

Non-stoechiométrie par "Intercroissance" dans les Siliconiobates de Baryum. Les Composés $(\text{Ba}_3\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26})_n \cdot \text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$

NINH NGUYEN, FRANCIS STUDER, DANIEL GROULT, JACQUES CHOISNET, ET BERNARD RAVEAU

Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide de l'Université de Caen, Laboratoire associé au C.N.R.S. No. 251, Esplanade de la Paix 14032 Caen Cedex, France

Received July 6, 1976

Une nouvelle famille structurale de formule générale $(\text{Ba}_3\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26})_n \cdot \text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$ où $2n$ prend une valeur entière a été mise en évidence dans le système $\text{Ba}_3\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ - $\text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$. La structure de ces phases est caractérisée par l'intercroissance des deux types structuraux $\text{Ba}_3\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ et $\text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$. Les membres de cette famille correspondant aux valeurs de $n = 1, 2,$ et 3 ont été isolés et étudiés par diffraction X et microscopie électronique. L'étude de microcristaux correspondant à la composition $\text{Ba}_{15}\text{Nb}_{28}\text{Ti}_4\text{Si}_{16}\text{O}_{125}$ ($n = 4$) a permis de mettre en évidence trois types de compositions différentes, à savoir les termes $n = 3, n = 5,$ et $n = 4.5$. Le terme $n = 4$ a également été observé, à l'issue de recuits prolongés à 1300°C .

A new family with general formula $(\text{Ba}_3\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26})_n \cdot \text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$ ($2n$ takes an integral value) was synthesized in $\text{Ba}_3\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ - $\text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$ system. The structure of these compounds shows the intergrowth of two structural types: $\text{Ba}_3\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ and $\text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$. Members of this family with n values = 1, 2, and 3 have been studied by X-ray diffraction and electron microscopy. For $\text{Ba}_{15}\text{Nb}_{28}\text{Ti}_4\text{Si}_{16}\text{O}_{125}$ ($n = 4$) composition, electron diffraction results are consistent with the existence of different compositions: $n = 3, n = 5,$ and $n = 4.5$. $n = 4$ member was obtained by heating at 1300°C for long periods.

Les précédentes études des niobates et tantalates substitués d'ions monovalents et bivalents de grande taille, mettent en évidence deux nouvelles familles de composés dont les structures présentent de grandes analogies: les siliconiobates et silicotantalates $A_3M_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ ou $A_6M_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$ ou $\text{K}; M = \text{Ta}, \text{Nb}$) synthétisés et étudiés par Shannon et Katz (1) (2) et au laboratoire (3) et les niobates $A_3\text{Nb}_{8-x}M_x\text{O}_{21}$ ($A = \text{Ba}, \text{K}; M = \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn}$) que nous avons décrits dans une récente publication (4). Ces résultats laissent penser que le composé $\text{Ba}_{6+x}\text{Nb}_{14}\text{Si}_4\text{O}_{47}$ (5) représente un terme particulier d'une intercroissance entre les deux structures limites $A_3M_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ et $A_3M_8\text{O}_{21}$. Le présent travail est donc relatif à une série inédite de composés de formulation $(\text{Ba}_3\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26})_n \cdot \text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$.

Filiation Structurale

Rappel de la Structure de $\text{Ba}_3\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$

La structure de $\text{Ba}_3\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ a été établie à partir d'un monocristal par Shannon et Katz (1). La maille hexagonale a pour paramètres $a = 9.00 \text{ \AA}$ $c = 7.89 \text{ \AA}$. Le groupe spatial est $P\bar{6}2m$ avec $Z = 1$. Le "réseau hôte" de ce composé est constitué de triples files d'octaédres NbO_6 parallèles à l'axe c de la maille hexagonale, jointes entre elles par des groupements Si_2O_7 et formant des tunnels de section pentagonale à demi-occupés par les ions baryum. (Fig. 1). Plusieurs composés de même type structural ont été isolés récemment (2, 3): $A_3\text{Ta}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$) et $\text{K}_6M_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ ($M = \text{Ta}, \text{Nb}$); les composés du potassium se distinguent toutefois de $\text{Ba}_3\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$

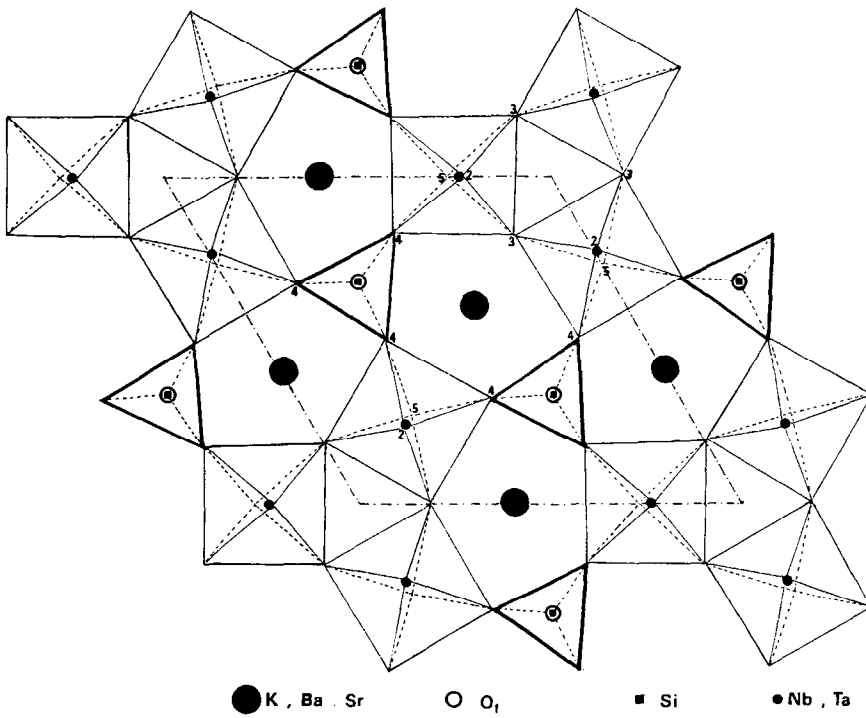


FIG. 1. Projection suivant l'axe c de la structure $A_3M_6Si_4O_{26}$ et $K_6M_6Si_4O_{26}$ ($A = Ba, Sr; M = Ta, Nb$).

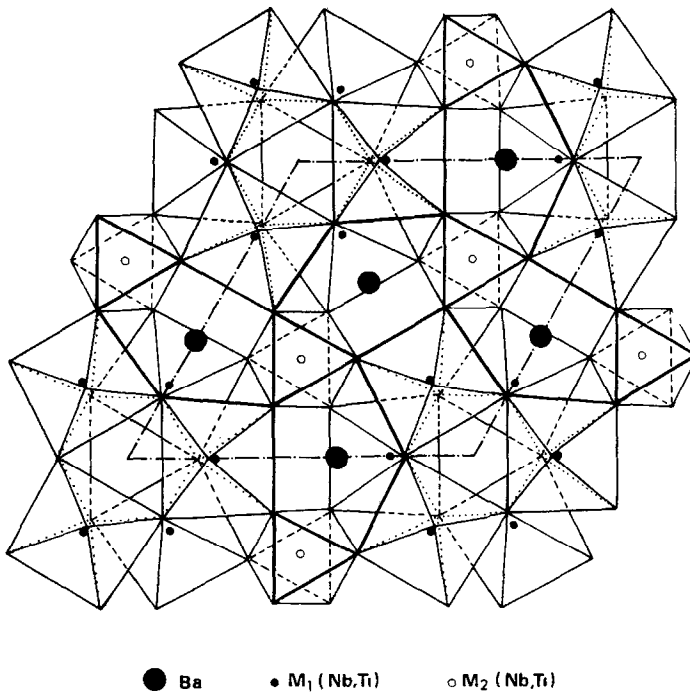


FIG. 2. Projection suivant l'axe c d'une couche MgO_{21} : cas du composé $Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$.

par une occupation totale des tunnels de section pentagonale par les ions potassium.

Rappel de la Structure des phases $A_3M_8O_{21}$

Une série d'oxydes ternaires de niobium de formule générale $A_3M_8O_{21}$ a été récemment synthétisée et caractérisée au laboratoire (4). Ces composés cristallisent dans une maille hexagonale de paramètres a voisin de 9 Å et c voisin de 12 Å avec $Z = 2$ ($a = 9.04$ Å, $c = 11.767$ Å pour $Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$). L'exploitation des clichés de diffraction électronique et des diffractogrammes X de poudre de ces phases a permis de décrire la structure dans le groupe

spatial $P6_3/mcm$. L'unité structurale de base de ces composés est constituée par un bloc élémentaire de composition M_6O_{24} , formé de (3×2) octaédres joints entre eux par les arêtes et les sommets. Chacun de ces blocs se développe suivant c, en formant des chaînes infinies M_6O_{21} associées entre elles par l'intermédiaire d'octaèdre MO_6 , dont l'axe ternaire est parallèle à c. Ce réseau d'octaédres constitue parallèlement au plan (00.1) des couches de composition $(M_8O_{21})_n$ (Fig. 2) dont l'empilement suivant c détermine des cages prismatiques dans lesquelles sont insérés les ions A (potassium ou baryum).

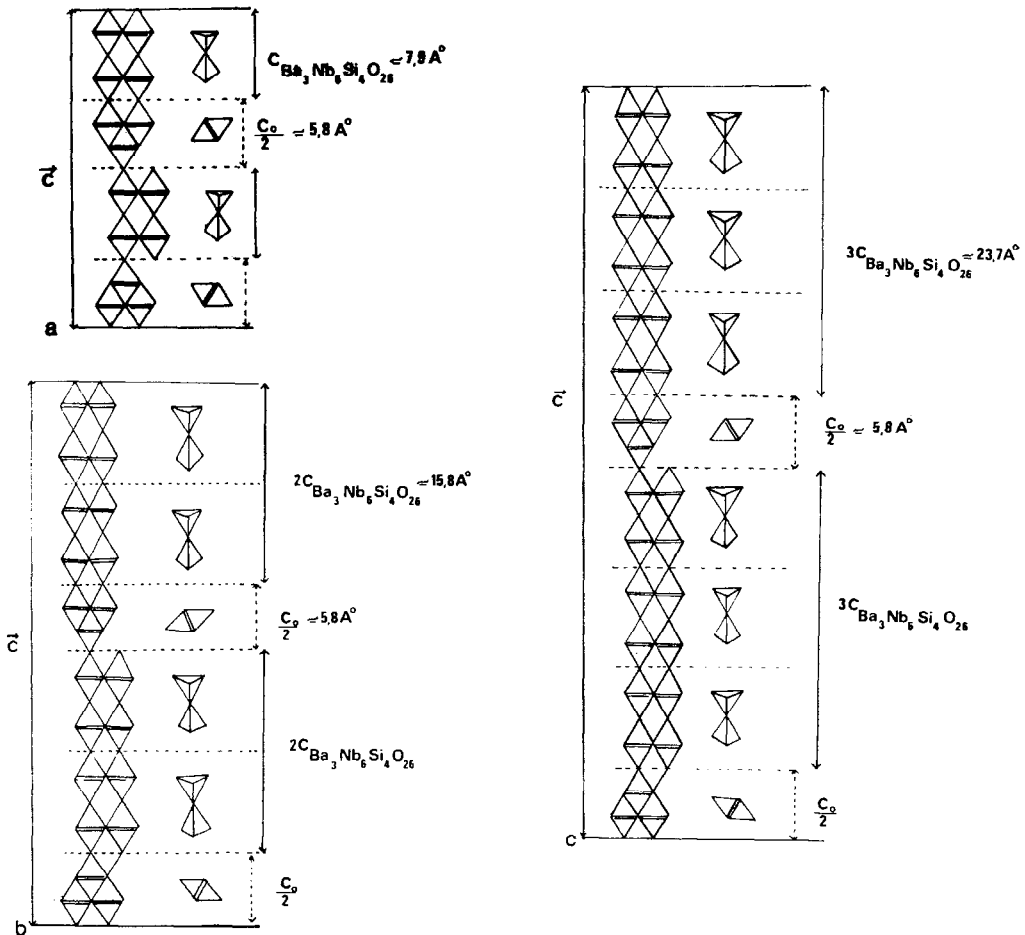


FIG. 3. Représentation schématique de la structure des trois premiers membres de la famille $(Ba_3Nb_6Si_4O_{26})_n$. $Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$. Les triples files d'octaédres sont jointes entre elles par des groupes Si_2O_7 (couche $Ba_3Nb_6Si_4O_{26}$) ou des octaédres NbO_6 d'axe ternaire parallèle à c. (a) $n = 1$; (b) $n = 2$; (c) $n = 3$.

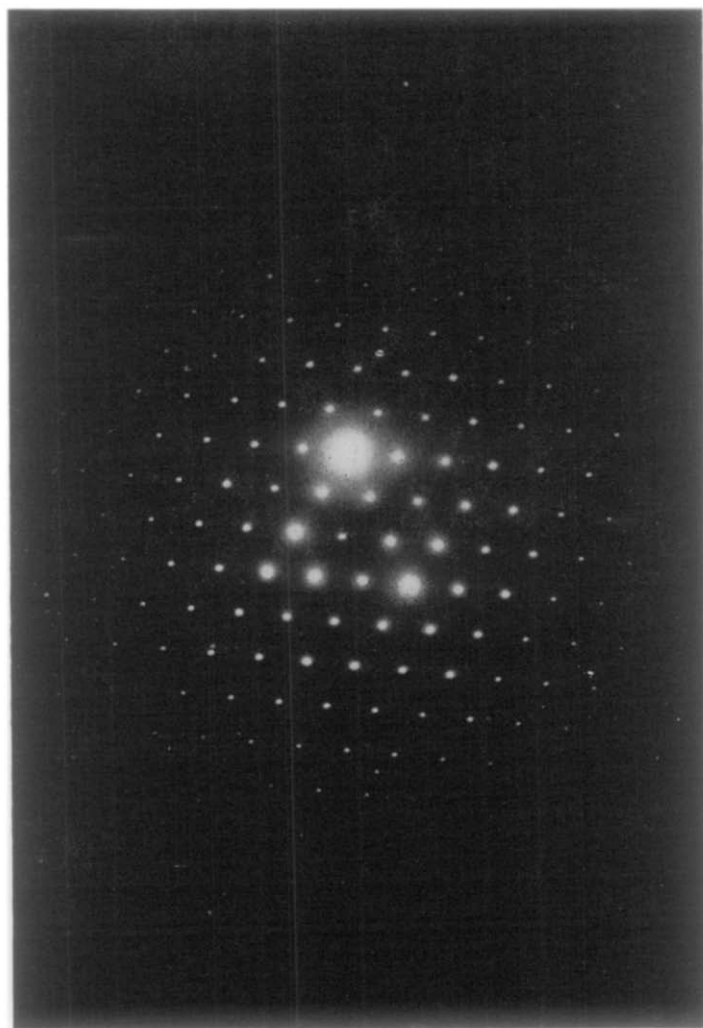


FIG. 4. Diffraction électronique dans le plan 00.1 pour le composé $\text{Ba}_6\text{Nb}_{10}\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{47}$.

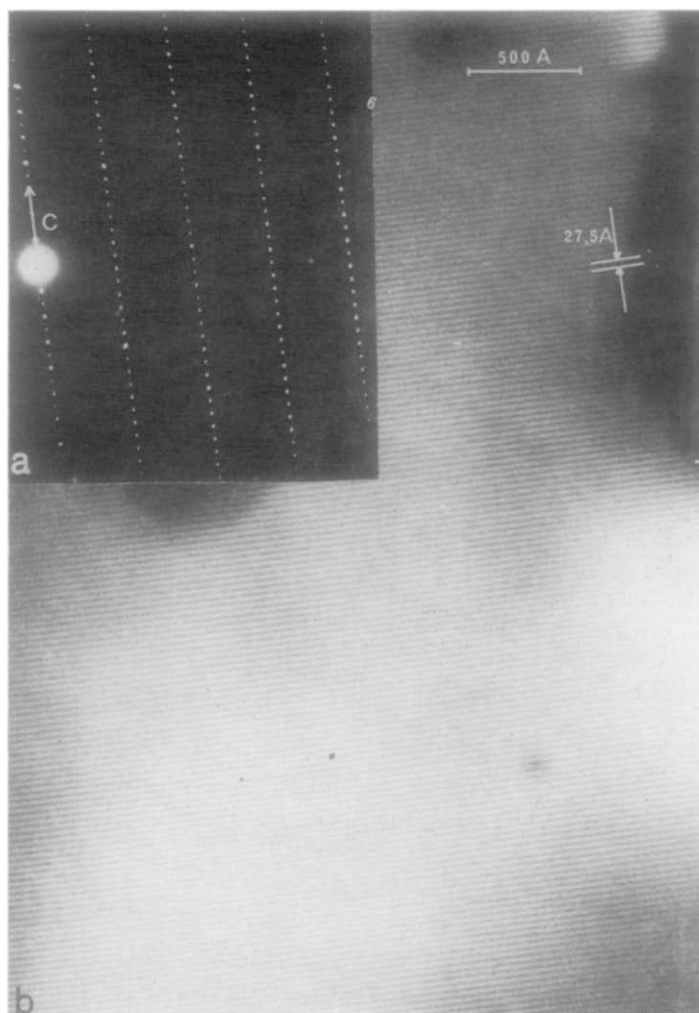


FIG. 5(a et b). Diffraction électronique dans le plan $(\bar{1}1.0)$ et résolution des plans (00.1) pour le composé $\text{Ba}_6\text{Nb}_{10}\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{47}$ ($n = 1$).

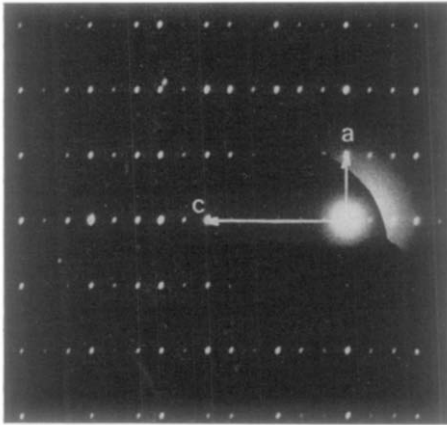


FIG. 6a. Diffraction électronique dans le plan (01.0) pour le composé $\text{Ba}_9\text{Nb}_{16}\text{Ti}_4\text{Si}_8\text{O}_{73}$ ($n = 2$) mettant en évidence la condition de réflexion $h \cdot l: l = 2n$.

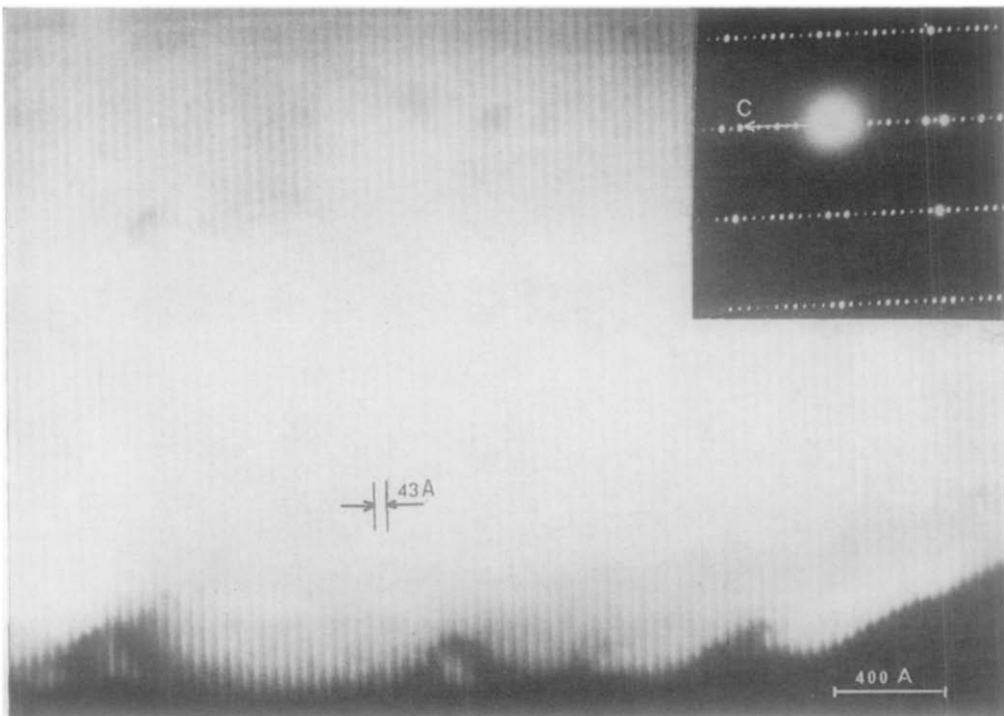


FIG. 6b. Résolution des plans (00.1) équidistants de 43.16 Å pour le terme $n = 2$ de l'intercroissance.

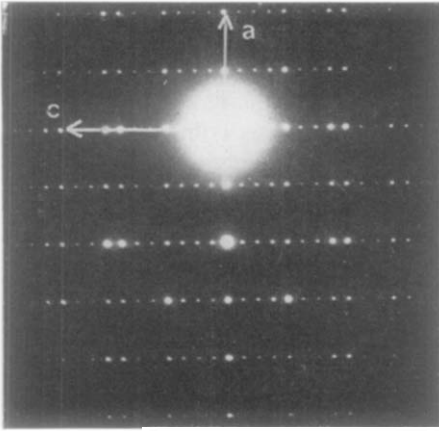


FIG. 7a. Plan (01.0) de diffraction électronique pour le terme $n = 3$ de la série $(\text{Ba}_3\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26})_n \cdot \text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$. Les conditions de réflexions $h_0l: l = 2n$ sont conservées pour tous les termes où n est entier.

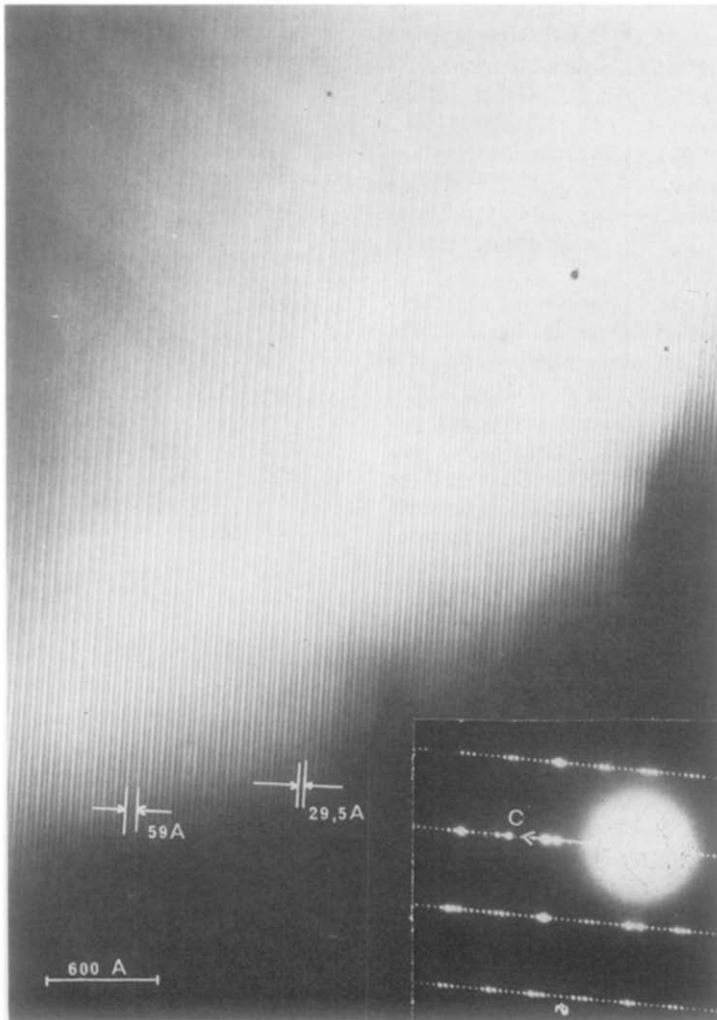


FIG. 7b Résolution des plans (00.1) équidistants de 59 Å et des plans (00.2) équidistants de 29.5 Å pour le terme $n = 3$.

Hypothèse Structurale d'une nouvelle Famille
 $(A_3M_6Si_4O_{26})_n \cdot A_3M_8O_{21}$
 Le composé $Ba_{6+x}Nb_{14}Si_4O_{47}$

La quasi-identité des paramètres "a" observés pour les mailles hexagonales des structures $A_3M_6Si_4O_{26}$ et $A_3M_8O_{21}$, nous amène à comparer les deux réseaux. Dans les deux cas, les octaèdres MO_6 dont les "axes" des liaisons O-M-O sont sensiblement parallèles à c, sont enchaînés dans le plan (00.1) de façon analogue, par l'intermédiaire de triangles O_3 et de pentagones O_5 . De cette remarque, il découle qu'un feuillet de composition $A_3M_6Si_4O_{26}$ peut être juxtaposé à un feuillet de composition $A_3M_8O_{21}$, par simple mise en commun des sommets des octaèdres MO_6 . On peut alors envisager l'existence d'une famille de composés $(A_3M_6Si_4O_{26})_n \cdot A_3M_8O_{21}$ caractérisés par l'intercroissance de feuillets $A_3M_8O_{21}$, d'épaisseur $c_{A_3M_8O_{21}}/2$ et de feuillets siliconiobates ou silicotantalates d'épaisseur $n \cdot c_{A_3M_6Si_4O_{26}}$, s'étendant parallèlement au plan (00.1).

Les structures de ces phases sont représentées de façon schématique sur les Figs. 3a, 3b, et 3c pour les trois premiers membres de cette famille. Lorsque n augmente, chaque terme de cette famille se déduit du précédent par addition de deux motifs $A_3M_6Si_4O_{26}$ par maille. Les paramètres de la maille cristalline peuvent alors être reliés à ceux des composés $A_3M_6Si_4O_{26}$ et $A_3M_8O_{21}$ de la façon suivante:

$$a_n = a_{A_3M_6Si_4O_{26}} \sim a_{A_3M_8O_{21}} \sim 9 \text{ \AA} \quad (1)$$

$$c_n = c_{A_3M_8O_{21}} + 2n \cdot c_{A_3M_6Si_4O_{26}} \\ \sim 12 + 2n \times 7.9 \text{ \AA} \quad (2)$$

Les résultats obtenus par Evans et Katz (5) pour le composé $Ba_{6+x}Nb_{14}Si_4O_{47}$ sont en accord avec notre modèle. La structure de cette phase qui correspond à $n = 1$, peut, en effet, être décrite par intercroissance de feuillets " $Ba_3Nb_8O_{21}$ " et de feuillets $Ba_{3+x}Nb_6Si_4O_{26}$, conduisant à une maille hexagonale de paramètres $a = 9.034 \text{ \AA}$, $c = 27.81 \text{ \AA}$, avec pour groupe spatial $P6_3/mcm$ et $Z = 2$. Sa représentation schématique est celle du terme $n = 1$, telle qu'elle apparaît sur la Fig. 3a.

Les Trois Premiers Membres de la Serie
 $(Ba_3Nb_6Si_4O_{26})_n \cdot Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$

Dans les systèmes $A_3M_6Si_4O_{26}-A_3M_8O_{21}$, nous avons choisi les composés du niobium qui donnent généralement des microcristaux de meilleure qualité que ceux du tantale et permettent une étude systématique par diffraction et microscopie électronique (6, 7). Le titanoniobate $Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$ et le siliconiobate $Ba_3Nb_6Si_4O_{26}$ étaient susceptibles de conduire aux meilleurs résultats en raison des

TABLEAU I

$Ba_6Nb_{10}Ti_4Si_4O_{47}$; $a = 8.993 \text{ \AA}$ et $c = 27.43 \text{ \AA}$

<i>hk.l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}
00.2	13.71	13.715
00.4	6.85 ₆	6.857
10.4	5.14 ₃	5.146
00.6	4.57 ₃	4.571
11.0	4.49 ₄	4.496
11.1	4.43 ₆	4.437
11.3	4.03 ₃	4.034
10.6	3.94 ₂	3.942 ₆
20.0	3.89 ₃	3.894 ₀
11.4	3.759 ₄	3.760 ₂
11.5	3.477 ₁	3.477 ₆
00.8	3.428 ₅	3.428 ₇
20.4	3.385 ₃	3.386 ₂
11.6	3.205 ₂	3.205 ₇
10.8	3.138 ₀	3.138 ₁
11.7	2.954 ₈	2.954 ₂
21.0	2.944 ₄	2.943 ₆
21.1	2.926 ₅	2.926 ₈
21.3	2.801 ₄	2.802 ₀
00.10	2.743 ₅	2.743 ₀
30.0	2.596 ₁	2.596 ₀
20.8	2.573 ₇	2.573 ₄
21.6	2.475 ₇	2.474 ₉
20.10	2.241 ₉	2.242 ₅
22.1		2.240 ₇
22.3	2.182 ₈	2.183 ₂
31.1	2.153 ₄	2.153 ₄
31.3	2.102 ₅	2.102 ₂
30.8	2.068 ₉	2.069 ₇
31.4	2.060 ₆	2.060 ₂
11.12	2.038 ₅	2.037 ₆
21.10	2.007 ₂	2.006 ₇
00.14	1.960 ₂	1.959 ₃
40.0	1.947 ₉	1.947 ₀

TABLEAU II
 $\text{Ba}_9\text{Nb}_{16}\text{Ti}_4\text{Si}_8\text{O}_{73}$: $a = 8.994 \text{ \AA}$ et $c = 43.16 \text{ \AA}$

$hk.l$	d_{obs}	d_{calc}	$hk.l$	d_{obs}	d_{calc}
00.2	21.54	21.58	11.10	3.115 ₁	3.113 ₉
00.4	10.79	10.79	11.11	2.957 ₂	2.956 ₅
10.0	7.78 ₃	7.789	21.0	2.944 ₈	2.943 ₉
10.2	7.31 ₁	7.326	21.1	2.938 ₄	2.937 ₂
00.6	7.20 ₆	7.193	20.10	2.890 ₉	2.891 ₄
10.4	6.32 ₁	6.315	21.3	2.884 ₅	2.884 ₂
10.6	5.28 ₃	5.285	21.5	2.786 ₆	2.786 ₄
11.0	4.49 ₂	4.497	00.16	2.696 ₆	2.697 ₅
11.1	4.47 ₆	4.473	20.12	2.641 ₈	2.642 ₃
00.10	4.31 ₆	4.316	30.0	2.596 ₀	2.596 ₃
11.5	3.99 ₀	3.988	21.8	2.585 ₁	2.584 ₃
20.0	3.89 ₃	3.894 ₅	21.10	2.432 ₅	2.432 ₁
11.6	3.810 ₁	3.813 ₂	22.2	2.236 ₁	2.236 ₄
10.10	3.774 ₈	3.775 ₂	11.17	2.211 ₂	2.210 ₈
11.7	3.633 ₁	3.633 ₃	22.5	2.175 ₇	2.175 ₉
00.12	3.599 ₈	3.596 ₇	31.0	2.160 ₆	2.160 ₃
11.8	3.450 ₁	3.454 ₃	00.20	2.157 ₇	2.158 ₀
20.6	3.424 ₁	3.424 ₈	31.5	2.095 ₃	2.095 ₇
10.12	3.263 ₉	3.265 ₃	00.22	1.962 ₀	1.961 ₈
20.8	3.158 ₂	3.157 ₇	40.0	1.947 ₃	1.947 ₃

TABLEAU III
 $\text{Ba}_{12}\text{Nb}_{22}\text{Ti}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{99}$: $a = 8.990 \text{ \AA}$ et $c = 58.87 \text{ \AA}$

$hk.l$	d_{obs}	d_{calc}	$kh.l$	d_{obs}	d_{calc}
00.2	29.39	29.435	20.12	3.049 ₈	3.049 ₃
00.4	14.76	14.717	11.1	2.946	2.956 ₃
00.6	9.79	9.811	00.20		2.943 ₅
10.0	7.77 ₇	7.785	21.0	2.911 ₆	2.942 ₆
10.2	7.51 ₄	7.526	21.3		2.910 ₁
00.8	7.36 ₇	7.358	20.14	2.854	2.856 ₆
10.8	5.34 ₅	5.347	21.5		2.854 ₈
11.0	4.49 ₁	4.495	21.7	2.777 ₀	2.777 ₅
00.14	4.20 ₂	4.205	21.9	2.684 ₁	2.683 ₆
11.7	3.96 ₃	3.964	20.16	2.672 ₈	2.673 ₉
20.0	3.891 ₅	3.892 ₇	11.18	2.643 ₇	2.644 ₆
11.8	3.836 ₁	3.835 ₉	30.0	2.595 ₃	2.595 ₁
20.4	3.767 ₂	3.763 ₃	20.18	2.503 ₃	2.504 ₀
11.9	3.70 ₃	3.704 ₆	21.14	2.411 ₂	2.410 ₉
10.14		3.699 ₈	21.16	2.297 ₉	2.298 ₀
00.16	3.679 ₀	3.679 ₃	30.12	2.293 ₂	2.293 ₉
20.6	3.616 ₀	3.618 ₄	22.1	2.245 ₉	2.245 ₈
11.10	3.573 ₄	3.572 ₆	11.23	2.224 ₁	2.224 ₂
11.11	3.441	3.442 ₀	20.22	2.205 ₈	2.205 ₁
20.8		3.440 ₉	22.7	2.170 ₄	2.171 ₃
10.16	3.326 ₁	3.326 ₆	31.0	2.158 ₄	2.159 ₃
20.10	3.246 ₂	3.247 ₀	31.7	2.091 ₀	2.091 ₄
11.13	3.188 ₄	3.190 ₂	31.8	2.071 ₀	2.071 ₉
11.14	3.069 ₈	3.070 ₇	00.30	1.961 ₇	1.962 ₃

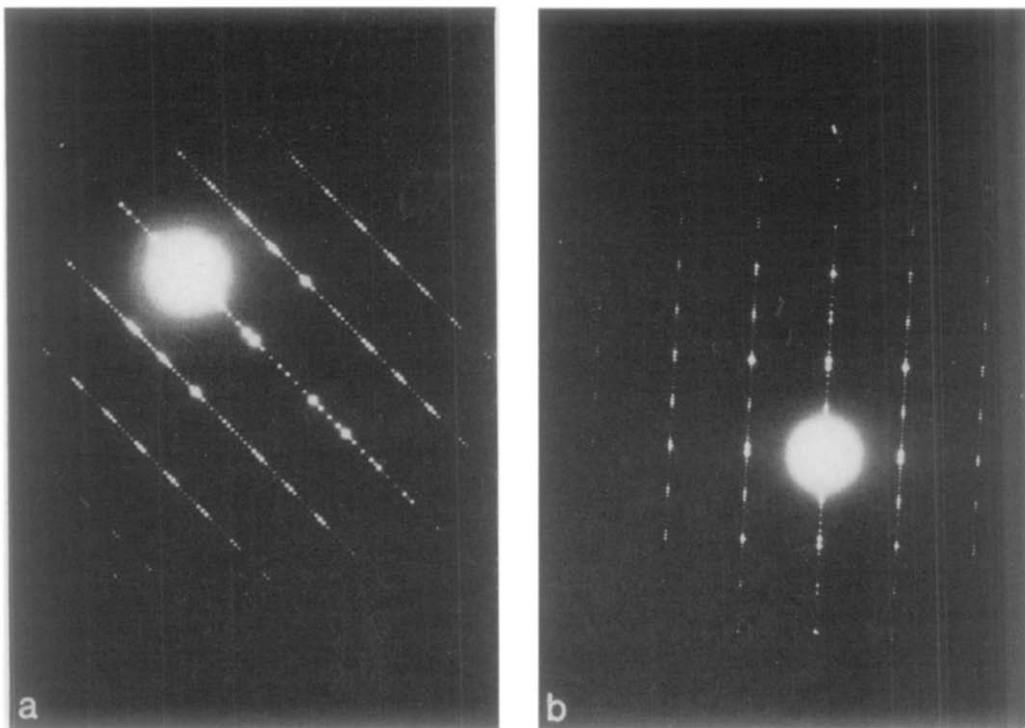


FIG. 8(a et b). Ces deux photos de diffraction électronique ont été obtenues à partir de deux microcristaux différents pour la composition globale $Ba_{15}Nb_{28}Ti_4Si_{16}O_{125}$ correspondant au terme $n = 4$. Elles montrent dans les deux cas le plan $(\bar{1}1.0)$ de la structure et correspondent respectivement au terme $n = 3$ ($d_{00.1} = 59 \text{ \AA}$) et $n = 5$ ($d_{00.1} = 91 \text{ \AA}$).

valeurs très voisines du paramètre a de leurs mailles cristallines. C'est pourquoi, l'étude du système $Ba_3Nb_6Si_4O_{26}$ - $Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$ a été envisagée.

Synthèse Chimique des Phases $(Ba_3Nb_6Si_4O_{26})_n$ - $Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$

Les différents composés $(Ba_3Nb_6Si_4O_{26})_n$ - $Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$ ont été préparés à partir des

oxydes $Ba_3Nb_6Si_4O_{26}$ et $Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$ pris dans les proportions stoechiométriques. Ces produits de départ ont été synthétisés selon des modes opératoires décrits par ailleurs (1-4). Les mélanges ainsi constitués subissent une série de recuits de 12 heures, à l'air, aux températures suivantes: 900°C , 1100°C , 1250°C . Un recuit final est effectué à 1300°C , dont la durée est d'autant plus longue que la

TABLEAU IV

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSÉS $(Ba_3Nb_6Si_4O_{26})_n$ - $Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$ $n = 1, 2$, et 3.

n	Composés	a (Å)	c (Å)	d_{exp}	d_{theor}
1	$Ba_6Nb_{10}Ti_4Si_4O_{47}$	8.99 ₃	27.4 ₃	4.84	4.85
2	$Ba_9Nb_{16}Ti_4Si_8O_{73}$	8.99 ₄	43.1 ₆	4.75	4.73
3	$Ba_{12}Nb_{22}Ti_4Si_{12}O_{99}$	8.99 ₀	58.8 ₇	4.70	4.68

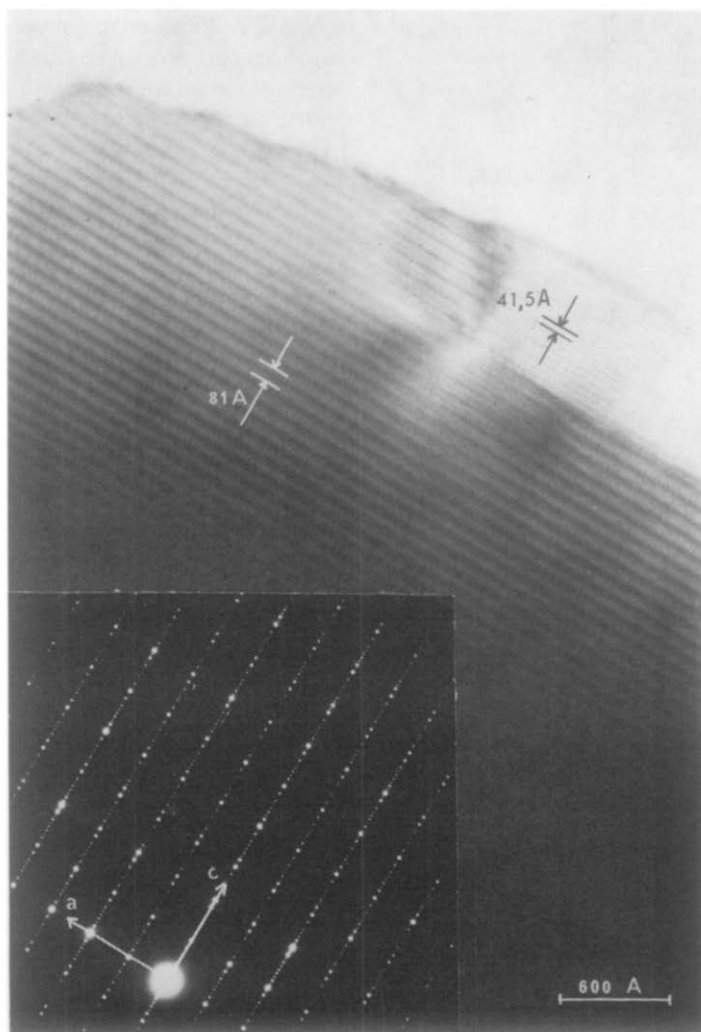


FIG. 9. Pour les termes non entiers de la série ($n = 1.5-2.5-3.5-4.5 \dots$) la condition de réflexion $ho.l$: $l = 2n$ dans le plan (01.0) disparaît, ainsi que le montre la diffraction électronique obtenue pour $n = 4.5$ ($d_{00.1} = 83 \text{ \AA}$). La microscopie électronique montre les plans (00.1) ainsi que les plans (00.2) intermédiaires, correspondant à une distance de 41.5 \AA .

valeur de n est plus élevée. Dans ces conditions trois nouvelles phases ont été isolées; $\text{Ba}_6\text{Nb}_{10}\text{-Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{47}$, $\text{Ba}_9\text{Nb}_{16}\text{Ti}_4\text{Si}_8\text{O}_{73}$, et $\text{Ba}_{12}\text{Nb}_{22}\text{Ti}_4\text{-Si}_{12}\text{O}_{99}$. Elles correspondent respectivement aux termes $n = 1, 2$, et 3 de la série $(\text{Ba}_3\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{-O}_{26})_n \cdot \text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$.

Etude par Diffraction X et Microscopie Electronique

Les études par diffraction X sur poudre au moyen d'un goniomètre Philips pour la raie

$K\alpha$ du cuivre, et par microscopie électronique au moyen d'un microscope Philips EM 200 ont été menées simultanément pour ces trois composés. Dans les trois cas, nous observons une maille hexagonale de paramètre a voisin de 9 \AA . L'examen des diffractogrammes X ne révèle aucune condition d'extinction sur les réflexions $(hk.0)$ cette observation est confirmée par les clichés de diffraction électronique du plan $(hk.0)$ (Fig. 4). Les clichés de diffraction électronique des plans $(ho.l)$ (Figs. 5a,

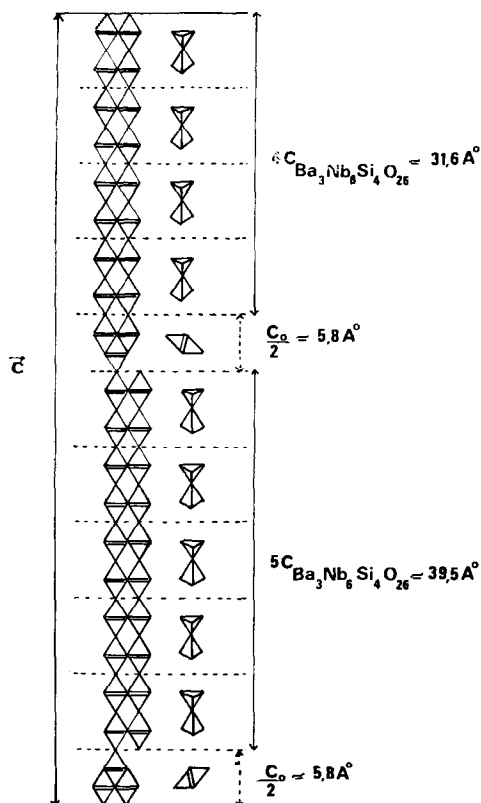


FIG. 10. Représentation schématique du terme $n = 4.5$.

6a, 7a) mettent en valeur un système de taches bien résolues et révèlent pour ces trois phases la règle d'extinction $(ho.l)$ $l = 2n + 1$, en accord avec l'indexation des diffractogrammes de poudre (Tableaux I, II, III).

La résolution directe des plans du réseau par microscopie électronique, effectuée sur des microcristaux orientés de telle sorte que les plans $(hk.o)$ soient parallèles au faisceau électronique, a permis d'établir sans ambiguïté les valeurs du paramètre c . Les micrographies obtenues font, en effet, apparaître un système régulier de franges qui peuvent être aisément corrélées avec les valeurs théoriques du paramètre c proposées plus haut. La Fig. 5b relative au composé $Ba_6Nb_{10}Ti_4Si_4O_{47}$ est caractérisée par un interfrange de 28 Å qui correspond bien à la valeur prévue pour le terme $n = 1$ (~ 27.8 Å). Dans le cas du composé $Ba_9Nb_{16}Ti_4Si_8O_{73}$, nous

observons un interfrange voisin de 43 Å (Fig. 6b), en accord avec la valeur théorique correspondant au terme $n = 2$ (~ 43.6 Å). Il en est de même pour le terme $n = 3$, soit $Ba_{12}Nb_{22}Ti_4Si_{12}O_{99}$, pour lequel un interfrange de 59 Å a été observé (Fig. 7b).

Les paramètres cristallins de ces composés, affinés à partir des valeurs des distances réticulaires observées sur les diffractogrammes X (Tableaux I, II, III) sont donnés au Tableau IV. Les densités observées impliquent dans ces trois cas deux motifs $(Ba_3Nb_6Si_4O_{26})_n \cdot Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$ par maille.

La Composition $Ba_{15}Nb_{28}Ti_4Si_{16}O_{125}$. Le Terme $n = 4.5$

Des recuits à 1300°C, de (3×12) h, pour la composition $Ba_{15}Nb_{28}Ti_4Si_{16}O_{125}$ n'ont pas permis d'isoler le terme $n = 4$. Dans ce cas, les diffractogrammes X correspondant à cette composition sont naturellement très voisins de celui de $Ba_3Nb_6Si_4O_{26}$. Par ailleurs, la valeur théorique très élevée du paramètre c ($c \sim 75$ Å), ne permet pas de mettre en évidence de raies de surstructure. L'étude par diffraction et microscopie électronique met en évidence pour cette composition un mélange de phases. Trois types de cristaux ont été principalement obtenus. Les deux premiers types sont caractérisés par des mailles hexagonales de paramètres a voisin de 9 Å et de paramètres c respectivement égaux à 59 Å et 91 Å (Figs. 8a, 8b); ils peuvent être identifiés sans ambiguïté aux termes $n = 3$ et $n = 5$ de la série $(Ba_3Nb_6Si_4O_{26})_n \cdot Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$. La troisième catégorie de cristaux correspond à un paramètre c voisin de 83 Å comme le montre la Fig. 9 qui représente les réflexions $(ho.l)$ et la résolution directe des plans $(oo.l)$. Ce composé se distingue des autres termes de la série par l'absence de condition d'extinction pour les réflexions $(ho.l)$. Ces résultats sont compatibles avec le terme $n = 4.5$ pour lequel la valeur théorique du paramètre déduite de la relation (2) est voisine de 83.1 Å. Dans ces conditions, la structure du terme $n = 4.5$, $Ba_{33}Nb_{62}Ti_8Si_{36}O_{276}$, résulte de l'intercroissance de feuillettes $(Ba_3Nb_6Si_4O_{26})_5$, $Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$, et $(Ba_3Nb_6Si_4O_{26})_4$ ordonnés suivant le schéma de la

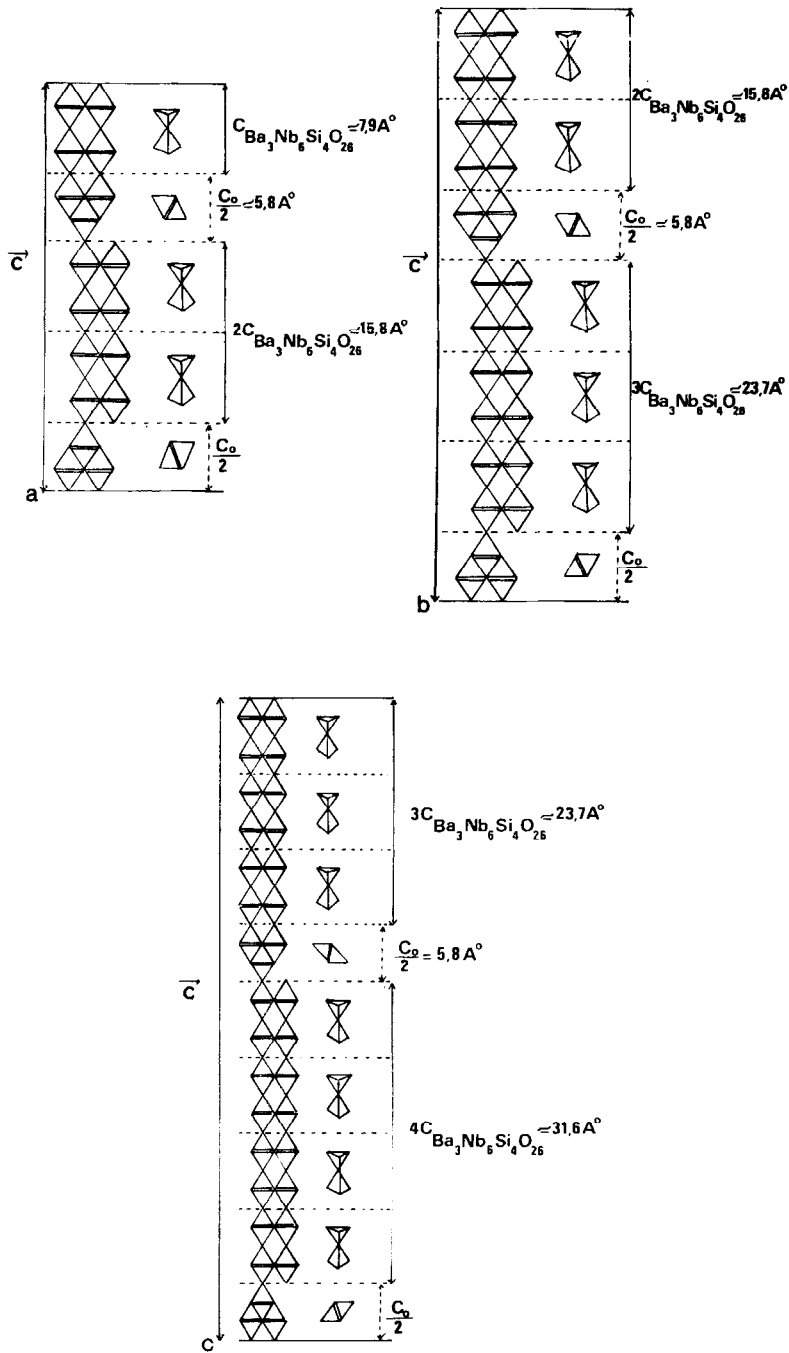


FIG. 11(a-c). Représentation schématique des termes $n = 1.5, 2.5, \text{ et } 3.5$.

Fig. 10. L'existence des termes $n = 1.5; 2.5; 3.5$ dont la structure peut être prévue (Figs. 11a, 11b, 11c), est alors vraisemblable.

Des recuits prolongés de cette même composition $Ba_{15}Nb_{28}Ti_4Si_{26}O_{125}$ à $1300^\circ C$ pendant 3 jours, ont fait apparaître le terme $n = 4$. Le paramètre $c \simeq 75 \text{ \AA}$ a été déterminé par microscopie et diffraction électronique.

Par ailleurs, certains cristaux présentent des interférences d'épaisseur différente, dues probablement à des variations locales de stoechiométrie. Une étude systématique des termes correspondant à des valeurs de n non entières est actuellement en cours.

Conclusion

Les résultats obtenus au cours de cette étude mettent en évidence une nouvelle famille structurale $(A_3M_6Si_4O_{26})_n \cdot A_3M_8O_{21}$ résultant de l'intercroissance de deux types structuraux $A_3M_6Si_4O_{26}$ et $A_3M_8O_{21}$. Un

mécanisme du même type pour les compositions riches en niobate $A_3M_8O_{21}$, conduisant aux composés $(A_3M_8O_{21})_n \cdot A_3M_6Si_4O_{26}$, est également envisagé. Les phénomènes de non-stoechiométrie sur les ions A dans ce type de composés feront l'objet d'une étude ultérieure.

Bibliographie

1. J. R. SHANNON ET L. KATZ, *Acta Cryst.* **B26**, 105 (1970).
2. J. R. SHANNON ET L. KATZ, *J. Solid State Chem.* **1**, 399 (1970).
3. J. CHOISNET, N. NGUYEN, D. GROULT, ET B. RAVEAU *Mat. Res. Bull.*, **11**, 887 (1976).
4. D. GROULT, J. M. CHAILLEUX, J. CHOISNET, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **19**, (1976) sous presse.
5. D. M. EVANS ET L. KATZ, *J. Solid State Chem.* **8**, 150 (1973).
6. J. G. ALLPRESS ET R. S. ROTH, *J. Solid State Chem.* **3**, 209 (1971).
7. F. STUDER ET B. RAVEAU, *Acta Cryst.* **B31**, 2774 (1975).