

## Structure cristalline du vanadate mixte $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{1,2}\text{VO}_4$

MARCEL TOUBOUL ET PAUL TOLEDANO

*Laboratoire de Chimie Structurale des Matériaux, Université P. et M. Curie (Paris VI), Bât. F-4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France*

Received November 3, 1980; in revised form January 23, 1981

A mixed vanadate  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{1,2}\text{VO}_4$  has been synthesized from an equimolecular mixture of  $\text{InVO}_4$  and  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ . The exact chemical formula has been determined by a crystal structure refinement. Crystallographic data are:  $a = 5.763(1)$ ,  $b = 8.742(2)$ ,  $c = 6.385(3)$  Å,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{calc}} = 3.97$  g cm<sup>-3</sup>. Seven hundred twenty-six reflections have been used for structure determination and refinement, to a final value  $R = 0.019$ , after absorption and extinction corrections.  $\text{InO}_6$  octahedra and  $\text{VO}_4$  tetrahedra are linked together in the same three-dimensional network that exists in  $\text{InVO}_4$ . Nevertheless, a partial substitution of  $\text{In}^{3+}$  by  $\text{Li}^+$  and an insertion of  $\text{Li}^+$  in tetrahedral interstices occur. Vacancies exist, either in the octahedral and tetrahedral positions,  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{0,3}^{(6)}\square_{0,1}^{(6)}\text{Li}_{0,9}^{(4)}\square_{0,1}^{(4)}\text{VO}_4$ , or solely in the tetrahedral positions,  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{0,8}^{(6)}\text{Li}_{0,8}^{(4)}\square_{0,2}^{(4)}\text{VO}_4$ .

Un vanadate  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{1,2}\text{VO}_4$  a été synthétisé à partir d'un mélange équimolaire de  $\text{InVO}_4$  et  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ . La formule chimique exacte a été déterminée par la résolution de la structure. Les caractéristiques cristallographiques sont les suivantes:  $a = 5,763(1)$ ,  $b = 8,742(2)$ ,  $c = 6,385(3)$  Å,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{calc}} = 3,97$  g · cm<sup>-3</sup>. Sept cent vingt six réflexions ont été utilisées pour la résolution et l'affinement de la structure jusqu'à  $R = 0,019$  après des corrections d'absorption et d'extinction. L'enchaînement tridimensionnel d'octaèdres  $\text{InO}_6$  et de tétraèdres  $\text{VO}_4$  est le même que celui existant dans  $\text{InVO}_4$ ; cependant il y a substitution partielle de  $\text{In}^{3+}$  par  $\text{Li}^+$  et insertion de  $\text{Li}^+$  dans des sites tétraédriques; des lacunes subsistent, soit dans les deux types de sites,  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{0,3}^{(6)}\square_{0,1}^{(6)}\text{Li}_{0,9}^{(4)}\square_{0,1}^{(4)}\text{VO}_4$ , soit uniquement dans les sites tétraédriques,  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{0,8}^{(6)}\text{Li}_{0,8}^{(4)}\square_{0,2}^{(4)}\text{VO}_4$ .

Les composés du type  $\text{RXO}_4$  ont fait l'objet de nombreuses études structurales en raison de leurs diverses propriétés physiques. Afin d'améliorer ces dernières, les mixtes  $M_3R(\text{XO}_4)_2$  ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ;  $R =$  élément trivalent;  $X = \text{P}, \text{V}, \text{As}$ ) ont été préparés et certaines structures résolues (1-11). D'autres composés du type  $M_3R_2(\text{PO}_4)_3$  ont été récemment synthétisés (12-15); ils montrent une structure favorable à une conductivité ionique comparable à celle trouvée dans les matériaux de formule  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  (16, 17). Il faut également signaler

l'existence des composés  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{VO}_4)_3$  et  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$  qui présentent une structure de type grenat (33).

Après la détermination précise de la structure de  $\text{InVO}_4$  (18), il était intéressant d'essayer de synthétiser des vanadates mixtes afin de mettre en évidence d'éventuels composés nouveaux. Notre choix s'est porté sur les mixtes entre  $\text{InVO}_4$  et  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  car les composés oxygénés du lithium montrent parfois des propriétés physiques liées à la faible dimension du cation  $\text{Li}^+$  (19-22). Plusieurs phases interviennent dans le système

$\text{Li}_3\text{VO}_4$ - $\text{InVO}_4$  qui est en cours d'étude; ce mémoire concerne l'une d'entre elles de formule  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{1,2}\text{VO}_4$ .

### Partie expérimentale et enregistrement des intensités

Les mélanges sont préparés, soit à partir de  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  et  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (proportions molaires 2 : 1 : 3), soit à partir des vanadates  $\text{InVO}_4$  (dont la synthèse a été décrite (23)) et  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  (proportions molaires 1 : 1); ce dernier est obtenu par voie aqueuse à partir de  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{LiOH}$ . Les poudres sont portées à  $800^\circ\text{C}$  pendant quelques heures. Un refroidissement lent permet l'obtention de monocristaux translucides qui se présentent sous la forme de blocs parallélépipédiques. L'examen radiocristallographique par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg conduit à des paramètres voisins de ceux de  $\text{InVO}_4$ ; le groupe d'espace est le même:  $Cmcm$ . La différence de coloration entre les monocristaux de  $\text{InVO}_4$ , rouge sombre, et ceux étudiés, incolores, nous a incités à poursuivre l'étude cristallographique par un enregistrement à  $25^\circ\text{C}$  au diffractomètre quatre cercles Philips PW 1100<sup>1</sup> (radiation  $\text{MoK}\alpha$ ;  $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ).

Le cristal étudié a les dimensions suivantes:  $0,04 \times 0,07 \times 0,24 \text{ mm}$ . Les paramètres après affinement sont:  $a = 5,763(1)$ ,  $b = 8,742(2)$ ,  $c = 6,385(3) \text{ \AA}$ ; la densité calculée pour  $Z = 4$ , compte tenu de la formule chimique  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{1,2}\text{VO}_4$ , est  $3,97 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . 784 réflexions ont été mesurées dans l'intervalle  $2^\circ < \theta < 45^\circ$  en utilisant un balayage  $\omega - \theta$  avec une vitesse en  $\omega$  de  $0,03^\circ \text{ sec}^{-1}$  et une amplitude de  $1,80^\circ + 0,30^\circ \tan \theta$ . Le fond continu a été

mesuré de part et d'autre de chaque pic de diffraction. L'enregistrement toutes les 120 min de trois taches de référence n'a montré aucune décomposition du cristal.

Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation et de l'absorption ( $\mu = 90 \text{ cm}^{-1}$ ); les facteurs de transmission sont compris entre 0,71 et 0,82. Les affinements par moindres carrés en matrice totale ont été effectués à partir des 726 réflexions indépendantes satisfaisant au critère  $F_o \geq 2\sigma(F_o)$ . Les facteurs de diffusion des ions  $\text{In}^{3+}$  et  $\text{V}^{5+}$  sont extraits des "International Tables for X-ray Crystallography" (28); ceux de  $\text{Li}^+$  et  $\text{O}^{2-}$  sont déduits de la publication de Schmidt et Weiss (29); la dispersion anormale a été prise en compte pour les atomes d'indium, de vanadium et d'oxygène.

### Détermination de la structure

Les paramètres de  $\text{InVO}_4$  ( $a = 5,765$ ,  $b = 8,542$ ,  $c = 6,592 \text{ \AA}$ ) et ceux du cristal étudié étant voisins, nous avons supposé que les positions atomiques de In, V, O(1) et O(2) dans ces deux composés étaient très proches; un calcul de la fonction de Patterson a confirmé cette hypothèse. Quelques cycles d'affinement portant sur ces positions (18) et sur les facteurs d'agitation thermique isotropes, sans tenir compte des ions  $\text{Li}^+$ , ont conduit aux indices résiduels  $R = 0,12$  et  $R_w = 0,14$ .

Les valeurs des rayons ioniques de  $\text{In}^{3+}$  ( $0,94 \text{ \AA}$ ) et de  $\text{Li}^+$  ( $0,90 \text{ \AA}$ ) en coordination 6 sont voisines (35), aussi est il probable qu'un certain nombre d'ions  $\text{Li}^+$  se substituent à des ions  $\text{In}^{3+}$  dans les sites octaédriques 4(a). Cependant le respect de la neutralité électrique nécessite la présence d'une partie des ions  $\text{Li}^+$  dans d'autres positions; celles ci ont été décelées par une synthèse de Fourier-différence; elles correspondent à un site té-

<sup>1</sup> Centre de Spectrochimie, Université Pierre et Marie Curie.

traédrique 4(c) plus volumineux que celui occupé par le vanadium et laissé vacant dans la structure de  $\text{InVO}_4$ . Un affinement effectué en plaçant le lithium uniquement dans ces sites 4(c) abaisse la valeur de  $R$  à 0,025 ( $R_w = 0,030$ ) mais conduit à la formule chimique  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{1,2}\text{VO}_4$ ; or, dans cette hypothèse, il ne saurait y avoir plus d'un atome de lithium dans l'unité asymétrique. Il n'est donc pas possible de localiser tous les ions  $\text{Li}^+$  dans les sites tétraédriques 4(c), de même qu'ils ne peuvent se placer en totalité dans les sites octaédriques 4(a), par substitution de  $\text{In}^{3+}$ .

Trois cas de répartition du lithium entre les positions 4(c) ( $\text{Li}^{(4)}$ ) et 4(a) ( $\text{Li}^{(6)}$ ) ont été envisagés:

(a) Nous avons fixé l'occupation des sites tétraédriques à 1 et affiné la répartition de In et  $\text{Li}^{(6)}$  dans les sites 4(a) en prenant en compte l'extinction secondaire ( $g = 0,70(1) \times 10^4$ ); la formule suivante est obtenue:  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{0,2}^{(6)}\text{Li}^{(4)}\text{VO}_4$ . Les indices résiduels sont alors:  $R = 0,019$ ,  $R_w = 0,024$ ; cependant on aboutit à un facteur de température de  $\text{Li}^{(6)}$  négatif (affinement A).

(b) En supposant une occupation totale des sites 4(a), l'affinement des taux d'occupation de In,  $\text{Li}^{(6)}$  et  $\text{Li}^{(4)}$  conduit à la composition:  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{0,4}^{(6)}\text{Li}_{0,8}^{(4)}\text{VO}_4$  avec  $g = 0,50(1) \times 10^4$ ,  $R = 0,019$ ,  $R_w = 0,026$  (affinement B).

(c) D'une façon plus générale, on peut admettre une distribution plus désordonnée des lacunes; la formule résultante est alors:  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{0,3}^{(6)}\text{Li}_{0,9}^{(4)}\text{VO}_4$  avec  $g = 0,62(3) \times 10^4$ ,  $R = 0,019$ ,  $R_w = 0,025$  (affinement C).

Dans ces trois cas la formule globale obtenue est la même:  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{1,2}\text{VO}_4$ . Les trois répartitions cationiques sont en accord avec les règles de Pauling (36). Les coordonnées atomiques et les paramètres thermiques correspondant à ces trois affinements sont rassemblés dans le Tab-

leau I. Les coefficients  $B_{eq}$  sont les facteurs de température isotropes équivalents ( $\text{Å}^2$ ) calculés à partir des  $\beta_{ij}$ .

Déduits de l'affinement C, les distances et les angles interatomiques sont présentés Tableau II, les facteurs de structure Tableau III.<sup>2</sup>

### Description de la structure

La structure de  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{1,2}\text{VO}_4$  est constituée d'enchaînements d'octaèdres  $\text{InO}_6$  (ou  $\text{Li}^{(6)}\text{O}_6$ ) et de tétraèdres  $\text{VO}_4$  et  $\text{Li}^{(4)}\text{O}_4$  (Fig. 1). Les chaînes, parallèles à l'axe [001], existant dans la structure de  $\text{InVO}_4$  (18), sont ici reliées entre elles par les tétraèdres  $\text{Li}^{(4)}\text{O}_4$  qui mettent en commun, avec les tétraèdres  $\text{VO}_4$ , une arête  $\text{O}(1)-\text{O}(1)$ ; ceci conduit à la formation de feuillets parallèles au plan (100) (Fig. 2). Les cations sont situés au  $x$  cotes  $a$  et  $a/2$ , de même que les oxygènes  $\text{O}(2)$ . La maille comporte ainsi deux feuillets décalés de  $a/2$  et  $b/2$ , leur liaison étant assurée par la mise en commun des oxygènes  $\text{O}(1)$  situés à des cotes voisines de  $a/4$  et  $3a/4$ .

Les atomes de lithium  $\text{Li}^{(4)}$  sont, comme ceux du vanadium, placés au centre de tétraèdres ayant pour sommets deux  $\text{O}(1)$  et deux  $\text{O}(2)$ . Cependant les distances  $\text{Li}^{(4)}-\text{O}$  (en moyenne 2,062 Å) sont nettement différentes des distances  $\text{V}-\text{O}$  (en moyenne 1,722 Å); de plus, dans les

<sup>2</sup> See NAPS document No. 03811 for 5 pages of supplementary material. Order from ASIS/NAPS c/o Microfiche Publications, P.O. Box 3513, Grand Central Station, New York, N.Y. 10163. Remit in advance for each NAPS accession number. Institutions and organizations may use purchase orders when ordering; however, there is a billing charge for this service. Make checks payable to Microfiche Publications. Photocopies are \$5.00. Microfiche are \$3.00. Outside of the U.S. and Canada, postage is \$3.00 for photocopy or \$1.50 for fiche.

TABLEAU I  
COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE<sup>a</sup>

	$n^b$	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	$B_{\text{eq}}$ ( $\text{Å}^3$ )	
<b>Affinement A</b>												
In	0,600(1)	0	0	0	40,1(5)	16,6(2)	42,3(4)	0	0	-0,2(2)	0,6	
V	1	0	0,35739(4)	0,25	38,4(6)	16,9(3)	36,7(5)	0	0	0	0,5	
O(1)	2	0,2441(2)	0,4792(1)	0,25	68(2)	32(1)	49(2)	-14(1)	0	0	0,9	
O(2)	2	0	0,2467(1)	0,0346(2)	78(2)	30(1)	69(2)	0	0	-12(1)	1,0	
$\text{Li}^{(6)}$	0,199(4)	0	0	0	89(54)	5(15)	-1(28)	0	0	-26(15)	2,4	
$\text{Li}^{(a)}$	1	0,5	0,164(1)	0,25	247(25)	76(8)	102(14)	0	0	0		
<b>Affinement B</b>												
In	0,588(1)	0	0	0	37,7(5)	15,7(2)	41,0(4)	0	0	0,1(2)	0,5	
V	1	0	0,35737(4)	0,25	36,3(6)	16,0(3)	34,8(6)	0	0	0	0,5	
O(1)	2	0,2441(2)	0,4791(1)	0,25	64(2)	32(1)	45(2)	-14(1)	0	0	0,8	
O(2)	2	0	0,2464(1)	0,0350(2)	76(2)	28(1)	68(2)	0	0	-10(1)	1,0	
$\text{Li}^{(6)}$	0,412(1)	0	0	0	271(72)	48(18)	55(29)	0	0	-46(16)	2,0	
$\text{Li}^{(a)}$	0,824(2)	0,5	0,166(1)	0,25	206(28)	47(8)	65(14)	0	0	0	1,7	
<b>Affinement C</b>												
In	0,6	0	0	0	39,0(5)	16,2(2)	42,0(4)	0	0	-0,3(2)	0,6	
V	1	0	0,35738(4)	0,25	37,5(6)	16,5(3)	35,8(5)	0	0	0	0,5	
O(1)	2	0,2441(2)	0,4792(1)	0,25	66(2)	32(1)	47(2)	-14(1)	0	0	0,9	
O(2)	2	0	0,2466(1)	0,0348(2)	77(2)	29(1)	69(2)	0	0	-11(1)	1,0	
$\text{Li}^{(6)}$	0,27(1)	0	0	0	168(59)	18(14)	5(23)	0	0	-9(13)	0,9	
$\text{Li}^{(a)}$	0,93(1)	0,5	0,165(1)	0,25	230(25)	64(8)	87(14)	0	0	0	2,1	

<sup>a</sup> Le facteur d'agitation thermique anisotrope est de la forme:

$$\exp \left[ -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl) \times 10^{-4} \right].$$

$B_{\text{eq}}$  est le facteur de température isotrope équivalent. Les atomes étant en position particulière, les conditions de symétrie imposent (30, 31) pour In et  $\text{Li}^{(6)}$  [4(a)]:  $\beta_{12} = \beta_{13} = 0$ ; pour V et  $\text{Li}^{(a)}$  [4(c)]:  $\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0$ ; pour O(1) [8(g)]:  $\beta_{13} = \beta_{23} = 0$ ; pour O(2) [8(f)]:  $\beta_{12} = \beta_{13} = 0$ .  
<sup>b</sup>  $n$  = nombre d'atomes dans la formule chimique du composé.

tétraèdres  $\text{Li}^{(4)}-\text{O}_4$  on note l'existence de deux liaisons courtes et deux liaisons longues alors que dans les tétraèdres  $\text{VO}_4$  les quatre liaisons sont très voisines. D'autre part, un certain nombre d'ions  $\text{Li}^+$  de coordinence six,  $\text{Li}^{(6)}$ , se substituent aux ions  $\text{In}^{3+}$ , ce qui entraîne l'existence de deux liaisons  $\text{In}-\text{O}$  ou  $\text{Li}^{(6)}-\text{O}$  légèrement plus courtes que les

TABLEAU II  
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE  
LIAISONS (°)<sup>a</sup>

Octaèdres $\text{InO}_6$ (ou $\text{Li}^{(6)}\text{O}_6$ )	
$\text{In}-\text{O}(2)$ $\text{In}-\text{O}(2) (\text{I},0)$ }	2,167 (1)
$\text{In}-\text{O}(1) (\text{IV},3)$ $\text{In}-\text{O}(1) (\text{V},1)$ $\text{In}-\text{O}(1) (\text{XII},0)$ $\text{In}-\text{O}(1) (\text{XIII},2)$ }	2,181 (1)
$\text{O}(2)-\text{O}(1) (\text{IV},3)$ $\text{O}(2)-\text{O}(1) (\text{XIII},2)$ }	3,087 (2)
$\text{O}(2)-\text{O}(1) (\text{V},1)$ $\text{O}(2)-\text{O}(1) (\text{XII},0)$ }	3,062 (2)
$\text{O}(1) (\text{IV},3)-\text{O}(1) (\text{V},1)$	3,213 (1)
$\text{O}(1) (\text{IV},3)-\text{O}(1) (\text{XIII},2)$	2,950 (2)
$\text{O}(2)-\text{In}-\text{O}(2) (\text{I},0)$	180
$\text{O}(2)-\text{In}-\text{O}(1) (\text{IV},3)$ $\text{O}(2)-\text{In}-\text{O}(1) (\text{XIII},2)$ }	90,5 (1)
$\text{O}(2)-\text{In}-\text{O}(1) (\text{V},1)$ $\text{O}(2)-\text{In}-\text{O}(1) (\text{XII},0)$ }	89,5 (1)
$\text{O}(1) (\text{IV},3)-\text{In}-\text{O}(1) (\text{V},1)$	94,9 (1)
$\text{O}(1) (\text{IV},3)-\text{In}-\text{O}(1) (\text{XII},0)$	180
$\text{O}(1) (\text{IV},3)-\text{In}-\text{O}(1) (\text{XIII},2)$	85,1 (1)
Tétraèdres $\text{VO}_4$	
$\text{V}-\text{O}(2)$ $\text{V}-\text{O}(2) (\text{II},0)$ }	1,681 (1)
$\text{V}-\text{O}(1)$ $\text{V}-\text{O}(1) (\text{IX},0)$ }	1,764 (1)
$\text{O}(2)-\text{O}(2) (\text{II},0)$	2,748 (2)
$\text{O}(2)-\text{O}(1)$ $\text{O}(2)-\text{O}(1) (\text{IX},0)$ }	2,829 (2)
$\text{O}(1)-\text{O}(1) (\text{IX},0)$	2,813 (2)
$\text{O}(2)-\text{V}-\text{O}(2) (\text{II},0)$	109,6 (2)
$\text{O}(2)-\text{V}-\text{O}(1)$ $\text{O}(2)-\text{V}-\text{O}(1) (\text{IX},0)$ }	110,4 (2)
$\text{O}(1)-\text{V}-\text{O}(1) (\text{IX},0)$	105,8 (2)

TABLEAU II—Suite

Tétraèdres $\text{Li}^{(4)}-\text{O}_4$	
$\text{Li}^{(4)}-\text{O}(2) (\text{V},0)$ $\text{Li}^{(4)}-\text{O}(2) (\text{VII},0)$ }	1,976 (4)
$\text{Li}^{(4)}-\text{O}(1) (\text{IV},2)$ $\text{Li}^{(4)}-\text{O}(1) (\text{XIII},2)$ }	2,148 (7)
$\text{O}(2) (\text{V},0)-\text{O}(2) (\text{VII},0)$	3,637 (2)
$\text{O}(2) (\text{V},0)-\text{O}(1) (\text{IV},2)$ $\text{O}(2) (\text{V},0)-\text{O}(1) (\text{XIII},2)$ }	3,322 (2)
$\text{O}(1) (\text{IV},2)-\text{O}(1) (\text{XIII},2)$	2,813(2)
$\text{O}(2) (\text{V},0)-\text{Li}^{(4)}-\text{O}(2) (\text{VII},0)$	133,9 (8)
$\text{O}(2) (\text{V},0)-\text{Li}^{(4)}-\text{O}(1) (\text{IV},2)$ $\text{O}(2) (\text{V},0)-\text{Li}^{(4)}-\text{O}(1) (\text{XIII},2)$ }	107,2 (7)
$\text{O}(1) (\text{IV},2)-\text{Li}^{(4)}-\text{O}(1) (\text{XIII},2)$	81,8 (4)

<sup>a</sup> La numérotation des atomes générés à partir d'une position initiale répond aux conventions suivantes: le premier nombre indique le numéro de l'opération de symétrie appliquée et le second la translation effectuée à partir de l'atome de l'unité asymétrique. Code des opérations de symétrie: (0)  $x,y,z$ ; (I)  $x,\bar{y},\bar{z}$ ; (II)  $x,y,\frac{1}{2}-z$ ; (III)  $x,\bar{y},\frac{1}{2}+z$ ; (IV)  $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}+y,z$ ; (V)  $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y,\bar{z}$ ; (VI)  $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}-z$ ; (VII)  $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}+z$ ; (VIII)  $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$ ; (IX)  $\bar{x},y,z$ ; (X)  $\bar{x},\bar{y},\frac{1}{2}+z$ ; (XI)  $\bar{x},y,\frac{1}{2}-z$ ; (XII)  $\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}-y,\bar{z}$ ; (XIII)  $\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+y,z$ ; (XIV)  $\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}+z$ ; (XV)  $\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}-z$ . Code des translations: (0) position initiale, (1)  $\bar{1}00$ ; (2)  $0\bar{1}0$ ; (3)  $\bar{1}\bar{1}0$ . Le nombre (0,0) correspondant à l'atome en position initiale est omis.

quatre autres. Les distances cation-oxygène trouvées (Tableau II) sont comparables à la somme des rayons ioniques donnés par Shannon (35):  $\text{V}-\text{O} = 1,725$  Å,  $\text{Li}^{(4)}-\text{O} = 1,96$  Å,  $\text{Li}^{(6)}-\text{O} = 2,13$  Å,  $\text{In}-\text{O} = 2,17$  Å.

En tenant compte des résultats des trois cas envisagés, la structure de  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{1,2}\text{VO}_4$  présente soit un type de lacunes, octaédriques ou tétraédriques, soit les deux types de lacunes. Si nous comparons cette structure à celle de  $\text{InVO}_4$ , l'environnement des atomes d'oxygène est modifié; les oxygènes O(1) sont liés à deux In (ou  $\text{Li}^{(6)}$ ), à un V et à un  $\text{Li}^{(4)}$ ; les oxygènes O(2) sont communs à un In (ou  $\text{Li}^{(6)}$ ), à un V et à un  $\text{Li}^{(4)}$ . Un certain nombre de ces liaisons sont naturellement absentes en raison des lacunes existantes.

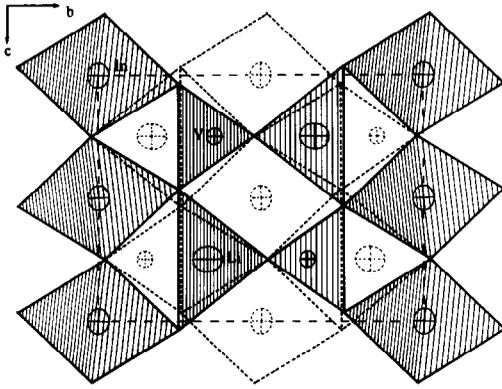


FIG. 1. Projection sur le plan (100) des feuillets d'octaèdres  $\text{InO}_6$  (ou  $\text{Li}^{(6)}\text{O}_6$ ) et de tétraèdres  $\text{VO}_4$  et  $\text{Li}^{(4)}\text{O}_4$ . Les cations sont situés aux cotes  $a$  (trait plein) et  $a/2$  (pointillés).

### Discussion

Trois hypothèses peuvent être faites quant à la nature des lacunes dans le composé  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{1,2}\text{VO}_4$ , qui correspondent aux trois affinements (A), (B) et (C); elles peuvent être notées symboliquement ainsi:  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{0,2}^{(6)}\square_{0,2}^{(6)}\text{Li}_{1,2}^{(4)}\text{VO}_4$ ;  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{0,4}^{(6)}\text{Li}_{0,8}^{(4)}\square_{0,2}^{(4)}\text{VO}_4$ ;  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{0,3}^{(6)}\square_{0,1}^{(6)}\text{Li}_{0,9}^{(4)}\square_{0,1}^{(4)}\text{VO}_4$ .

La première hypothèse est la moins vraisemblable car le lithium garnirait totalement les sites tétraédriques vacants de  $\text{InVO}_4$  alors que des lacunes dans

l'édifice tridimensionnel d'octaèdres  $\text{MO}_6$  ( $M = \text{In}$ , ou  $\text{Li}$ ) seraient formées. En outre c'est le seul cas où l'affinement conduit à un facteur de température de  $\text{Li}^{(6)}$  négatif. La seconde hypothèse peut être séduisante car la charpente tridimensionnelle d'octaèdres  $\text{MO}_6$  et de tétraèdres  $\text{VO}_4$  reste complète et seuls les sites tétraédriques qui étaient vacants dans la structure de  $\text{InVO}_4$  sont partiellement occupés par des  $\text{Li}$ . Cependant, il est vraisemblable que la dernière hypothèse, où deux types de lacunes coexistent, corresponde le mieux à la réalité.

Dans ce composé, le lithium possède les coordinences 4 et 6; les distances  $\text{Li}^{(6)}-\text{O}$  (2,167 Å) et  $\text{Li}^{(4)}-\text{O}$  comprises entre 1,976 et 2,148 Å sont tout à fait comparables à celles trouvées dans d'autres composés; par exemple, dans  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$ , Sénag *et al.* (25) indiquent des valeurs comprises entre 2,14 et 2,38 Å pour  $\text{Li}^{(6)}-\text{O}$  et entre 1,88 et 2,00 Å pour  $\text{Li}^{(4)}-\text{O}$ . Les distances les plus courtes séparant deux atomes,  $\text{Li}^{(6)}-\text{In}$  (3,192 Å),  $\text{Li}^{(6)}-\text{V}$  (3,508 Å),  $\text{Li}^{(6)}-\text{Li}^{(4)}$  (3,336 Å),  $\text{Li}^{(4)}-\text{V}$  (2,688 Å) ont un ordre de grandeur tout à fait correct. Par rapport à  $\text{InVO}_4$ , il faut noter que dans  $\text{InO}_6$  ou  $\text{Li}^{(6)}\text{O}_6$ , les six liaisons ne sont plus équivalentes: il y en a deux courtes et quatre légèrement plus longues dans  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{1,2}\text{VO}_4$ ; par contre, dans les tétraèdres  $\text{VO}_4$  les distances  $\text{V}-\text{O}$  sont ici presque identiques alors que dans  $\text{InVO}_4$  on notait la présence de deux liaisons courtes et deux liaisons longues.

Il semble exclu qu'une substitution de  $\text{Li}$  par  $\text{Na}$  puisse être réalisée sans modification profonde de la structure; en effet, dans un composé voisin  $\text{NaCd}_4(\text{VO}_4)_3$  (24) les distances  $\text{Na}-\text{O}$ , dans le cas d'une coordinence 4, sont en moyenne de 2,371 Å, bien plus grandes que la valeur moyenne de  $\text{Li}^{(4)}-\text{O}$ . La structure de  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{1,2}\text{VO}_4$  diffère totalement de celle des vanadates mixtes  $\text{Na}_3\text{La}(\text{VO}_4)_2$  (4),  $\text{Na}_3\text{Er}(\text{VO}_4)_2$  (5),

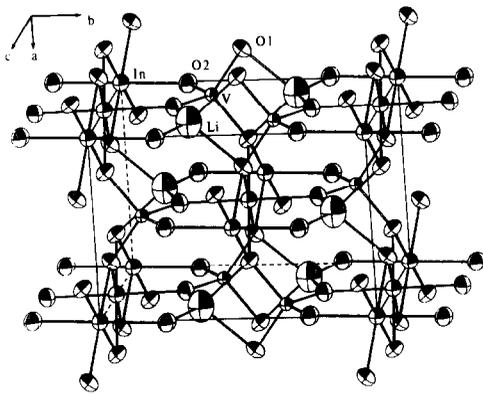


FIG. 2. Vue perspective de la maille de  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{1,2}\text{VO}_4$ .

$K_3Nd(VO_4)_2$  (7) et  $Na_3Nd(VO_4)_2$  (10). En effet, dans le cas de  $In_{0,6}Li_{1,2}VO_4$ , il y a substitution et insertion de lithium dans le réseau de  $InVO_4$  sans modification sensible de la charpente tridimensionnelle d'octaèdres  $InO_6$  et de tétraèdres  $VO_4$  alors que les autres vanadates mixtes ont des structures totalement différentes de celles des vanadates  $RVO_4$  ( $R = La, Er, Nd$ ).

Par contre, une certaine ressemblance peut être trouvée avec la structure de  $NaCd_4(VO_4)_3$  (24). En effet, dans ce composé, les atomes de sodium et une partie des atomes de cadmium occupent les positions intersticielles d'un réseau tridimensionnel formé d'octaèdres  $CdO_6$  et de tétraèdres  $VO_4$  suivant la formule développée  $Cd^{(6)}Cd_{1/3}^{(4)}Na_{1/3}^{(4)}\square_{1/3}^{(4)}VO_4$ . Cette répartition ressemble beaucoup à celle proposée dans l'affinement B:  $In_{0,6}Li_{0,4}^{(6)}Li_{0,8}^{(4)}\square_{0,2}^{(4)}VO_4$ ; dans des deux cas, seules des lacunes tétraédriques existent.

Un vanadate mixte  $Cr_{0,5}Li_{1,5}VO_4$  a été signalé (27, 34); sa structure cubique de type spinelle est complètement différente de celle qui a été trouvée pour  $In_{0,6}Li_{1,2}VO_4$  bien que  $CrVO_4$  et  $InVO_4$  soient isotypes et isostructuraux (18).

Suivant les critères établis par Goodenough *et al.* (17), le composé  $In_{0,6}Li_{1,2}VO_4$ , ayant des sites atomiques partiellement occupés, devrait présenter une conductibilité ionique que nous nous proposons d'étudier prochainement.

La luminescence d' $InVO_4$  ayant déjà été déterminée (32), il sera également intéressant d'étudier celle du composé  $In_{0,6}Li_{1,2}VO_4$  et de noter les modifications apportées par la présence de lithium; celui-ci entraîne déjà une différence au niveau des couleurs des cristaux, rouge sombre pour  $InVO_4$ , incolore pour  $In_{0,6}Li_{1,2}VO_4$ . Il faut signaler que, dans une publication récente, Brixner et Chen (26) reportent les résultats de mesures de

luminescence effectuées sur des échantillons incolores d' $InNbO_4$  et d' $InTaO_4$ ; ces derniers sont préparés par fusion de l'un de ces composés en présence d'un sel de lithium ( $LiCl$  ou  $Li_2SO_4$ ) dans les proportions molaires 1-1, suivi d'un lavage à l'eau. Compte tenu des résultats obtenus avec les mélanges stoechiométriques d' $InVO_4$  et  $Li_3VO_4$ , il est permis de se demander si les échantillons incolores d' $InNbO_4$  et d' $InTaO_4$  ne contiennent pas du lithium, bien que l'étude structurale d'un monocristal d' $InNbO_4$  soit présentée (26) avec un facteur de fiabilité tout à fait correct ( $R = 0,029$ ;  $R_w = 0,039$ ).

En conclusion, le vanadate mixte  $In_{0,6}Li_{1,2}VO_4$  présente la structure de  $InVO_4$  avec substitution partielle de  $In^{3+}$  par  $Li^+$  et également insertion de  $Li^+$  dans des sites tétraédriques; cependant des lacunes subsistent, soit dans les deux types de sites ce qui conduit à la formule  $In_{0,6}Li_{0,3}^{(6)}\square_{0,1}^{(6)}Li_{0,9}^{(4)}\square_{0,1}^{(4)}VO_4$ , soit uniquement dans les sites tétraédriques et la formule est alors  $In_{0,6}Li_{0,4}^{(6)}Li_{0,8}^{(4)}\square_{0,2}^{(4)}VO_4$ . Ce composé possède vraisemblablement des propriétés physiques, conductivité ionique, luminescence. Un résultat important a été obtenu: c'est la mise en évidence d'une charpente tridimensionnelle—celle d' $InVO_4$ —comportant des sites tétraédriques vacants pouvant être partiellement garnis—sans déformation notable—d'ions  $Li^+$ .

## Références

1. G. LE FLEM ET R. OLAZCUAGA, *Bull. Soc. Chim.*, 2769 (1968).
2. R. SALMON, C. PARENT, A. BERRADA, R. BROCHU, A. DAUDI, M. VLASSE, ET G. LE FLEM, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **280**, 805 (1975).
3. R. SALMON, C. PARENT, A. DAUDI, ET G. LE FLEM, *Rev. Chim. Miner.* **12**, 448 (1975).
4. M. VLASSE, R. SALMON, ET C. PARENT, *Inorg. Chem.* **15**, 440 (1976).

5. R. SALMON, C. PARENT, G. LE FLEM, ET M. VLASSE, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 2799 (1976).
6. S. APINITIS, I. VITINA, ET V. SEDMALIS, *Izv. Akad. Nauk Latv. SSSR* **6**, 676 (1974).
7. H. Y-P. HONG ET S. R. CHINN, *Mater. Res. Bull.* **11**, 421 (1976).
8. R. SALMON, C. PARENT, M. VLASSE, ET G. LE FLEM, *Mater. Res. Bull.* **13**, 439 (1978).
9. C. PARENT, R. SALMON, ET G. LE FLEM, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **286**, 365 (1978).
10. C. PARENT, J. FAVA, R. SALMON, M. VLASSE, G. LE FLEM, P. HAGENMULLER, E. ANTIC-FIDANCEV, M. LEMAITRE-BLAISE, ET P. CARO, *Nouv. J. Chim.* **3**, 523 (1979).
11. V. V. KALININ, G. YA. PUSHKINA, V. A. EFREMOV, P. P. MEL'NIKOV, ET. L. N. KOMISSAROVA, *Zh. Neorg. Khim.* **23**, 943 (1978).
12. R. SALMON, C. PARENT, M. VLASSE, ET G. LE FLEM, *Mater. Res. Bull.* **14**, 85 (1979).
13. M. PINTARD-SCREPEL, F. D'YVOIRE, ET F. REMY, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **286**, 381 (1978).
14. A. I. KRYKOVA, I. A. KORSUNOV, U. A. MITROFANOVA, N. V. VOROBIEVA, G. N. KAZANTSEV, ET O. V. SKIBA, *Zh. Neorg. Khim.* **22**, 2301 (1977).
15. C. DELMAS, R. OLAZCUAGA, F. CHERKAOUI, R. BROCHU, ET G. LE FLEM, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **287**, 169 (1978).
16. H. Y-P. HONG, *Mater. Res. Bull.* **11**, 173 (1976).
17. J. B. GOODENOUGH, H. Y-P. HONG, ET J. A. KAFALAS, *Mater. Res. Bull.* **11**, 203 (1976).
18. M. TOUBOUL ET P. TOLEDANO, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 240 (1980).
19. J. M. REAU, G. MAGNIEZ, J. P. CHAMINADE, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *Acta Chem. Scand. Sect. A* **31**, 88 (1977).
20. I. YOSHITAKA, *Nippon Kagaku Kaishi*, **11**, 1483 (1979).
21. H. Y-P. HONG, *Mater. Res. Bull.* **13**, 117 (1978).
22. P. G. BRUCE ET A. R. WEST, *Mater. Res. Bull.* **15**, 379 (1980).
23. M. TOUBOUL ET D. INGRAIN, *J. Less-Common Metals* **71**, 55 (1980).
24. M. BEN AMARA, M. VLASSE, R. OLAZCUAGA, ET G. LE FLEM, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35**, 50 (1979).
25. J. SENEGAS, A. M. VILLEPASTOUR, ET C. DELMAS, *J. Solid State Chem.* **31**, 103 (1980).
26. L. H. BRIXNER ET H.-Y. CHEN, *Mater. Res. Bull.* **15**, 607 (1980).
27. J. C. JOUBERT ET A. DURIF, *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.* **86**, 430 (1963).
28. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. IV. Kynoch Press, Birmingham (1974).
29. P. C. SCHMIDT ET A. WEISS, *Z. Naturforsch. A* **34**, 1471 (1979).
30. H. A. LEVY, *Acta Crystallogr.* **9**, 679 (1956).
31. W. J. PETERSE ET J. H. PALM, *Acta Crystallogr.* **20**, 147 (1966).
32. A. BRIL ET G. BLASSE, *J. Chem. Phys.* **50**, 2974 (1969).
33. H. SCHWARZ ET L. SCHMIDT, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **413**, 150 (1975).
34. G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1473 (1964).
35. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
36. A. F. WELLS, "Structural Chemistry," 4th éd., p. 275. Clarendon Press, Oxford (1975).