

Champ de force et caractérisation des liaisons dans les niobates et tantalates de structure de type "blocs 1 × 2"

Y. REPELIN,* E. HUSSON, 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 24, 1980; in final form September 29, 1980

The vibrational study of the three families of the niobates and tantalates of "1 × 2 block"-type structure shows that some vibrational frequencies are characteristic of this structure. The relation between the calculated force constants and the structural characteristics permitted us to distinguish the different types of Nb-O and Ta-O bonds from each other, and to establish a relation between the polarizability of the divalent cation and the mode of linkage of the double octahedra in the layer planes. Finally, the comparison of these results with those obtained for other niobates and tantalates of various structures permitted us to determine the relative stability of all these compounds.

Introduction

L'analyse en coordonnées normales des trois types de structure "blocs 1 × 2" (1-4) nous a permis de connaître de façon précise les différentes contributions des divers modes de vibrations aux fréquences expérimentales et de définir un champ de force de valence caractéristique. Une bonne concordance entre les valeurs des fréquences calculées et observées est obtenue, aussi bien pour l'ensemble des spectres de diffusion Raman que d'absorption infra-rouge. Dans le présent travail, nous discutons des divers modes de vibrations existant dans les niobates et tantalates de structure "blocs 1 × 2" et nous précisons la nature des différentes liaisons dans cette structure. Nous examinons également les correspondances qui existent entre les va-

leurs des constantes de force calculées et les caractéristiques structurales et nous comparons les résultats de cette étude avec ceux obtenus sur les niobates et tantalates de structures différentes (perovskite, columbite ou trirutile).

Fréquences de vibrations caractéristiques

Lors de nos précédentes études (1-4), nous avons montré qu'il existe des liaisons caractéristiques du type de structure "blocs 1 × 2" se traduisant par des fréquences de vibrations caractéristiques. La Fig. 1 rappelle les divers types de liaisons introduits dans le calcul des champs de force des composés correspondants. Parmi ces liaisons, on constate que pour des liaisons de type "perpendiculaire" (d_{per}) et des liaisons "de cycle" (d_{cyc}), les vibrations d'élongation sont des modes purs, c'est-à-dire sans contribution d'autres modes normaux. Ceci se traduit par des fréquences caractéristiques. Pour les nioba-

* Correspondance à Madame Yvonne Repelin, Laboratoire de Chimie et Physico-Chimie Minérales, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, 92290 Chatenay, Malabry, France.

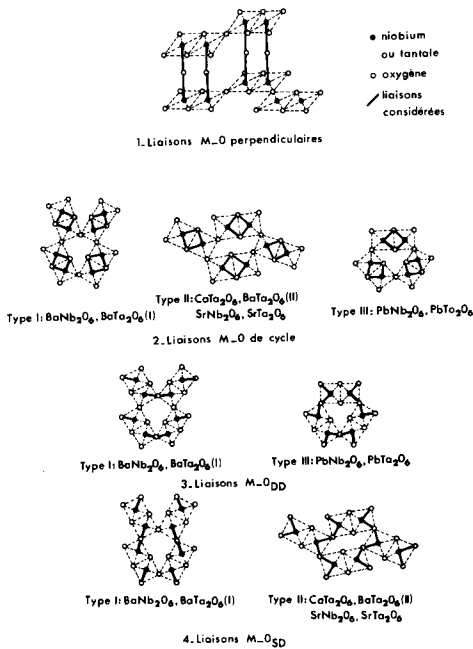


FIG. 1. Différents types de liaisons M-O (Nb-O ou Ta-O) dans les structures "blocs 1×2 ".

tes et les tantalates, les fréquences correspondant à d_{per} se trouvent vers 850 cm^{-1} . Elles sont relativement aisées à reconnaître puisqu'elles sont bien séparées du reste du spectre et elles se manifestent comme un massif d'intensité faible dans les spectres Raman et infra-rouge. D'autre part, nous constatons que, dans les autres structures, pour lesquelles nous n'avons pas de couche, ce massif est absent (niobates et tantalates de structure columbite (5, 6), tantalates et antimonates de structure trirutile (7)). Nous pouvons donc utiliser ce massif pour identifier des structures "en couches" pour lesquelles il existe des motifs doubles octaèdres dont les plans de base restent parallèles entre eux formant ainsi géométriquement des motifs en couche.

Au sujet des liaisons d_{cyc} , nous observons deux fréquences pures pour les structures en chaîne (type I et II), l'une active en Raman vers 630 cm^{-1} et l'autre active en

infra-rouge vers 450 cm^{-1} , et nous observons une fréquence à 550 cm^{-1} pour la structure en couronne (type III). Les fréquences actives en Raman sont facilement observables et pourront servir de fréquences caractéristiques des liaisons "de cycle". Les intensités de ces raies sont toujours faibles. Une étude faite sur les tantalates et antimonates de structure trirutile dans laquelle il existe aussi des liaisons Ta-O_{cyc} (ou Sb-O_{cyc}), montre l'existence d'une raie caractéristique vers 550 cm^{-1} de faible intensité (7).

Corrélations entre champ de force et structure

Lorsque nous traçons la courbe de variation des constantes de force fd des différents types de liaison Nb-O en fonction de la longueur de la liaison, dans le cas des trois niobates de baryum, strontium et plomb (Tableau I), nous pouvons constater que nous obtenons quatre courbes (Fig. 2). Ceci est particulièrement intéressant, car, bien que les liaisons Nb-O (ou Ta-O) rencontrées dans ces composés semblent toutes du même type, c'est-à-dire que les atomes d'oxygène sont tous reliés à deux atomes de niobium (ou tantalum) et un atome de métal divalent, on peut cependant différencier ces liaisons. En effet, elles sont soit dans le plan de couches de doubles octaèdres, soit perpendiculaires à ce plan, et pour les liaisons du premier type, on peut encore différencier les types de liaisons définis ci-dessous.

Considérons tout d'abord les liaisons Nb-O (ou Ta-O) perpendiculaires au plan de couches des doubles octaèdres (d_{per}). Ce sont des liaisons Nb-O-Nb (ou Ta-O-Ta) reliant deux couches de doubles octaèdres et selon le type structural, il en existe une famille (type I) ou deux familles (type II et III) (Tableau I). On constate que la constante de force est la plus élevée de la structure (environ $3 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ pour les

TABLEAU I

LONGUEUR ET CONSTANTE DE FORCE DES DIFFÉRENTS TYPES DE LIAISONS Nb-O RENCONTRÉS DANS LES TROIS TYPES DE STRUCTURE "BLOCS 1 × 2"

Type de liaison Nb-O	Type structural I BaNb ₂ O ₆		Type structural II SrNb ₂ O ₆		Type structural III PbNb ₂ O ₆	
	Longueur (nm)	Cte de force (10 ² N · m ⁻¹)	Longueur (nm)	Cte de force (10 ² N · m ⁻¹)	Longueur (nm)	Cte de force (10 ² N · m ⁻¹)
Liaisons "perpendiculaires", d_{per}	0,197	2,81 ^a	0,201 ₅ 0,202	2,98	0,178 0,222	3,12 ₅ 2,94 ₅
Liaisons "de cycle", d_{cyc}	0,212	2,55	0,212	2,56	0,212	2,55
Liaisons "de pont", d_{DD}	0,192	2,69	0,197	2,60	0,214	2,45
Liaisons "de pont", d_{SD}	0,172	2,56	0,186 0,213	2,35 2,26	0,189	2,68

^a $fd - fdd (1)$.

niobates) et l'ordre de liaison correspondant calculé d'après Siebert (8, 9) est environ 1,3. L'accroissement de cet ordre de liaison peut être expliqué par la quasi-linéarité de la liaison Nb-O-Nb (ou Ta-O-Ta) traduisant probablement un recouvrement partiel $p\pi-d\pi$ de l'atome d'oxygène et des deux atomes de niobium (ou tantale).

Dans le plan des couches, à l'intérieur des doubles octaèdres, nous avons un cycle



pour lequel la constante de force de la liaison Nb-O a une valeur voisine de $2,6 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. Cette liaison a un ordre voisin de 1. Les autres liaisons Nb-O (ou Ta-O) relient les doubles octaèdres entre eux. On constate que les constantes de force de ces liaisons "de pont" se répartissent suivant deux courbes nettement distinctes (Fig. 2). Ce fait nous amène à examiner plus précisément l'environnement des liaisons impliquées. Nous constatons que l'atome d'oxygène pontant est situé dans un site dont l'environnement est différent selon qu'on se trouve dans l'un ou l'autre cas: la liaison Nb-O_{DD} possède de chaque côté

de la jonction Nb-O-Nb deux atomes d'oxygène de même type, c'est-à-dire, deux atomes d'oxygène de Nb-O_p ou deux atomes d'oxygène de Nb-O_{cyc}; les structures I et III possèdent respectivement une et deux familles de ce type de liaison, alors que la structure II n'en possède pas (Fig. 1). Par contre, la liaison Nb-O_{SD} a, de chaque côté de la jonction, un atome d'oxygène de Nb-O_p et un atome

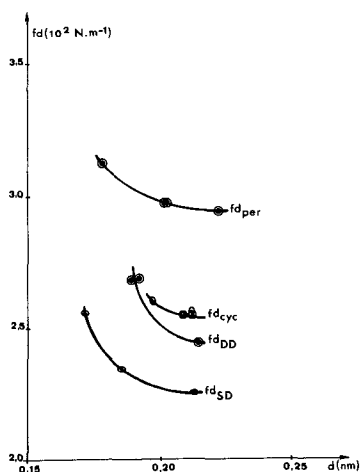


FIG. 2. Variations des constantes de force en fonction de la longueur de liaison des différents types de liaison Nb-O dans les structures "blocs 1 × 2".

d'oxygène de Nb-O_{cyc}; c'est le cas d'une famille de liaisons "de pont" dans le type structural I et de deux familles dans le type II. Les liaisons Nb-O_{DD} ont une constante de force plus élevée ($\approx 2,5 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$) que les liaisons Nb-O_{SD} qui sont soumises à plus de contrainte dans les chaînes ($\approx 2,3 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$). C'est le cas, en particulier, du niobate de plomb où l'on a un cycle fermé de trois doubles octaèdres et il peut y avoir un mouvement de vibration des liaisons Nb-O_{DD} dans la couronne ainsi formée. Par contre, si l'on considère le niobate de strontium, les liaisons Nb-O_p reliant les doubles octaèdres entre eux sont toutes de type Nb-O_{SD} et servent à former des chaînes infinies de doubles octaèdres accolés par des sommets. Cette distinction, constatée à partir des résultats expérimentaux, permet de rendre compte de la différence de stabilité entre les composés "blocs 1 × 2" dont l'agencement des blocs est différent. Toute chose étant égale par ailleurs, les composés en couronne sont plus stables (type III) que les composés de type I, eux-mêmes plus stables que ceux de type II (4). On constate enfin que ces liaisons ont également un ordre de liaison voisin de 1.

Concernant les constantes de force de déformation d'angles O-Nb-O (O-Ta-O), nous avons trouvé deux valeurs différentes de constantes de force, selon que les angles sont dans les plans de couches ou perpendiculaires à ces plans. Les valeurs correspondant au premier type d'angles sont nettement plus faibles, comprises entre 0,18 et $0,35 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ (1-4). Quant au deuxième type d'angles, les valeurs trouvées pour l'ensemble des niobates ($0,53 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$) sont tout à fait comparables aux valeurs $f(\text{O-Nb-O})$ obtenues avec les niobates de structure columbite ($0,50 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$) (10, 11) et avec le niobate de lithium LiNbO₃ ($0,50 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$) (12). Les travaux de Last (13) sur les composés

perovskite donnent les mêmes valeurs ($0,52 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$).

Pour les constantes de force de déformation d'angles Nb-O-Nb (Ta-O-Ta), les valeurs obtenues sont également voisines de celles trouvées dans les composés columbite. Cependant, si l'on regarde les distributions d'énergie potentielle, on voit que ces constantes ont une contribution assez forte, pouvant atteindre 41% dans les vibrations actives dans le domaine de basses fréquences, alors que cette contribution ne dépasse pas 15% dans les autres structures. Ceci confirme ce que nous avons dit (1) lors de l'étude comparative des spectres d'absorption infra-rouge et de diffusion Raman de l'ensemble des composés, à savoir que les raies de basses fréquences pouvaient être attribuées à des modes d'enchaînement des doubles octaèdres dans les couches.

Enfin, concernant les constantes de torsion, les valeurs obtenues sont très faibles donc peu significatives (comprises entre 0,04 et $0,09 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$). Cependant nous pouvons constater une relation entre les valeurs des constantes de torsion et les valeurs des constantes de déformation des angles O-M^V-O situés dans les plans de couches: plus le plan de couche est déformé, plus la valeur de la constante de torsion est faible et plus la valeur de la constante de déformation est grande, et ces valeurs se rapprochent de celles trouvées dans les structures où il n'existe pas de couches (perovskite, columbite, trirutile).

Discussion

Les valeurs des constantes de force d'élongation des liaisons Ta-O sont légèrement supérieures à celles des constantes de force d'élongation des liaisons Nb-O. Ceci a déjà été rencontré lors de l'étude des composés de structure columbite (6) et est en bon accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs (14, 15). Ce résultat

TABLEAU II
QUELQUES CARACTÉRISTIQUES DES CATIONS M^{2+}

Cation	Rayon ionique (17, 18) (nm)	Electro- négativité (18) (Pauling)	Polarisa- bilité (17) (10^{-30} m^3)
Ca^{2+}	0,099	1,0	0,60
Sr^{2+}	0,113	1,0	0,90
Ba^{2+}	0,135	0,9	1,69
Pb^{2+}	0,120	1,8	3,60

est à rapprocher aussi de ceux concernant la série Ta, Sb de structure trirutile (7) et de ceux de Cotton et Wing (16) concernant la série Cr, Mo, W.

D'autre part, l'existence de deux courbes distinctes sur la Fig. 2 (fd_{SD} et fd_{DD}) pour les valeurs de constantes de force des liaisons Nb-O_p, est reliée aux deux types d'enchaînement des doubles octaèdres dans les couches. On peut interpréter cette différence de structure comme reliée directement aux cations de métal divalent par l'intermédiaire du rayon ionique, de l'électronégativité ou de la polarisabilité du cation M^{2+} . Selon nos résultats, il semble que c'est plutôt dans la différence de polarisabilité que se trouve l'explication de la différence d'arrangement structural. En effet, les valeurs de rayons ioniques, d'électronégativité et de polarisabilité des différents cations divalents (Tableau II) montrent que les polarisabilités varient

dans le sens Ca → Sr → Ba → Pb. Selon notre classement des types de liaisons, on constate que le composé de plomb ne possède que des liaisons de type Nb-O_{DD}, le composé de strontium (et calcium) que des liaisons de type Nb-O_{SD}, tandis que le composé de baryum possède les deux types de liaisons; sa structure est donc intermédiaire entre les structures des deux composés précédents. Ceci explique l'existence d'un tantalate de baryum, BaTa₂O₆(II), isostructural du composé de strontium (et calcium) et d'un niobate de baryum de variété pseudo-hexagonale métastable BaNb₂O₆ (19) présentant de grandes analogies de structure avec le niobate de plomb rhomboédrique PbNb₂O₆ et le niobate de baryum orthorhombique BaNb₂O₆ étudiés.

Enfin, comme nous l'avons constaté, nous n'avons affaire, dans ces composés de structure "blocs 1 × 2", qu'à des liaisons Nb-O (ou Ta-O) ayant un même ordre de liaison, sensiblement égal à 1. Ces liaisons ont cependant des longueurs différentes dépendant de la forme de la cavité et de la position des cations M^{2+} dans la cavité.

Comparaison avec d'autres types de structure

Les composés de type perovskite, selon Wells (20), doivent avoir une structure moins stable que les composés de type "blocs 1 × 2", ce que nous avons trouvé en

TABLEAU III
VALEURS MOYENNES (EN $10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$) DES CONSTANTES DE FORCE D'ÉLONGATION ET DE DÉFORMATION DANS LES STRUCTURES PEROVSKITES ET "BLOCS 1 × 2"

Types de constantes de force	Perovskite KNbO ₃ (13)	Perovskite déformée (12)		"blocs 1 × 2"	
		LiNbO ₃	LiTaO ₃	Niobates	Tantalates
M^V-O	1,72	1,94	2,11	2,65	2,96
$O-M^V-O$	0,52	0,50	0,70	0,54	0,60
$O-M^V-O$ dans le plan de couche				0,22	0,38
M^V-O-M^V		0,06	0,01	0,11	0,10

TABLEAU IV

VALEURS MOYENNES (EN $10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$) DES CONSTANTES DE FORCE DE LIAISONS $M^V\text{-O}$ DANS DIVERS COMPOSÉS DE STRUCTURES "BLOCS 1×2 ", COLUMBITE, TRIRUTILE ET PbSb_2O_6

Type de liaison	"blocs 1×2 "	Columbite (6, 10)	Trirutile (7)	Type PbSb_2O_6 (21)
Nb-O	2,65	2,19		
Ta-O	2,96	2,35	2,29	
Sb-O			2,48	2,06

comparant les champs de force de valence obtenus (Tableau III).

Dans les composés de structure columbite, trirutile ou type PbSb_2O_6 , il existe, comme dans la structure "blocs 1×2 ", des octaèdres NbO_6 (TaO_6 ou SbO_6) liés par des arêtes, cependant ils sont disposés en quinconce plutôt qu'en couches, il est donc intéressant de comparer la stabilité de ces structures.

Le Tableau IV représente les valeurs moyennes des constantes de force de tous les types de liaisons $M\text{-O}$ (Nb-O, Ta-O ou Sb-O) existant dans ces structures. Si la stabilité de la structure dépend de la valeur moyenne de la constante de force de liaison $M\text{-O}$, nous pouvons conclure que les composés de structure type PbSb_2O_6 sont les moins stables, toutefois plus stables que les composés de type perovskite. Par contre, les composés "blocs 1×2 " sont les plus stables.

Conclusion

Bien que les structures que nous étudions soient des structures tridimensionnelles et donc que, de façon générale, il n'y ait pas de fréquences caractéristiques, nous avons observé, grâce à nos analyses, qu'il existe cependant quelques fréquences qui permettent de déterminer le type structural. C'est le cas, par exemple, des fréquences vers 850 cm^{-1} en infra-rouge et en Raman; leur existence signifie qu'on a affaire à une structure en couches.

Le champ de force obtenu, bien

qu'approché, du fait que nous n'avons pas introduit toutes les constantes d'interaction, est cependant suffisamment précis pour rendre compte de petites différences structurales: ainsi, les valeurs des constantes de force d'élongation des liaisons Nb-O (Ta-O) varient en fonction de la longueur de ces liaisons, la valeur des constantes de force d'élongation des liaisons Nb-O_p (Ta-O_p) dépend du mode d'enchaînement des doubles octaèdres dans les couches, les petites différences de valeurs sont suffisantes pour mettre en évidence la différence de nature de ces liaisons dans la structure "blocs 1×2 ". Elles nous ont permis de déterminer la stabilité relative des trois types de composés étudiés.

D'autre part, nous avons établi une relation entre les types de structure "blocs 1×2 " et la polarisabilité des cations M^{2+} .

Enfin, la comparaison entre les champs de force des oxydes multiples de structures perovskite, columbite, trirutile, type PbSb_2O_6 et "blocs 1×2 ", définit un ordre croissant de stabilité, suivant la séquence perovskite, type PbSb_2O_6 , trirutile, columbite et "blocs 1×2 ".

Références

1. Y. REPÉLIN, E. HUSSON, ET H. BRUSSET, avec la coll. tech. de A. CEREZ, *Spectrochim. Acta Part A* **35**, 937 (1979).
2. Y. REPÉLIN, E. HUSSON, NGUYEN QUY DAO, ET H. BRUSSET, *Spectrochim. Acta Part A* **35**, 1165 (1979).
3. Y. REPÉLIN, E. HUSSON, NGUYEN QUY DAO, ET H. BRUSSET, *Spectrochim. Acta Part A* **36**, 253 (1980).

4. Y. REPELIN, E. HUSSON, NGUYEN QUY DAO, ET H. BRUSSET, *Mater. Res. Bull.* **15**, 985 (1980).
5. E. HUSSON, Y. REPELIN, NGUYEN QUY DAO, ET H. BRUSSET, avec la coll. tech. de E. FARDOUET, *Spectrochim. Acta Part A* **33**, 995 (1977).
6. E. HUSSON, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **286**, 377 (1978).
7. E. HUSSON, Y. REPELIN, ET H. BRUSSET, avec la coll. tech. de A. CEREZ, *Spectrochim. Acta Part A* **35**, 1177 (1979).
8. H. SIEBERT, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **273**, 170 (1953).
9. H. SIEBERT, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **274**, 34 (1953).
10. E. HUSSON, Y. REPELIN, NGUYEN QUY DAO, ET H. BRUSSET, *J. Chem. Phys.* **66**, 5173 (1977).
11. E. HUSSON, Y. REPELIN, NGUYEN QUY DAO, ET H. BRUSSET, *J. Chem. Phys.* **67**, 1157 (1977).
12. Y. REPELIN, E. HUSSON, ET H. BRUSSET, A paraître.
13. J. T. LAST, *Phys. Rev.* **105**(6), 1740 (1957).
14. N. K. SANYAL ET L. DIXIT, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **11**, 452 (1973).
15. P. AHMAD, L. DIXIT, ET N. K. SANYAL, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **12**, 489 (1974).
16. F. A. COTTON ET R. M. WING, *Inorg. Chem.* **4**, 867 (1965).
17. M. GARRIC, "Cours de chimie," tome I, Dunod, Paris (1970).
18. R. T. SANDERSON, "Inorganic Chemistry," Reinhold, New York (1967).
19. R. S. ROTH ET J. L. WARING, *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A* **65**(4), 337 (1961).
20. A. F. WELLS, "Structural Inorganic Chemistry," 3rd ed., p. 78 Oxford Univ. Press (Clarendon), London/New York (1962).
21. M. T. VANDENBORRE, E. HUSSON, ET H. BRUSSET, avec la coll. tech. de A. CEREZ, *Spectrochim. Acta Part A* **36**, 1045 (1980).