

Le Tungstate de Rubidium $\text{Rb}_{20+x}(\text{W}_4\text{O}_6)_{1/3-x/12}\text{W}_{32}\text{O}_{108}$: Pyrochlore à Réseau Hôte Déficitaire

MICHEL GOREAUD, GILBERT DESGARDIN, ET BERNARD RAVEAU

*Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, Associé au C.N.R.S. N° 251,
Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement—Esplanade de la Paix—
Université de Caen—14032 Caen Cedex (France)*

Received April 7, 1978; in revised form May 19, 1978

La structure du tungstate de rubidium établie par Okada *et al.* (2) a fait l'objet d'un nouvel examen; des atomes de tungstène et d'oxygène supplémentaires ont été mis en évidence conduisant à la formulation $\text{Rb}_{20+x}(\text{W}_4\text{O}_6)_{1/3-x/12}\text{W}_{32}\text{O}_{108}$. Les relations entre cette structure et celle du pyrochlore ont été établies et font apparaître un nouveau mécanisme de non-stoechiométrie dans ce type de composés.

The structure of rubidium tungstate given by Okada *et al.* (2) was reinvestigated; additional tungsten and oxygen atoms were found leading to the formula $\text{Rb}_{20+x}(\text{W}_4\text{O}_6)_{1/3-x/12}\text{W}_{32}\text{O}_{108}$. The relations between this structure and that of pyrochlore were established, and let appear a new type of non-stoichiometry in this class of compounds.

Introduction

Lors de l'étude à partir des diagrammes de poudre des pyrochlores $\text{Rb}(\text{M}_x\text{W}_{2-x})\text{O}_6$ effectuée au laboratoire (1), un tungstate de type pyrochlore auquel nous avons attribué la formation $\text{Rb}_{1+x}\text{W}_2\text{O}_{6,5+x/2}$ avait été mis en évidence pour x voisin de $1/3$. Dans une publication récente Okada *et al.* (2) établissent la structure du tungstate $\text{Rb}_{22}\text{W}_{32}\text{O}_{107}$ dont la composition est très voisine de celle que nous avons proposée pour la phase pyrochlore du système $\text{Rb}_2\text{O}-\text{WO}_3$. Ces auteurs mettent en évidence un réseau octaédrique tridimensionnel $\text{W}_{32}\text{O}_{107}$, caractérisé par la présence de groupes octaédriques W_4O_{18} . Toutefois, ils sont amenés, pour satisfaire la neutralité électrique, à supposer l'existence de lacunes sur le réseau des atomes d'oxygène. Cette

dernière hypothèse n'étant pas satisfaisante nous nous sommes attachés dans un premier temps à examiner de nouveau, de façon détaillée, la structure de ce monocristal à partir des facteurs de structure obtenus par ces auteurs. Nous avons ensuite établi les relations entre cette structure et la structure pyrochlore, mettant ainsi en évidence un nouveau mécanisme de non-stoechiométrie dans ce type de composés.

Rappel des Travaux de Okada, Marumo et Iwai (2)

A partir d'un mélange de composition $\text{Rb}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$, les auteurs ont obtenu des cristaux auxquels ils ont attribué, après détermination de la structure, la composition $\text{Rb}_{22}\text{W}_{32}\text{O}_{107}$. La symétrie est celle du groupe $I\bar{4}$; les paramètres de la maille sont:

$a = 15.966 \text{ \AA}$ et $c = 10.099 \text{ \AA}$. Les paramètres atomiques obtenus après affinement jusqu'à une valeur du facteur de confiance égale à 0.078 sont rassemblés dans le tableau I. Nous remarquons pour les atomes de rubidium Rb (1), Rb (2) et Rb (5) des facteurs d'agitation thermique très élevés. Il faut également rappeler que le facteur d'agitation thermique de O (5) s'est affiné à une valeur élevée ($B = 7.8 \text{ \AA}^2$) et a été ramené à une valeur raisonnable en attribuant à ce site un taux d'occupation de $\frac{7}{8}$.

Nouvel Examen de la Structure de "Rb₂₂W₃₂O₁₀₇"

Cette étude a été effectuée à partir des facteurs de structure observés pour 2197 réflexions et publiés par Okada *et al.* (2). Les facteurs de diffusion atomique de Rb⁺ et W⁶⁺ ont été calculés à partir des tables de Cromer

et Waber (3) et de Suzuki (4) pour O²⁻. Nous avons effectué les corrections de dispersion anormale avec les valeurs $\Delta f'$ et $\Delta f''$ établies par Cromer (5) pour Rb et W. La localisation des atomes a été vérifiée par examen des cartes de séries différences et les affinements conduits par la méthode des moindres carrés. Un schéma de pondération linéaire a été ajusté par l'étude de la quantité $\langle W|F_o - F_c| \rangle$ en fonction de zones de $\sin \theta/\lambda$.

Mise en Évidence de Groupements [W₄O₆]

L'examen des sections de Fourier différence obtenues après avoir placé tous les atomes selon les résultats de Okada *et al.* révèle l'existence d'un résidu de sept électrons correspondant à un pic parfaitement résolu de coordonnées: $x = 0.449$, $y = 0.598$, $z = 0.377$. Compte tenu des distances entre cette position et les trois atomes d'oxygène

TABLEAU I
PARAMÈTRES ATOMIQUES OBTENUS PAR OKADA ET AL. (2) POUR LE
TUNGSTATE "Rb₂₂W₃₂O₁₀₇"

	x	y	z	B(Å ²)
W (1)	0.13072 (10)	0.18242 (10)	0.3530 (2)	1.01
W (2)	0.27863 (11)	0.14773 (10)	0.0867 (2)	1.08
W (3)	0.03788 (10)	0.39155 (9)	0.3833 (2)	0.74
W (4)	0.01587 (10)	0.23759 (11)	0.6655 (2)	1.07
Rb (1)	0	0	$\frac{1}{2}$	6.6
Rb (2)	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{4}$	7.4
Rb (3)	0.4106 (5)	0.2069 (7)	0.5067 (8)	4.5
Rb (4)	0.2840 (3)	0.3844 (4)	0.2167 (6)	2.2
Rb (5)	0	0	0	8.9
O (1)	0.189 (2)	0.092 (2)	0.411 (3)	0.7
O (2)	0.296 (2)	0.056 (2)	0.226 (3)	0.5
O (3)	0.139 (2)	0.410 (2)	0.489 (3)	0.6
O (4)	0.198 (3)	0.102 (3)	0.012 (4)	2.0
O (5)	0.059 (3)	0.131 (3)	0.249 (6)	7.8
O (6)	0.067 (2)	0.183 (2)	0.508 (3)	0.7
O (7)	0.217 (2)	0.204 (2)	0.223 (3)	0.4
O (8)	0.390 (2)	0.200 (2)	0.190 (3)	1.0
O (9)	0.215 (2)	0.258 (2)	0.486 (3)	0.8
O (10)	0.088 (2)	0.301 (2)	0.313 (3)	0.9
O (11)	0.461 (2)	0.345 (2)	0.269 (3)	1.1
O (12)	0	$\frac{1}{2}$	0.441 (5)	1.5
O (13)	0.333 (2)	0.014 (2)	0.490 (3)	0.4
O (14)	0.109 (2)	0.459 (2)	0.244 (3)	1.0

voisins déjà placés, distances comprises entre 1.91 et 2.11 Å, nous pouvons attribuer cette densité électronique à une occupation partielle de ce site 8 (g) par un atome de tungstène noté W (5). Le taux d'occupation du site W (5) obtenu par affinement, soit 0.092 ± 0.007 , est parfaitement compatible avec la densité électronique observée.

Autour de chaque position W (5), trois atomes d'oxygène supplémentaires répartis en deux familles, sont alors requis pour compléter la coordinence octaédrique. Nous observons effectivement sur la carte de séries différences un pic bien résolu en $x = \frac{1}{2}$, $y = \frac{1}{2}$, $z = 0.32$ correspondant à l'une de ces familles d'atomes. La proximité de Rb (5) ne permet pas la résolution du pic attribué à la deuxième espèce d'atomes d'oxygène ni l'affinement correct en position. Il est néanmoins possible d'après les cartes de densité électronique et l'estimation des distances W-O et O-O, de prévoir les valeurs approximatives suivantes pour les coordonnées: $x = 0.46$, $y = 0.39$, $z = 0.50$.

Ces premières observations mettent donc en évidence l'existence de $0,184$ groupement $[W_4O_6]$ supplémentaire par maille, conduisant à la formulation

$Rb_y(W_4O_6)_{0,184}W_{32}O_{108}$ où $y = 21,792$ en raison de la neutralité électrique. Ceci correspond à une teneur en rubidium inférieure à celle donnée par Okada *et al.* (2).

Les Ions Rubidium

Les ions Rb^+ placés en position particulière présentent des facteurs d'agitation thermique très élevés. L'examen des cartes de densité électronique montre selon la direction [001] un allongement important de l'ellipsoïde pour l'atome Rb (1) (Fig. 1a) et un aplatissement dans le cas de l'atome Rb (2) (Fig. 1b). Ceci conduit à répartir ces atomes sur des positions plus générales, chaque Rb (1) se trouvant éclaté sur deux positions (0, 0, z), chaque Rb (2) sur quatre positions (x , 0, $\frac{1}{4}$). Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation isotrope ont été affinés successivement et portés dans le tableau II.

De la même façon, l'atome Rb (5) placé initialement en 2 (a) a été distribué dans des sites 8 (g), chaque Rb (5) occupant statistiquement quatre positions proches de l'origine. Cette situation étant défavorable à la réalisation d'un affinement correct des paramètres atomiques, ceux-ci ont été

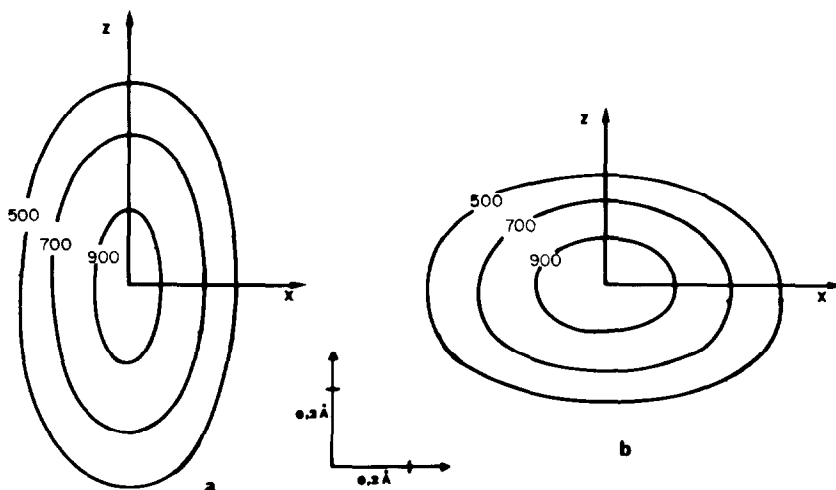


FIG 1. Densité électronique—(a) Atome Rb (1); (b) Atome Rb (2) Les courbes de niveaux sont tracées à une échelle arbitraire.

TABLEAU II
NOUVELLES DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES AU TUNGSTATE DE RUBIDIUM
 $\text{Rb}_{20+x}(\text{W}_4\text{O}_6)_{1/3-x/12}\text{W}_{32}\text{O}_{108}$

Atome	Site	Taux d'occupation	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$
W (5)	8 (g)	0.092	0.4494 (11)	0.5964 (11)	0.3791 (20)	1.1 (2)
Rb (1)	4 (e)	0.50	0	0	0.5258 (33)	2.5 (2)
Rb (2)	8 (g)	0.25	0.4779 (17)	0	$\frac{1}{4}$	3.4 (5)
Rb (5)	8 (g)	0.2235	0.015 ^a	0.015 ^a	0.024 ^a	4.3 (8)
O (5)	8 (g)	1	0.0588 (31)	0.1306 (31)	0.2550 (53)	3.3 (9)

^a Ces paramètres ont été obtenus par essais et erreurs: ils n'ont pu être affinés en raison du faible écart de l'atome à la position particulière (0, 0, 0).

obtenus par essais et erreurs et utilisés lors de l'affinement du facteur d'agitation thermique qui converge alors vers une valeur très inférieure à celle publiée par les précédents auteurs (tableau II).

De plus, le défaut en rubidium imposé par la balance des charges a pu être affecté aux positions Rb (5): en effet, dans la structure moyenne, ces dernières sont entourées de façon tétraédrique par les positions W (5) et, compte tenu de la valeur très faible des distances Rb (5)–W (5), quatre sites W (5) voisins ne peuvent être occupés que lorsqu'un site Rb (5) est vacant. L'existence de 0.184 groupement $[\text{W}_4\text{O}_6]$ supplémentaire par maille en moyenne, nécessite donc un déficit minimum de 0.184 Rb (5) par maille, soit un taux d'occupation maximum pour Rb (5) sur les sites 8 (g) de 0.227, alors que la neutralité électrique conduit à un taux d'occupation du site Rb (5) de 0.224. Ces résultats en excellent accord, montrent que pratiquement les tunnels où sont localisés les sites Rb (5) et W (5), sont totalement remplis.

Résultats des affinements

L'introduction de 0.09 W (5) ne modifie pas sensiblement la valeur du facteur de confiance trouvée par Okada *et al.* (2). De la même façon, après affinement de l'ensemble des variables, le facteur de confiance se fixe à des valeurs très voisines de celle obtenue par

ces auteurs: $R = 0.075$, $R_w = 0.088$. Nous retrouvons, dans le domaine des erreurs expérimentales, les résultats observés par ces auteurs pour W (1), W (2), W (3), W (4), Rb (3) et Rb (4) ainsi que pour tous les atomes d'oxygène à l'exception de l'atome noté O (5). Le tableau II rassemble les résultats des affinements relatifs aux atomes supplémentaires W (5) et aux atomes Rb (1), Rb (2) et Rb (5), ainsi qu'aux atomes d'oxygène O (5). Nous remarquons que le facteur d'agitation thermique de W (5) est très voisin de ceux obtenus pour les autres atomes de tungstène; les facteurs d'agitation thermique des ions rubidium, bien qu'élevés, sont très inférieurs à ceux obtenus par les précédents auteurs. Les coordonnées de l'atome d'oxygène O (5) se fixent à des valeurs pratiquement identiques à celles observées par Okada *et al.*, en revanche, la valeur du facteur d'agitation thermique obtenue après affinement est très inférieure à celle obtenue par ces auteurs pour une occupation totale de ce site.

Description de la Structure: Relation avec la Structure Pyrochlore

Les résultats obtenus au cours de cette étude conduisent pour le tungstate de rubidium à la formulation $\text{Rb}_{21,79}\text{W}_{32,74}\text{O}_{109,11}$. Cette composition, très proche de celle que nous avons proposée précédemment (1) pour un tungstate de rubidium de type

pyrochlore, nous conduit à examiner les relations avec ce type de structure. Le paramètre c_q de la maille quadratique est voisin du paramètre a_p de la maille cubique pyrochlore: $c_q \approx a_p$; les relations entre a_q et a_p sont plus complexes:

$$a_q = \frac{c_q \sqrt{10}}{2} \approx \frac{a_p \sqrt{10}}{2} .$$

La comparaison des Fig. 2a et 2b met en évidence l'analogie du réseau formé par les atomes de tungstène avec celui observé pour les atomes B dans les pyrochlores $A_2B_2X_7$. Le tétraèdre W_4 est l'unité de base de ce réseau. Les atomes $W(1)$, $W(2)$, $W(3)$ et $W(4)$ forment deux types de tétraèdres, $[W(3)]_4$ et $[W(1)-W(2)-W(3)-W(4)]$. Ces derniers s'enchaînent par les sommets déterminant ainsi des blocs W_{16} de cinq tétraèdres (figure 2a). Les atomes $W(5)$ engendrent des tétraèdres réguliers $[W(5)]_4$ liés aux blocs W_{16} par l'intermédiaire des tétraèdres $[W(1)-W(2)-W(4)-W(5)]$.

Cet édifice tétraédrique constitue un réseau de type anti β -cristobalite analogue à celui décrit par Pannetier et Lucas (6) pour les pyrochlores $A_2B_2X_7$. Ce dernier se distingue de celui observé dans les pyrochlores par la géométrie des tétraèdres, qui sont tous irréguliers à l'exception des tétraèdres $[W(5)]_4$ dont le taux d'occupation est faible. Le réseau d'accueil de cette structure est formé comme celui des pyrochlores par des octaèdres WO_6 joints par les sommets. Nous retrouvons le groupe W_4O_{18} (Fig. 3) de quatre octaèdres joints entre eux par les sommets, construit à partir du tétraèdre W_4 . Ces blocs sont en fait constitués de six atomes d'oxygène qui leurs sont propres et de douze atomes d'oxygène qu'ils peuvent mettre en commun avec des groupes voisins, conduisant à la formulation $[W_4O_6]O_{12/2}$. La charpente formée par les cinq types d'atomes de tungstène et tous les atomes d'oxygène, entraîne la présence de 10 motifs $[W_4O_6]O_{12/2}$ par maille quadratique et le réseau

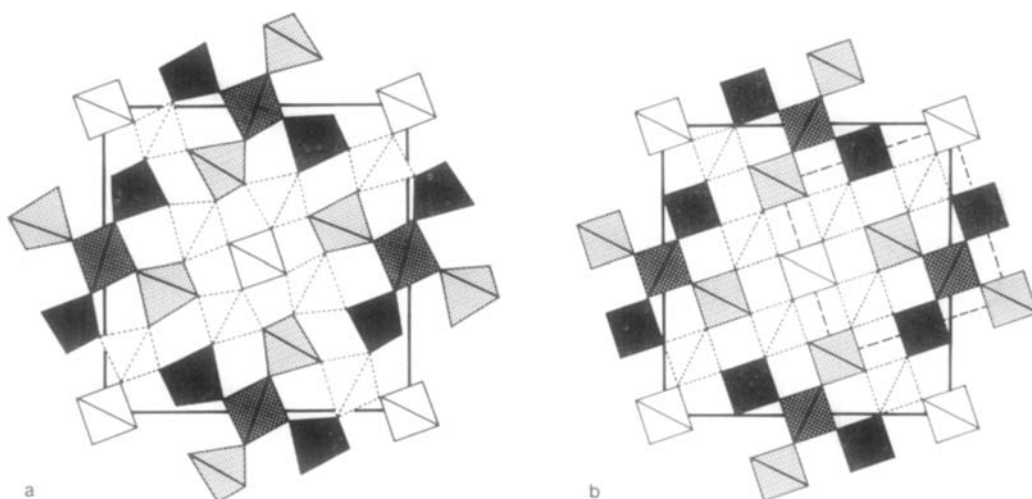


FIG. 2. Relations structurales entre le tungstate $Rb_{20+x}(W_4O_6)_{1/3-x/12}W_{32}O_{108}$ et les pyrochlores $A_2B_2X_7$: réseaux des atomes métalliques W et B vus en projection sur le plan (001) respectivement de la maille quadratique (a) et cubique pyrochlore (b). Dans la structure du tungstate de rubidium (a), les blocs de cinq tétraèdres irréguliers W_{16} sont ombrés, les tétraèdres manquants ou faiblement occupés $[W(5)]_4$ sont en traits continus, tandis que les tétraèdres $[W(1)-W(2)-W(4)-W(5)]$ sont en traits pointillés. Dans la structure pyrochlore (b), les tétraèdres réguliers B_4 sont tous équivalents et n'ont été différenciés que pour faire ressortir l'analogie des deux structures; la maille correspondant au tungstate est marquée en traits continus, alors que celle correspondant aux pyrochlores est en traits discontinus.

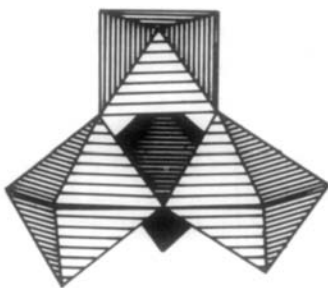


FIG. 3. Le bloc de quatre octaèdres W_4O_{18} construit à partir du tétraèdre W_4 .

octaédrique ' $W_{40}O_{120}$ ' ainsi formé est en réalité le réseau d'accueil du pyrochlore. Le réseau hôte du tungstate de rubidium, ' $W_{32}O_{108}$ ', est alors obtenu à partir de la charpente ' $W_{40}O_{120}$ ', en supprimant de façon ordonnée deux blocs octaédriques W_4O_6 relatifs aux atomes W (5), par maille quadratique. Il en résulte que dans les feuillet de type bronze hexagonal de tungstène (7) à partir desquels peut être décrite la structure pyrochlore (8, 9), des blocs de trois octaèdres ' M_3O_{15} ' (10) sont manquants de façon ordonnée (Fig. 4). Le réseau hôte ' $W_{32}O_{108}$ ' délimite des tunnels de géométrie et de dimensions voisines de celles observées dans le pyrochlore (Fig. 5a); ainsi l'atome Rb (2) est situé dans une cage limitée par 18 atomes d'oxygène au niveau de laquelle s'entrecroisent six tunnels. L'absence de certains groupes W_4O_6 , entraîne l'existence de tunnels de grande taille, parallèles à l'axe c (Fig. 5b). Dans ces tunnels sont répartis les ions Rb (1), Rb (5) ainsi que des blocs W_4O_6 .

En bordure de ces tunnels sont localisés des ions Rb (3) et Rb (4) dans les cages de type pyrochlore limitées par 18 ou 15 atomes d'oxygène suivant qu'elles sont ou non fermées par les blocs W_4O_6 dus aux atomes W (5).

Conclusion

Cette étude met en évidence pour la première fois des écarts importants à la stoechiométrie dans le réseau octaédrique des pyrochlores. La formulation obtenue pour le tungstate de rubidium, $Rb_{20+x}(W_4O_6)_{1/3-x/12}W_{32}O_{108}$ montre que le réseau d'accueil peut être réduit à la formule ' $W_{32}O_{108}$ '; elle conduit à considérer les groupes d'atomes W_4O_6 appartenant aux blocs de quatre octaèdres W_4O_{18} comme des ions de grande taille répartis avec les ions rubidium Rb (1) et Rb (5) dans les tunnels parallèles à l'axe c. L'existence de ces unités W_4O_6 permet ainsi d'expliquer des défauts importants d'oxygène et de tungstène sans qu'il y ait pour autant modification de la coordination des atomes métalliques. Il faut également souligner que la valeur obtenue ici pour x, égale à 1.79, correspond pratiquement au taux maximum de remplissage des tunnels parallèles à c : le nombre total d'atomes Rb (5) et de groupements W_4O_6 est en effet égal à 1.97, valeur très voisine du nombre maximum théorique qui est égal à deux.

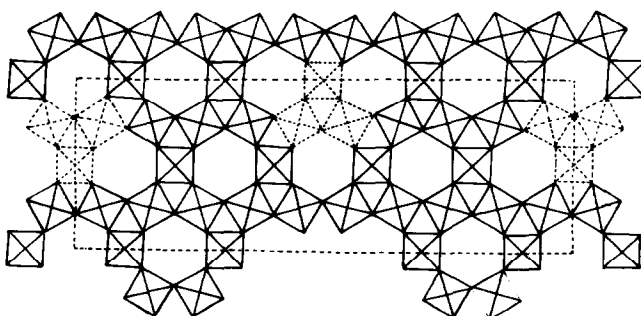


FIG. 4. Feuillet idéalisé de type bronze hexagonal de tungstène montrant les groupes de trois octaèdres ' W_3O_{15} ' lacunaires.

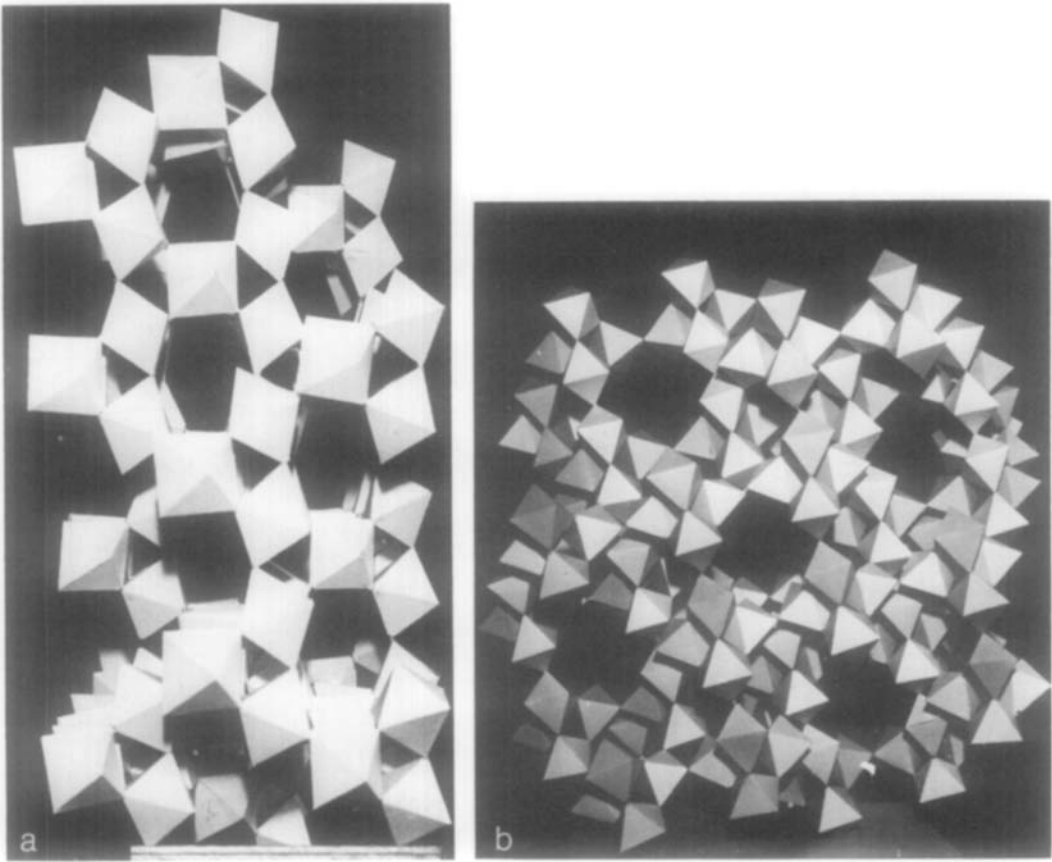


FIG. 5. Le réseau hôte 'W₃₂O₁₀₈'—(a) Les tunnels de type pyrochlore, d'axe parallèle à la direction [210] de la maille quadratique; (b) Les tunnels de grande taille d'axe parallèle à la direction [001] de la maille quadratique.

Ces résultats soulignent la très grande souplesse de ce type structural, déjà mise en évidence précédemment par l'existence d'intercroissances avec la structure A₂M₇O₁₈ (11, 12). Ils ouvrent une nouvelle voie à l'étude des mécanismes de non-stoechiométrie dans ce type de composés. Les propriétés d'échange cationique, ainsi que la mobilité des cations en insertion de cet oxyde devront également faire l'objet d'une investigation.

Bibliographie

1. M. HERVIEU ET B. RAVEAU, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C.* **271**, 1568 (1970).
2. K. OKADA, F. MARUMO, ET S. IWAI, *Acta Crystallogr B* **33**, 3345 (1977).
3. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
4. T. SUZUKI, *Acta Crystallogr.* **13**, 279 (1960).
5. D. T. CROMER, *Acta Crystallogr* **18**, 17 (1965).
6. J. PANNETIER ET J. LUCAS, *Mat. Res. Bull.* **5**, 797 (1970).
7. A. MAGNELI, *Acta Chem. Scand.* **7**, 315 (1953).
8. F. JONA, G. SHIRANE, ET R. PEPINSKY, *Phys. Rev.* **98**, 903 (1955).
9. B. DARRIET, M. RAT, J. GALY, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **6**, 1305 (1971).
10. B. RAVEAU, *Review in Inorg. Chem.* (sous presse).
11. C. MICHEL, A. GUYOMARCH, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **22**, 393 (1977).
12. C. MICHEL, A. GUYOMARCH, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* (sous presse).