

Application de la spectrométrie vibrationnelle à un problème de non-stoechiométrie par insertion dans les tunnels pentagonaux des réseaux ($M_6X_4O_{26}$) ($M = \text{Nb, Ta}; X = \text{Si, Ge}$)

JACQUES CHOISNET, NINH NGUYEN, ET BERNARD RAVEAU

*Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide, LA. 251,
Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France*

ET MÉLANIE GABELICA-ROBERT ET PIERRE TARTE

*Institut de Chimie, Université de Liège,
B-4000 Sart Tilman par Liège 1, Belgique*

Received January 3, 1978

The ir spectra of $A_3M_6Si_4O_{26}$ ($A = \text{Ba, Sr}; M = \text{Nb, Ta}$) and $K_6M_6Si_4O_{26}$ oxides, whose structure contains linear Si_2O_7 groups, are discussed with particular emphasis on the peculiar behavior of the antisymmetric stretching frequency of the linear Si–O–Si bridge. In accord with previous data, this frequency is the highest of the spectrum (near 1200 cm^{-1}), but it is significantly lowered (by about 75 cm^{-1}) when passing from the $A_3M_6Si_4O_{26}$ to the $K_6M_6Si_4O_{26}$ compounds. This is readily explained by the peculiar structure of the K_6 compounds, in which three (out of the six) K^+ cations are located near the bridge oxygen (A_2 sites), these sites remaining empty in the $A_3M_6Si_4O_{26}$ compounds. The resulting K–O bonding weakens the Si–O bond, thus leading to a lowering of the corresponding bridge frequency. The same type of explanation holds for the presence of a new band at an intermediate frequency (about 1150 cm^{-1}) in phases of intermediate composition $K_{6-2x}Ba_xM_6Si_4O_{26}$, this new band being correlated with a partial occupancy of the A_2 sites. This has been applied to, and is a sensitive means of, detecting nonstoichiometry in the A_2 sites of other compounds with ($M_6X_4O_{26}$) layers ($X = \text{Si, Ge}$) such as $Ba_{6+x}Nb_{14}Si_4O_{47}$, $K_8M_{14}Si_4O_{47}$, and $K_{10}M_{22}X_4O_{68}$ ($M = \text{Nb, Ta}$).

Introduction

Les silicotantalates et siliconiobates non-stoechiométriques $A_{6-x}M_6Si_4O_{26}$ (1) sont caractérisés par un réseau d'accueil formé de triples files d'octaèdres, reliées entre elles par l'intermédiaire de groupements Si_2O_7 (Fig. 1). Cette charpente délimite des tunnels de section pentagonale orientés parallèlement à la direction c de la maille hexagonale. Les problèmes de distribution des ions A dans ces tunnels n'ont pu être résolus complètement par diffraction X . Deux types de sites, en effet, sont offerts aux ions A : les sites $A_{(1)}$, seuls occupés

dans les oxydes $A_3M_6Si_4O_{26}$ (2, 3) et les sites $A_{(2)}$, totalement remplis dans les oxydes $K_6M_6Si_4O_{26}$ (4). Les sites $A_{(2)}$ de coordinence (10 + 5) se distinguent des sites $A_{(1)}$ de coordinence (10 + 3) par l'existence de deux voisins oxygène supplémentaires appartenant au pont Si–O–Si du groupement Si_2O_7 . Cette dernière observation laisse penser que les liaisons Si–O, relatives au pont, peuvent être influencées par la présence éventuelle d'un ion en $A_{(2)}$. Nous nous sommes attachés à déterminer l'influence de l'occupation des sites $A_{(2)}$ sur le comportement vibrationnel des groupements Si_2O_7 .

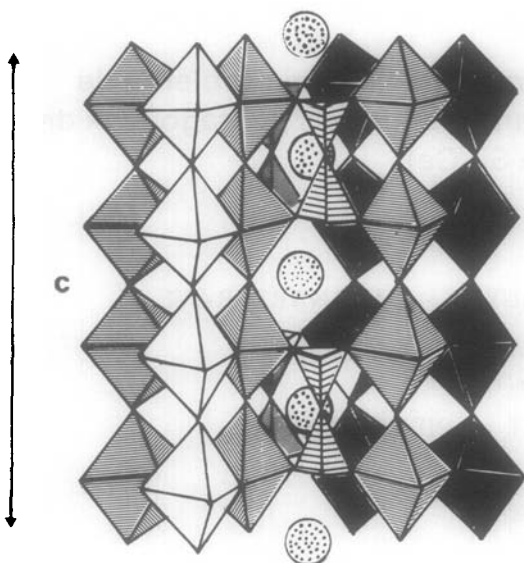


FIG. 1. Structure des silicates $A_{6-x}M_6Si_4O_{26}$.

Les oxydes renfermant des groupements pyrosilicate Si_2O_7 , ont fait l'objet de plusieurs travaux, en spectrométrie vibrationnelle. Le problème particulier de la linéarité ou de la déformation du pont Si-O-Si suivant le type structural rencontré, a pu être résolu (5-8). Cependant, les composés précédemment étudiés correspondent à des groupements Si_2O_7 "isolés," alors que dans les phases étudiées ici, les groupements X_2O_7 ($X = Si, Ge$) font partie d'une charpente où ils mettent en commun leurs sommets avec des octaèdres MO_6 ($M = Nb, Ta$). Cette dernière caractéristique est susceptible de modifier leur comportement vibrationnel; c'est pourquoi, dans un premier temps, nous avons étudié les composés limites $A_3M_6Si_4O_{26}$ et $A_6M_6X_4O_{26}$, caractérisés respectivement, par une occupation totale des sites $A_{(1)}$ et de l'ensemble des sites $A_{(1)}$ et $A_{(2)}$. Dans une seconde partie, consacrée aux oxydes $A_{6-x}M_6Si_4O_{26}$, et aux phases multiples résultant de l'intercroissance de ces derniers avec les oxydes $A_3M_8O_{21}$, de structure voisine (9), nous avons cherché une corrélation entre la non-stoechiométrie par insertion dans les tunnels pentagonaux et le comportement vibrationnel des groupements X_2O_7 .

Méthodes Expérimentales

Les composés étudiés sont préparés par réaction directe des mélanges des carbonates et oxydes, à des températures variant entre 900 et 1400°C suivant les cas. Les détails des méthodes de préparation ont été exposés précédemment (1, 4, 10, 11).

Les spectres ir sont enregistrés sur spectromètre Beckmann ir 12 (Liège) ou Perkin Elmer 225 (Caen) ($1300-300\text{ cm}^{-1}$). La méthode des pastilles de KBr a été utilisée. Les spectres Raman sont obtenus à l'aide d'un monochromateur Coderg PHO (Liège) équipé d'un laser He-Ne de 50 mW (Spectra Physics).

I. Le comportement vibrationnel des composés limites: $A_3M_6Si_4O_{26}$ ($A = Ba, Sr$), $K_6M_6Si_4O_{26}$ ($M = Nb, Ta$), et $K_6Nb_6Si_{4-x}Ge_xO_{26}$.

Analyse théorique

Le dénombrement des modes normaux de vibration a été fait à partir de la méthode du groupe facteur (12), ici D_{3h} . Les différentes familles d'atomes indépendants présentent les symétries de site suivantes:

C_{2v} pour $A_{(1)}, A_{(2)}, O_{(2)}, O_{(5)}$; Cs pour $M, O_{(3)}$; C_{3h} pour $O_{(1)}$; C_1 pour $O_{(4)}$

Pour les vibrations de l'ensemble de la maille, nous avons obtenu les représentations suivantes:

—Pour les composés $A_3M_6Si_4O_{26}$:

$${}^{D_{3h}}\Gamma A_3M_6Si_4O_{26} = 11A'_1 + 9A'_2 + 21E' + 7A''_1 + 11A''_2 + 17E''$$

soit 32 modes actifs en ir: $21E' + 11A''_2$ et 49 modes actifs en Raman:

$$11A'_1 + 21E' + 17E''$$

—Pour les composés $A_6M_6Si_4O_{26}$:

$${}^{D_{3h}}\Gamma K_6M_6Si_4O_{26} = \Gamma A_3M_6Si_4O_{26} + 1A'_1 + 1A'_2 + 2E' + 1A''_2 + 1E''$$

soit 35 modes actifs en ir: $23E' + 12A''_2$ et 53 modes actifs en Raman:

$$12A'_1 + 23E' + 18E''.$$

Les modes supplémentaires dénombrés pour les composés $K_6M_6Si_4O_{26}$ correspondent à des translations des ions K. Ils ne doivent donc pas perturber le domaine des fréquences élevées ($>600\text{ cm}^{-1}$) qui est celui des vibrations de valence des groupements (Si_2O_7).

Il est possible de déterminer théoriquement le nombre des vibrations de valence et de déformation des deux groupements (Si_2O_7) présents dans la maille, en les considérant comme indépendants des autres atomes, conformément à l'approximation qui consiste à séparer les "modes internes" des "modes externes" ou modes de réseau.

Les modes normaux de vibration d'un groupement Si_2O_7 isolé, de symétrie C_{3h} sont donnés par la représentation suivante:

$$C_{3h}\Gamma_{Si_2O_7}^{isolé} = 3A' + 4E' + 4A'' + 3E''$$

ce qui conduit pour les deux groupements (Si_2O_7) de la maille de symétrie D_{3h} à:

$$D_{3h}\Gamma_{Si_2O_7}^{maille} = 3A'_1 + 3A'_2 + 8E' + 4A''_1 + 4A''_2 + 6E''$$

soit 12 modes actifs en ir:

$$8E' + 4A''_2 \left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ vibrations de valence:} \\ 2E' + 2A''_2 \\ 8 \text{ vibrations de déformation:} \\ 6E' + 2A''_2 \end{array} \right.$$

et 17 modes actifs en Raman:

$$3A'_1 + 8E' + 6E'' \left\{ \begin{array}{l} 6 \text{ vibrations de valence:} \\ 2A'_1 + 2E' + 2E'' \\ 11 \text{ vibrations de déformation:} \\ 1A'_1 + 6E'' + 4E'' \end{array} \right.$$

Interprétation des spectres ir et Raman des composés $A_3M_6Si_4O_{26}$ ($A = Ba, Sr$) et $K_6M_6Si_4O_{26}$

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le Tableau I. Nous nous sommes limités aux fréquences $> 300\text{ cm}^{-1}$. Pour $Ba_3Nb_6Si_4O_{26}$, nous avons fait figurer les valeurs des déplacements isotopiques mesurés lors du remplacement ^{28}Si - ^{30}Si . Les Figs. 2 et 3

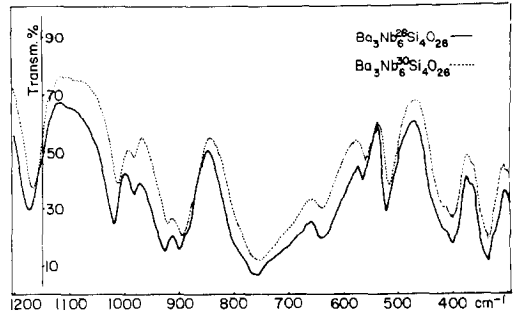


FIG. 2. Spectres ir des composés $Ba_3Nb_6^{28}Si_4O_{26}$ et $Ba_3Nb_6^{30}Si_4O_{26}$.

représentent les spectres ir ($\nu > 300\text{ cm}^{-1}$) de $Ba_3Nb_6Si_4O_{26}$ (^{28}Si et ^{30}Si) et $K_6Ta_6Si_4O_{26}$.

Les attributions proposées reposent principalement sur les données ir. Nous les séparons en trois domaines spectraux: $\nu > 880\text{ cm}^{-1}$; $880 \geq \nu \geq 580\text{ cm}^{-1}$ et $\nu < 580\text{ cm}^{-1}$.

Domaine $\nu > 880\text{ cm}^{-1}$. Entre 880 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} , nous observons, en ir, un ensemble de 4 bandes, bien définies, pour $A_3Ta_6Si_4O_{26}$ ($A = Ba, Sr$) et $K_6M_6Si_4O_{26}$ ($M = Nb, Ta$) auquel s'ajoutent une bande à 899 cm^{-1} et un épaulement à 882 cm^{-1} pour $Ba_3Nb_6Si_4O_{26}$. Ces bandes subissent un déplacement isotopique assez important ($\Delta\nu$ de 5 à 7 cm^{-1}), à l'exception de la bande 980 – 1010 cm^{-1} de position inchangée. Le nombre de bandes ir observées pouvant atteindre 6, montre que l'approximation des modes internes pour les deux groupements (Si_2O_7) isolés dans la maille, doit être utilisée avec précaution. En effet, la théorie ne prévoit que 4 modes de valence des groupements Si_2O_7 , actifs en ir. Il apparaît donc que, même dans le domaine $\nu > 880\text{ cm}^{-1}$, une description rigoureuse doit tenir

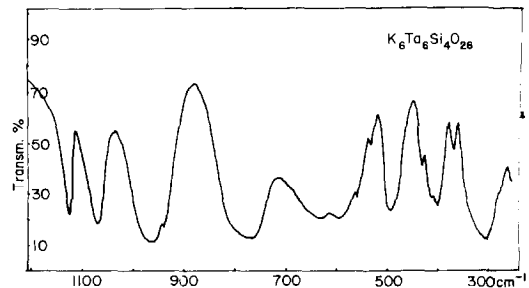


FIG. 3. Spectre ir du composé $K_6Ta_6Si_4O_{26}$.

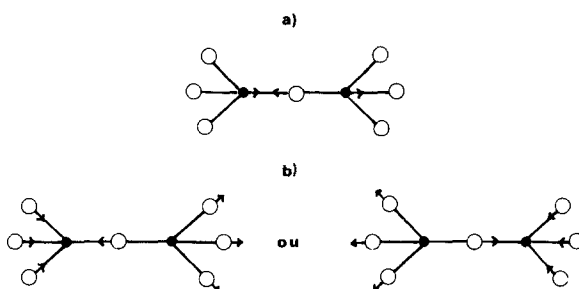


FIG. 4. Schémas vibratoires proposés pour: (a) $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$; (b) $\nu_{as} \text{Si}_2\text{O}_7$.

compte d'une certaine interaction entre les vibrations des octaédres (MO_6) et des groupes (Si_2O_7).

Parmi les bandes ir, celle de plus haute fréquence présente un comportement particulier. La fréquence observée est sensiblement plus élevée pour les composés $\text{Ba}_3M_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ ($M = \text{Ta}$: 1199 cm^{-1} ; $M = \text{Nb}$: 1174 cm^{-1}) que pour les composés $\text{K}_6M_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ correspondants ($M = \text{Ta}$: 1125 cm^{-1} ; $M = \text{Nb}$: 1102 cm^{-1}). Nous attribuons cette bande au mode de valence antisymétrique du pont $\nu_{as}(\text{SiOSi})$, de classe A''_2 .

A l'appui de cette proposition, il faut noter que la position en fréquence est voisine de celle observée dans la thortveitite $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\nu_{as} = 1166 \text{ cm}^{-1}$) (13) qui renferme également un pont linéaire.

De plus, la valeur modérée du déplacement isotopique $^{28}\text{Si}-^{30}\text{Si}$ (6 cm^{-1}), comme dans $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (8), et l'absence de pic Raman dans la même région spectrale, sont également en accord avec une vibration $\nu_{as}(\text{SiOSi})$ à contribution modérée du silicium, telle qu'elle est schématisée sur la Fig. 4a.

Sur la base de cette attribution, nous pouvons expliquer l'abaissement de fréquence lorsque l'on passe d'un composé $A_3M_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ à un composé $\text{K}_6M_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$: dans un composé $\text{K}_6M_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$, trois cations supplémentaires prennent place dans les tunnels pentagonaux, au voisinage de l'oxygène du pont Si-O-Si, à une distance normale pour une liaison K-O ($\sim 2.80 \text{ \AA}$). Cette liaison chimique entre les ions K^+ et l'oxygène du pont affaiblit quelque peu les liaisons Si-O du pont et se traduit

finalement par un abaissement de la fréquence antisymétrique du pont.

Les autres bandes ir du domaine $\nu > 880 \text{ cm}^{-1}$ concernent essentiellement des modes de valence des groupes terminaux (SiO_3), bien qu'il soit malaisé de séparer, de façon stricte, les vibrations du pont de celles des groupes terminaux. Leurs fréquences varient en sens inverse de celle du pont, c'est-à-dire qu'elles augmentent quand on passe des composés $\text{Ba}_3M_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ aux composés $\text{K}_6M_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$; cette évolution est logique si l'on considère que l'affaiblissement, pour ces derniers composés, des liaisons du pont Si-O-Si doit s'accompagner d'un certain renforcement des liaisons des groupes terminaux adjacents (SiO_3).

Sur la base des valeurs des fréquences observées dans les pyrosilicates (5, 13) et les orthosilicates (14), nous attribuons la bande $1050-1020 \text{ cm}^{-1}$ à un mode de valence antisymétrique des groupes terminaux $\nu_{as}(\text{SiO}_3)$ et les bandes de la région $880-950 \text{ cm}^{-1}$ à des modes de valence symétriques de ces mêmes groupes. La comparaison des intensités des pics Raman dans la même région spectrale—un mode symétrique donne généralement une intensité plus forte en Raman qu'un mode antisymétrique—va dans le sens de cette attribution.

L'absence d'effet isotopique sur la bande restante, à 980 cm^{-1} , implique la non-participation du silicium à cette vibration. Il est probable, par contre, que l'oxygène du pont se déplace. Il en résulterait un mode "mixte" correspondant au "mélange" de vibration antisymétrique du pont et de vibration symétrique

que des groupes terminaux, représenté par l'un ou l'autre des deux schémas de la Fig. 4b.

Domaine $880 \geq \nu \geq 580 \text{ cm}^{-1}$. Entre 880 et 580 cm^{-1} , nous observons 2 ou 3 bandes ir dont l'une au moins de forte intensité, est mal résolue (758 à 775 cm^{-1}). La position en fréquences est celle habituellement rencontrée pour les vibrations de valence des liaisons Nb–O et Ta–O dans les octaèdres (MO_6). La largeur de la bande peut s'expliquer par la déformation assez importante des octaèdres mise en évidence par les études structurales (2–4), déformation responsable de l'existence de liaisons M –O non équivalentes au sein de la structure.

D'autre part, il n'est pas exclu qu'apparaisse également, dans le spectre Raman, la vibration symétrique du pont, observée à 670 cm^{-1} pour $K_2Pb_2Si_2O_7$ (8). Cependant, l'absence de déplacement isotopique significatif ne permet pas de conclure quant à l'existence d'une telle vibration.

Domaine $\nu < 580 \text{ cm}^{-1}$. Les bandes ir et les pics Raman observés subissent des déplacements isotopiques plus ou moins importants, jusqu'à 7 cm^{-1} dans certains cas. Nous sommes en présence de modes de déformation des groupements (Si_2O_7) comme des octaèdres

(MO_6), qu'il est pratiquement impossible de séparer les uns des autres.

Le germanate $K_6Nb_6Ge_4O_{26}$ et la solution solide $K_6Nb_6Si_{4-x}Ge_xO_{26}$

Il est, a priori, intéressant d'examiner comparativement le comportement vibrationnel du groupement (Ge_2O_7) engagé dans un réseau ($M_6Ge_4O_{26}$) isotype du réseau ($M_6Si_4O_{26}$). Ceci peut être fait, à partir du composé $K_6Nb_6Ge_4O_{26}$, seul germanate de cette famille obtenu jusqu'à maintenant (10).

Nous avons regroupé dans le tableau II les fréquences ir attribuables aux modes de valence soit des groupements X_2O_7 ($X = Si$ et/ou Ge), soit des octaèdres NbO_6 , pour $K_6Nb_6Ge_4O_{26}$ et la solution solide $K_6Nb_6Si_{4-x}Ge_xO_{26}$.

L'examen de ce tableau conduit aux remarques suivantes:

—les bandes caractérisant les modes de valence des liaisons Nb–O des octaèdres (NbO_6), apparaissent avec des fréquences (680 et 730 cm^{-1}) et des intensités voisines pour tous les termes considérés.

—les modes de valence des groupements (Ge_2O_7) sont encore bien isolés de ceux des octaèdres (NbO_6). Toutefois, un "mélange"

TABLEAU II
FRÉQUENCES INFRA-ROUGES DES SOLUTIONS SOLIDES $K_6Nb_6Si_{4-x}Ge_xO_{26}$

$x = 0$	$x = 1$	$x = 2$	$x = 3$	$x = 4$	Attributions
1102 F	1101 m	1097 mf	1091 f		$\nu_{as}(Si-O-Si)$
1052 F	1045 mF	1035 mf	1048 m		$\nu_{as}(SiO_3)$
		1007 ép,l	1000 mF	989 mF	$\nu_{as}(Ge-O-Ge)$
{ 950 F 926 F	933 F	922 F	935 m,l		$\nu(Si_2O_7)$
	883 f	875 F,l	863 mF	928 m	$\nu(Ge_2O_7)$
			812 F,l	828 F,l	} $\nu(SiGeO_7)$ $\nu(Ge_2O_7)$
			790 mF,l	815 F,l 790 F	
{ 768 F,l 728 F,l 673 F	745 F	736 F	732 F	733 F	} $\nu(NbO_6)$
	669 F	673 F	677 F	679 F	

des deux types de vibration est possible, étant donné la proximité des domaines de fréquences respectifs.

—l'existence des groupements mixtes (SiGeO_7) semble très probable, sur la base de la présence vers $860\text{--}885\text{ cm}^{-1}$, pour les solutions solides, d'une bande qui est absente des spectres des composés "purs". De plus, l'intensité la plus forte de cette bande est bien observée pour $\text{K}_6\text{Nb}_6\text{Si}_2\text{Ge}_2\text{O}_{26}$, où la quantité théorique de groupements mixtes (SiGeO_7) doit être maximum, en considérant une répartition statistique de Si et Ge.

De façon plus précise, nous attribuons la bande à 989 cm^{-1} de $\text{K}_6\text{Nb}_6\text{Ge}_4\text{O}_{26}$ ($1000\text{--}1007\text{ cm}^{-1}$ dans les solutions solides) à la vibration de valence antisymétrique de pont Ge—O—Ge: $\nu_{\text{as}}(\text{Ge—O—Ge})$, en accord avec les données de Lazarev (15): $\nu_{\text{as}}(\text{Ge—O—Ge})$ à 1030 cm^{-1} pour $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. La vibration $\nu_{\text{as}}(\text{Si—O—Ge})$ du pont "mixte" devrait apparaître dans ces conditions, à une fréquence intermédiaire entre 989 cm^{-1} : $\nu_{\text{as}}(\text{Ge—O—Ge})$ et 1102 cm^{-1} : $\nu_{\text{as}}(\text{Si—O—Si})$. Malheureusement, il est vraisemblable que cette bande est masquée par la présence vers 1050 cm^{-1} de la bande caractéristique du mode de valence $\nu_{\text{as}}(\text{SiO}_3)$ des groupes terminaux. Le caractère très dissymétrique du profil de la bande $1035\text{--}1048\text{ cm}^{-1}$ des solutions solides, allié à une intensité relativement constante, suggèrent la présence simultanée des vibrations $\nu_{\text{as}}(\text{SiO}_3)$ et $\nu_{\text{as}}(\text{Si—O—Ge})$.

II. Etude de la non-stoechiométrie d'insertion dans les tunnels pentagonaux

La comparaison des spectres des oxydes $\text{Ba}_3M_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ et $\text{K}_6M_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ montre, sans ambiguïté, que la fréquence de la vibration $\nu_{\text{as}}(\text{Si—O—Si})$ est sensible à la nature de l'environnement de l'oxygène du pont. L'occupation totale des sites $A_{(2)}$ par les ions potassium entraîne, en effet, une diminution assez importante de cette fréquence ($\sim 75\text{ cm}^{-1}$).

Nous avons cherché à déterminer, dans quelle mesure, le comportement de cette vibration peut constituer un critère de détection d'une non-stoechiométrie dans les sites $A_{(2)}$, qui puisse, éventuellement, nous renseigner sur la distribution des sites occupés et des sites vacants, au sein des tunnels pentagonaux. C'est pourquoi nous avons étudié les spectres vibrationnels des composés non-stoechiométriques $\text{K}_{6-2x}\text{Ba}_x\text{Ta}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ (1) et des phases obtenues par l'intercroissance des oxydes $A_3M_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ et $A_3M_8\text{O}_{21}$ (9), qui présentent des structures apparentées. Les études par diffraction X ne permettent pas, en effet, d'établir, de façon certaine, la répartition des ions (baryum, potassium) dans les différents sites.

Les oxydes non-stoechiométriques à structures à tunnels pentagonaux: $\text{K}_{6-2x}\text{Ba}_x\text{Ta}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$

Le tableau III rassemble les valeurs des fréquences ir observées ($\nu > 900\text{ cm}^{-1}$) pour

TABLEAU III
FRÉQUENCES IR $\nu > 900\text{ cm}^{-1}$ DES COMPOSÉS $\text{K}_{6-2x}\text{Ba}_x\text{Ta}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$

$x = 0$	$x = 1/2$	$x = 1$	$x = 3/2$	$x = 2$	$x = 5/2$	$x = 3$
	1175 ép	1195 m	1199 F	1199 F	1196 Tf	1200 TF
	1146 m	1148 m	1157 F	1157 F	1150 m	
1124 F	1107 F	1109 m	1115 m	1115 f	1110 ép	
1067 TF	1068 F	1067 F	1065 m			
			1030 ép	1048 l	1030 F	1030 F
			990 ép	992 f	988 f	995 f
967 TF	964 TF	959 l	946 l	940 l	925 TF	922 TF
940 ép	940 ép					

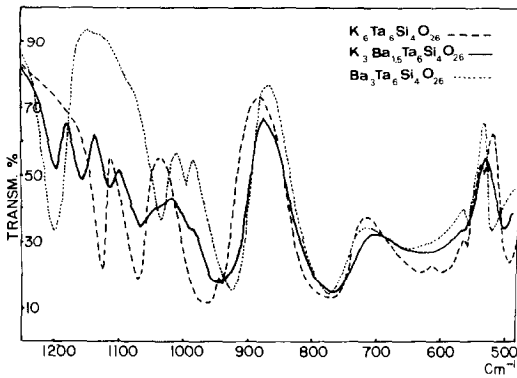


FIG. 5. Spectres ir des composés $K_6Ta_6Si_4O_{26}$, $K_3Ba_{1.5}Ta_6Si_4O_{26}$, et $Ba_3Ta_6Si_4O_{26}$.

différents composés $K_{6-2x}Ba_xTa_6Si_4O_{26}$ et la Fig. 5 permet de comparer le spectre ir de $K_3Ba_{1.5}Ta_6Si_4O_{26}$ à ceux de $Ba_3Ta_6Si_4O_{26}$ et $K_6Ta_6Si_4O_{26}$.

L'examen de ces données met en évidence une plus grande complexité des spectres des composés non-stoechiométriques. Alors que le domaine $920-1070\text{ cm}^{-1}$ se présente pratiquement comme la superposition des domaines correspondants de $Ba_3Ta_6Si_4O_{26}$ et $K_6Ta_6Si_4O_{26}$, le domaine $\nu > 1100\text{ cm}^{-1}$, caractéristique de $\nu_{as}(Si-O-Si)$ montre un comportement nouveau. En effet, pour tous les composés étudiés, nous notons l'existence de 3 bandes de fréquence relativement constante, mais d'intensité variable:

—la bande de plus haute fréquence: $\nu \sim 1200\text{ cm}^{-1}$, issue de $Ba_3Ta_6Si_4O_{26}$, voit son intensité diminuer régulièrement en fonction de l'occupation des sites $A_{(2)}$.

—la bande située vers 1110 cm^{-1} , à l'inverse, possède une intensité d'autant plus forte que ces mêmes sites $A_{(2)}$ sont plus remplis.

—il apparaît une bande nouvelle, voisine de 1150 cm^{-1} , de position intermédiaire, dont l'intensité semble passer par un maximum pour une occupation moitié des sites $A_{(2)}$.

L'interprétation de ces données peut être faite à la lumière des particularités structurales des composés non-stoechiométriques. L'environnement de l'oxygène du pont Si—O—Si y présente un aspect nouveau. Comme le montre

la Fig. 6, quatre types d'environnement de l'oxygène du pont doivent être considérés: les configurations "pleines"—3 sites $A_{(2)}$ occupés et "vides", 3 sites $A_{(2)}$ vacants de symétrie C_{3h} , rencontrés respectivement dans $K_6M_6Si_4O_{26}$ et $Ba_3M_6Si_4O_{26}$ et deux types de configurations "lacunaires"—1 site $A_{(2)}$ occupé et 2 sites $A_{(2)}$ vacants; 2 sites $A_{(2)}$ occupés et 1 site $A_{(2)}$ vacant—toutes deux de symétrie plus faible, C_{2v} .

L'existence de configurations lacunaires entraînera un comportement particulier de la vibration $\nu_{as}(Si-O-Si)$. Un raisonnement en termes de configurations isolées, impliquerait l'apparition de deux vibrations nouvelles, correspondant aux deux types de configurations lacunaires. Le fait de n'observer qu'une seule bande d'absorption nouvelle résulte vraisemblablement de l'interaction entre des vibrations antisymétriques du pont des deux types de groupements lacunaires et possédant la même symétrie C_{2v} . Cette interaction conduirait à une fréquence moyenne. Nous attribuons donc la bande voisine de 1150 cm^{-1} à un mode de valence $\nu_{as}(Si-O-Si)$

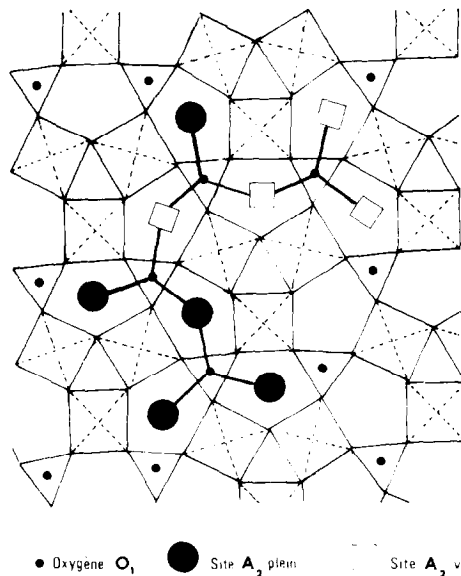


FIG. 6. Différents types d'environnement de l'oxygène du pont Si—O—Si dans les composés non-stoechiométriques $A_{6-x}M_6Si_4O_{26}$.

caractéristique de groupements pyro entourés d'une ou deux lacunes, sans qu'il soit possible de préciser le nombre et l'environnement des différents groupements Si_2O_7 , intervenant au cours de la vibration.

L'attribution des bandes 1200 et 1110 cm^{-1} aux vibrations $\nu_{as}(Si-O-Si)$ correspondant à des configurations vides et pleines, est faite sans ambiguïté. Il faut signaler cependant, l'abaissement de fréquence de la bande 1110 cm^{-1} par rapport à la valeur observée pour $K_6Ta_6Si_4O_{26}$: 1124 cm^{-1} . Ceci peut être interprété comme un affaiblissement supplémentaire de la force de la liaison $Si-O-Si$ dû, par exemple, à la présence d'une faible quantité de Ba, au voisinage de l'oxygène du pont, conduisant à des configurations pleines dissymétriques du type $2K + 1Ba$. Cette hypothèse n'est validée par aucune autre donnée expérimentale. Toutefois, la présence de Ba sur les sites $A_{(2)}$ ne saurait être exclue, comme le montrera plus loin l'étude de la non-stoechiométrie d'insertion dans le composé $Ba_{6+x}Nb_{14}Si_4O_{47}$ obtenu par Evans et Katz (16).

L'occupation des sites $A_{(1)}$ et $A_{(2)}$ des tunnels pentagonaux des composés $K_{6-2x}Ba_xTa_6Si_4O_{26}$ peut donc être décrite de la façon suivante: le potassium est présent à la fois sur les sites $A_{(1)}$ et $A_{(2)}$, les lacunes sont exclusivement au voisinage de l'oxygène du pont (sites $A_{(2)}$) et le baryum, bien qu'occupant préférentiellement les sites $A_{(1)}$, peut se trouver en très faible quantité sur les sites $A_{(2)}$.

Les phases non-stoechiométriques à intercroissance des réseaux ($M_6X_4O_{26}$) et (M_8O_{21})

Le comportement de la vibration $\nu_{as}(Si-O-Si)$, tel qu'il vient d'être décrit, constitue un moyen de détecter une non-stoechiométrie dans les tunnels pentagonaux du réseau ($M_6X_4O_{26}$). Pour confirmer la généralité de ce phénomène, nous nous sommes intéressés à différents composés dont les structures correspondent à l'association des couches

($M_6X_4O_{26}$) et (M_8O_{21}) dans des rapports variables. Ces composés ont été récemment étudiés par diffraction X et microscopie électronique (1, 11, 16, 17).

Les réseaux ($M_6X_4O_{26}$) et (M_8O_{21}) présentent une grande parenté. Ce dernier est constitué de blocs de six octaèdres, de composition (M_6O_{24}), mettant en commun des sommets et des arêtes, à la fois, et reliés entre eux par l'intermédiaire d'octaèdres (MO_6) d'axe ternaire parallèle à la direction c . Ces octaèdres (MO_6) jouent le rôle des groupements (Si_2O_7) dans le réseau ($M_6X_4O_{26}$). Les ions de grande taille sont en insertion, non plus dans des tunnels pentagonaux, mais dans des cages prismatiques de coordinence $(10 + 3)$. A la différence du réseau ($M_6X_4O_{26}$), le réseau (M_8O_{21}) des composés $A_3M_8O_{21}$ (9) ne donne lieu à aucune non-stoechiométrie d'insertion.

L'association de ces deux types de réseau, sous la forme de composés à intercroissance, se traduit par l'existence au sein de la structure de tunnels pentagonaux de longueur finie et de cages prismatiques, comme le montre, à titre d'exemple, la Fig. 7 représentant la structure, en perspective, du composé $Ba_6Nb_{10}Ti_4Si_4O_{47}$. Dans tous les cas, une occupation totale de tous les sites d'insertion n' a jamais été observée. Le plus souvent, l'occupation est minimum: c'est le cas de la famille ($Ba_3Nb_6Si_4O_{26}$) $_n$. $Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$ (17).

Les phases dont nous avons examiné les spectres vibrationnels se répartissent en deux groupes:

—des composés appelés (1-1) à réseau de formulation $(M_{14}Si_4O_{47}) = (M_6Si_4O_{26}) + (M_8O_{21})$, tels que $Ba_{6+x}Nb_{14}Si_4O_{47}$ (16) et $K_8M_{14}Si_4O_{47}$ ($M = Nb, Ta$) (1).

—des composés appelés (1-2) à réseau de formulation $(M_{22}X_4O_{68}) = 1(M_6X_4O_{26}) + 2(M_8O_{21})$, tels que $K_{10}Ta_{22}Si_4O_{68}$ et $K_{10}M_{22}Ge_4O_{68}$ ($M = Nb, Ta$) (11).

L'occupation des sites d'insertion dans ces composés est intermédiaire. Le problème de la répartition ions en insertion et lacunes s'y pose de façon semblable à celle de la famille $K_{6-2x}Ba_xTa_6Si_4O_{26}$.

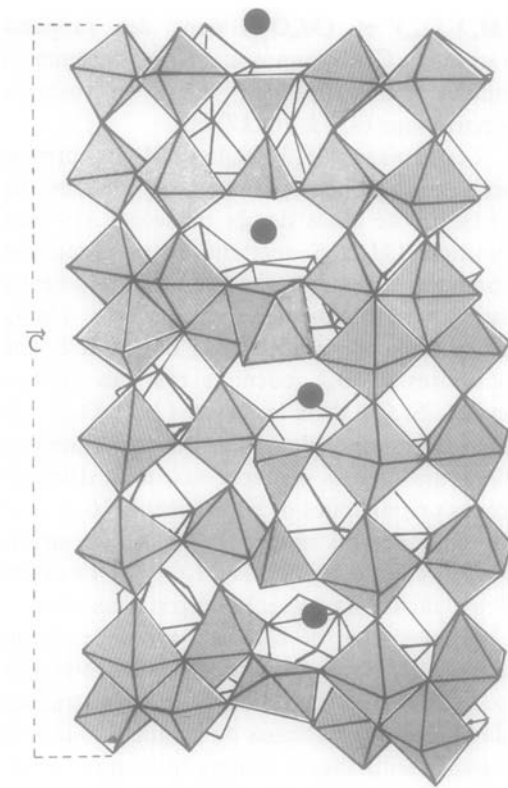


FIG. 7. Structure du composé $\text{Ba}_6\text{Nb}_{10}\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{47}$.

Les phases (1-1): $\text{Ba}_{6+x}\text{Nb}_{14}\text{Si}_4\text{O}_{47}$ et $\text{K}_8\text{M}_{14}\text{Si}_4\text{O}_{47}$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$)

Les Figs. 8 et 9 représentent les spectres ir de $\text{Ba}_{6+x}\text{Nb}_{14}\text{Si}_4\text{O}_{47}$ et $\text{K}_8\text{Nb}_{14}\text{Si}_4\text{O}_{47}$. L'examen du domaine $\nu > 1100 \text{ cm}^{-1}$ montre, chez les trois composés, l'existence de deux bandes. Nous sommes vraisemblablement en présence de deux vibrations $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$, correspondant à deux types de configurations distinctes de l'environnement de l'oxygène du pont. Il faut toutefois séparer les cas de $\text{Ba}_{6+x}\text{Nb}_{14}\text{Si}_4\text{O}_{47}$ et $\text{K}_8\text{M}_{14}\text{Si}_4\text{O}_{47}$.

Pour $\text{Ba}_{6+x}\text{Nb}_{14}\text{Si}_4\text{O}_{47}$, la bande de plus haute fréquence: 1160 cm^{-1} est imputable à la vibration $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ correspondant aux configurations vides. Cette valeur, abaissée par rapport à $\text{Ba}_3\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$: 1175 cm^{-1} , se retrouve pour les différentes phases à intercroissance de la famille $(\text{Ba}_3\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26})_n \cdot \text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$. La bande supplémentaire à 1110 cm^{-1} ne peut alors correspondre qu'à

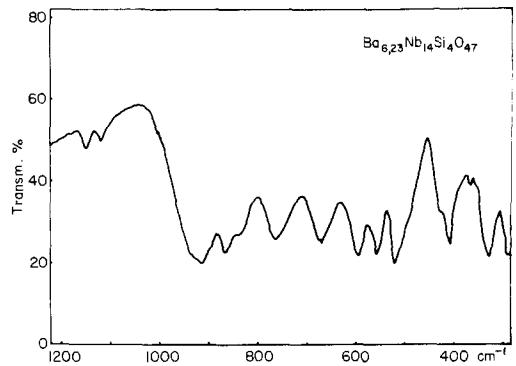


FIG. 8. Spectre ir du composé $\text{Ba}_{6,23}\text{Nb}_{14}\text{Si}_4\text{O}_{47}$.

une vibration $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ d'un pont à environnement lacunaire. Ainsi, bien que la valeur de x , traduisant l'écart à la stoechiométrie minimum ($x = 0.23$), mise en évidence par Evans et Katz (16) soit faible, il ne fait pas de doute qu'une certaine quantité de Ba vient occuper les sites $A_{(2)}$, à proximité de l'oxygène du pont. Ce point est à rapprocher de l'occupation possible des sites $A_{(2)}$ des composés $\text{K}_{6-2x}\text{Ba}_x\text{Ta}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ à la fois par K et Ba, envisagée plus haut.

Les deux bandes $\nu > 1100 \text{ cm}^{-1}$ observées pour les composés $\text{K}_8\text{M}_{14}\text{Si}_4\text{O}_{47}$, témoignent d'un comportement différent des vibrations $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$. La bande à 1125 cm^{-1} , de forte intensité, est tout à fait semblable à la bande à 1102 cm^{-1} de $\text{K}_6\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ et 1124 cm^{-1} de $\text{K}_6\text{Ta}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$. Nous l'attribuons à $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ pour des configurations à trois sites $A_{(2)}$ occupés par K. La bande de plus haute fréquence: 1155 cm^{-1} est d'intensité très faible.

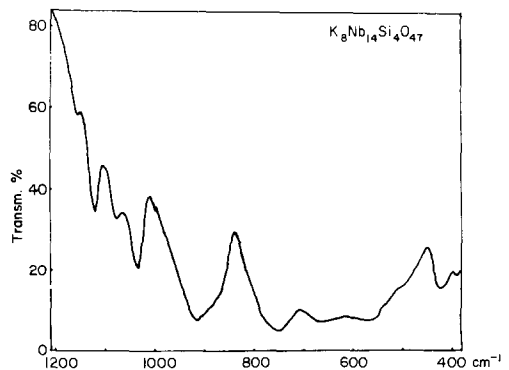


FIG. 9. Spectre ir du composé $\text{K}_8\text{Nb}_{14}\text{Si}_4\text{O}_{47}$.

Sa position en fréquence, analogue à celle de la bande à 1150 cm^{-1} des composés $K_{6-2x}Ba_xTa_6Si_4O_{26}$, est nettement en faveur d'une vibration $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ d'un pont à environnement lacunaire, mais sa très faible intensité suggère que le nombre des sites $A_{(2)}$, vacants est limité. L'absence d'une bande vers 1200 cm^{-1} permet, de plus, de conclure à la non-existence de configurations vides.

Les phases (1-2): $K_{10}Ta_{22}Si_4O_{68}$ et $K_{10}M_{22}Ge_4O_{68}$ ($M = Nb, Ta$)

La Fig. 10 montre, à titre d'exemple, les spectres ir de $K_{10}Ta_{22}Si_4O_{68}$ et $K_{10}Ta_{22}Ge_4O_{68}$. Les deux bandes $\nu > 1100\text{ cm}^{-1}$ de $K_{10}Ta_{22}Si_4O_{68}$ apparaissent à des fréquences très voisines de celles observées pour $K_8Ta_{14}Si_4O_{47}$: $1127, 1162\text{ cm}^{-1}$ et $1124, 1155\text{ cm}^{-1}$, respectivement. En conséquence, l'attribution à des vibrations $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ correspondant à des sites $A_{(2)}$ occupés (1127 cm^{-1}) et lacunaires (1162 cm^{-1}) reste valable. L'intensité de la bande à 1162 cm^{-1} , beaucoup plus forte que précédemment, se rapproche de celle de la bande à 1127 cm^{-1} . Il est probable que nous soyons en présence de quantités comparables de configurations pleines et de configurations lacunaires.

Chez les germanates $K_{10}M_{22}Ge_4O_{68}$ ($M = Nb, Ta$), l'abaissement des fréquences les plus élevées du spectre ir par rapport aux silicates est d'environ 100 cm^{-1} . L'analogie des spectres

de $K_{10}Ta_{22}Si_4O_{68}$ et $K_{10}M_{22}Ge_4O_{68}$ nous conduit à attribuer les deux bandes $1057-1067\text{ cm}^{-1}$ et $1025-1036\text{ cm}^{-1}$ (Nb, Ta) aux vibrations $\nu_{as}(\text{Ge-O-Ge})$ d'un pont à environnement lacunaire et plein, respectivement. La comparaison avec le germanate $K_6Nb_6Ge_4O_{26}$, où tous les sites $A_{(2)}$ sont occupés, montre que la bande caractéristique de la vibration $\nu_{as}(\text{Ge-O-Ge})$ d'un pont à environnement plein, observée à 989 cm^{-1} , est déplacée vers les hautes fréquences: 1025 et 1036 cm^{-1} (Nb, Ta). Ce fait peut s'expliquer par la compression des feuillets ($M_6Ge_4O_{26}$) entre deux feuillets (M_8O_{21}), mise en évidence par l'étude structurale (11), compression génératrice d'un renforcement de la liaison Ge-O-Ge du pont. Il faut noter, enfin, que les spectres ir des 3 composés $K_{10}M_{22}X_4O_{68}$ ne présentent pas de bande caractéristique des vibrations $\nu_{as}(X-O-X)$ correspondant à des configurations vides.

Nous pouvons maintenant examiner le problème de la répartition ions-lacunes entre les différents types de sites d'insertion des composés à intercroissance.

L'absence de bandes de plus haute fréquence, imputables aux configurations vides est commune aux composés $K_8M_{14}Si_4O_{47}$ et $K_{10}M_{22}X_4O_{68}$. De plus, l'intensité de la bande propre à l'environnement lacunaire du pont est très faible pour $K_8M_{14}Si_4O_{47}$ et ne dépasse pas celle de la bande correspondant aux configurations pleines dans $K_{10}M_{22}X_4O_{68}$.

Il est relativement aisé de voir que ces résultats ne s'accordent pas avec une répartition préférentielle des lacunes sur les sites $A_{(2)}$. En effet, une telle répartition se traduisant par $1/3$ des sites $A_{(2)}$ vides pour $K_8M_{14}Si_4O_{47}$ et $2/3$ des sites $A_{(2)}$ vides pour $K_{10}M_{22}X_4O_{68}$, impliquerait à la fois, une intensité plus forte de la bande propre à l'environnement lacunaire du pont et l'existence de la bande caractéristique des configurations vides, comme cela a été observé pour les composés $K_4BaTa_6Si_4O_{26}$ et $K_2Ba_2Ta_6Si_4O_{26}$, qui possèdent le même taux de lacunes sur les sites $A_{(2)}$: $1/3$ et $2/3$,

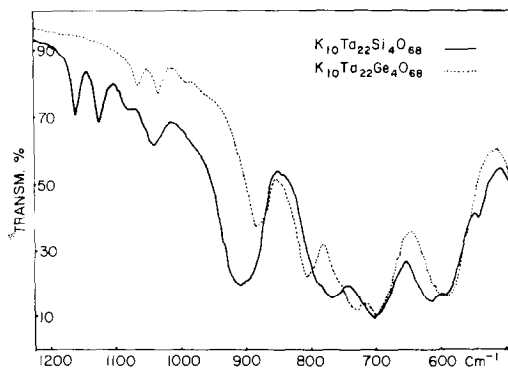


FIG. 10. Spectres ir des composés $K_{10}Ta_{22}Si_4O_{68}$ et $K_{10}Ta_{22}Ge_4O_{68}$.

respectivement. En conséquence, il est permis de penser à une répartition statistique des lacunes sur l'ensemble des sites d'insertion: tunnels pentagonaux et cages prismatiques. Celle-ci fixe la proportion des lacunes sur tous les sites, donc sur les sites $A_{(2)}$, à 1/9 pour $K_8M_{14}Si_4O_{47}$ et 1/6 pour $K_{10}M_{22}X_4O_{68}$, valeurs plus compatibles avec les intensités ir observées.

Conclusions

Les différents exemples décrits, mettent en évidence la sensibilité particulière de la vibration $\nu_{as}(X-O-X)$ des groupements (X_2O_7) à la nature de l'environnement de l'oxygène du pont. L'étape ultime dans l'exploitation de ce phénomène, consisterait à obtenir des informations sur la distribution ions-lacunes sur les sites $A_{(2)}$, c'est-à-dire au voisinage de l'oxygène du pont. L'évolution des intensités des bandes caractéristiques des configurations pleines et vides et de l'environnement lacunaire du pont, pourrait, en principe, nous renseigner de façon semi-quantitative sur ce problème. Des considérations analogues ont ainsi permis d'apporter des éléments de réponse à un problème cristallographique que la diffraction X n'avait pas résolu: c'est le cas de la distribution des anneaux M_3O_9 ($M = Si, Ge$) et des anneaux mixtes MM'_2O_9 ($M, M' = Si, Ge$) dans les composés à structure bénitoïte ou apparentée (18, 19).

Compte tenu de la complexité intrinsèque du problème posé ici, et du nombre relativement limité des informations à caractère quantitatif, apportées par les spectres ir, nous ne ferons que proposer des hypothèses compatibles avec ces données.

Comment peut se présenter la distribution ions-lacunes sur les sites $A_{(2)}$? L'examen des intensités ir peut nous renseigner sur la nature de cette distribution: soit aléatoire sur tous les sites $A_{(2)}$, soit correspondant à un groupement de tel ou tel type de configurations. L'existence simultanée des bandes propres aux configurations pleines et vides pour une gamme étendue de taux d'occupations des sites $A_{(2)}$,

comme le montre le cas des composés $K_{6-2x}Ba_xTa_6Si_4O_{26}$, n'est pas cohérente avec une distribution statistique ions-lacunes sur les sites $A_{(2)}$. Une telle distribution serait, en effet, caractérisée par une prédominance des configurations dites lacunaires au détriment des configurations pleines et vides. Dans ces conditions, l'hypothèse d'un groupement préférentiel des configurations vides et des configurations pleines semble plus satisfaisante. De plus, cette hypothèse s'accorde bien avec la description théorique au niveau de la maille, compte tenu de la présence de deux configurations par maille. Un raisonnement en termes de mailles "pleines", mailles "vides" et mailles "lacunaires" se distribuant dans l'ensemble de la structure de façon aléatoire, peut alors être envisagé pour expliquer la répartition ions lacunes sur les sites $A_{(2)}$.

Cette étude des spectres vibrationnels des composés présentant un réseau $(M_6X_4O_{26})$ ($M = Nb, Ta; X = Si, Ge$) a donc permis de préciser le comportement des groupements (X_2O_7) . Le fait majeur réside en la mise en évidence d'une sensibilité particulière de la vibration $\nu_{as}(X-O-X)$, à l'environnement de l'oxygène du pont, au sein des tunnels pentagonaux. La non-stoechiométrie d'insertion peut ainsi y être détectée: elle se traduit par l'apparition d'une vibration supplémentaire, due à l'existence d'un environnement lacunaire de l'oxygène du pont.

Nous sommes en présence d'une application nouvelle de la spectrométrie vibrationnelle à un problème de non-stoechiométrie. Il est permis de penser, qu'une telle méthode s'étende à d'autres types structuraux, dans la mesure où certains polyèdres présenteront des vibrations sensibles sélectivement à certains écarts à la stoechiométrie.

Remerciements

Les auteurs travaillant à l'Université de Liège (M.G.R. et P.T.) remercient le Fonds de la Recherche Fondamentale Collective pour l'aide financière accordée à leur laboratoire.

L'un d'eux (M.G.R.) remercie également l'I.R.S.I.A. pour l'octroi d'une bourse de spécialisation.

Bibliographie

1. J. CHOISNET, N. NGUYEN, ET B. RAVEAU, *Mater. Res. Bull.* **12**, 91 (1977).
2. J. R. SHANNON ET L. KATZ, *J. Solid State Chem.* **1**, 399 (1970).
3. J. R. SHANNON ET L. KATZ, *Acta Crystallogr. B* **26**, 105 (1970).
4. J. CHOISNET, N. NGUYEN, D. GROULT, ET B. RAVEAU, *Mater. Res. Bull.* **11**, 887 (1976).
5. A. N. LAZAREV ET A. P. MIRGORODSKII, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **7**, 1224 (1971).
6. R. PASCARD, M. CHAUNAC, ET E. GRISON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, p. 429 (1971).
7. J. H. DENNING, R. F. HUDSON, D. R. LAUGHLIN, S. D. ROSS, ET A. M. SPARASCI, *Spectrochim. Acta A* **28**, 1787 (1972).
8. P. TARTE, M. J. POTTIER, ET A. M. PROCES, *Spectrochim. Acta A* **29**, 1017 (1973).
9. D. GROULT, J. M. CHAILLEUX, J. CHOISNET, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **19**, 235 (1976).
10. J. CHOISNET, N. NGUYEN, ET B. RAVEAU, *Rev. Chim. Min.* **14**, 311 (1977).
11. J. CHOISNET, M. HERVIEU, D. GROULT, ET B. RAVEAU, *Mater. Res. Bull.* **12**, 621 (1977).
12. W. G. FATELEY, F. R. DOLLISH, N. T. McDEVITT, ET F. F. BENTLEY, "Infra-red and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method," Wiley-Interscience, New York (1972).
13. S. D. ROSS, *Spectrochim. Acta A* **27**, 1837 (1971).
14. P. TARTE, *Spectrochim. Acta A* **19**, 25 (1963).
15. A. N. LAZAREV, "Vibrational Spectra and Structures of Silicates," Consultants Bureau, New York (1972).
16. D. M. EVANS ET L. KATZ, *J. Solid State Chem.* **8**, 150 (1973).
17. N. NGUYEN, F. STUDER, D. GROULT, J. CHOISNET, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **19**, 369 (1976).
18. A. N. LAZAREV ET I. S. IGNATYEV, *Opt. Spektrosk.* **28**, 526 (1970).
19. J. CHOISNET, A. DESCHANVRES, ET P. TARTE, *Spectrochim. Acta A* **32**, 57 (1976).