



**HAL**  
open science

**Influence de la non-stoechiométrie sur l'évolution structurale de quelques systèmes  $M_xT_xT'_{1-x}O_3$   $0 < x < 1$  (M = alcalins; T et T' = éléments de transition des colonnes Va et VIa)**

Jean Galy, Bernard Darriet

► **To cite this version:**

Jean Galy, Bernard Darriet. Influence de la non-stoechiométrie sur l'évolution structurale de quelques systèmes  $M_xT_xT'_{1-x}O_3$   $0 < x < 1$  (M = alcalins; T et T' = éléments de transition des colonnes Va et VIa). *Revue de Chimie Minerale*, 1974, 11, pp.513-531. hal-00129360

**HAL Id: hal-00129360**

**<https://hal.science/hal-00129360>**

Submitted on 14 May 2007

**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.

# Influence de la non-stœchiométrie sur l'évolution structurale de quelques systèmes



(M = alcalins; T et T' = éléments de transition des colonnes Va et VIa)

par

Jean GALY et Bernard DARRIET

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I,  
associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33405 Talence, France.

RÉSUMÉ. — L'étude des systèmes  $MTO_3-T'O_3$  (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl; T = V, Nb, Ta; T' = Mo, W) a permis d'isoler des phases, de formule générale  $M_x T_x T'_{1-x} O_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), dont les structures évoluent en fonction du taux d'insertion  $x$  en élément M.

Une recherche a été effectuée en vue de dégager sur le plan structural une systématique sur la formation des réseaux; les caractères originaux de certaines structures sont discutés.

SUMMARY. — Investigation of the systems  $MTO_3-T'O_3$  (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl; T = V, Nb, Ta; T' = Mo, W) allows to isolate phases the structures of which evolve with the insertion amount  $x$  of the element M.

A structural systematic is developed on the lattice formations, the original characteristics of certain phases are discussed.

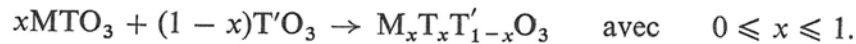
---

Au cours de travaux effectués sur des systèmes pseudo-binaires  $MTO_3-T'O_3$  où M était un alcalin, T le vanadium, le niobium ou le tantale et T' le molybdène ou le tungstène, nous avons pu mettre en évidence un nombre relativement important de phases nouvelles. Ces phases de formule générale  $M_x T_x T'_{1-x} O_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) sont caractérisées, dans la plupart des cas, par des domaines d'existence [1] à [8]. Elles cristallisent dans des formes structurales parfois connues, parfois inédites. L'influence de la nature et de la concentration de l'élément M pour un type structural donné s'avère très prépondérante.

Notre propos, dans ce mémoire consacré à ces phases caractérisées par une « non-stœchiométrie d'insertion » est, d'essayer de dégager certains

traits communs, de suggérer de nouvelles possibilités structurales, de relever enfin les points d'interrogation qu'ils soulèvent en regard des domaines d'homogénéité des phases qui s'y réfèrent. L'imbrication de réseaux cristallins est suggéré afin d'expliquer certains phénomènes de non-stœchiométrie.

Les systèmes étudiés résultent de l'interaction entre métavanadates, niobates ou tantalates alcalins  $MTO_3$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs; T = V, Nb, Ta$ ) sur les anhydrides molybdique et tungstique  $T'O_3$  ( $T' = Mo, W$ ). L'équation de réaction est la suivante :



Les phases et structures types retenues dans la discussion correspondent aux valeurs de  $x$  suivantes :

- $x = 0$  :  $WO_3$  type  $ReO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $PdF_3$ ,  $MoW_{11}O_{36}$  [9] [10] [11] [12];
- $x \leq 0,100$  :  $K_xWO_3$  orthorhombique [13];
- $x \leq 0,166$  : phases hexagonales  $M_xV_xMo_{1-x}O_3$  ( $M = K, Rb, Cs$ );
- $x \leq 0,333$  : phases hexagonales de type bronze hexagonal de tungstène;
- $x \leq 0,500$  : phases monocliniques de type brannérite;
- $x = 0,500$  : phases cubiques de type  $RbNiCrF_6$  dérivée de la structure pyrochlore;
- $x \leq 0,600$  : phases quadratiques de type bronze quadratique de tungstène;
- $x = 1$  : phases de type perovskite et ilménite [14] [15].

### MODE DE REPRÉSENTATION ET SYMBOLISME UTILISÉ

La figure 1 *a* représente la schématisation d'un octaèdre  $TO_6$  vu selon son axe  $A_4$ . Son association, avec un autre octaèdre de même niveau, par sommet commun est figurée en 1 *b* et par arête commune en 1 *c*. Deux octaèdres liés par une arête et situés à deux niveaux différents sont schématisés à la figure 1 *d*.

Les différents modes d'association d'octaèdres dans le cas où l'empilement est hexagonal compact (périodicité selon l'axe de projection  $\sim 5 \text{ \AA}$ ) sont illustrés à la figure 1 : sommets communs (fig. 1 *e*), arêtes communes (fig. 1 *f* : octaèdres au même niveau, fig. 1 *g* : octaèdres de niveaux différents), faces communes (fig. 1 *h*).

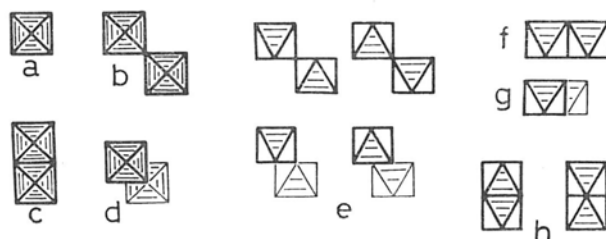


Fig. 1. — Schématisation d'un octaèdre vu selon son axe A4 et associations d'octaèdres (*a, b, c, d*). Associations d'octaèdres dans un empilement hexagonal compact, projection  $\sim 5 \text{ \AA}$  (*e, f, g, h*).

Dans le texte, les abréviations suivantes seront utilisées :

HMo : phases hexagonales  $M_xV_xMo_{1-x}O_3$ ;

BHW : bronze hexagonal de tungstène;

BQW : bronze quadratique de tungstène;

PB : phases type  $RbNiCrF_6$  dérivées de la structure pyrochlore.

#### $x = 0$ . Structures types $T'O_3$ .

L'anhydride tungstique  $WO_3$  cristallise à température ambiante dans le système monoclinique de type  $ReO_3$  distordu; il suffit d'une élévation de température ou d'un faible dopage pour que la symétrie devienne cubique [16]. Ce dernier type structural est bien connu; l'empilement anionique est de type cubique le site  $1/2 \ 1/2 \ 1/2$  étant inoccupé [9]. Cette structure est schématisée à la figure 2 *a*.

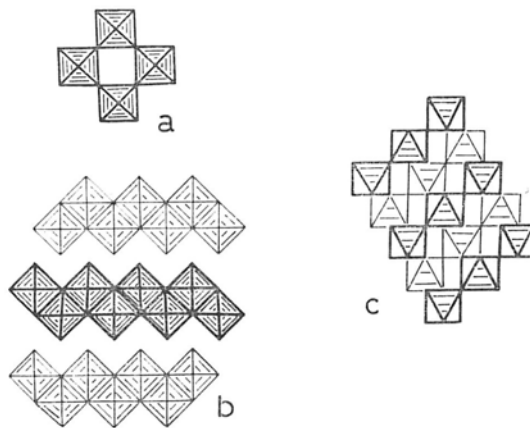


Fig. 2. — Structures idéalisées de type  $ReO_3$  (*a*),  $MoO_3$  (*b*) et  $PdF_3$  (*c*).

L'anhydride molybdique  $\text{MoO}_3$ , l'autre trioxide utilisé dans nos systèmes, présente une structure en feuillet de symétrie orthorhombique [10]. Les anions forment un empilement cubique compact. Elle est schématisée à la figure 2 b.

Une forme structurale très intéressante de formule globale  $\text{T}'\text{O}_3$  est le type  $\text{PdF}_3$ , qui peut être considéré comme la structure haute pression de  $\text{ReO}_3$ . L'empilement anionique est alors hexagonal compact; les octaèdres sont reliés entre eux uniquement par des sommets comme dans  $\text{ReO}_3$  [11]. La structure idéalisée de  $\text{PdF}_3$  est représentée à la figure 2 c.

Enfin retenons un dernier type structural particulièrement intéressant dans le cadre des systèmes étudiés ici, celui des whiskers  $\text{MoW}_{11}\text{O}_{36}$  et  $\text{MoW}_{14}\text{O}_{45}$  dont la structure a été déterminée par Graham et Wadsley [12]. La composition globale répond toujours à la formule  $\text{T}'\text{O}_3$ .

$\text{MoW}_{11}\text{O}_{36}$ , représentée à la figure 3, possède la symétrie orthorhombique. Les données cristallographiques sont indiquées au tableau I. Cette structure

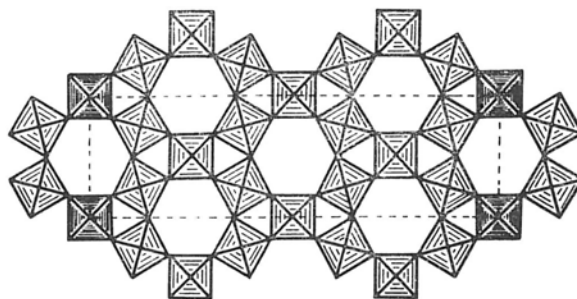


Fig. 3. — Structure idéalisée de type  $\text{MoW}_{11}\text{O}_{36}$ .

TABLEAU I

*Données cristallographiques générales.*

Phases $\text{T}'\text{O}_3$	Système cristallin	Paramètres	Groupe spatial	Nombre de motifs par maille
$\text{ReO}_3$	cubique	$a = 3,734 \text{ \AA}$	$Pm3m$	1
$\text{PdF}_3$	rhomboédrique	$a = 5,5234 \text{ \AA}$ $\alpha = 53^\circ 55'$	$R\bar{3}c$	2
$\text{MoO}_3$	orthorhombique	$a = 3,92 \text{ \AA}$ $b = 13,94 \text{ \AA}$ $c = 3,66 \text{ \AA}$	$Pbnm$	4
$\text{MoW}_{11}\text{O}_{36}$	orthorhombique	$a = 7,29 \text{ \AA}$ $b = 25,26 \text{ \AA}$ $c = 3,834 \text{ \AA}$	$Pmmm$	1
$\text{MoW}_{14}\text{O}_{45}$	orthorhombique	$a = 7,29 \text{ \AA}$ $b = 63,10 \text{ \AA}$ $c = 3,834 \text{ \AA}$	$Pmmm$	2

est caractérisée par un agencement en forme de couronnes hexagonales d'octaèdres  $\text{MoO}_6$  et  $\text{WO}_6$  liés par leurs sommets. Il apparaît ainsi au sein de la structure des tunnels de section hexagonale parallèles à l'axe  $Oy$ . La structure de  $\text{MoW}_{11}\text{O}_{36}$  (comme celle de  $\text{MoW}_{14}\text{O}_{45}$ ) peut se construire à partir d'une unité très simple constituée par une triple file d'octaèdres liés par leurs sommets, et infinie dans la direction d'un axe  $Oy$ . Un schéma idéalisé de cette unité est donné à la figure 4 *a*; nous la retrouverons dans les structures de plusieurs phases  $\text{M}_x\text{T}_x\text{T}'_{1-x}\text{O}_3$ .

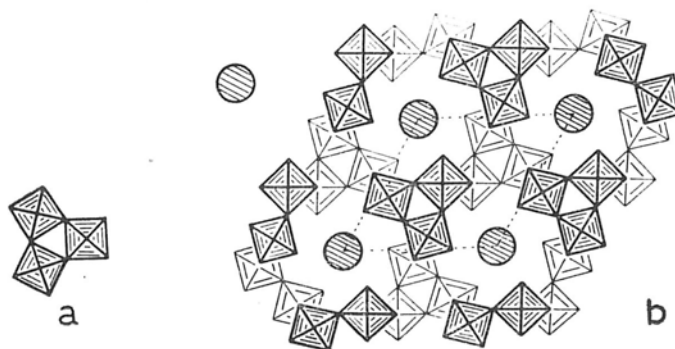


Fig. 4.

- a*) Triples chaînes infinies;  
*b*) Structure idéalisée des phases hexagonales  $\text{M}_x\text{V}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ).

#### $x \leq 0,10$ . Phases $\text{M}_x\text{WO}_3$ .

Dans les systèmes étudiés aucune phase n'a été isolée pour des valeurs de  $x$  inférieures à  $x = 0,10$ . Cependant nous voudrions signaler les nombreuses phases non stœchiométriques  $\text{M}_x\text{WO}_3$  dérivant du type  $\text{ReO}_3$  dans lesquelles le site  $1/2 \ 1/2 \ 1/2$  n'est que très partiellement occupé.

La phase  $\text{K}_x\text{WO}_3$ , pour  $0,06 \leq x \leq 0,08$ , isolée au laboratoire se distingue des précédentes par l'apparition d'un ordre entre les sites occupés par les atomes de potassium [13]. Le paramètre  $b$  est alors décuplé. Cette phase est orthorhombique :

$$a = a_{\text{ReO}_3}, \quad b = 10 a_{\text{ReO}_3} \quad \text{et} \quad c = a_{\text{ReO}_3}.$$

La structure proposée fait ressortir une limite supérieure théorique  $x = 0,100$ . L'expérience est en bon accord avec cette prédiction structurale.

#### $x \leq 0,166$ . Phases hexagonales $\text{M}_x\text{V}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$ ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ).

Pour les valeurs de  $x$  indiquées au tableau II une série de phases de structure originale ont été mises en évidence par B. Darriet et J. Galy [8] [17].

Ces phases  $M_xV_xMo_{1-x}O_3$ , dénommées HMo, cristallisent dans le système hexagonal; les constantes cristallographiques sont données au tableau II.

TABLEAU II  
Phases hexagonales  $M_xV_xMo_{1-x}O_3$  (M = K, Rb, Cs).  
Groupe spatial  $P6_3$ .

M	Domaines	Paramètres (pour $x = 0,13$ )	Nombre de motifs par maille
K	$0,11 \leq x \leq 0,14$	$a = 10,481 \text{ \AA}$ $c = 3,701 \text{ \AA}$	6
Rb	$0,12 \leq x \leq 0,14$	$a = 10,523 \text{ \AA}$ $c = 3,698 \text{ \AA}$	6
Cs	$0,12 \leq x \leq 0,14$	$a = 10,617 \text{ \AA}$ $c = 3,694 \text{ \AA}$	6

La structure idéalisée HMo en projection selon l'axe Oz est représentée à la figure 4 b. Il s'agit d'une structure à tunnel d'un type inédit. Comme dans  $MoW_{11}O_{36}$ , l'unité de base est constituée d'une triple file infinie d'octaèdres, mais dans cette structure, elles se trouvent décalées les unes par rapport aux autres d'un vecteur  $c/2$ . Chaque triple file est liée à trois autres par l'intermédiaire d'arêtes communes.

Les cations alcalins (K, Rb, Cs) s'insèrent dans ces tunnels, d'ailleurs plus volumineux que ceux de la phase  $MoW_{11}O_{36}$ , qu'ils occupent de manière non stœchiométrique. La limite théorique supérieure de cette phase HMo qu'implique l'occupation totale des sites dévolus aux alcalins correspond à  $x = 0,166$ ; elle est en bon accord avec les résultats expérimentaux (tableau II).

Au cours de nos recherches structurales sur ces phases deux autres hypothèses avaient été envisagées. La première schématisée à la figure 5 a correspond à la formule limite  $M_{0,166}(V, Mo)O_3$  et rend compte également des domaines d'homogénéité observés ( $x \leq 0,166$ ). Elle est caractérisée par des couronnes d'octaèdres, comme dans  $MoW_{11}O_{36}$ , assemblées par l'intermédiaire de sommets.

La deuxième hypothèse structurale (fig. 5 b) correspond à un assemblage par arêtes communes des couronnes d'octaèdres. Elle correspond encore, en insérant les atomes alcalins dans le tunnel hexagonal, à une formule limite  $M_{0,166}(V, Mo)O_3$ . Mais en fait ce modèle présente également d'autres tunnels importants de section triangulaire; lorsque ceux-ci sont occupés la composition est alors  $MVMoO_6$  et une représentation très idéalisée de la structure  $PbNb_2O_6$  est alors obtenue [18].

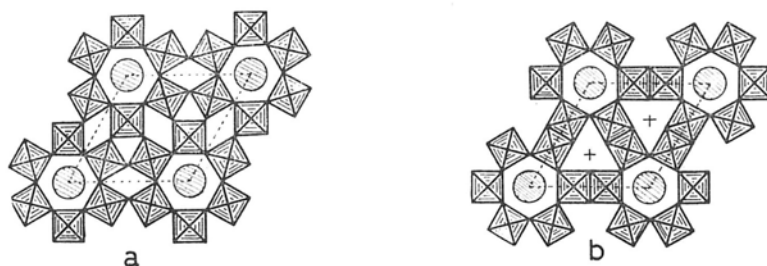


Fig. 5. — Structures hypothétiques pour  $M_{0.166}(V, Mo)O_3$ .

- a) Association de couronnes hexagonales d'octaèdres par sommets;  
 b) Association de couronnes hexagonales d'octaèdres par arêtes. Si les sites marqués d'une croix sont occupés, la formule limite est alors  $MTT_1O_6$  et la structure obtenue est celle de  $PbNb_2O_6$ .

$x \leq 0,333$ . Phases hexagonales  $M_xNb_xW_{1-x}O_3$  ( $M = K, Rb, Cs$ ).

Ces phases sont caractérisées par la structure de type bronze hexagonal de tungstène  $M_xWO_3$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) déterminée voici de nombreuses années par Magneli [19]. Les données sont groupées au tableau III.

TABEAU III

Phases hexagonales  $M_xT_xW_{1-x}O_3$  ( $M = K, Rb, Cs$ ;  $T = V, Nb$ ).  
 Groupe spatial  $P6_3/mcm$ .

T	M	Domaines	Paramètres (pour $x = 0,33$ )	Nombre de motifs par maille
V	Rb	$0,24 \leq x \leq 0,31$	$a = 7,243 \text{ \AA}$ $c = 7,770 \text{ \AA}$	6
	Cs	$0,25 \leq x \leq 0,31$	$a = 7,297 \text{ \AA}$ $c = 7,884 \text{ \AA}$	6
Nb	K	$0,25 \leq x \leq 0,33$	$a = 7,298 \text{ \AA}$ $c = 7,740 \text{ \AA}$	6
	Rb	$0,25 \leq x \leq 0,33$	$a = 7,320 \text{ \AA}$ $c = 7,783 \text{ \AA}$	6
	Cs	$0,25 \leq x \leq 0,33$	$a = 7,372 \text{ \AA}$ $c = 7,895 \text{ \AA}$	6

Le réseau formé par les octaèdres  $NbO_6$  et  $WO_6$  est identique à celui des phases  $MoW_{11}O_{36}$  et  $MoW_{14}O_{45}$ ; il comporte donc les triples chaînes schématisées à la figure 6. Mais dans ce cas, les tunnels sont occupés partiellement par les atomes alcalins. La limite théorique imposée par les possibilités d'insertion est  $x = 0,333$ .



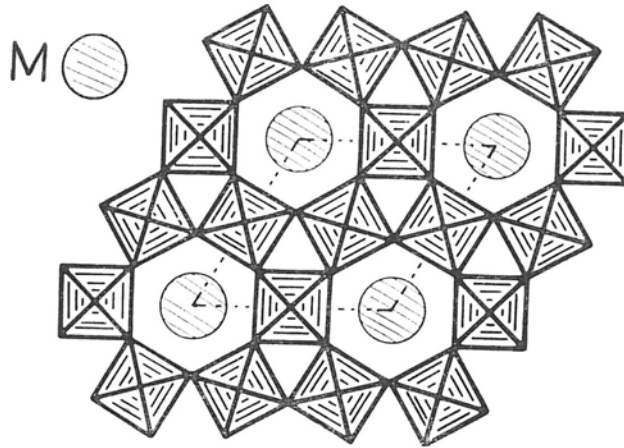


Fig. 6. — Structure idéalisée des phases hexagonales de type bronze hexagonal de tungstène BHW.

$x \leq 0,50$ . Phases monocliniques  $M_x V_x T'_{1-x} O_3$  ( $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ;  $T' = \text{Mo, W}$ ).

Les domaines d'homogénéité ainsi que les constantes cristallographiques de ces phases monocliniques sont donnés au tableau IV.

Le réseau cristallin de ces phases consiste en des feuillets  $(V_x T'_{1-x} O_3)_{n,x}$  parallèles au plan  $xOy$ , formés d'octaèdres  $(V, T')O_6$  liés par l'intermédiaire d'arêtes et de sommets communs (fig. 7). Ces phases monocliniques sont isotypes de la brannérite  $\text{ThTi}_2\text{O}_6$  dont la structure a été établie par Ruh et

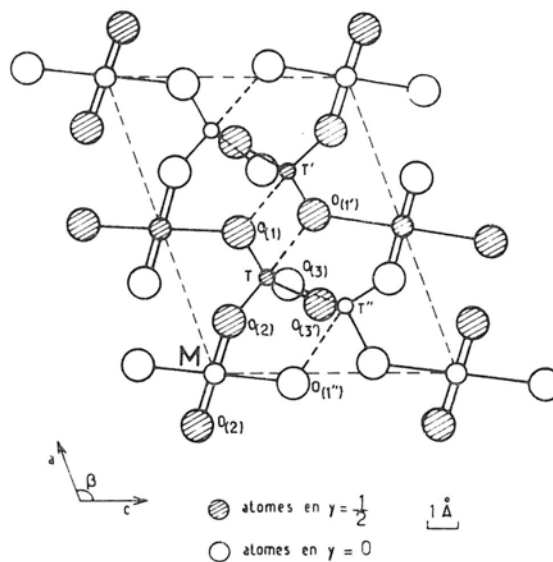


Fig. 7. — Structure des phases monocliniques.

TABLEAU IV

*Phases monocliniques*  $M_xV_xT'_{1-x}O_3$ .

T'	M	Domaines	Paramètres	Groupe spatial	Nombre de motifs par maille
Mo	Li	$0,42 \leq x \leq 0,50$	$a = 9,310 \text{ \AA}$ $b = 3,648 \text{ \AA}$ $c = 6,632 \text{ \AA}$ $\beta = 111^\circ 28'$ (pour $x = 0,50$ )	C2/m Cm ou C2	4
	Na	$0,35 \leq x \leq 0,50$	$a = 9,422 \text{ \AA}$ $b = 3,656 \text{ \AA}$ $c = 7,228 \text{ \AA}$ $\beta = 111^\circ 00'$ (pour $x = 0,50$ )	C2/m	4
	K	$0,38 \leq x \leq 0,41$	$a = 9,470 \text{ \AA}$ $b = 3,658 \text{ \AA}$ $c = 7,640 \text{ \AA}$ $\beta = 101^\circ 40'$ (pour $x = 0,39$ )	C2	4
	Rb	$0,36 \leq x \leq 0,42$	$a = 9,413 \text{ \AA}$ $b = 3,658 \text{ \AA}$ $c = 7,915 \text{ \AA}$ $\beta = 98^\circ 54'$ (pour $x = 0,38$ )	C2/m Cm ou C2	4
	Ag	$0,44 \leq x \leq 0,50$	$a = 9,524 \text{ \AA}$ $b = 3,653 \text{ \AA}$ $c = 7,255 \text{ \AA}$ $\beta = 110^\circ 50'$ (pour $x = 0,50$ )	C2/m Cm ou C2	4
W	Li	$0,48 \leq x \leq 0,50$	$a = 9,347 \text{ \AA}$ $b = 3,670 \text{ \AA}$ $c = 6,593 \text{ \AA}$ $\beta = 111^\circ 50'$ (pour $x = 0,50$ )	C2/m	4
	Na	$x = 0,50$	$a = 9,436 \text{ \AA}$ $b = 3,678 \text{ \AA}$ $c = 7,228 \text{ \AA}$ $\beta = 111^\circ 34'$	C2/m Cm ou C2	4
	Ag	$x = 0,50$	$a = 9,494 \text{ \AA}$ $b = 3,679 \text{ \AA}$ $c = 7,243 \text{ \AA}$ $\beta = 111^\circ 04'$	C2/m Cm ou C2	4

Wadsley [20]. Ces auteurs ont montré également comment le réseau  $(V_xT'_{1-x}O_3)_{nx}$  dérive de celui de l'anatase par introduction d'un cisaillement dans la direction  $[1\ 0\ 1]$  du réseau de  $TiO_2$ , la périodicité étant égale à celle de la maille.

La limite supérieure théorique pour cette phase correspond à  $x = 0,50$ ; dans la majeure partie des cas (voir tableau IV) cette limite est effectivement atteinte.

La diminution importante de l'angle  $\beta$  dans le cas du potassium peut s'expliquer à partir de considérations structurales. La représentation idéalisée de la structure brannérite permet de déterminer l'angle  $\beta$  théorique; il est de  $112^\circ$  environ. Pour les structures de  $\text{LiVMoO}_6$  et de  $\text{NaVMoO}_6$ , l'angle  $\beta$  est très proche de cette valeur théorique, respectivement  $111^\circ 28'$  et  $111^\circ 0'$ . Le remplacement du lithium par le sodium entraîne seulement une augmentation du paramètre  $c$ .

L'introduction d'un élément plus gros tel que le potassium ou le rubidium écarte davantage les feuillets  $[\text{T}_2\text{O}_6]$  suivant la direction  $\text{Oz}$ . Sur la figure 8 *a* les flèches 1 et 1' représentent les poussées exercées sur les deux oxygènes  $\text{O}_{(1'')}$  et  $\text{O}_{(1''')}$  les plus proches de l'ion alcalin. Il en résulte un nouvel accroissement du paramètre  $c$ .

Mais l'action du potassium sur les quatre autres oxygènes qui l'entourent entraînera un pivotement des feuillets  $[\text{T}_2\text{O}_6]$  autour d'un axe parallèle à  $\text{Oy}$ , de manière à diminuer l'angle  $\beta$ .

La figure 8 *b* matérialise les poussées exercées, selon 2 et 2', sur chacun des feuillets  $[\text{T}_2\text{O}_6]$  adjacents par un ion alcalin suffisamment gros et la rotation qui en résulte. Ces poussées expliquent aussi le passage du groupe  $\text{C2/m}$  au groupe  $\text{C2}$  et la distorsion des feuillets qui lui est liée.

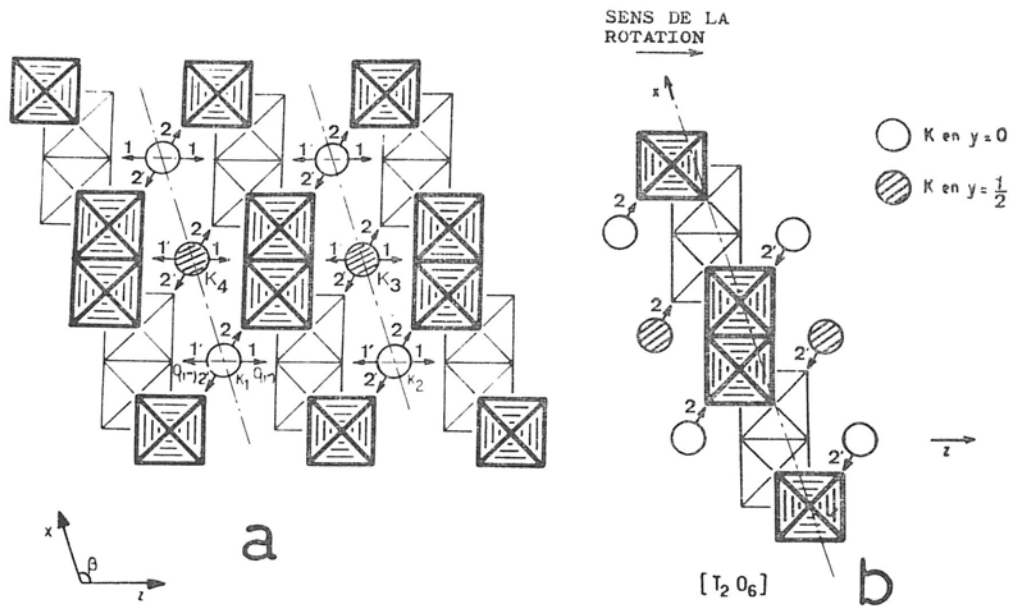


Fig. 8.

- a) Les flèches 1 et 1' représentent les poussées exercées sur les 2 oxygènes  $\text{O}_{1''}$  et  $\text{O}_{1''''}$  les plus proches de l'ion alcalin;  
 b) Pivotement des feuillets  $[(\text{V}, \text{T}')\text{O}_3]_n^-$ .

La taille relativement élevée pour la structure brannérite du potassium et du rubidium permet de comprendre que la limite supérieure de son domaine d'existence soit inférieure à celle observée pour le lithium et le sodium :  $x = 0,41$  et  $x = 0,42$  au lieu de  $x = 0,50$ . Dans ces conditions, l'absence de phase de type brannérite dans le cas du césium dans les systèmes relatifs au molybdène, du potassium, du rubidium et du césium dans ceux du tungstène pourrait s'expliquer par le diamètre élevé de ces ions.

Dans le cas du potassium, l'écart à la stœchiométrie est assez considérable; par ailleurs une distorsion supplémentaire intervient et le groupe spatial est alors C2 au lieu de C2/m.

### $x = 0,50$ . Phases cubiques.

Les phases obtenues pour  $x = 0,50$  sont consignées au tableau V.

TABLEAU V  
Phases cubiques  $MTWO_6$  (M = K, Rb, Cs, Tl; T = Nb, Ta).  
Groupe spatial  $Fd\bar{3}m$ .

T	M	Paramètres	Nombre de motifs par maille	T	M	Paramètres	Nombre de motifs par maille
Nb	K	$a = 10,340 \text{ \AA}$	8	Ta	K	$a = 10,336 \text{ \AA}$	8
	Rb	$a = 10,366 \text{ \AA}$	8		Rb	$a = 10,354 \text{ \AA}$	8
	Cs	$a = 10,390 \text{ \AA}$	8		Cs	$a = 10,381 \text{ \AA}$	8
	Tl	$a = 10,367 \text{ \AA}$	8		Tl	$a = 10,360 \text{ \AA}$	8

Ces phases  $MTT'O_6$  cristallisent avec la structure de type  $RbNiCrF_6$  (type PB) de symétrie cubique déterminée par D. Babel [21].

Le réseau  $[TT'O_6]$  identique à celui de  $[NiCrF_6]$  est le réseau covalent  $[B_2O_6]$  des phases pyrochlores dont la formule générale est  $A_2B_2O_7$ . Dans un mémoire récent B. Darriet *et al.* ont montré comment ce réseau tridimensionnel pouvait se déduire du réseau de la phase hexagonale de type BHW décrit dans un précédent paragraphe [7]. Selon l'axe ternaire ce réseau consiste en une alternance de feuillets  $[(T, T')O_4]_n$  et d'octaèdres  $(T, T')O_6$ . Le schéma de cet assemblage est illustré à la figure 9 a. La figure 10 montre une vue éclatée du réseau avec les dispositions successives des feuillets  $[(T, T')O_4]$  selon l'axe  $A_3$ .

Ce réseau tridimensionnel laisse apparaître des canaux dont les axes sont perpendiculaires aux axes  $A_3$  du cube et des cavités de symétrie  $Td$  (site 8 b). Ces dernières cavités dans les phases cubiques  $MTT'O_6$  sont occu-

pées par l'alcalin M qui doit avoir une taille au moins égale à celle du potassium. Les axes des canaux comportent les sites 16 *d*.

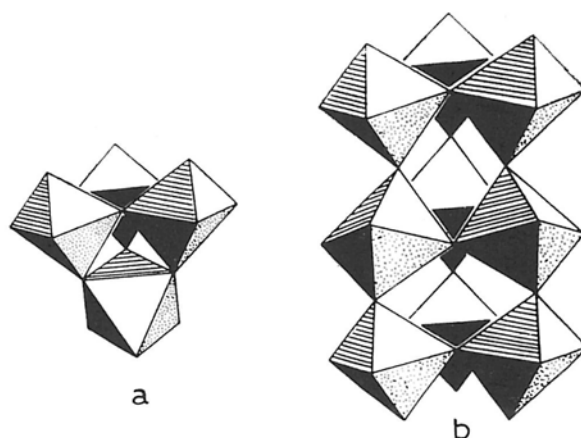


Fig. 9.

- a) Assemblage entre feuillets  $[(T, T')O_4]_n$  et octaèdres  $(T, T')O_6$ ;  
 b) Connexion des feuillets  $(T, T')O_4$  par leurs sommets suivant l'axe A3.

#### PROBLÈME DES PHASES $KTWO_6$ , $H_2O(T = Nb, Ta)$

Lorsque l'alcalin M est le potassium les phases  $MTWO_6$  fixent une molécule d'eau; il est raisonnable d'attribuer cette propriété au fait que la taille du potassium est relativement faible par rapport à la taille de la cavité qui lui est dévolue. La molécule d'eau étant fixée par la phase  $KTWO_6$ , deux hypothèses ont été avancées quant à l'occupation des sites 16(*d*) et 8(*b*) par le potassium et l'eau :

— l'une, par Babel, qui suggère la répartition suivante [21] :

K occupant à 50 % les sites 16(*d*),

$H_2O$  occupant le site 8(*b*);

— l'autre, par B. Darriet *et al.* avec :

K et  $H_2O$  répartis statistiquement sur les sites 16(*d*).

La deuxième solution lève un certain nombre d'ambiguïtés :

— notamment, la distance K- $H_2O$  est de 3,70 Å alors qu'elle est de 2,26 Å dans l'hypothèse de Babel, valeur qui est très faible;

— d'autre part, elle permet de comprendre plus aisément la perte de la molécule d'eau qui intervient dès 60° C.

## CAS PARTICULIER DES PHASES DE TYPE PB DANS LESQUELLES $M = \text{Tl}^+$

Dans le cas où l'élément inséré est le thallium, un phénomène nouveau apparaît. En effet le thallium n'est ni en site  $8(b)$  ni en site  $16(d)$ , mais il est placé de manière intermédiaire entre ces deux positions sur un site  $32(e)$  comme l'ont montré de Pape *et al.* lors de l'étude de la phase  $\text{TlNb}_2\text{O}_5\text{F}$  [22]. Le dernier site est évidemment occupé à 25 % seulement. Nous pouvons penser que le doublet  $6s^2$  non engagé du thallium est en position  $8(b)$ ; il se trouve en effet au centre d'une cage anionique où les répulsions électrostatiques anions-paire non engagé sont alors symétriques comme le laisse prévoir la théorie de Gillespie et Nyholm [23]. Le thallium est alors déplacé vers les sites  $16(d)$  et se trouve dans une position  $32(e)$ .

## POSSIBILITÉ DE FORMATION DE PHASES HYBRIDES ENTRE RÉSEAU DE TYPES PB ET BHW

Des domaines d'homogénéité dépassant  $x = 0,333$  pour les phases de type BHW et inférieurs à  $x = 0,50$  pour celles de type PB. ont été annoncés ou suggérés. Est-il pensable d'envisager de tels domaines? Dans le cas des

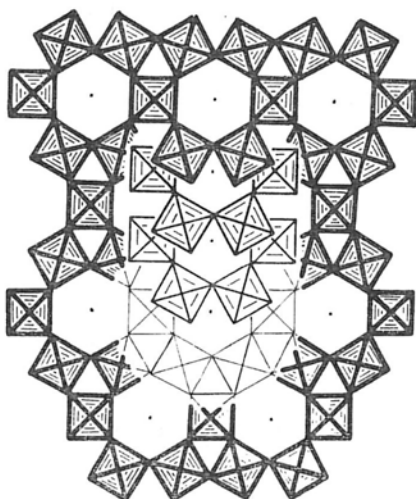


Fig. 10.

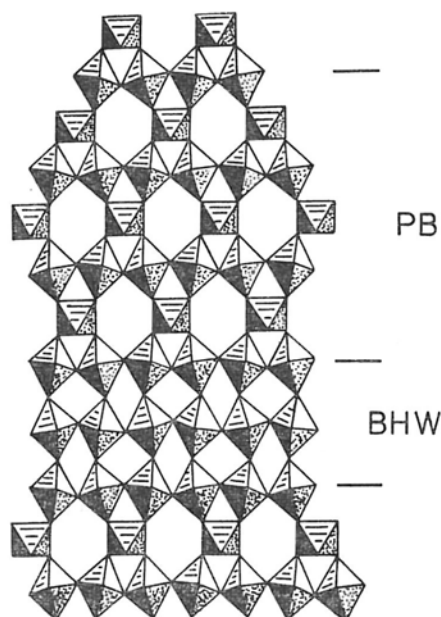


Fig. 11.

Fig. 10. — Vue éclatée du réseau de type PB montrant la disposition des feuillets  $(\text{T}, \text{T}')\text{O}_4$  suivant l'axe  $A_3$ .

Fig. 11. — Schématisation de la formation d'une phase hybride par imbrication de réseaux de type PB et BHW.

phases BHW il paraît bien improbable de pouvoir insérer un excès de cations aussi volumineux que le potassium dans le réseau. D'un autre côté, la non-stœchiométrie en alcalins (K, Rb, Cs) au niveau des sites 8(b) de la structure type PB bien que possible apparaît peu satisfaisante.

Une possibilité raisonnable pourrait être la formation d'un « intergrowth » entre les deux structures conduisant ainsi à une sorte de série de phases hybrides.

A partir du réseau  $[TT'O_6]$  de la structure de type PB un autre motif simple peut être envisagé. Il consiste à connecter par l'intermédiaire de sommets successivement trois feuillets  $[(T, T')O_4]$  comme le montre la figure 9 b.

Ce mécanisme très simple donne donc le moyen d'assembler les deux structures de types PB et BHW. La figure 11 illustre de manière très schématique ce processus. Il peut expliquer des écarts de composition pour ces deux phases en regard de leurs possibilités structurales et suggère des recherches dans ce domaine par des techniques telles que la microscopie électronique par exemple.

#### *Remarque : SUR LA STRUCTURE DE TYPE BHW*

La figure 9 b représente les triples files d'octaèdres; la périodicité selon la direction de ces files est de  $\sim 3,8 \times 2 \text{ \AA}$  par suite du balancement alterné des octaèdres par rapport à l'axe ternaire. Les cations se retrouvent selon l'axe  $A_3$  avec une périodicité de  $\sim 3,8 \text{ \AA}$ , par contre l'oxygène en position axiale et le plan anionique équatorial se reproduisent identiques à eux-mêmes avec une périodicité double. Lors de la formation du tunnel de section hexagonale les anions le bordant ne forment pas de ce fait un hexagone plan mais un antiprisme trigonal très aplati. Cet antiprisme existe bien sûr dans la structure type PB où il est centré sur le site 16(d), ainsi que dans la phase hexagonale de type HMo. Le potassium se trouve dans les cas de phases  $KNbWO_6$ ,  $H_2O$  et celles de type HMo au centre de cet antiprisme trigonal.

Ces préliminaires étant posés, revenons aux observations radiocristallographiques effectuées sur les phases de type BHW. Les diagrammes de cristal tournant selon l'axe Oz montrent que le doublement du paramètre  $c$ , soit  $\sim 3,8 \times 2 \text{ \AA}$ , est imposé par l'apparition de strates intermédiaires ( $1 = 2n + 1$ ) de faible intensité.

Par ailleurs, au cours de l'étude structurale du bronze oxyfluoré  $K_xVO_{3-x}F_{3x}$  ( $x = 0,25$ ), Carpy et Galy montrent que certains problèmes se posent quant à l'occupation des tunnels par les atomes de potassium [24] [25]. En effet il semble que l'atome inséré puisse occuper 2 types

de sites bien distincts dans la maille hexagonale de type BHW ( $a \simeq 7,50 \text{ \AA}$  et  $c = 7,60 \text{ \AA}$ ) :

— l'un en côte  $00 \frac{1}{4}$  et  $00 \frac{3}{4}$  (entre les feuillets  $[\text{TT}'\text{O}_4]$ , site adopté de manière générale par tous les auteurs à la suite du travail de Magnéli sur  $\text{Rb}_x\text{WO}_3$  [19];

— l'autre en côte  $x00$  avec  $x$  très faible; c'est-à-dire que le potassium se situerait dans le plan de la couronne hexagonale mais légèrement décentré; les distances K-O de l'ordre de  $2,60 \text{ \AA}$  restent encore compatibles avec les tailles respectives du potassium et de l'oxygène. Cette position est évidemment à rapprocher de celle qu'il occupe dans les phases  $\text{KNbWO}_6$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{M}_x(\text{V}, \text{Mo})\text{O}_3$ , type HMo.

En conclusion, on peut penser que la présence de quelques atomes de potassium dans le plan des feuillets  $[\text{TT}'\text{O}_4]_n$  entraîne la distorsion de la couronne hexagonale d'oxygène bordant les tunnels de telle manière à former l'antiprisme trigonal très aplati décrit plus haut.

Cette distorsion entraîne par là le « balancement » des octaèdres suivant l'axe  $A_3$  et par suite le doublement du paramètre  $c = 3,8 \times 2 \text{ \AA}$ . Ce doublement n'étant dû qu'à une faible inclinaison du plan médian oxygéné des octaèdres  $(\text{T}, \text{T}')\text{O}_6$  par rapport au plan perpendiculaire à l'axe  $A_3$  de la structure, il s'ensuit que les strates supplémentaires observées sur les diagrammes de Bragg sont très faibles.

A l'appui de ces conclusions on peut remarquer que dans les whiskers  $\text{MoW}_{11}\text{O}_{36}$  et  $\text{MoW}_{14}\text{O}_{45}$  la couronne hexagonale est absolument plane. Ceci pourrait être relié à l'absence d'ions dans les tunnels.

#### $x \leq 0,60$ . Phases quadratiques.

Au tableau VI sont résumées les données caractérisant les phases quadratiques mises en évidence. Elles cristallisent avec une structure de type BQW.

TABLEAU VI

*Phases quadratiques*  $\text{M}_x\text{T}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{K}; \text{T} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ).  
Groupe spatial  $\text{P4}/\text{mbm}$  (n° 127).

Phases	Domaines	Paramètres (pour $x = 0,50$ )	Nombre de motifs par maille
$\text{K}_x\text{Nb}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$	$0,45 \leq x \leq 0,60$	$a = 12,40 \text{ \AA}$ $c = 3,965 \text{ \AA}$	10
$\text{K}_x\text{Ta}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$	$0,45 \leq x \leq 0,60$	$a = 12,36 \text{ \AA}$ $c = 3,88 \text{ \AA}$	10



Cette dernière est caractérisée par un assemblage tridimensionnel d'octaèdres liés par leurs sommets ménageant suivant l'axe Oz deux types de tunnels (fig. 12) :

- tunnel à section pentagonale,
- tunnel à section carrée.

Les alcalins s'insèrent dans ces tunnels.

Cette structure peut être décrite entièrement à partir d'un motif unitaire très simple composé de 5 files d'octaèdres liées par leurs sommets (fig. 13).

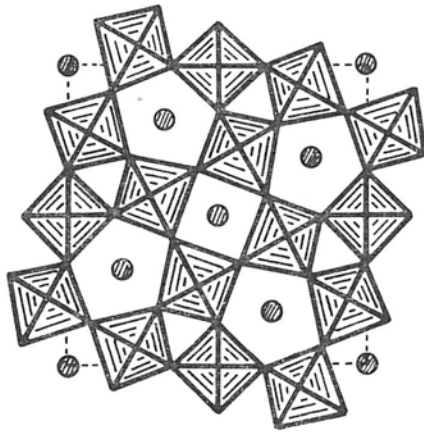


Fig. 12.

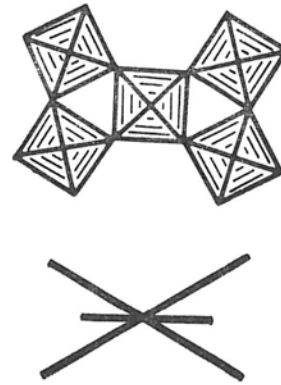


Fig. 13.

Fig. 12. — Projection sur le plan (001) du réseau de type BQW.

Fig. 13. — Les cinq files d'octaèdres, motif de base de la structure BQW et leur représentation stylisée.

En effet si ces groupements sont connectés les uns aux autres de telle manière qu'un groupement enseré par 4 autres ayant subi une rotation de  $90^\circ$  dans le plan  $xoy$ , le réseau de type BQW est parfaitement reconstitué. Ceci est illustré à la figure 14 a où les motifs comportant des « pointillés » et des « tirés » sont perpendiculaires entre eux.

Il est remarquable de constater que la structure BHW peut être décrite à partir des mêmes groupements; mais alors ceux-ci sont tous parallèles entre eux formant des « bandes », pontées par l'intermédiaire d'octaèdres (fig. 14 b); la maille considérée est alors orthorhombique :

$$a_0 = a_H, \quad b_0 = 2a_H\sqrt{3} \quad \text{et} \quad c_0 = c_H.$$

Si l'on considère une représentation un peu plus simplifiée de ces deux structures de type BHW et BQW, en symbolisant le motif de la figure 13

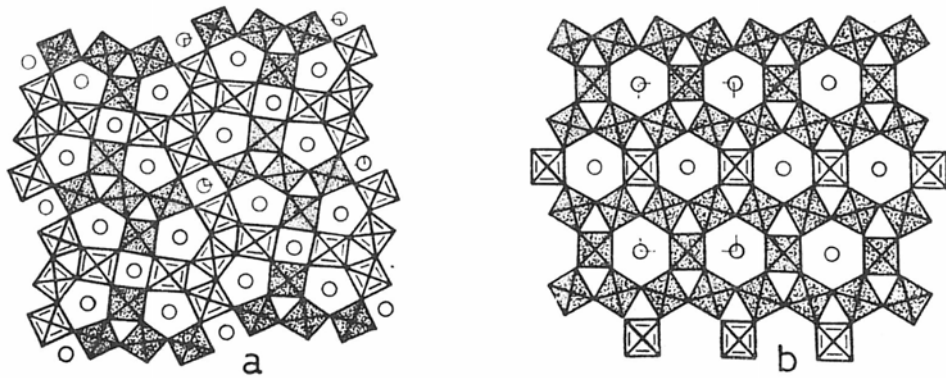


Fig. 14.

- a) Construction de la structure BQW à partir du motif de la figure 13;  
 b) Construction de la structure BHW à partir du motif de la figure 13.

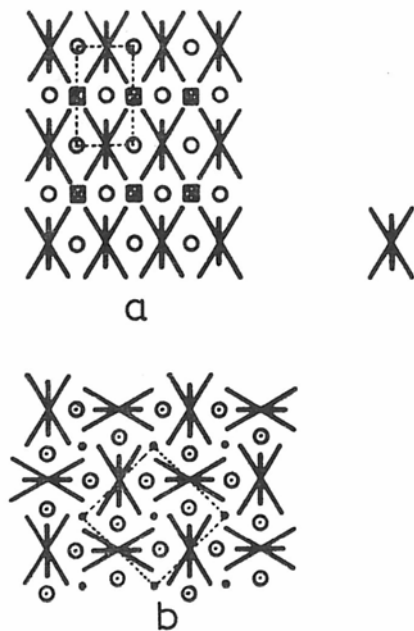


Fig. 15.

- a) Symbolisation de BHW;  
 b) Symbolisation de BQW.

par le signe  $\times$  (fig. 15 a et 15 b), des relations structurales apparaissent. En effet le passage de la structure BHW à la structure BQW, consécutive à une augmentation sensible de l'insertion en atome de potassium, conduit à faire pivoter alternativement un groupe  $\times$  sur deux de  $90^\circ$  de la structure BHW et à substituer à l'octaèdre de cette même structure un atome de potassium.

Ce mécanisme peut être rapproché des concepts proposés par Andersson puis développés par Bursill et Hyde sous la forme de défauts rotationnels dans les structures [26] [27].

### $x = 1$ . Structures types $MTO_3$ .

Pour cette valeur de  $x$  nous signalerons rapidement les deux types structuraux bien connus : perovskite et ilménite.

— La structure de type perovskite est illustrée par les métaniobates et métatantalates de potassium  $KNbO_3$  et  $KTaO_3$  (fig. 16 a); elle dérive directement de la structure de départ de type  $ReO_3$  par l'insertion en site  $1/2 \ 1/2 \ 1/2$  de l'atome alcalin [14].

— La structure de type ilménite (fig. 16 b) illustrée par le métaniobate de lithium  $LiNbO_3$  comporte un réseau anionique hexagonal compact de type  $PdF_3$ . Les octaèdres occupés par le lithium et le niobium partagent des arêtes et des faces communes [15].

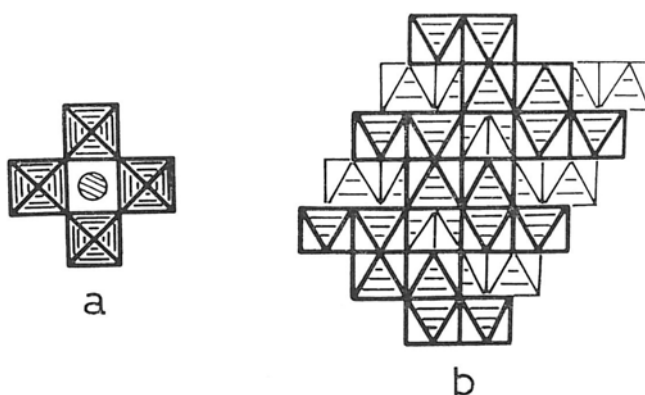


Fig. 16.

- a) Structure idéalisée de la perovskite  $KNbO_3$ ;  
b) Structure idéalisée de l'ilménite  $LiNbO_3$ .

### BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. DARRIET, *Thèse d'État*, Bordeaux, 1972.  
[2] J. GALY, J. DARRIET et B. DARRIET, *C. R. Acad. Sc.*, t. 264, 1967, p. 1477.  
[3] B. DARRIET et J. GALY, *C. R. Acad. Sc.*, t. 266, 1968, p. 1698.  
[4] B. DARRIET et J. GALY, *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.*, t. 91, 1968, p. 325.  
[5] B. DARRIET, M. RAT et J. GALY, *C. R. Acad. Sc.*, t. 271, 1970, p. 1324.  
[6] J. GALY, G. MEUNIER, J. SÉNÉGAS et P. HAGENMULLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, t. 33, 1971, p. 2403.  
[7] B. DARRIET, M. RAT, J. GALY et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, t. 6, 1971, p. 1305.  
[8] B. DARRIET et J. GALY, *C. R. Acad. Sc.*, t. 273, 1971, p. 1173.  
[9] K. MEISEL, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, t. 207, 1932, p. 121.  
[10] G. ANDERSSON et A. MAGNÉLI, *Acta Chem. Scand.*, t. 4, 1950, p. 793.  
[11] M. A. HEPWORTH, K. H. JACK, R. D. PEACOCK et G. J. WESTLAND, *Acta Cryst.*, t. 10, 1957, p. 63.

- [12] J. GRAHAM et A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, t. 14, 1961, p. 379.
- [13] J. M. RÉAU, *Thèse d'État*, Bordeaux, 1971.
- [14] P. VOUSDEN, *Acta Cryst.*, t. 4, 1951, p. 68.
- [15] A. V. LAPITZKII, *Zhur. Obshchei Khimij.*, t. 84, 1952, p. 28.
- [16] D. VANDEVEN, J. GALY, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, t. 2, 1967, p. 809.
- [17] B. DARRIET et J. GALY, *J. Solid State Chem.* (en cours de parution).
- [18] R. MAHÉ, *Bull. Soc. Chim.*, t. 6, 1967, p. 1879.
- [19] A. MAGNÉLI, *Acta Chem. Scand.*, t. 7, 1953, p. 315.
- [20] R. RUH et A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, t. 21, 1966, p. 109.
- [21] D. BABEL, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, t. 387, 1972, p. 161.
- [22] G. ORY, J. L. FOURQUET, C. JACOBINI, J. P. MIRANDAY et R. DE PAPE, *C. R. Acad. Sc.*, t. 273, 1971, p. 747.
- [23] R. J. GILLEPSIE et R. S. NYHOLM, *Quart. Rev.*, t. 11, 1957, p. 339.
- [24] A. CARPY et J. GALY, *Acta Chem. Scand.*, t. 25, 1971, p. 1918.
- [25] A. CARPY, *Thèse d'État*, Bordeaux, 1973.
- [26] S. ANDERSSON, *Arkiv för Kemi*, t. 26, n° 44, 1967, p. 521.
- [27] L. A. BURSILL et B. G. HYDE, *Nature Phys. Sc.*, t. 240, n° 102, 1972, p. 122.