

## Comparaison des champs de force des niobates, tantalates et antimoniates de structure columbite et trirutile

E. HUSSON, Y. REPELIN, ET H. BRUSSET

*Laboratoire de Chimie et Physico-Chimie Minérales, Institut de Chimie, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, 92290 Chatenay-Malabry, France*

Received June 25, 1979; in revised form October 23, 1979

A comparison is made between the force fields calculated for the  $M^{II}Nb_2^VO_6$  and  $M^{II}Ta_2^VO_6$  columbite series and the  $M^{II}Ta_2^VO_6$  and  $M^{II}Sb_2^VO_6$  trirutile series. The trirutile structure is shown to be particularly more rigid than the columbite structure. For this reason, the trirutile structure exists only for divalent cations of small size. The stability of the two structures and their relative modifications are then compared. From a comparison of the vibrational spectra of the rutile  $FeSbO_4$  with those of the trirutile  $MSb_2O_6$  compounds, a short-range order in the rutile structure is proposed.

### Introduction

Dans une publication antérieure (1), nous avons analysé le champ de force des niobates  $M^{II}Nb_2^VO_6$  ( $M^{II} = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$ ) de structure columbite et nous avons caractérisé les différents types de liaisons rencontrés. Nous avons par ailleurs étendu notre étude spectroscopique aux tantalates et antimoniates des mêmes métaux  $M^{II}$ , notamment ceux qui présentent une structure columbite ou trirutile (2). Nous nous proposons ici, de comparer le champ de force de ces deux structures, leur stabilité, leur domaine d'existence et de discuter le passage de l'une à l'autre. Par ailleurs, nous comparons les spectres vibrationnels de  $FeSbO_4$  de structure rutile avec ceux des composés  $MSb_2O_6$  de structure trirutile.

### Brefs rappels structuraux

Le Tableau I présente les différentes

structures rencontrées pour l'ensemble des composés étudiés. Notons que le tantalate de zinc est mentionné par Bayer (3), comme ayant la structure columbite. Nous avons lors de nos préparations de ce composé, obtenu des diagrammes de poudre de diffraction des rayons X et des spectres d'absorption infrarouge comparables à ceux mentionnés par Bayer, mais les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman, ne sont pas caractéristiques d'un composé de structure columbite (4). Une remarque analogue peut être faite pour l'antimoniate  $MnSb_2O_6$  qui est mentionné dans la littérature comme columbite. Nos préparations de ce composé ont abouti aux résultats déjà signalés par Franck (5) à savoir un mélange d'une phase columbite et d'une phase rutile ou trirutile. Comme Franck le signale également, nous ne sommes pas parvenus à préparer l'antimoniate  $Fe^{II}Sb_2^VO_6$ ; il se forme en fait, préférentiellement l'antimoniate  $Fe^{III}Sb^VO_4$  de structure rutile.

TABLEAU I  
STRUCTURES RENCONTRÉES POUR LES DIVERS NIOBATES, TANTALATES ET  
ANTIMONIATES ÉTUDIÉS (RAYON IONIQUE CROISSANT)

Ion métallique	Rayon ionique (Å)	Niobate	Tantalate	Antimoniate
Mg <sup>2+</sup>	0,66	Columbite rutilé (HT)	Trirutile	Trirutile
Ni <sup>2+</sup>	0,69	Columbite rutilé (HT)	Trirutile	Trirutile
Co <sup>2+</sup>	0,72	Columbite rutilé (HT)	Trirutile	Trirutile
Cu <sup>2+</sup>	0,72	Columbite	Perovskite	Trirutile déformé
Zn <sup>2+</sup>	0,74	Columbite	?	Trirutile
Fe <sup>2+</sup>	0,74	Columbite	Trirutile	Trirutile ou rutilé
Mn <sup>2+</sup>	0,80	Columbite	Columbite	?
Cd <sup>2+</sup>	0,97	Columbite	Columbite	Type PbSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Ca <sup>2+</sup>	0,99	Columbite	Blocs 1 × 2 bronze tungs	Type PbSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>

Les enchaînements des octaèdres NbO<sub>6</sub>, TaO<sub>6</sub> et SbO<sub>6</sub> dans les deux structures ont été décrits en détail dans de précédents articles (2, 6).

#### Comparaison du champ de force et relation entre les deux structures columbite et trirutile

Pour pouvoir comparer le champ de force qui règne à l'intérieur des deux types d'édifices cristallins, il faut considérer un certain nombre de facteurs:

—le champ de force moyen du réseau niobium (tantale)-oxygène: dans la structure trirutile, toutes les liaisons Ta-O sont "pontées", mais dans la structure columbite, il existe à côté des liaisons "pontées", des liaisons "terminales" beaucoup plus fortes et des liaisons "de chaîne" beaucoup plus faibles.

—pour les liaisons M<sup>II</sup>-O, le champ de force n'a pas été choisi de la même manière dans les composés de structure columbite et ceux de structure trirutile: du fait du type d'enchaînement rencontré dans la structure

columbite et de l'irrégularité des octaèdres M<sup>II</sup>O<sub>6</sub>, nous avons considéré seulement quatre liaisons autour de chaque atome M<sup>II</sup> (7); dans la structure trirutile, nous avons choisi un environnement octaédrique (1). Dans ces conditions, on peut penser que les valeurs des constantes de force  $f_{M^{II}-O}$  calculées dans les deux types de composés, sont difficilement comparables. Nous avons alors considéré les atomes d'oxygène et de niobium proches de l'atome Ca dans le composé CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> et nous avons fait les deux calculs suivants:

(i) nous avons considéré le même champ de force et introduit les mêmes valeurs de constantes de force que lors de l'étude de CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ce calcul nous a donné un certain nombre de valeurs de fréquences correspondant aux mouvements des liaisons Ca-O.

(ii) nous avons introduit deux autres liaisons Ca-O et nous avons cherché, en modifiant le champ de force, à retrouver les mêmes valeurs de fréquences que dans le calcul (i) pour les mouvements d'élongation des liaisons Ca-O. Nous avons été conduits

à introduire pour les six liaisons Ca–O, une constante de force pratiquement identique à celle du calcul (i).

Nous pouvons donc conclure que la constante de force des liaisons Ca–O est la même, que l'on considère quatre ou six liaisons autour de Ca. Ceci tend à confirmer que les liaisons  $M^{II}$ –O sont fortement ioniques.

—il faut tenir compte du fait que si le niobate et le tantalate d'un même métal divalent ont la même structure, on a un champ de force légèrement plus élevé dans le réseau Ta–O que dans le réseau Nb–O (4, 8). En effet, nous avons trouvé un rapport de constantes de force  $f_{Nb-O}/f_{Ta-O}$  égal à 0,92<sub>5</sub> pour les composés de structure columbite (8) et de 0,90 pour les composés de structure "blocs 1 × 2" (9, 10), valeurs en bon accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs (11, 12). Par contre, pour les liaisons  $M^{II}$ –O, nous avons trouvé des valeurs de constantes de force pratiquement identiques quand on passe du niobate au tantalate.

Les différentes constantes de force pour les divers niobates, tantalates et antimonates étudiés sont données dans le Tableau II et leur examen permet de tirer un certain nombre de conclusions:

—le champ de force dans les structures columbite et trirutile est du même ordre de grandeur en ce qui concerne le réseau métal pentavalent–oxygène: la constante de force moyenne  $f_{M^V-O}$  est légèrement plus élevée dans la columbite mais la constante de force  $f_{O-M^V-O}$  est plus élevée dans le trirutile. Les liaisons  $M^{II}$ –O sont plus fortes dans la structure columbite que dans la structure trirutile, bien que leurs longueurs soient plus petites dans le trirutile (environ 2 Å) que dans la columbite (valeur moyenne de 2,37 Å dans  $CaNb_2O_6$  à 2,08 Å dans  $FeNb_2O_6$ ). Ceci s'explique cependant facilement par le rôle particulier que jouent les atomes  $M^{II}$  de la columbite dans la cohésion de l'édifice cristallin.

—On peut d'autre part, noter une différence fondamentale dans la rigidité des deux structures:

(i) la structure columbite se "déforme" quand on passe d'un cation  $M^{2+}$  à un autre: en effet, on a vu (13) que l'intérieur des chaînes de métal pentavalent et d'oxygène a le même champ de force pour la série des niobates, alors que les liaisons Nb–O tournées vers les atomes  $M^{II}$  ont des constantes sensiblement variables selon  $M^{II}$ : la liaison Nb–O terminale a une constante de force de 5,62 mdyne/Å dans  $CaNb_2O_6$  et de 4,95 mdyne/Å dans  $NiNb_2O_6$ ; les constantes de force des liaisons  $M^{II}$ –O varient également de 0,75 mdyne/Å pour Ca–O à 0,95 mdyne/Å pour Ni–O: ces valeurs sont directement liées aux longueurs des liaisons qui varient sensiblement puisqu'elles passent de 2,37 Å en moyenne dans  $CaNb_2O_6$  à 2,19 Å dans  $MnNb_2O_6$  et à 2,08 Å dans  $FeNb_2O_6$ , composés dont on connaît précisément les positions atomiques (14, 15). La géométrie des douze jeux d'angles O–Nb–O varie également quand on passe d'un composé à l'autre, mais on a pu constater que la valeur moyenne de leurs constantes de force est de 0,50 mdyne/Å pour chacun des niobates (13). On voit qu'il existe une certaine "plasticité" de la structure, expliquant que des métaux comme le magnésium de rayon ionique 0,66 Å (16) et le calcium de rayon ionique 0,99 Å aient tous deux un niobate de structure columbite.

(ii) par contre, dans la structure trirutile, tout le réseau de métal pentavalent et d'oxygène reste pratiquement inchangé quand  $M^{II}$  varie. Il est par conséquent beaucoup plus rigide, les atomes  $M^{II}$  venant se loger dans les interstices; ceci entraîne que ceux-ci doivent avoir des rayons ioniques relativement petits.

Une étude effectuée par Bernier et Poix (17) mentionne que la structure trirutile n'existe que pour des valeurs du rapport des rayons ioniques  $R = r(M^{II})/r(M^V)$  com-

TABLEAU II  
COMPARAISON DES CONSTANTES DE FORCE PRINCIPALES DES COMPOSÉS DE STRUCTURE COLUMBITE ET TRIRUTILE (VALEURS MOYENNES)<sup>a</sup>

mdyn/Å	MgNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	MnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	ZnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	CdNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	MnTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	CdTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
$f(M^V-O_t)$	5,50	5,62	5,21	4,95	5,18	5,27	5,85	5,87
$f(M^V-O_p)$	2,43	2,57	2,45	2,40	2,43	2,43 <sub>s</sub>	2,63	2,67
$f(M^V-O_c)$	0,99	0,99	0,99	0,97	0,98 <sub>s</sub>	0,98	0,99	0,99
$f(M^V-O)$ moyen	2,23 <sub>s</sub>	2,29	2,18	2,11	2,16 <sub>s</sub>	2,18	2,35	2,36
$f(M^{II}-O)$	0,75	0,75	0,86	0,89	0,94 <sub>s</sub>	0,84	0,89	0,87
$f(O-M^V-O)$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,52	0,52
$f(O-M^{II}-O)$	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35

mdyn/Å	MgTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	CoTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	NiTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	MgSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	CoSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	NiSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	ZnSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Valeurs moyennes (mdyn/Å)
$f(M^V-O_{cyc})$	2,11	2,12	2,16	2,45	2,38	2,36	2,30	$f(Nb-O) = 2,19$
$f(M^V-O_p)$	2,37	2,38 <sub>s</sub>	2,33 <sub>s</sub>	2,49	2,59	2,52	2,50 <sub>s</sub>	$f(Ta-O) = 2,35$
$f(M^V-O)$ moyen	2,28	2,30	2,28	2,48	2,52	2,47	2,44	$f(O-Nb-O) = 0,50$
$f(M^{II}-O)$	0,43 <sub>s</sub>	0,51	0,52	0,55	0,70 <sub>s</sub>	0,72 <sub>s</sub>	0,64 <sub>s</sub>	$f(O-Ta-O) = 0,52$
$f(O-M^V-O)$	0,79	0,76	0,77	0,87	0,83 <sub>s</sub>	0,81	0,87	$f(Ta-O) = 2,29$
$f(O-M^{II}-O)$	0,16	0,29	0,29	0,27	0,37	0,35	0,37	$f(Sb-O) = 2,48$
								$f(O-Ta-O) = 0,77$
								$f(O-Sb-O) = 0,85$

<sup>a</sup> Liaisons: t = terminale; p = pontée; c = de chaîne; cyc = de cycle.

prises entre des limites restreintes. On peut en effet voir que  $R$  est compris entre 0,97 et 1,09 et entre 1,06 et 1,19 respectivement pour les tantalates et antimoniates de structure trirutile, alors que pour les niobates de structure columbite,  $R$  varie entre 0,95 et 1,44. Bernier et Poix précisent que lorsque le rapport  $R$  atteint la limite possible pour l'existence de la structure trirutile, on a une déformation de type columbite. A partir du métal  $M^{II} = Mn$  (Tableau I) on n'a alors plus la possibilité d'une structure trirutile.

Une remarque intéressante peut être faite à propos des composés de cuivre. Le fait que le tantalate et l'antimoniate de cuivre aient une structure (18, 19) qui se distingue des autres composés est dû certainement à l'effet Jahn-Teller qui entraîne une dissymétrie de l'entourage octaédrique des ions  $Cu^{2+}$ , donc des déformations de maille cristalline. On observe en effet dans les deux structures, une dissymétrie dans la longueur des liaisons Cu-O, à savoir quatre distances courtes et deux distances longues, comme c'est généralement le cas dans les composés de cuivre. On peut examiner de près comment s'est déformée la structure trirutile dans  $CuSb_2O_6$  puisque ce composé cristallise dans le système monoclinique au lieu du système quadratique. Si l'on fait une projection de la structure dans le plan  $xz$ , on constate (Fig. 1) que l'ensemble des atomes est fortement déplacé par rapport aux positions occupées dans  $CoSb_2O_6$ ; nous avons seulement représenté sur la Fig. 1 les atomes métalliques  $M^{II}$  et  $M^V$  pour plus de clarté: la séquence  $M^{II}-M^V-M^V-M^{II}$  le long de l'axe  $z$  qui caractérise la structure trirutile, a fait place à un arrangement de type columbite où l'on a une couche de cations  $M^{2+}$  reliant des doubles chaînes  $M^V-M^V$ . Cependant, les paramètres cristallins sont restés ceux de la structure trirutile et les liaisons chimiques ont été également conservées.

Un certain nombre d'auteurs (20-22) ont étudié les mécanismes de passage d'une

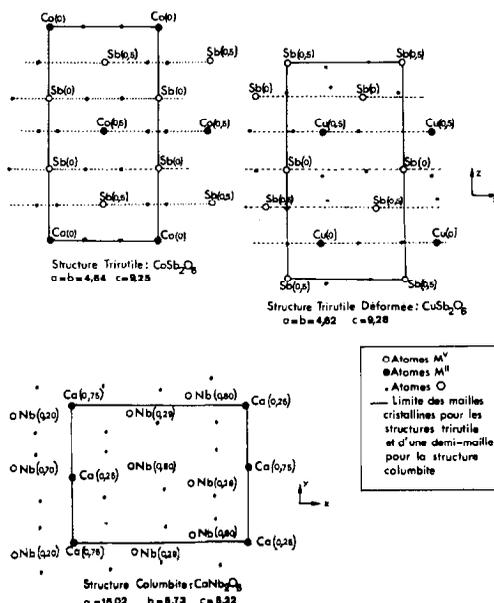


FIG. 1. Projection des structures trirutile, trirutile déformée et columbite (paramètres cristallins en Å).

phase à une autre par une migration des anions ou des cations. On pourrait concevoir ici une déformation de la maille trirutile lorsque les cations  $M^{2+}$  auraient un rayon ionique trop gros, du même type que celle rencontrée dans  $CuSb_2O_6$ , mais conduisant jusqu'à la structure columbite par un mécanisme en deux étapes:

- migration des cations de long de l'axe  $x$  de la maille trirutile, de façon à présenter les positions relatives rencontrées dans la maille columbite (les atomes d'oxygène se déplacent aussi selon cet axe);
- contraction de l'ensemble de la structure selon l'axe  $z$  de la maille trirutile, en même temps qu'une dilatation selon l'axe  $x$ ; il y aurait alors rupture des liaisons existant dans la structure trirutile avec formation des doubles chaînes  $M^V-M^V$  reliées par les cations  $M^{2+}$ , caractéristiques de la structure columbite.

### Stabilité relative des différentes phases

La comparaison des différentes phases

cristallines rencontrées dans les niobates, tantalates et antimoniates de mêmes métaux ont fait l'objet de nombreuses études (17, 22, 23). Pour certains métaux divalents on rencontre des niobates, tantalates ou antimoniates isostructuraux, dans d'autres cas, les structures sont différentes.

—Blasse (23) suggère que des liaisons de type "métal-métal" sont possibles dans les niobates et les tantalates mais non dans les antimoniates: ces liaisons faciliteraient l'existence des doubles chaînes  $M^V-M^V$ . Lors de l'étude des niobates et tantalates de structure columbite par spectroscopies infrarouge et Raman, nous avons pu montrer que l'existence de liaisons directes métal-métal, semble peu probable, mais qu'il existe certainement des liaisons de type "métal-oxygène-métal" telles que les décrit Goodenough (24); nous avons montré leur rôle dans la structure columbite où des interactions existent entre les mouvements de liaisons  $M^V-O$  n'ayant pas d'atome commun (7). On peut toutefois signaler que ces "liaisons" semblent un peu moins importantes d'après nos calculs de champ de force, dans les tantalates que dans les niobates.

—Bayer (3) pense que les différences structurales rencontrées entre niobates et tantalates pourraient venir du fait que le niobium a plus de facilités à être entouré de polyèdres déformés que le tantale; or, c'est bien ce que l'on observe pour les niobates et tantalates de métaux de petit rayon ionique: les niobates présentent la structure columbite dans laquelle les polyèdres d'oxygène sont déformés, et les tantalates, la structure trirutile où les octaèdres sont beaucoup plus réguliers.

—Felten (22) suggère que la présence de couples  $M^V-M^V$  peut induire un type de structure plutôt qu'un autre: la stabilité de la valence du métal divalent face à un métal pentavalent plus ou moins ionique pourrait avoir une influence sur le type de structure de l'oxyde mixte; ainsi, lors de leurs études

sur les phases rencontrées dans les systèmes binaires  $MgNb_2O_6(C)-MgTa_2O_6(T)$ ,  $NiNb_2O_6(C)-NiTa_2O_6(T)$  et  $CoNb_2O_6(C)-CoTa_2O_6(T)$  ( $C =$  columbite et  $T =$  trirutile), Felten a montré que les systèmes du cobalt et du nickel ont le même comportement: la phase columbite pure existe pour des concentrations en  $CoNb_2O_6$  comprises entre 100 et 92% et la phase trirutile pure pour des concentrations en  $CoTa_2O_6$  comprises entre 58 et 100%; la phase trirutile pure occupe donc un beaucoup plus large domaine. Par contre, pour les composés de magnésium, on observe exactement le phénomène inverse. La phase columbite est donc plus stable dans le cas du magnésium que dans le cas du cobalt ou du nickel. Felten suggère que ceci est dû à la grande stabilité de la valence 2 du magnésium. Si l'on compare le rapport des constantes de force  $f_{Nb-O}/f_{Ta-O}$  pour des structures identiques, on trouve 0,93 pour les composés  $MnM_2O_6$  et  $CdM_2O_6$  de structure columbite (8) et 0,90 à 0,88 pour les composés de type "blocs  $1 \times 2$ "  $PbM_2O_6$ ,  $CaTa_2O_6$  et  $SrNb_2O_6$  (9, 10) ( $M = Nb$  ou  $Ta$ ). Pour les composés qui ont un niobate de type columbite et un tantalate de type trirutile, on trouve un rapport  $f_{Nb-O}/f_{Ta-O}$  de 0,93 pour  $NiM_2O_6$  proche des valeurs précédentes mais de 0,98 pour  $MgM_2O_6$ ; ceci tend bien à montrer que la structure columbite est plus stable pour le système  $Mg-Nb-Ta-O$  que pour le système  $Ni-Nb-Ta-O$ .

Ainsi, un certain nombre de facteurs interviennent dans la formation des structures, ceux-ci étant plus ou moins prédominants selon les cas. D'après nos calculs de champ de force, les structures columbite et trirutile sont de stabilité comparable, le champ de la columbite étant très légèrement plus fort; les deux structures s'obtiennent d'ailleurs à des températures voisines.

Les antimoniates se situent un peu à part, du fait que l'ion  $Sb^{5+}$  possède des orbitales

*d* pleines alors que celles des ions  $Nb^{5+}$  et  $Ta^{5+}$  sont vides (23): ceci implique en particulier que les liaisons "métal-métal" ne soient pas possibles et explique que les antimoniates ne présentent pas de structure columbite. La distinction entre les niobates et les tantalates est plus délicate: on peut penser que le niobium a une plus grande tendance que le tantale à former des chaînes d'octaèdres associées, du fait de l'existence de liaisons "métal-métal" plus fortes (23) et que d'autre part, le tantale a une grande tendance à s'entourer d'octaèdres réguliers; c'est pourquoi la structure columbite est favorisée dans les niobates, tandis que la structure trirutile est favorisée dans les tantalates; cependant, du fait de la rigidité de la structure trirutile, on observe une déformation vers la columbite quand le rayon ionique du métal divalent devient trop grand ( $MnTa_2O_6$ ,  $CdTa_2O_6$ ); et, quand on a des métaux divalents encore plus gros, donnant des liaisons  $M^{II}-O$  relativement longues, le champ de force entre les cations  $M^{2+}$  et les chaînes de niobium-oxygène ou de tantale-oxygène devient trop faible et la structure columbite ne peut à son tour plus exister: on a alors des composés de structure "blocs  $1 \times 2$ " ou bronze de tungstène; le champ de force des composés de structure "blocs  $1 \times 2$ " a fait l'objet d'études antérieures (9, 10, 25). Et l'on a pu montrer (25) qu'en effet, dans ces composés, les liaisons  $M^{II}-O$  avait une constante de force très faible: 0,04 m dyn/A pour les liaisons Ba-O dans  $BaNb_2O_6$ .

#### Existence des phases rutile et trirutile

La structure rutile peut se rencontrer selon deux formes très différentes: la forme haute température de quelques composés de formule générale  $M^{II}B_2VO_6$  ou bien à température ambiante, pour des composés de formule générale  $M^{III}BVO_4$ .

La phase rutile qui est la forme haute température des niobates  $MgNb_2O_6$ ,  $CoNb_2O_6$  et  $NiNb_2O_6$  (22) est une phase

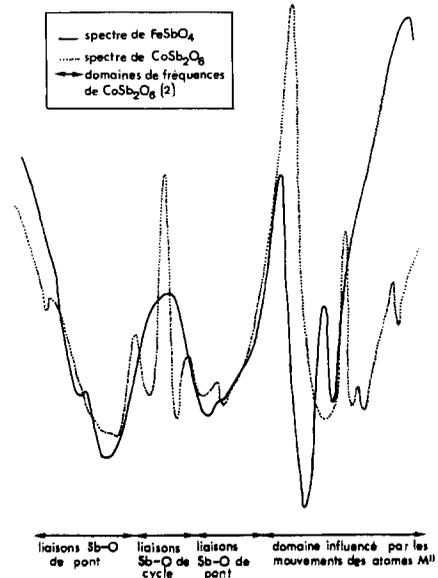


FIG. 2. Comparaison des spectres d'absorption infrarouge de  $FeSbO_4$  et  $CoSb_2O_6$ .

obtenue à partir de la columbite par une transition de type ordre-désordre; elle correspond en fait à une structure trirutile désordonnée. Senegas et Galy (21) ont proposé deux mécanismes de transformation columbite-rutile par déplacement cationique selon l'axe 010 de la columbite. Ils signalent que la phase rutile est très peu stable et qu'elle doit comporter un ordre cationique qui expliquerait la rapidité de la transformation rutile-columbite au refroidissement.

La phase rutile obtenue à température ambiante et présentant la formule générale  $M^{II}BVO_4$  est rencontrée pour divers niobates, tantalates et antimoniates (3, 26-29). Cette structure est bien connue et des études par spectroscopie infrarouge ont été faites sur ces composés, notamment par Franck (5) et Rocchiccioli-Deltcheff *et al.* (26). Lors de nos essais de préparation de  $FeSb_2O_6$ , nous avons en fait obtenu le composé  $FeSbO_4$  présentant un diagramme de poudre de diffraction des rayons X caractéristique de la structure rutile. Nous avons enregistré les spectres d'absorption infra-

rouge et de diffusion Raman de ce composé; du fait de sa coloration brune, le spectre Raman est très peu contrasté et nous ne considérerons que le spectre d'absorption infrarouge. La Fig. 2 présente les spectres infrarouge des composés  $\text{FeSbO}_4$  et  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$ , ce dernier composé ayant été choisi à cause du comportement chimique voisin du fer et du cobalt. On peut voir que les deux spectres ont des domaines de fréquences voisins. En fait, les deux structures rutile et trirutile possèdent la même symétrie  $D_{4h}^{14}$ . Le dénombrement théorique des vibrations pour la structure trirutile est (2):

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4A_{1g} + 2A_{2g} + 2B_{1g} + 4B_{2g} + 6E_g + A_{1u} + 4A_{2u} + 5B_{1u} + B_{2u} + 8E_u$$

(R)            (i)            (R)            (R)            (R)  
                  (i)            (ir)            (i)            (i)            (ir)

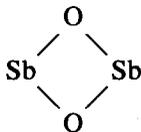
R = actif en Raman; ir = actif en infrarouge; i = inactif, et pour la structure trirutile type  $2 \times (\text{TiO}_2)$ , on a (26, 30):

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + A_{2u} + 2B_{1u} + 3E_u$$

(R)            (i)            (R)            (R)  
                  (R)            (ir)            (i)            (ir)

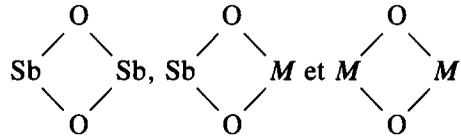
En fait, ici, la répartition des cations  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Sb}^{5+}$  sur le site de  $\text{Ti}^{4+}$  est statistique et il n'est pas possible de connaître le nombre d'atomes invariants sous l'effet d'une opération de symétrie du groupe  $D_{4h}^{14}$ .

Sur le spectre de  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$ , nous avons représenté (Fig. 2) les différents domaines de fréquences caractéristiques, notamment ceux qui correspondent aux élongations des liaisons Sb-O. Notre étude sur l'analyse vibrationnelle des composés de structure trirutile (2) a en effet montré trois domaines très distincts pour les fréquences d'élongation des liaisons Sb-O: le domaine de fréquences d'élongation du cycle

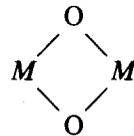


est situé entre deux domaines caractéristiques des élongations des autres liaisons. Lorsque l'on superpose les spectres infrarouge de  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$  et de  $\text{FeSbO}_4$ , on observe que les deux domaines correspondant aux élongations Sb-O de pont se retrouvent avec une translation de  $15 \text{ cm}^{-1}$  sur les deux spectres; de plus, ces deux domaines ne sont pas élargis sur le spectre de  $\text{FeSbO}_4$ . Par contre, le domaine de fréquences d'élongation des liaisons de cycle, n'apparaît pas sur le spectre de  $\text{FeSbO}_4$ .

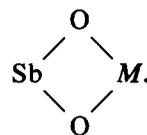
On peut donc penser que dans les composés  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}\text{O}_4$ , au lieu d'une distribution statistique des atomes A et B, il existe un ordre à courte distance  $ABABAB \dots$  le long de l'axe c. En effet, si l'on compare la stabilité des cycles



( $M = M^{\text{II}}$  ou  $M^{\text{III}}$ ) d'après les valeurs des constantes de force  $f_{\text{Sb-O}}$  et  $f_{\text{M-O}}$  (Tableau II) on conçoit que les cycles



soient très peu stables et que, dans ces conditions, les atomes M aient tendance à s'entourer plutôt d'atomes d'antimoine; un tel assemblage paraît satisfaisant sur le plan des énergies d'interaction entre atomes, est favorable pour la polarisation de l'oxygène et est compatible avec la non existence des liaisons Sb-O de cycle. On aurait donc alors surtout des cycles



Cependant, si l'on admet cet ordre à courte

distance dans la succession des atomes métalliques  $A$  et  $B$  le long de l'axe  $c$ , il doit nécessairement exister aussi des liaisons de type  $Sb-O$  terminales, telles que l'atome d'oxygène soit lié à un atome  $Sb$  et deux atomes  $M$ . Nous avons vu, lors de l'étude des niobates et tantalates de structure columbite, des liaisons terminales  $Nb-O$  ou  $Ta-O$ , caractérisées par des fréquences vers  $850-900\text{ cm}^{-1}$  avec une fréquence de vibration correspondant à l'élongation totalement symétrique, de forte intensité en diffusion Raman (7, 8, 13). Or nous n'observons rien de tel sur les spectres de  $FeSbO_4$ . Ces liaisons terminales, si elles existent, sont donc plus faibles que dans la columbite; et ceci peut en effet s'expliquer par divers facteurs:

—les liaisons  $Sb-O$  terminales ne pointent pas comme dans la columbite en direction du champ des cations divalents, mais se trouvent à l'intérieur du réseau rigide de la structure trirutile.

—les constantes de force des liaisons  $Fe^{3+}-O$  sont certainement un peu plus fortes que les constantes de force des liaisons  $Fe^{2+}-O$  (ou  $Co^{2+}$ ) et en conséquence les liaisons  $Sb-O$  un peu plus faibles dans  $FeSbO_4$  que dans  $CoSb_2O_6$  (2). Ceci est d'ailleurs confirmé par le déplacement des fréquences de  $FeSbO_4$  par rapport à celles de  $CoSb_2O_6$ : le domaine  $400-800\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux élongations des liaisons  $Sb-O$  est déplacé vers les basses fréquences sur le spectre de  $FeSbO_4$  et le domaine  $200-400\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux mouvements des cations divalents est déplacé vers les hautes fréquences.

## Conclusion

Les études spectroscopiques par absorption infrarouge et diffusion Raman et l'analyse en coordonnées normales, permet de confirmer, de compléter ou d'expliquer un certain nombre de connaissances structurales dans le domaine des oxydes mixtes. Outre les données chiffrées sur les cons-

tantes de force des liaisons des édifices tridimensionnels rencontrés, on peut être amenés à faire des comparaisons de stabilité ou expliquer certaines relations de phases; l'étude effectuée sur l'ensemble des niobates et tantalates de structure columbite et sur l'ensemble des tantalates et antimoniates de structure trirutile, nous a permis:

—de caractériser le champ de force des deux structures et les liaisons chimiques qui y sont impliquées.

—de comparer la rigidité des deux structures, d'où leur domaine d'existence selon la grosseur des cations divalents.

—de comparer leur stabilité et les déformations possibles d'une structure dans l'autre.

—d'apporter quelques précisions sur l'assemblage des atomes métalliques dans la structure rutile  $A^{III}B^VO_4$ , notamment sur la possibilité d'un ordre à courte distance.

## Références

1. E. HUSSON, Y. REPELIN, N. Q. DAO, ET H. BRUSSET, *Mater. Res. Bull.* **12**, 1199 (1977).
2. E. HUSSON, Y. REPELIN, ET H. BRUSSET (avec la coll. tech. de A. CERZ), *Spectrochim. Acta A* **35**, 1177 (1979).
3. V. G. BAYER, *Ber. Deut. Keram. Ges.* **39**, 535 (1962).
4. E. HUSSON, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **286**, 377 (1978).
5. R. FRANCK, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1972).
6. E. HUSSON, Y. REPELIN, N. Q. DAO, ET H. BRUSSET, *Spectrochim. Acta A* **33**, 995 (1977).
7. E. HUSSON, Y. REPELIN, N. Q. DAO, ET H. BRUSSET, *J. Chem. Phys.* **66**, 5173 (1977).
8. E. HUSSON, Y. REPELIN, ET H. BRUSSET (avec la coll. tech. de A. CERZ), *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **I**, 426 (1979).
9. Y. REPELIN, E. HUSSON, N. Q. DAO, ET H. BRUSSET, *Spectrochim. Acta A* **35**, 1165 (1979).
10. Y. REPELIN, E. HUSSON, N. Q. DAO, ET H. BRUSSET, *Spectrochim. Acta A* **36**, 253 (1980).
11. P. AHMAD, L. DIXIT, ET N. K. SANYAL, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **12**, 489 (1974).
12. N. K. SANYAL ET L. DIXIT, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **11**, 452 (1973).
13. E. HUSSON, Y. REPELIN, N. Q. DAO, ET H. BRUSSET, *J. Chem. Phys.* **67**, 1157 (1977).

14. J. H. CUMMINGS ET S. H. SIMONSEN, *Amer. Mineral.* **55**, 90 (1970).
15. H. WEITZEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **380**, 119 (1971).
16. R. T. SANDERSON, "Inorganic Chemistry," Reinhold, New York (1967).
17. J. C. BERNIER ET P. POIX, *Ann. Chim. (Paris)* **3**, 119 (1968).
18. H. VINCENT, B. BOCHU, J. J. AUBERT, J. C. JOUBERT, ET M. MAREZIO, *J. Solid State Chem.* **24**, 245 (1978).
19. A. BYSTROM, B. HOK, ET B. MASON, *Ark. Kemi Mineral. Geol. B* **15**, 1 (1941).
20. H. J. GOLDSCHMIDT, *Metallurgia* **62**(374), 241 (1960).
21. J. SENEGAS ET J. GALY, *J. Solid State Chem.* **5**, 481 (1972).
22. E. J. FELTEN, *Mater. Res. Bull.* **2**, 13 (1967).
23. G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1191 (1964).
24. J. B. GOODENOUGH, *Phys. Rev.* **117**, 6, 1442 (1960).
25. Y. REPELIN, E. HUSSON, ET H. BRUSSET (avec la coll. tech. de A. CEREZ) *Spectrochim. Acta A* **35**, 937 (1979).
26. C. ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, T. Dupuis, R. Franck, ET M. Harmelin, *J. Chim. Phys.* **67**, 2037 (1970).
27. K. BRANDT, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **318**, 89 (1962). (1943).
28. C. KELLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **318**, 89 (1962).
29. F. LAVES, G. BAYER, ET A. PANAGOS, *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **43**, 217 (1963).
30. W. B. WHITE ET V. G. KERAMIDES, in "Solid State Chemistry: Proceedings, 5th Mater. Research Symposium, July 1972," Nat. Bur. Stand. Spec. Publ. 364, U.S. Govt. Printing Office, Washington, D.C. (1972).