 (Dewan, Edwards, Gordon & Young, 1978) et légèrement inférieures à celles observées dans PbSeO_3 (Fischer, 1972); trois autres oxygènes correspondants aux trois distances $\text{Pb}-\text{O}$ immédiatement supérieures (Tableau 2) forment avec les trois premiers, une cavité sensiblement hémisphérique qui entoure les atomes de plomb le long de la paroi du canal. Cette configuration pourrait permettre de petits déplacements des plombs vers l'axe 4_1 .

Tableau 1. Coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique isotropes pour les oxygènes et équivalents isotropes pour les atomes de plomb et de tellure

	x	y	z	$B_{\text{eq}}/B_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$
Pb	0,2449 (2)	0,2491 (3)	0,0	1,06 (2)
Te	0,2506 (3)	0,2527 (4)	0,4892 (1)	0,81 (3)
O(1)	0,127 (3)	0,479 (3)	0,594 (2)	1,4 (2)
O(2)	-0,062 (3)	0,124 (3)	0,453 (1)	1,2 (2)
O(3)	0,396 (3)	0,017 (4)	0,589 (2)	1,6 (3)

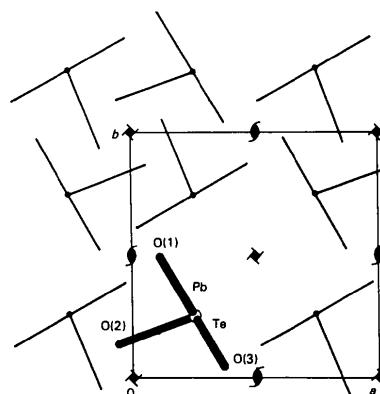


Fig. 1. Projection de la structure selon \mathbf{c} ; les atomes de plomb et de tellure se projettent en un même point.

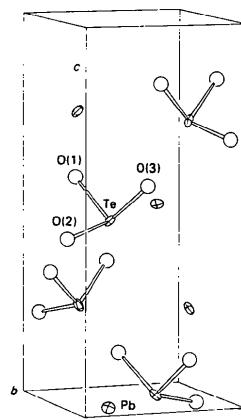


Fig. 2. Organisation de la structure autour de l'axe 4_1 central.

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres d'agitation thermique anisotrope, du tenseur de dispersion de mosaïcité et des facteurs de structure de 15 paires de Bijvoet ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43189: 16 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Longueurs (\AA) et angles ($^\circ$) de liaisons

Te—O(1)	1,85 (2)	Te—O(1 ^l)	2,92 (2)
Te—O(2)	1,84 (2)	Te—O(3 ^{lb})	2,87 (2)
Te—O(3)	1,89 (2)		
Pb—O(1 ^{lb})	2,45 (2)	Pb—O(1 ^{lv})	2,69 (2)
Pb—O(2 ^v)	2,27 (2)	Pb—O(2 ^b)	2,69 (2)
Pb—O(3 ^{vb})	2,49 (2)	Pb—O(3 ^{vb})	2,60 (2)
O(1 ^{lb})—O(2 ^v)	3,07 (2)		
O(1 ^{lb})—O(3 ^{vb})	3,19 (3)		
O(2 ^v)—O(3 ^{vb})	3,10 (2)		
O(1)—Te—O(2)	94,5 (6)	O(1)—Te—O(3)	98,8 (8)
O(2)—Te—O(3)	105,5 (6)		
O(1 ^{lb})—Pb—O(2 ^v)	80,8 (5)	O(2 ^v)—Pb—O(3 ^{vb})	86,6 (5)
O(1 ^{lb})—Pb—O(3 ^{vb})	74,3 (6)	O(2 ^v)—Pb—O(3 ^{vb})	81,1 (5)
O(1 ^{lb})—Pb—O(3 ^{vb})	80,3 (6)	O(3 ^{vb})—Pb—O(3 ^{vb})	153,2 (7)

Code de symétrie: (i) $y, -x, z - \frac{1}{4}$; (ii) $y, 1-x, z - \frac{1}{4}$; (iii) $1-y, x, z - \frac{3}{4}$; (iv) $-x, 1-y, z - \frac{1}{2}$; (v) $-x, -y, z - \frac{1}{2}$; (vi) $1-x, -y, z - \frac{1}{2}$; (vii) $-y, x, z - \frac{3}{4}$.

Dans la mesure où les deux pyramides TeO₃²⁻ et IO₃⁻ ont des géométries voisines, il devrait être possible de trouver des iodates isomorphes à certains tellurites. La valeur élevée du rapport de génération du deuxième harmonique ($I^{2\omega}/I^{2\omega}_{\text{quartz}}$) observée pour KIO₃ (Kurtz & Perry, 1968) montre l'intérêt de rechercher des tellurite de type $ATeO_3$, où A est un cation possédant un rayon ionique voisin de celui du potassium (1,38 Å): les ions Sr²⁺ (1,16), Ba²⁺ (1,36) et en particulier Pb²⁺ (1,18 Å, Shannon & Prewitt, 1969) répondent à cette condition; la génération du deuxième harmonique a effectivement été confirmée sur la phase II de PbTeO₃, conformément aux prévisions de Bergman *et al.* (1969), bien que ce composé ne soit pas isomorphe à KIO₃ (différences de coordination de Pb²⁺ par rapport à K⁺). Comme ces ions possèdent une charge électrique deux fois plus élevée, les interactions électrostatiques seront plus importantes dans les tellurites que dans les iodates; ceci peut expliquer le nombre plus limité de phases observées dans le cas des tellurites.

Nous pensons également que des tellurites de type $M(TeO₃)₂$ pourraient ressembler, et par conséquent posséder, des propriétés physiques analogues à celles de Co(IO₃)₂ (pyroélectricité: Svensson, Abrahams & Bernstein, 1981; Liminga, Svensson, Albertsson & Abrahams, 1982). Pour vérifier cette hypothèse, des synthèses et études de composés de ce type, que nous

pensons pouvoir présenter prochainement, sont actuellement en cours.

Bien que la structure cristalline de SrTeO₃ ne soit pas déterminée, la connaissance des paramètres et du groupe d'espace de ce composé [$a = 28,11$, $b = 5,924$, $c = 28,42$ Å, $\beta = 114^\circ 13'$, groupe d'espace Cc (Yamada, 1975)], permet d'affirmer que l'organisation de SrTeO₃ n'est pas analogue à celle de la phase de PbTeO₃ étudiée ici. On peut ainsi expliquer la miscibilité limitée (au dessus de 1000 K) de ces deux phases (Pb_xSr_{1-x}TeO₃ n'existe que pour $0 < x < 0,3$: Simon, Von der Mühl, Ravez, Hagenmuller & Pascual, 1979).

Références

- ALAQUI-HAFIDI, J. (1984). Thèse de doctorat de 3^e cycle, Grenoble.
- BERGMAN, J. G., BOYD, G. D., ASHKIN, A. & KURTZ, S. K. (1969). *J. Appl. Phys.* **40**, 2860–2863.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., ELLISON, R. D., HAMILTON, W. C., IBERS, J. A., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1971). ORXFLS3. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst. A* **26**, 71–83.
- DEWAN, J. C., EDWARDS, A. J., GORDON, G. R. & YOUNG, I. M. (1978). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1528–1532.
- ESCANDE, A. (1971). Thèse de doctorat de 3^e cycle, Montpellier.
- FISCHER, R. (1972). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **17**, 190–207.
- FOLGER, F. (1975). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **411**, 111–117.
- International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- KURTZ, S. K. & PERRY, T. T. (1968). *J. Appl. Phys.* **39**, 3798–3813.
- LAUDISE, R. A. & NIELSEN, J. W. (1961). *Solid State Phys.* **12**, 149–222.
- LIMINGA, R., SVENSSON, C., ALBERTSSON, J. & ABRAHAMS, S. C. (1982). *J. Chem. Phys.* **77**(7), 4222–4226.
- LINDQVIST, O. & MORET, J. (1973). *Acta Cryst. B* **29**, 643–650.
- MARIOLACOS, K. (1969). *Anz. Oesterr. Akad. Wiss. Math. Naturwiss. Kl.* **106**, 128–130.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst. B* **25**, 925–946.
- SIMON, A., VON DER MÜHL, R., RAVEZ, J., HAGENMULLER, P. & PASCUAL, J. F. (1979). *Mater. Res. Bull.* **14**, 27–32.
- SVENSSON, C., ABRAHAMS, S. C. & BERNSTEIN, J. L. (1981). *J. Solid State Chem.* **36**, 195–204.
- YAMADA, T. (1975). *Rev. Electr. Commun. Lab.* **23**(5–6), 564–568.
- YAMADA, T. & IWASAKI, H. (1972). *Acta Cryst. A* **28**, S181.
- YOUNG, I. M. (1979). *J. Mater. Sci.* **14**, 1579–1585.
- ZUMSTEG, F. C., BIERLEIN, J. D. & GIER, T. E. (1976). *J. Appl. Phys.* **47**(11), 4980–4985.