

## Caracterisation physique de l'environnement tetraedrique des cations A et B dans les phases $\text{Bi}_{12}[\text{A}_{1/2}^{+III}\text{B}_{1/2}^{+V}]\text{O}_{20}$ de structure sillenite

MICHEL DEVALETTE, JACQUES DARRIET, MICHEL COUZI,\*  
CLAUDE MAZEAU, ET PAUL HAGENMULLER

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS et \*Laboratoire de Spectrométrie Infrarouge de l'Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence-Cédex, France*

Received November 17, 1981; in revised form February 8, 1982

Les groupements tétraédriques  $\text{AO}_4$  et  $\text{BO}_4$  existant au sein des phases  $\text{Bi}_{12}[\text{A}_{1/2}^{+III}\text{B}_{1/2}^{+V}]\text{O}_{20}$  de structure sillénite ont été caractérisés par spectroscopie de vibration et par mesures magnétiques. Cette étude confirme l'hypothèse antérieure de formation de ces phases.

The tetrahedra  $\text{AO}_4$  and  $\text{BO}_4$  present in the  $\text{Bi}_{12}[\text{A}_{1/2}^{+III}\text{B}_{1/2}^{+V}]\text{O}_{20}$  with sillenite structure have been characterized by vibrational spectroscopy and magnetic measurements. This study confirms previous studies concerning the formation process of these phases.

La description de nouvelles phases  $\text{Bi}_{12}[\text{A}_{1/2}^{+III}\text{B}_{1/2}^{+V}]\text{O}_{20}$  de structure sillénite a fait l'objet de publications récentes (1-3). Ces phases qui ont la même structure que  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  et  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  dérivent de celles-ci par un mécanisme de substitutions couplées:  $2\text{M}^{+IV}$ :  $1\text{A}^{+III} + 1\text{B}^{+V}$  ( $\text{M}^{+IV} = \text{Si, Ge}$ ;  $\text{A}^{+III} = \text{Fe, Co, Ga}$ , et  $\text{B}^{+V} = \text{P, As, V, Bi}$ ).

Les phases sont préparées à partir d'oxydes  $\text{Bi}_2\text{O}_3\alpha$  (pureté 99,9%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  et de sels  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ou  $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$ . Les mélanges stoechiométriques préalablement homogénéisés sous éther, sont portés à  $800^\circ\text{C}$  pendant 48 heures dans une nacelle en or sous une pression d'oxygène de 1 bar. Ce traitement thermique entrecoupé de broyages est répété jusqu'à l'obtention d'une phase pure.

A l'état pulvérulent, les produits obtenus, généralement de couleur jaune, sont caractérisés par diffraction X. Le paramètre cristallin ( $a$ ), ainsi que les masses

spécifiques calculées et mesurées, des diverses phases étudiées sont rassemblés au Tableau I.

Ces phases de symétrie cubique (I23) comportent deux motifs  $\text{Bi}_{12}[\text{A}_{1/2}\text{B}_{1/2}]\text{O}_{20}$  par maille. Les cations A et B, situés aux sommets et au centre du cube, semblent occuper statistiquement les tétraèdres oxygénés de la structure sillénite dans la mesure où ni la diffraction X ni la diffraction électronique ne révèle de raies ou de taches de surstructure. Les composés ne diffèrent à première vue que par la nature des cations placés au centre de ces tétraèdres. Il nous a paru utile cependant de vérifier cette hypothèse et de préciser l'influence que ces cations A et B pouvaient avoir sur la symétrie des sites correspondants du réseau qui dans  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  et  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  sont des tétraèdres réguliers. De telles distorsions sont en effet difficilement détectables par diffraction X.

TABLEAU I

Composés	$a$ (Å ± 0,001)	$\rho_{\text{calculé}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{exp}}$ (g/cm <sup>3</sup> ± 0,05)
Bi <sub>12</sub> Fe <sub>1/2</sub> P <sub>1/2</sub> O <sub>20</sub>	10,148	9,12	9,08
Bi <sub>12</sub> Fe <sub>1/2</sub> As <sub>1/2</sub> O <sub>20</sub>	10,169	9,14	9,11
Bi <sub>12</sub> Fe <sub>1/2</sub> V <sub>1/2</sub> O <sub>20</sub>	10,167	9,10	9,07
Bi <sub>12</sub> Fe <sub>1/2</sub> Bi <sub>1/2</sub> O <sub>20</sub>	10,171	9,33	9,28
Bi <sub>12</sub> Co <sub>1/2</sub> V <sub>1/2</sub> O <sub>20</sub>	10,179	9,07	9,02
Bi <sub>12</sub> Co <sub>1/2</sub> Bi <sub>1/2</sub> O <sub>20</sub>	10,180	9,32	9,31
Bi <sub>12</sub> Ga <sub>1/2</sub> P <sub>1/2</sub> O <sub>20</sub>	10,135	9,17	9,10
Bi <sub>12</sub> Ga <sub>1/2</sub> As <sub>1/2</sub> O <sub>20</sub>	10,159	9,18	9,12
Bi <sub>12</sub> Ga <sub>1/2</sub> Bi <sub>1/2</sub> O <sub>20</sub>	10,161	9,40	9,38

### A. Spectroscopie infrarouge et Raman

Les techniques ir et Raman étaient adaptées à l'étude des groupements tétraédriques existant au sein des phases Bi<sub>12</sub>[A<sub>1/2</sub>B<sub>1/2</sub>]O<sub>20</sub>.

Les spectres d'absorption ir ont été enregistrés entre 1000 et 400 cm<sup>-1</sup> à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 180 sur des échantillons dispersés dans des pastilles de KBr. Les spectres de diffusion Raman ont été obtenus grâce à un spectromètre Coberg T 800 à triple monochromateur, équipé d'un laser continu à argon ionisé Spectra Physics modèle 171. Le produit pulvérulent est irradié avec la raie verte  $\lambda = 5145$  Å sous une puissance de 200 MW. Le rayonnement diffusé perpendiculairement au rayon incident est détecté au moyen d'un photomultiplicateur EMI 9558A avec amplificateur continu.

Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> possède une symétrie cubique, le groupe d'espace est I23(*T*<sup>3</sup>) (4). Les positions des divers atomes dans la maille sont les suivantes:

*M*: 2(*a*); Bi: 24(*f*); O<sub>i</sub>: 24(*f*);

O<sub>ii</sub>: 8(*c*); O<sub>iii</sub>: 8(*c*).

La théorie des groupes prévoit pour une telle structure 24 vibrations actives en ir et 40 en Raman.

Seules les bandes ir et les raies Raman observées dans le domaine des fréquences élevées (>600 cm<sup>-1</sup>) distinctes de celles du

réseau sillénite semblent en fait caractériser des groupements tétraédriques; leur attribution a été effectuée par la méthode du groupe facteur (6, 7). La présence de tétraèdres discrets AO<sub>4</sub> et BO<sub>4</sub> dans la maille cubique permet de classer les modes de vibrations en modes internes et externes. Le diagramme de corrélation entre le groupe ponctuel Td de AO<sub>4</sub> ou BO<sub>4</sub> (en admettant que ce sont des tétraèdres réguliers) et le groupe facteur est le suivant:

	A ou BO <sub>4</sub> <i>Td</i>	Site A ou B <i>T</i>	Groupe facteur	Activité spectroscopie
( $\nu_1$ )	A <sub>1</sub> A <sub>2</sub>	A	A—A( $\nu_1$ )	Raman
( $\nu_2$ )	E F <sub>1</sub>	E	E—E( $\nu_2$ )	Raman
( $\nu_3, \nu_4$ )	F <sub>2</sub>	F	F—F( $\nu_3, \nu_4$ )	Raman, ir

On peut remarquer que la dégénérescence des vibrations  $\nu_2, \nu_3$  et  $\nu_4$  des tétraèdres isolés n'est pas levée sous l'influence du groupe de site et du groupe facteur. Quatre raies Raman et deux bandes ir devraient donc être observées pour des tétraèdres réguliers, à condition que les fréquences correspondantes diffèrent suffisamment et que leur intensité soit assez forte.

Les Figs. 1 et 2 reproduisent les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman obtenus pour les diverses sillénites que nous avons étudiées.

Dans le domaine des nombres d'onde élevés les bandes infrarouge intenses et les raies Raman moyennes semblent correspondre uniquement aux composantes respectives des vibrations d'élongation  $\nu_3$  et  $\nu_1$  des groupements (BO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> (B = P, As, V, Bi) (Tableau II).

Ces modes de vibrations ont été attribués en tenant compte des études antérieures réalisées pour des cations tétravalents (4, 5).

Le déplacement vers les faibles fré-

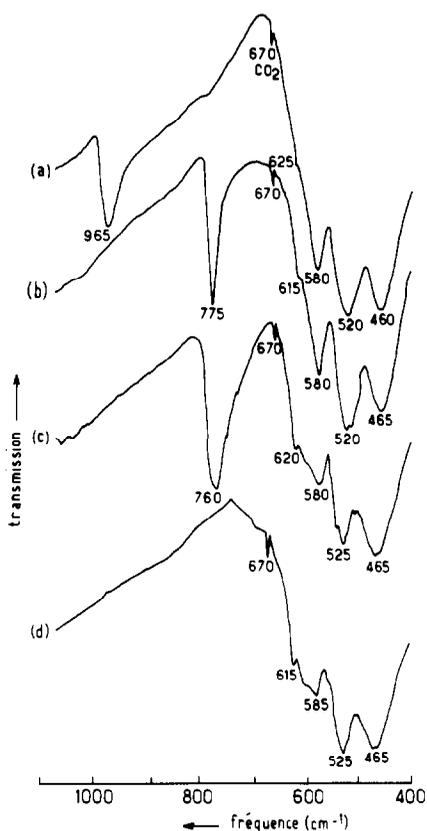


FIG. 1. Spectres d'absorption infrarouge.

quences de la bande ir  $\nu_3$  lorsqu'on passe du phosphore au vanadium, est lié à la constante de force  $B-O$ , mais aussi l'influence

TABLEAU II

FRÉQUENCES DE VIBRATION DES GROUPEMENTS TÉTRAÉDRIQUES AU SEIN DE LA MAILLE SILLÉNITE

Groupe- ments	ir $\nu_3(\text{cm}^{-1})$	Raman $\nu_1(\text{cm}^{-1})$	Réf.
$\text{SiO}_4$	880	817	(5)
$\text{TiO}_4$	750	722	(5)
$\text{GeO}_4$	750	713	(5)
$\text{PbO}_4^*$	550	585	(8)
$\text{PO}_4$	965	905	Figs. 1 et 2 (a)
$\text{AsO}_4$	775	790	Figs. 1 et 2 (b)
$\text{VO}_4$	760	792	Figs. 1 et 2 (c)
$\text{BiO}_4$	—	830	Figs. 1 et 2 (d)

\* Valeur indicative relative à  $\text{Na}_4\text{PbO}_4$  (8).

de la masse du cation central. En revanche, le déplacement de la raie Raman  $\nu_1$  est seulement dû aux variations des constantes de force  $B-O$ , puisque le cation  $B$  reste immobile lors de la vibration  $\nu_1$ .

Il semble donc que, dans cette série, on puisse attribuer la faible raie Raman à  $830 \text{ cm}^{-1}$  à la vibration  $\nu_1$  des tétraèdres  $(\text{BiO}_4)^{3-}$ . Le mode ir  $\nu_3$ , relatif au bismuth +V (ion de masse élevée) doit être en effet fortement déplacé vers les basses fréquences; il n'est donc pas discernable des autres vibrations du réseau. Selon cette hypothèse, on est conduit à admettre que la constante de force  $\text{Bi}-O$  relative au bismuth +V en site tétraédrique est très élevée, c'est-à-dire de même ordre de grandeur que celle des liaisons  $\text{Si}-O$ ,  $\text{As}-O$  ou  $\text{V}-O$  (Tableau II). Dans ces phases silléni-

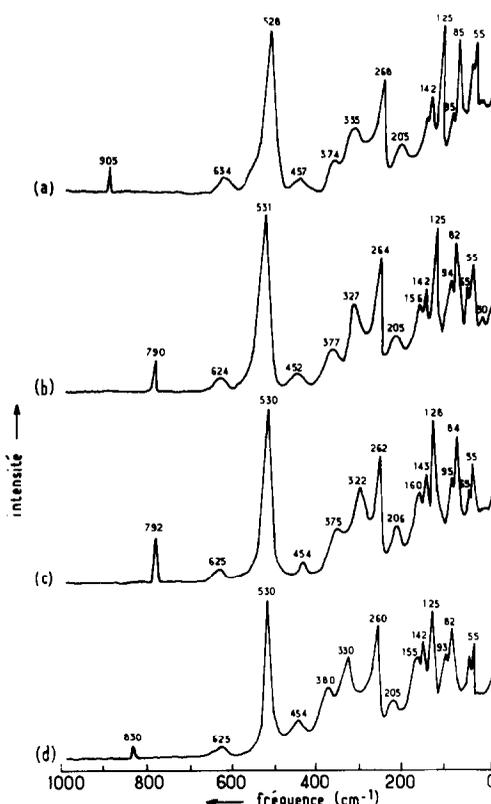


FIG. 2. Spectres de diffusion Raman.

tes, la taille du bismuth +V a été en effet estimée à environ 0,36 Å (1), valeur comparable à celle de l'arsenic +V (0,335 Å). Il est clair cependant que notre attribution mériterait d'être confirmée par l'étude d'autres types de composés contenant Bi + V en sites tétraédriques. En l'absence de telles données, l'interprétation proposée nous paraît être la plus plausible.

D'autre part, les fréquences  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  des tétraèdres  $(\text{PO}_4)^{3-}$  ( $\text{AsO}_4$ ) $^{3-}$  et  $(\text{VO}_4)^{3-}$  sont abaissées d'environ 50  $\text{cm}^{-1}$  par rapport à celles observées pour les ions libres. Cet effet peut être attribué à l'existence de liaisons Bi . . . O-B, il confirme la présence de P, As et V dans les sites tétraédriques disponibles.

Les vibrations de déformation ( $\nu_2$ ,  $\nu_4$ ) des entités  $\text{BO}_4$ , de même que les vibrations des autres groupements tétraédriques  $\text{AO}_4$  ( $A = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ga}$ ) susceptibles d'apparaître à des fréquences plus faibles ( $< 500 \text{ cm}^{-1}$ ), ne sont pas identifiables, car elles interfèrent avec celles du réseau sillénite.

Lorsque les groupements  $\text{AO}_4$  comportaient des ions magnétiques ( $\text{Fe}^{+III}$ ,  $\text{Co}^{+III}$ ), il convenait donc de les caractériser par mesures magnétiques.

## B. Etude Magnétique

Cette étude a été effectuée entre 4,2 et 300 K à l'aide d'une balance de Faraday. L'évolution thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire  $\chi_M$  des composés  $\text{Bi}_{24}[\text{Fe}^{+III}\text{B}^{+V}]\text{O}_{40}$  et  $\text{Bi}_{24}[\text{Co}^{+III}\text{B}^{+V}]\text{O}_{40}$  est donnée à la Fig. 3. Elle suit pour toutes les phases étudiées

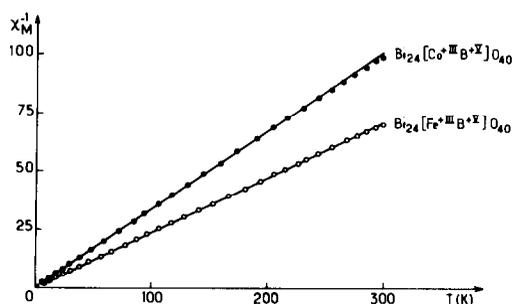


FIG. 3. Variation thermique en dessous de 300 K de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire des phases  $\text{Bi}_{24}[\text{A}^{+III}\text{B}^{+V}]\text{O}_{40}$  avec  $\text{A}^{+III} = \text{Fe}, \text{Co}$  et  $\text{B}^{+V} = \text{P}, \text{As}, \text{V}, \text{Bi}$ .

une loi de Curie, ce qui montre que les interactions magnétiques entre ions  $\text{Fe}^{+III}$  ou  $\text{Co}^{+III}$  sont négligeables. Les ions magnétiques au sein de ces composés se comportent comme des ions dilués dans une matrice diamagnétique. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où ces ions sont distants de plus de 8 Å.

Les valeurs de la constante de Curie et du moment effectif sont données au Tableau III. Elles sont en bon accord avec les valeurs calculées dans l'hypothèse de la seule contribution de spin.

Cependant l'étude magnétique étendue jusqu'à 600 K révèle que pour les composés du cobalt, la variation thermique de la susceptibilité magnétique molaire ne suit plus au-delà de 300 K une loi de Curie (Fig. 4). Ce comportement du  $\text{Co}^{+III}$  nous a paru particulièrement intéressant à étudier.

Le terme fondamental de l'ion libre  $\text{Co}^{+III}(d^6)$  est  $^5D$ . Celui-ci sous l'effet du champ de ligandes éclate en deux termes  $^5E$

TABLEAU III

DONNÉES MAGNÉTIQUES RELATIVES AUX PHASES  $\text{Bi}_{24}[\text{Fe}^{+III}\text{B}^{+V}]\text{O}_{40}$  ET  $\text{Bi}_{24}[\text{Co}^{+III}\text{B}^{+V}]\text{O}_{40}$  ( $B = \text{P}, \text{As}, \text{V}, \text{Bi}$ )

Composés	$C_{\text{exp}}$	$\mu_{\text{eff}} \text{ exp}(\mu_B)$ à 300 K	$C_{\text{calcd}}$	$\mu_{\text{eff}} \text{ calcd}(\mu_B)$ à 300 K
	( $\text{K} \cdot \text{ucm} \cdot \text{mole}^{-1}$ )		( $\text{K} \cdot \text{ucm} \cdot \text{mole}^{-1}$ )	
$\text{Bi}_{24}[\text{Fe}^{+III}\text{B}^{+V}]\text{O}_{40}$	$4,35 \pm 0,05$	$5,90 \pm 0,03$	4,37	5,91
$\text{Bi}_{24}[\text{Co}^{+III}\text{B}^{+V}]\text{O}_{40}$	$3,05 \pm 0,05$	$4,94 \pm 0,03$	3,0	4,90

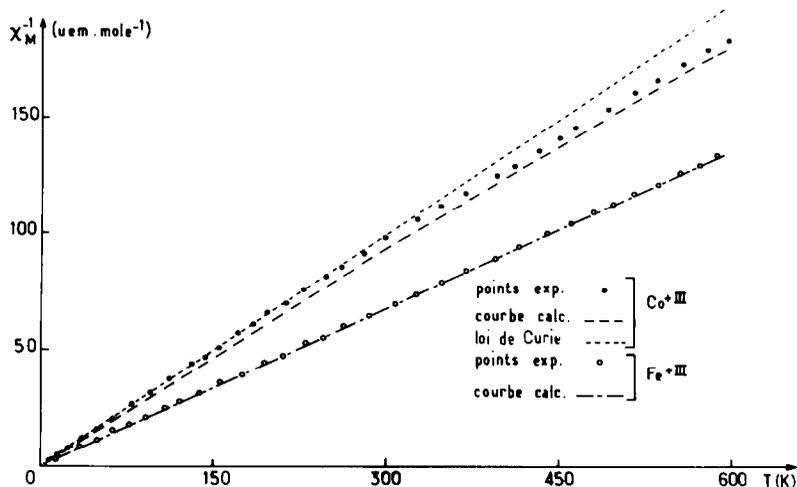


FIG. 4. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire des composés  $\text{Bi}_{24}[\text{A}^{+III}\text{Bi}^{+V}]_{40}$  ( $\text{A}^{+III} = \text{Fe}, \text{Co}$ ).

et  ${}^5T_2$  (Fig. 5). Pour un champ de symétrie tétraédrique le terme fondamental est  ${}^5E$ . Le couplage spin-orbite au premier ordre n'entraîne aucune levée de dégénérescence du niveau  ${}^5E$  pour le cobalt trivalent. En première approximation la valeur du moment magnétique doit donc être proche de la valeur spin seul (Tableau III). La prise en compte de l'influence du couplage spin-orbite au second ordre entraîne cependant des mélanges de configurations entre niveau fondamental ( ${}^5E$ ) et niveau excité ( ${}^5T_2$ ).

L'expression théorique de la susceptibilité magnétique déduite de la relation de Van Vleck (9) devient alors:

$$\chi = \frac{8N\beta^2}{kT} \left( 1 - \frac{2\lambda}{\Delta} \right)^2 + \frac{4N\beta^2}{\Delta},$$

avec  $g = 2(1 - 2\lambda/\Delta)$  et avec

- $N$ : nombre d'Avogadro
- $k$ : constante de Boltzmann
- $\beta$ : magnéton de Bohr
- $\Delta$ : éclatement dû au champ des ligandes
- $\lambda$ : paramètre du couplage spin-orbite.

Pour l'ion  $\text{Co}^{+III}(3d^6)\lambda$  est négatif (sous-

couche  $d$  plus qu'à moitié remplie). Dans les calculs nous avons utilisé la valeur  $\lambda = -145 \text{ cm}^{-1}$  qui est celle de l'ion libre.

L'incurvation observée dans la courbe  $\chi_M^{-1} = f(T)$  relative au cobalt est d'autant plus prononcée que la température croît. Elle traduit à haute température la contribution non négligeable du paramagnétisme indépendant de la température ( $4N\beta^2/\Delta$ ).

Le paramétrage de la courbe à partir de l'expression théorique précédente donne une valeur du paramètre  $\Delta$  de l'ordre de  $6300 \pm 500 \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur a été confirmée par absorption optique. Le spectre obtenu par réflexion diffuse présente en

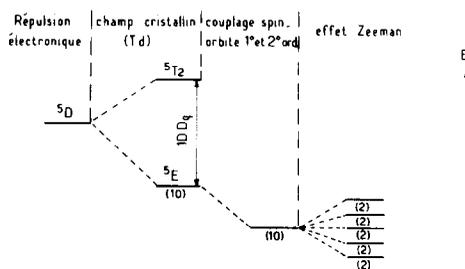


FIG. 5. Décomposition de l'état fondamental  ${}^5D(d^6)$  en symétrie  $T_d$  (cas de l'ion  $\text{Co}^{+III}$ ).

effet une large bande dans le proche infra-rouge correspondant à la seule transition possible  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ .

La valeur de  $g$ , calculée à partir de l'expression de Van Vleck est égale à  $2,092 \pm 0,008$ . Elle est en bon accord avec celle déterminée en RPE ( $g = 2,0957$ ).

Pour les composés du fer trivalent ( $3d^5$ ) en symétrie tétraédrique le niveau fondamental est le singulet orbital  ${}^6A_1$ . L'absence du couplage spin-orbite au 1 et 2<sup>o</sup> ordre en accord avec la théorie des perturbations ne fait intervenir que la seule contribution de spin. La variation thermique de  $\chi_M^{-1}$  suit donc une loi de Curie dans tout le domaine de température envisagé (Fig. 4).

Les études spectroscopiques et magnétiques ont donc permis de confirmer la présence des cations  $A$  et  $B$  en sites tétraédriques au sein des sillénites  $\text{Bi}_{12}|\text{A}_{1/2}^{\text{IV}}|\text{B}_{1/2}^{\text{IV}}|\text{O}_{20}$ .

Aucune distorsion structurale n'a été mise en évidence pour ces tétraèdres. Les résultats obtenus confirment que la formation des phases de type sillénite est effectivement liée à un mécanisme de substitution couplée lorsqu'on met en présence des

éléments de degré d'oxydation inférieur à quatre avec  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

## Références

1. M. DEVALETTE, G. MEUNIER, C. MAZEAU, A. MORELL, ET P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Ser. C* **254**, 151 (1980).
2. M. DEVALETTE, C. MAZEAU, G. MEUNIER, ET P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Ser. C* **292**, 1375 (1981).
3. C. MAZEAU, J. M. DANCE, M. DEVALETTE, ET P. HAGENMULLER, en cours de parution.
4. R. J. BETSCH ET W. B. WHITE, *Spectrochim. Acta Part A* **34**, 505 (1978).
5. W. WOJDOWSKI, T. LUKASIEWICZ, W. NAZAREWICZ, ET J. ZMIDA, *Phys. State Sol.* **94**, 649 (1979).
6. E. B. WILSON, J. C. DECIUS, ET P. C. CROSS, "Molecular Vibrations," McGraw-Hill, New York (1955).
7. W. G. FATELEY, F. R. DOLLISH, N. T. McDEWITT, ET F. F. BENTLEY, "Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation," Wiley-Interscience, New York (1972).
8. H. KESSLER, R. OLAZCUAGA, A. HATTERER, ET P. HAGENMULLER, *Z. Inorg. Allg. Chem.* **458**, 185 (1979).
9. F. B. MABBS ET D. J. MACHIN, "Magnetism and Transition Metal Complexes," Chapman & Hall, London (1973).