

Etude cristallographique comparée et conductivité électrique de deux tellurates mixtes: $\text{Ag}_x\text{Na}_{2-x}\text{Te}_2^{\text{IV}}\text{Te}_3^{\text{VI}}\text{O}_{14}$ ($x = 0,4$) et $\text{K}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}_3^{\text{VI}}\text{O}_{12}$

WALOEJO LOEKSMANTO, JACQUES MORET, MAURICE MAURIN,
ET ETIENNE PHILIPPOT

*Laboratoire de Chimie Minérale C, E.R.A. 314, Chimie des Matériaux,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène
Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France*

Received April 10, 1979; in revised form September 19, 1979

$\text{Ag}_x\text{Na}_{2-x}\text{Te}_2^{\text{IV}}\text{Te}_3^{\text{VI}}\text{O}_{14}$ ($x = 0,40$) est monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$ avec $a = 6,333(2)$, $b = 24,681(8)$, $c = 7,308(2)$ Å, $\beta = 110,84(2)^\circ$ et $Z = 4$. L'affinement de la structure converge vers une valeur de $R = 0,041$. L'ossature tridimensionnelle de la structure est caractérisée par la présence de couches d'octaèdres $(\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_4)_n$ à lacunes hexagonales comme dans $\text{K}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}_3^{\text{VI}}\text{O}_{12}$ et de groupements $\text{Te}_2^{\text{IV}}\text{O}_8$. Les différences entre ces deux structures sont expliquées par les rayons ioniques respectifs des cations mis en jeu. Les résultats des mesures de conductivité électrique sur poudre comprimée sont présentés.

$\text{Ag}_x\text{Na}_{2-x}\text{Te}_2^{\text{IV}}\text{Te}_3^{\text{VI}}\text{O}_{14}$ ($x = 0,40$) is monoclinic, space group $P2_1/c$ with $a = 6.332(2)$ Å, $b = 24.681(8)$ Å, $c = 7.308(2)$ Å, $\beta = 110.84(2)^\circ$, and $Z = 4$. The structure refinement was performed to a final R value of 0.041. The tridimensional network is characterized by corner-sharing octahedral sheets $(\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_4)_n$, with hexagonal sites as in $\text{K}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}_3^{\text{VI}}\text{O}_{12}$, and $\text{Te}_2^{\text{IV}}\text{O}_8$ groups. The differences between these two crystal structures are discussed in terms of ionic radii of Na, Ag, and K cations. The results of electric conductivity measurements on homogenous ceramic disks are reported.

Introduction

Si l'étude chimique et cristallographique des tellurates et tellurites simples a pris un net développement ces dernières années, il n'en est pas de même des phases mettant en jeu le tellure à ses deux degrés d'oxydation (Te^{IV} et Te^{VI}). Jusqu'à ces dernières années, seuls les oxydes Te_2O_5 (1) et Te_4O_9 (2) ainsi que l'oxyhydroxyde $\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_6$ (3) étaient connus avec certitude. Tout récemment nous avons pu synthétiser et étudier deux composés cationiques du tellure IV et du tellure VI mettant en jeu respectivement les cations potassium et

ammonium (4, 5). Parallèlement Effenberger et Mayer ont mis en évidence l'existence d'une phase mixte à l'état naturel en étudiant le minéral "Carlfriesit", CaTe_3O_8 (6). Il semble, d'après ces résultats fragmentaires, que la présence du tellure à ses deux degrés d'oxydation, associé à un cation monovalent ou divalent, favorise une coordination élevée du tellure IV par les atomes d'oxygène.

Nous avons voulu développer ces résultats fragmentaires par l'introduction d'autres cations métalliques. Ici, nous rapporterons notre étude d'un composé mixte mettant en jeu les ions sodium et argent.

Partie expérimentale

Dans cette étude, nous sommes partis d'un mélange d'acide tellurique $\text{Te}(\text{OH})_6$, d'oxyde de tellure TeO_2 , d'une solution 0,5 N de soude et d'argent métal dans un tube d'or scellé. L'ensemble introduit dans un réacteur à haute pression, a été soumis à une température de 410°C et une pression de 1200 bars pendant 5 jours.

Après refroidissement, on peut extraire du tube en or une masse bien cristallisée, constituée en majeure partie de petits cristaux de couleur jaune-orange. C'est un de ces cristaux qui a été choisi pour la suite de notre étude. Un dosage qualitatif des éléments Na et Ag sur ce dernier, à la microsonde de Castaing, confirme bien la présence simultanée et la répartition statistique de ces deux cations dans le monocristal.

Une étude préliminaire en chambre de Weissenberg et de précession de Buerger permet de déterminer les constantes radiocristallographiques de la maille que nous avons regroupées dans le Tableau I. Les monocristaux se présentent sous forme de petits parallélépipèdes, très réguliers, de couleur jaune-orange. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un monocristal dont toute les distances entre face étaient égales à 0,1 mm ($0\bar{1}1-0\bar{1}\bar{1}$, $011-0\bar{1}\bar{1}$, $100-\bar{1}00$).

Pour l'enregistrement des intensités de diffraction, nous avons utilisé un diffractomètre automatique Nonius CAD 4 (rayonnement $\text{MoK}\alpha$, monochromateur à lame de graphite) avec un balayage $\omega-\theta$. 1487 réflexions indépendantes, pour des valeurs de $\theta \leq 30^\circ$ et de $\sigma(I)/I \leq 0,30$ ont été conservées pour la détermination et l'affinement de la structure. La valeur de $\sigma(I)/I$ a été calculée d'après la relation proposée par Susa et Steinfink (7). Les corrections d'absorption bien que faibles (facteur de transmission entre 0,81 et 0,88) ont été calculées.

Détermination et affinement de la structure

Bien que les chevauchements soient nombreux, après de nombreux essais nous avons pu localiser les six atomes indépendants de tellure de la structure (deux en position particulière $2a$ et $2b$, les quatre autres en position générale $4e$) à l'aide d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle.

Deux cycles d'affinement des atomes localisés, suivi d'une synthèse de différence de Fourier tridimensionnelle utilisant la contribution de ces atomes, permettent de préciser la position de tous les atomes restants. Toutefois, avec l'hypothèse rete-

TABLEAU I
DONNÉES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES DE
 $\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Te}_2^{\text{VI}}\text{Te}_3^{\text{VI}}\text{O}_{14}$, $x = 0,4^a$

Maille monoclinique avec

$a = 6,632(2) \text{ \AA}$	$M_r = 941,9$
$b = 24,681(8) \text{ \AA}$	Masse volumique (20°C, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
$c = 7,308(2) \text{ \AA}$	$\rho_{\text{cal}} = 5,59$
$\beta = 110,84(2)$	$\rho_{\text{exp}} = 5,50$
$V = 1118,2 \text{ \AA}^3$	Groupe d'espace $P2_1/c$
$Z = 4$	Coefficient d'absorption linéaire:
	$\mu = 135,3 \text{ cm}^{-1} (\text{MoK}\alpha, \lambda = 0,7107 \text{ \AA})$

^a Pour tous les tableaux, les écarts types entre parenthèses se rapportent aux derniers chiffres significatifs.

nue d'un rapport Na/Ag = 1, on constate que le facteur de température de l'atome d'argent est anormalement élevé ($B \approx 6 \text{ \AA}^2$) et ceci même après application des corrections d'absorption. Une succession d'affinements en faisant varier la valeur du rapport Na/Ag permet de lui attribuer une

valeur proche de 4, d'où la formule globale $\text{Ag}_x\text{Na}_{2-x}\text{Te}_2^{\text{IV}}\text{Te}_3^{\text{VI}}\text{O}_{14}$ avec $x = 0,40 \pm 0,05$ pour une valeur de $R = 0,052$.

Un affinement final, tenant compte de la contribution thermique anisotrope des seuls atomes lourds converge vers une valeur de $R = 0,041$. Le Tableau II rassemble

TABLEAU II
POSITIONS ATOMIQUES FINALES DE $\text{Ag}_x\text{Na}_{2-x}\text{Te}_2^{\text{IV}}\text{Te}_3^{\text{VI}}\text{O}_{14}$, ET FACTEURS DE TEMPÉRATURE ISOTROPE CORRESPONDANTS^a

Atome	Notation de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	B (\AA^2)	
Te(1)	2a	0	0	0	0,25(3)	
Te(2)	2b	0	0	0,5	0,26(3)	
Te(3)	4e	0,3986(2)	0,18896(5)	0,6040(2)	0,45(2)	
Te(4)	4e	0,4621(2)	0,07097(5)	0,8316(2)	0,44(2)	
Te(5)	4e	0,8669(2)	0,25087(5)	0,4497(1)	0,24(2)	
Te(6)	4e	0,9327(2)	0,12526(4)	0,2280(2)	0,29(2)	
Na	4e	0,9506(14)	0,1264(3)	0,7354(11)	0,56(14)	
Ag,Na	4e	0,4792(7)	0,0665(2)	0,3471(5)	1,21(8)	
O(1)	4e	0,025(2)	0,4743(5)	0,260(2)	0,5(2)	
O(2)	4e	0,041(2)	0,0746(5)	0,082(2)	0,6(2)	
O(3)	4e	0,304(2)	-0,0078(5)	0,105(2)	0,3(2)	
O(4)	4e	0,288(2)	0,0185(5)	0,558(2)	0,4(2)	
O(5)	4e	0,606(2)	0,3954(5)	0,180(2)	0,5(2)	
O(6)	4e	0,294(2)	0,3539(5)	0,263(2)	0,3(2)	
O(7)	4e	0,874(2)	0,2249(5)	0,704(2)	0,5(2)	
O(8)	4e	0,640(2)	0,1048(5)	0,091(2)	0,5(2)	
O(9)	4e	0,921(2)	0,1740(5)	0,019(2)	0,4(2)	
O(10)	4e	0,823(2)	0,3244(5)	0,873(2)	0,5(2)	
O(11)	4e	0,920(2)	0,0755(5)	0,427(2)	0,7(2)	
O(12)	4e	0,568(2)	0,2626(5)	0,363(2)	0,6(2)	
O(13)	4e	0,173(2)	0,2570(5)	0,038(2)	0,8(2)	
O(14)	4e	0,222(2)	0,1429(5)	0,363(2)	0,7(2)	
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te(1)	0,0079(8)	0,0015(6)	0,0020(6)	0,0005(12)	0,0063(11)	-0,0003(11)
Te(2)	0,0076(8)	0,0012(6)	0,0012(6)	-0,0020(12)	0,0040(11)	-0,0007(11)
Te(3)	0,0083(6)	0,0051(5)	0,0052(5)	0,0009(9)	0,0063(8)	0,0012(9)
Te(4)	0,0080(6)	0,0063(5)	0,0042(5)	-0,0014(9)	0,0058(9)	0,0010(9)
Te(5)	0,0071(6)	0,0018(4)	0,0015(4)	0,0009(9)	0,0037(8)	-0,0010(9)
Te(6)	0,0087(6)	0,0012(5)	0,0025(4)	0,0000(9)	0,0062(7)	0,0000(9)
Na	0,012(4)	0,004(3)	0,013(4)	-0,003(7)	0,017(7)	-0,005(6)
Ag,Na	0,018(2)	0,017(2)	0,013(2)	0,000(4)	0,013(3)	-0,010(3)

^a Le facteur de température anisotrope pour les atomes de Te, Na et Ag est de la forme: $\exp(-2\pi^2(h^2a^*U_{11} + k^2b^*U_{22} + l^2c^*U_{33} + hka^*b^*U_{12} + hla^*c^*U_{13} + klb^*c^*U_{23}))$.

les coordonnées atomiques finales et les facteurs de température correspondants.

Les facteurs de diffusion atomiques utilisés sont ceux calculés par Doyle et Turner (8) pour l'argent, le potassium et l'oxygène et par Cromer et Waber (9) pour le tellure. La liste des facteurs de structure peut être obtenue auprès des auteurs, sur demande.

Description de la structure

La structure de $Ag_xNa_{2-x}Te_2^{IV}Te_3^{VI}O_{14}$ est essentiellement constituée de couches d'octaèdres $Te^{VI}O_6$, parallèle au plan (b,c) à une côte $x \approx 0,0$ (Fig. 1). Ces couches sont fortement reliées entr'elles par les atomes de tellure IV, reliés deux par deux en groupement $Te_2^{IV}O_8$ (Fig. 2) et situés à des côtes $x \approx 0,5$. Les cations argent et sodium se localisent ainsi dans les sites inoccupés de cette structure tridimensionnelle, leur répartition sur les divers types de sites étant dictée par leur encombrement respectif.

Les couches d'octaèdre peuvent être décrites comme étant constituées de chaînes d'octaèdres $Te^{VI}O_6$ parallèles à la direction de l'axe c, chaque octaèdre mettant en commun deux sommets opposés avec deux octaèdres voisins. Ces chaînes de formule global $(TeO_6)_n$ sont à leur tour très fortement reliées entr'elles pour consti-

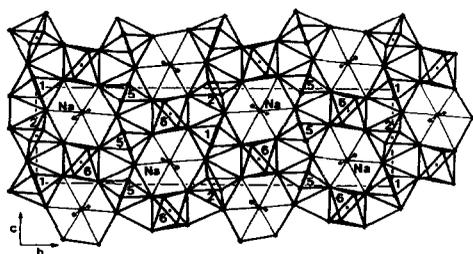


FIG. 1. Couches d'octaèdres parallèles au plan (b, c) mettant en évidence les lacunes hexagonales occupées par des atomes de sodium (les chiffres correspondent à ceux des atomes de tellure VI).

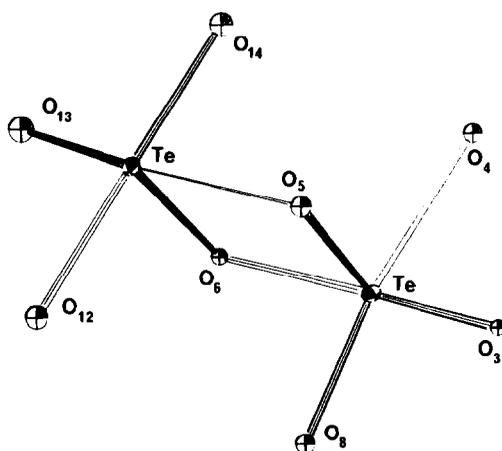


FIG. 2. Groupement Te_2O_8 .

tuer des couches d'octaèdres de formule globale $(TeO_4)_n$. Leur liaison se fait par l'intermédiaire d'octaèdres TeO_6 qui mettent en commun les quatre sommets d'un plan équatorial avec quatre sommets de quatre octaèdres différents, de deux chaînes voisines (Fig. 1).

Ces couches d'octaèdres $(TeO_4)_n$, comparables à celles rencontrées dans $K_2Te^{IV}Te_3^{VI}O_{12}$ (4), font ainsi apparaître des lacunes, de symétrie approximativement hexagonale, semblables à celles de couches isolées de type pyrochlore. Cet arrangement en couches d'octaèdres est différent de celui rencontré dans H_2TeO_4 (10) ou Te_2O_5 (1) où cependant la formule globale retenue et aussi $(TeO_4)_n$.

Nous avons rassemblé au Tableau III l'ensemble des distances Te-O et la valeur limite des angles O-Te-O correspondants des octaèdres TeO_6 . On constate que leur distorsion est faible sur les distances Te-O ($\langle Te-O \rangle = 1,92 \text{ \AA}$ en bon accord avec les valeurs de la littérature) mais plus marquée du point de vue angulaire. On peut toutefois scinder les distances Te-O en deux groupes: distances équatoriales de pont $\langle Te^{VI}-O-Te^{VI} \rangle = 1,94 \text{ \AA}$ et distances axiales $\langle Te-O \rangle = 1,88 \text{ \AA}$.

Ces liaisons axiales dirigées entre les

TABLEAU III
ENVIRONNEMENT DES ATOMES DE TELLURE, DISTANCES (EN Å) ET ANGLES
(EN °) CARACTÉRISTIQUES

Te ^{VI}		Te ^{IV}
Octaèdres d'une chaîne		Distances Te-O < 3,10 Å
2x	Te(1)-O(3) = 1,893(13)	Te(3)-O(6) = 1,879(12)
2x	Te(1)-O(2) = 1,925(13)	Te(3)-O(13) = 1,935(14)
2x	Te(1)-O(1) = 1,929(12)	Te(3)-O(14) = 2,076(13)
		Te(3)-O(12) = 2,183(13)
2x	Te(2)-O(4) = 1,862(13)	Te(3)-O(5) = 2,449(13)
2x	Te(2)-O(1) = 1,951(12)	
2x	Te(2)-O(11) = 1,959(13)	Te(3)-O(12) = 3,006(13)
	Te(5)-O(12) = 1,880(14)	Te(4)-O(5) = 1,847(13)
	Te(5)-O(13) = 1,907(15)	Te(4)-O(8) = 2,007(12)
	Te(5)-O(7) = 1,908(12)	Te(4)-O(3) = 2,090(12)
	Te(5)-O(9) = 1,922(12)	Te(4)-O(6) = 2,160(12)
	Te(5)-O(10) = 1,932(12)	
	Te(5)-O(7) = 1,952(12)	Te(4)-O(4) = 2,332(12)
		Te(4)-O(1) = 3,034(13)
Octaèdre entre chaînes		Principaux angles
	Te(6)-O(14) = 1,868(14)	O(5)-Te(3)-O(6) = 71,6(5)
	Te(6)-O(8) = 1,909(13)	O(5)-Te(3)-O(12) = 101,3(5)
	Te(6)-O(9) = 1,922(12)	O(5)-Te(3)-O(13) = 165,1(5)
	Te(6)-O(11) = 1,928(13)	O(5)-Te(3)-O(14) = 80,2(5)
	Te(6)-O(10) = 1,935(12)	O(6)-Te(3)-O(12) = 87,7(5)
	Te(6)-O(2) = 1,942(13)	O(6)-Te(3)-O(13) = 96,8(6)
		O(6)-Te(3)-O(14) = 89,7(5)
		O(12)-Te(3)-O(13) = 87,3(5)
		O(12)-Te(3)-O(14) = 176,5(5)
		O(13)-Te(3)-O(14) = 90,6(5)
Valeurs limites des angles O-Te-O voisins de 90 et 180°		O(3)-Te(4)-O(4) = 83,7(5)
	Te(1) 85,4(5)-94,6(5) et 180	O(3)-Te(4)-O(5) = 90,7(5)
	Te(2) 82,9(5)-97,1(5) et 180	O(3)-Te(4)-O(6) = 168,5(5)
	Te(5) 83,2(5)-97,2(5) et 177,0(5)-177,2(5)	O(3)-Te(4)-O(8) = 89,3(5)
	Te(6) 82,5(5)-97,4(5) et 175,3(6)-179,7(6)	O(4)-Te(4)-O(5) = 87,2(5)
		O(4)-Te(4)-O(6) = 101,6(4)
		O(4)-Te(4)-O(8) = 170,6(5)
		O(5)-Te(4)-O(6) = 79,4(5)
		O(5)-Te(4)-O(8) = 98,9(5)
		O(6)-Te(4)-O(8) = 86,4(5)

couches assurent la cohésion tridimensionnelle de la structure, essentiellement par l'intermédiaire des atomes de tellure IV. Les principales caractéristiques de l'environnement des deux atomes de tellure IV (Te(3), Te(4)) sont rassemblées dans le Tableau III. La coordination de ces atomes

est comprise entre deux types limites bien définis: 4 (ou 2 + 2) (bipyramide à base triangulaire en tenant compte de la paire libre *E* comme troisième sommet de la base triangulaire) et 5 (ou 1 + 4) pyramide à base rectangulaire (octaèdre en tenant compte de la paire libre *E*). L'atome de tellure Te(3)

se rapproche beaucoup du premier type de coordination car cet atome possède deux liaisons fortes ($\approx 1,9 \text{ \AA}$), deux intermédiaires ($\approx 2,1 \text{ \AA}$) et seulement une très faible de $2,45 \text{ \AA}$. Par contre, l'atome de tellure Te(4), se rapproche du deuxième type de coordination car il ne présente qu'une liaison courte (Te(4)-O(3) = $1,847 \text{ \AA}$) sensiblement perpendiculaire aux quatre autres comprises entre $2,01$ et $2,33 \text{ \AA}$. Cette coordination 5 (ou 1 + 4) de l'atome de tellure IV a été reconstruite dans $\text{K}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}_3^{\text{VI}}\text{O}_{12}$ (4) et $(\text{NH}_4)\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5(\text{OH})$. La Fig. 2 montre par ailleurs, que les environnements des deux atomes de tellure indépendants sont reliées pour former un groupement Te_2O_8 .

L'ossature tridimensionnelle de la structure ainsi définie fait apparaître plusieurs types de lacunes dont deux sont occupées par les cations argent et sodium. La localisation des cations sodium dans les lacunes de symétrie hexagonale, découlant de l'affinement, est confirmée par l'examen des distances cation-oxygène rassemblées au Tableau IV. Seul le cation sodium de plus petite dimension ($r_{\text{Na}^+} = 1,18 \text{ \AA}$ en coordination 8 (11)) est susceptible de s'insérer dans les lacunes hexagonales.

Comparaison avec $\text{K}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}_3^{\text{VI}}\text{O}_{12}$

Comme nous l'avons signalé brièvement, on peut rapprocher cette étude de celle de $\text{K}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_{12}$. Ces deux phases se différencient, du point de vue stoechiométrique, par une mole de TeO_2 supplémentaire dans $\text{Ag}_x\text{Na}_{2-x}\text{Te}_2^{\text{IV}}\text{Te}_3^{\text{VI}}\text{O}_{14}$. L'arrangement des octaédres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ en couches $(\text{TeO}_4)_n$ est presque identique dans les deux cas.

Nous avons vu que les lacunes hexagonales définies dans les couches $(\text{TeO}_4)_n$ étaient, dans cette étude, occupées par une partie de cations sodium. Dans $\text{K}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}_3^{\text{VI}}\text{O}_{12}$, ces lacunes restent inoccupées, les cations potassium étant localisés entre les

couches d'octaédres de part et d'autre des lacunes. Cette différence s'explique par la valeur des rayons ioniques ($r_{\text{Na}^+} = 1,18 \text{ \AA}$ et $r_{\text{K}^+} = 1,51 \text{ \AA}$ en coordination 8) (11). Le cation potassium est trop volumineux pour s'insérer dans les lacunes hexagonales de la couche. La limite d'insertion dans ces lacunes doit certainement se situer à des valeurs de rayon cationique intermédiaires entre celui du sodium et de l'argent puisque ce dernier est lui-même trop volumineux. On peut en conclure, dans notre cas, que la limite de la solution solide de composition $\text{Ag}_x\text{Na}_{2-x}\text{Te}_2^{\text{IV}}\text{Te}_3^{\text{VI}}\text{O}_{14}$ doit correspondre à $x = 1$.

Evolution de la coordination de l'atome de tellure IV dans les phases mixtes $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-Te}^{\text{VI}}$ Oxygénées

Bien que le nombre de ces phases isolées avec certitude reste encore très limité, Tableau V, il semble se dégager certaines caractéristiques, directement liées à la présence ou non d'un cation métallique associé. Comme le montre le Tableau V, la coordination de l'atome de tellure IV est toujours au moins égale à 4 (ou 2 + 2) ce qui est différent de nombreuses phases de tellurites où la coordination 3 (pyramide à

TABLEAU IV

DISTANCES CATIONS-OXYGÈNE INFÉRIEURES À $3,40 \text{ \AA}$ ET ANGLES LIMITES DE L'ENVIRONNEMENT DU CATION NA

Na-O(5) = 2,24(2)	(Ag,Na)-O(5) = 2,46(1)
Na-O(6) = 2,26(2)	(Ag,Na)-O(3) = 2,53(1)
Na-O(9) = 2,45(1)	(Ag,Na)-O(4) = 2,55(1)
Na-O(7) = 2,48(2)	(Ag,Na)-O(14) = 2,57(1)
Na-O(11) = 2,53(2)	(Ag,Na)-O(4) = 2,60(1)
Na-O(1) = 2,53(2)	(Ag,Na)-O(8) = 2,64(1)
Na-O(2) = 2,71(1)	(Ag,Na)-O(11) = 2,78(1)
Na-O(10) = 2,76(1)	(Ag,Na)-O(2) = 2,87(1)

$$\text{Angles limites O-Na-O} \begin{cases} 57,5(4) - 62,1(4) \\ 117,2(5) - 121,4(5) \\ 83,3(5) - 101,7(5) \\ 171,2(6) - 178,8(5) \end{cases}$$

TABLEAU V

ENVIRONNEMENT DES ATOMES DE TELLURE IV PAR LES ATOMES D'OXYGÈNE (EN Å) DANS LES PHASES MIXTES OXYGÉNÉES DU TELLURE

Composé	Référence					
Te ₂ O ₅	(1)	1,892	1,913	2,072	2,080	2,706
Te ₄ O ₉	(2)	1,883	1,902	2,020	2,144	2,820
H ₂ Te ₂ O ₈	(3)	1,861	1,937	2,065	2,107	2,837
CaTe ₃ O ₈	(6)	1,910	1,956	2,102	2,110	2,850
Ag _x Na _{2-x} Te ₂ ^{IV} Te ₃ ^{VI} O ₁₄	Te(3)	1,879	1,935	2,076	2,083	2,449
<i>x</i> = 0,4	Te(4)	1,847	2,007	2,090	2,161	2,332
K ₂ Te ^{IV} Te ₃ ^{VI} O ₁₂	(4)	1,920	2,017	2,017	2,275	2,275
(NH ₄)Te ^{IV} Te ^{VI} O ₅ (OH)	(5)	1,920	2,088	2,088	2,091	2,091

base triangulaire) est très courante. La coordination 4 (2 + 2) AB₄E est pratiquement parfaite pour les oxydes et oxyhydroxyde mixtes. L'apparition d'un cation métallique dans l'arrangement structural a tendance à augmenter l'indice de coordination de l'atome de tellure IV pour atteindre la coordination 5 (1 + 4) dans (NH₄)Te^{IV}Te^{VI}O₅(OH), Fig. 3. Cette coordination 5 (1 + 4) n'a d'ailleurs, à notre connaissance, jamais été rencontrée pour d'autres phases oxygénées du tellure IV. Une autre caractéristique de ces phases mixtes à cation métallique alcalin est leur coloration jaune-orange qui les différencient des autres tellurates et tellurites alcalins incolores (excepté pour CaTe₃O₈ (6) où l'auteur ne le précise pas).

Etude de la conductivité électrique

L'étude cristallographique des deux phases Ag_xNa_{2-x}Te₂^{IV}Te₃^{VI}O₁₄ et K₂Te^{IV}Te₃^{VI}O₁₂ a permis de mettre en évidence leur grande similitude structurale. Ces deux arrangements sont à classer dans les structures dites à "squelette tridimensionnel" (12, 13) puisqu'elles sont constituées de couches d'octaèdres (rappelant les structures pyrochlores) fortement reliées par des groupements mettant en jeu le tellure IV. Les lacunes ainsi définies sont occupées par les cations monovalents. Certaines phases présentant des structures lacunaires, telle Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂ (12) sont caractérisées par une conductivité ionique élevée, ce qui nous a incité à envisager des mesures de conductivité électrique sur nos composés. Bien qu'aucune mesure du nombre de transport ionique n'est été effectuée, on peut supposer que cette conductivité sera purement ionique. Les oxydes de tellure correspondants sont des conducteurs électroniques de très grande résistivité.

Ces mesures ont été effectuées sur des poudres microcristallines compactées à froid sous une pression de 12 tonnes/cm². Les disques ainsi obtenus, de diamètre 13 mm et d'épaisseur voisine de 1 mm, sont recuits à une température inférieure de 100°C à leur température de décomposition,

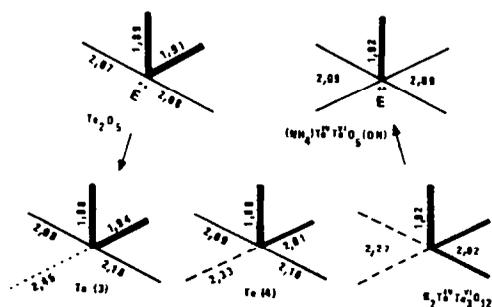


FIG. 3. Evolution de la coordination de l'atome de tellure IV dans les phases mixtes tellure IV et VI.

leur compacité est comprise entre 0,75 et 0,85. Les électrodes sont réalisées par dépôt de laque d'argent sur les deux faces du disque.

La résistance ohmique du matériau a été déterminée par extrapolation à basse fréquence des arcs de cercle obtenus par la représentation dans le plan complexe de l'impédance de l'échantillon. L'intersection de cette extrapolation avec l'axe des réels permet de déterminer avec précision la résistance du matériau en s'affranchissant des phénomènes de polarisation aux électrodes (15). En travaillant sur des poudres microcristallines compactées, la conductivité que l'on détermine ainsi est la somme de la conductivité du matériau et de celle due aux défauts aux joints de grain.

La Fig. 4 et le Tableau VI rassemblent nos résultats. On constate que dans le domaine de température considéré, la variation de la conductivité obéit à une loi d'Arrhenius. Pour $K_2Te^{IV}Te_3^{VI}O_{12}$ la conductivité est faible par manque de mobilité des cations K^+ situés de part et d'autre d'un "étranglement" ("bottleneck" (12, 13)) de dimensions insuffisantes pour permettre la migration de cations K^+ d'un site à l'autre. En effet, la valeur moyenne du rayon de cet "étranglement"

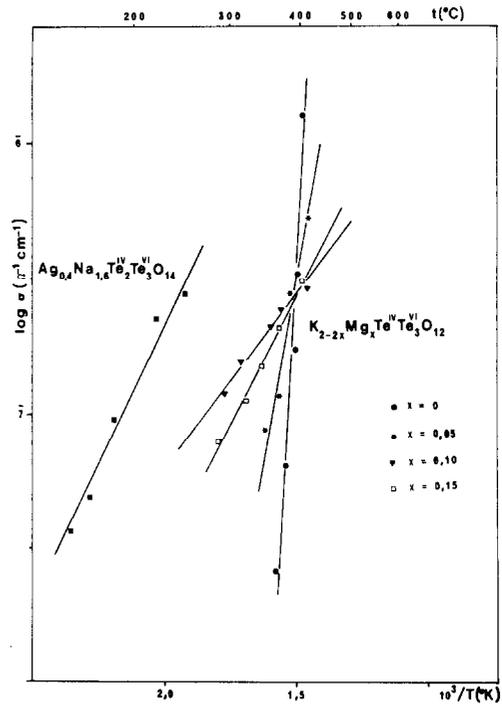


FIG. 4. Evolution de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour $Ag_xNa_{2-x}Te_2^{IV}Te_3^{VI}O_{14}$ ($x = 0,4$) et $K_{2-2x}Mg_xTe^{IV}Te_3^{VI}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 0,15$).

constitué de 6 atomes d'oxygène est $\approx 2,5$ Å, valeur trop nettement inférieure à la somme des rayons ioniques du potassium et de l'oxygène (12). La valeur très élevée de l'énergie d'activation 2,75 eV traduit non

TABLEAU VI
CONDUCTIVITÉ DES PHASES $Ag_xNa_{2-x}Te_2^{IV}Te_3^{VI}O_{14}$ ($x = 0,4$) ET
 $K_{2-2x}Mg_xTe^{IV}Te_3^{VI}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) DANS LES DOMAINES DE
TEMPÉRATURE ENVISAGÉS

Composé	Domaine de température (°C)	Conductivité σ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	E_σ (eV)
$Ag_xNa_{2-x}Te_2^{IV}Te_3^{VI}O_{14}$ $x = 0,4$	150–250	à 200°C $1,05 \times 10^{-7}$	0,49
$K_{2-2x}Mg_xTe^{IV}Te_3^{VI}O_{12}$		à 350°C	
$x = 0$	350–420	10^{-8}	2,75
$x = 0,05$	340–420	$8,4 \times 10^{-8}$	1,17
$x = 0,10$	290–420	$2,1 \times 10^{-7}$	0,25
$x = 0,15$	280–420	$1,7 \times 10^{-7}$	0,37

seulement l'énergie de migration des cations K^+ mais aussi l'énergie nécessaire à la création de défauts (16). Ceci semble vérifié par les résultats de l'étude du système $MgO-K_2Te^{IV}Te^{VI}O_{12}$. Le remplacement du potassium par un cation divalent permet de créer des lacunes cationiques favorisant la mobilité des cations K^+ . Pour $K_{2-2x}Mg_xTe^{IV}Te^{VI}O_{12}$ on enregistre une diminution rapide de la valeur de l'énergie d'activation, en fonction de x , qui atteint une valeur voisine de 0,30 eV, valeur comparable aux 0,35 eV obtenus pour un bon conducteur ionique par ion potassium: $K_{2-2x}Mg_xSi_{1+x}O_4$ avec $x = 0,05$ (17). Cette valeur serait caractéristique de l'énergie d'activation de conduction.

$Ag_xNa_{2-x}Te_2^{IV}Te_3^{VI}O_{14}$, avec $x = 0,4$, présente une conductivité plus élevée. Les "étranglements" hexagonaux de la structure comparables en dimension à ceux du sel de potassium, permettent cette fois la migration des cations Na^+ de rayon plus faible que les cations K^+ . Comme nous l'avons vu ces considérations de dimension permettent d'ailleurs de préciser deux sites cationiques distincts: un site Na^+ au centre de l'étranglement et un autre mixte Na^+ , Ag^+ . La migration du cation Na^+ dans le premier cas est diminuée par la présence de deux atomes d'oxygène de part et d'autre de la lacune hexagonale, Fig. 1.

Nous avons donc entrepris une étude plus générale de la conductivité électrique en introduisant à la place des atomes de Te^{VI} en sites octaédriques des atomes

d'encombrement équivalent mais de charge plus faible, tel le germanium, Ge^{IV} .

Bibliographie

1. O. LINDQVIST ET J. MORET, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29**, 643 (1973).
2. O. LINDQVIST, W. MARK, ET J. MORET, *Acta Crystallogr. Sect. B* **31**, 1255 (1975).
3. O. LINDQVIST ET J. MORET, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29**, 956 (1973).
4. F. DANIEL, J. MORET, M. MAURIN, ET E. PHILIPPOT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 1782 (1978).
5. E. PHILIPPOT, L. BENMILLOUD, M. MAURIN, ET J. MORET, *Acta Crystallogr.*, en cours de parution.
6. H. EFFENBERGER ET H. MAYER, *Anz. Oesterr. Akad. Wiss. Math. Naturwiss. Kl.* **9**, 167 (1977).
7. K. SUSA ET H. STEINFINK, *J. Solid State Chem.* **3**, 75 (1971).
8. P. A. DOYLE ET P. S. TURNER, *Acta Crystallogr. Sect. A* **24**, 390 (1968).
9. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
10. J. MORET, E. PHILIPPOT, M. MAURIN, ET O. LINDQVIST, *Acta Crystallogr. Sect. B* **30**, 1813 (1974).
11. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
12. J. B. GOODENOUGH, H. Y. P. HONG, ET J. A. KAFALAS, *Mater. Res. Bull.* **11**, 203 (1976).
13. J. B. GOODENOUGH, in "Solid Electrolytes: General Principles, Characterization, Materials, Applications" (P. HAGENMULLER AND W. VAN GOOL, Eds.), p. 393, Academic Press, New York (1978).
14. H. Y. P. HONG, *Mater. Res. Bull.* **13**, 117 (1978).
15. D. RAVAINÉ ET J. L. SOUQUET, *J. Chim. Phys.* **5**, 693 (1974).
16. A. KONE, B. BARRAU, J. L. SOUQUET, ET M. RIBES, *Mater. Res. Bull.*, à paraître.
17. H. Y. P. HONG, *Advan. Chem. Soc.* **163**, 179 (1977).