

## Etude Cristallochimique comparée et conductivité ionique des deux variétés $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ $\alpha$ et $\beta$

DANIELLE CACHAU-HERREILLAT,\* ALAIN NORBERT,\*  
MAURICE MAURIN ET ETIENNE PHILIPPOT

*Laboratoire de Chimie Minérale C, ERA 314, Chimie des Matériaux  
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène  
Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France, et \*Laboratoire de Chimie  
Minérale, Faculté des Sciences, B.P. 908, Bangui, Centrafrique*

Received July 18, 1980; in final form October 14, 1980

$\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$ , forme basse température, est monoclinique, groupe d'espace  $P2_1/n$  avec  $a = 10,355(3)$ ,  $b = 4,702(1)$ ,  $c = 10,860(3)$  Å,  $\beta = 110,13(1)^\circ$  et  $Z = 4$ .  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\beta$ , forme haute température, est orthorhombique, groupe d'espace  $Pnaa$  avec  $a = 5,194(1)$ ,  $b = 8,170(2)$ ,  $c = 24,165(5)$  Å et  $Z = 8$ . L'affinement des structures converge vers les valeurs de 0,026 et 0,039 pour  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$  et  $\beta$ , respectivement. L'ossature bidimensionnelle des deux structures est composée de cycles  $\text{Te}_6\text{O}_6$  pour  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$  et  $\text{Te}_{10}\text{O}_{12}$  pour  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\beta$ . Les différences entre les deux empilements reposent sur la distribution des atomes d'oxygène terminaux des groupements  $\text{Te}_2\text{O}_5$  ainsi que sur la répartition des cations  $\text{Li}^+$  et des paires libres,  $E$ , des atomes de tellure IV. Les résultats des mesures de conductivité électriques sur poudre comprimées sont présentés.

$\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$  is monoclinic, space group  $P2_1/n$  with  $a = 10.355(3)$ ,  $b = 4.702(1)$ ,  $c = 10.860(3)$  Å,  $\beta = 110.13(1)^\circ$  and  $Z = 4$ .  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\beta$  is orthorhombic, space group  $Pnaa$  with  $a = 5.194(1)$ ,  $b = 8.170(2)$ ,  $c = 24.165(5)$  Å and  $Z = 8$ . The structure refinements were performed to final  $R$  values of 0.026 and 0.039 for  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$  and  $\beta$ , respectively. The bidimensional network of these two crystal structures is characterized by sheets of  $\text{Te}_6\text{O}_6$  cycles for  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$  and  $\text{Te}_{10}\text{O}_{12}$  cycles for  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\beta$ . The difference between these two crystal structures is based upon the distribution of the terminal Te-O bonds of  $\text{Te}_2\text{O}_5$  groups of the  $\text{Li}^+$  cations and of the lone pairs,  $E$ , of tellurium IV atoms. The results of electrical conductivity measurements on homogeneous ceramic disks are reported.

### Introduction

Nous avons repris l'étude du système  $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2$  qui avait fait l'objet de travaux antérieurs (1-3). Deux phases ont été isolées pour les valeurs 1 et 2 du rapport  $n = \text{TeO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ .  $\text{Li}_2\text{TeO}_3$  a fait l'objet d'une étude structurale détaillée (4) qui montre un empilement tridimensionnel compact de groupements  $\text{TeO}_3$  et de tétraèdres  $\text{LiO}_4$ .

Pour  $n = 2$ , la phase  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$  présente deux variétés cristallographiquement différentes (2, 3) dont l'une métastable,  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$ , semble présenter une structure à caractère bidimensionnel très marqué. En effet, les monocristaux isolés se présentent sous forme d'un empilement de feuillets se clivant très facilement mécaniquement. Nous allons présenter ici l'étude comparée de ces 2 variétés:  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$  (métastable) et  $\beta$  (stable).

## Partie expérimentale

La synthèse des deux variétés de  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ , ainsi que l'obtention de monocristaux de ces deux phases, a fait l'objet de travaux antérieurs (2, 3). Ces mêmes études précisent les caractéristiques radio-cristallographiques de ces deux composés. Pour la détermination de ces deux structures, nous avons pu isoler des monocristaux de qualité satisfaisante sous forme d'un feuillet très aplati triangulaire pour  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$  et de prisme à base rectangulaire pour  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\beta$ .

Les mesures des intensités des réflexions ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD 4 avec la radiation  $K\alpha$  du molybdène (monochromateur à lame de graphite) pour une valeur de  $\theta \leq 30^\circ$ . Dans les deux cas, les conditions optimum de mesure ont été réunies pour un balayage  $\omega - \theta$ .

Les principales caractéristiques radio-cristallographiques des deux phases en accord avec celles des travaux antérieurs (2, 3) sont rassemblées dans le Tableau I.

## Détermination et affinement des deux structures

Dans les deux cas, une synthèse de Patterson tridimensionnelle permet de localiser les atomes lourds de tellure en position générale. Un affinement isotrope de ces atomes lourds suivi d'une synthèse de différence de Fourier tridimensionnelle permet de localiser les atomes d'oxygène.

A ce stade, on corrige les facteurs de structure des erreurs dues à l'absorption et après un nouvel affinement suivi d'une différence de Fourier tridimensionnelle il est possible de déterminer les coordonnées des atomes de lithium.

Dans un dernier affinement, on tient com-

TABLEAU I  
DONNÉES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES À  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$  ET  $\beta$ . CARACTÉRISTIQUES DES MONOCRISTAUX UTILISÉS POUR L'ÉTUDE STRUCTURALE

	$\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$	$\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\beta$
Maille	Monoclinique	Orthorhombique
$A(\text{Å})$	10,355(3)	5,194(1)
$b(\text{Å})$	4,702(1)	8,170(2)
$c(\text{Å})$	10,860(3)	24,165(5)
$\beta(^\circ)$	110,13(1)	
$V(\text{Å}^3)$	496,5	1025,4
$Z$	4	8
$M$	349,1	349,1
Groupe d'espace	$P2_1/n$	$Pnaa$
Forme du cristal	Triangle très aplati	Prisme à base rectangulaire
Couleur	Incolore	Incolore
Dimensions	arêtes $0,017 \times 0,017 \times 0,017$ mm épaisseur 0,025 mm	$0,12(a) \times 0,010(b) \times 0,05(c)$ mm
Volume du cristal ( $10^{-3}$ mm <sup>3</sup> )	0,6	0,35
Coefficient d'absorption linéaire, $\text{MoK}\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	121	117
Transmissions extrêmes du cristal (%)	87-97	92-97
Nombre de réflexions indépendantes avec $\sigma(I)/I \leq 0,3(4)$	832	569

TABLEAU II  
POSITIONS ATOMIQUES FINALES ET FACTEURS DE TEMPÉRATURE CORRESPONDANTS DES ATOMES  
INDÉPENDANTS DANS  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_3\alpha$  ET  $\beta$

$\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_3\alpha$						
Atome	Notation de Wyckoff	$a/x$	$b/y$	$z/c$	$B(\text{Å}^2)$	
Te(1)	e	0,84640(4)	0,31563(12)	0,15050(4)	0,85(2)	
Te(2)	e	0,42694(4)	0,32313(12)	0,12307(4)	0,81(2)	
O(1)	e	0,1656 (6)	0,0133 (13)	0,5463 (6)	1,4 (1)	
O(2)	e	0,0526 (6)	0,1750 (13)	0,2897 (5)	1,0 (1)	
O(3)	e	0,2686 (5)	0,2300 (13)	0,1565 (5)	1,0 (1)	
O(4)	e	0,0722 (6)	0,3245 (12)	0,8286 (6)	1,1 (1)	
O(5)	e	0,3943 (6)	0,2829 (13)	0,5079 (6)	1,2 (1)	
Li(1)	e	0,086 (2)	0,211 (4)	0,011 (2)	1,6 (3)	
Li(2)	e	0,249 (2)	0,306 (4)	0,325 (2)	1,5 (3)	
Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Te(1)	0,0098(2)	0,0110(2)	0,0083(1)	0,0015(4)	0,0004(4)	0,0009(4)
Te(2)	0,0085(2)	0,103 (2)	0,0089(1)	0,0007(4)	0,0002(3)	0,0007(4)
O(1)	0,010 (3)	0,029 (3)	0,014 (1)	0,012 (5)	0,002 (4)	0,015 (5)
O(2)	0,009 (2)	0,009 (2)	0,018 (1)	0,001 (5)	0,007 (4)	0,008 (5)
O(3)	0,010 (2)	0,017 (2)	0,008 (1)	0,007 (5)	0,009 (4)	0,005 (5)
O(4)	0,021 (3)	0,008 (2)	0,011 (1)	0,004 (5)	0,004 (4)	0,00 (5)
O(5)	0,011 (2)	0,015 (2)	0,011 (1)	0,003 (5)	0,001 (4)	0,00 (5)
Li(1)	0,019 (7)	0,014 (6)	0,018 (3)	0,01 (2)	0,01 (1)	0,00 (1)
Li(2)	0,020 (7)	0,020 (6)	0,015 (3)	0,00 (2)	0,00 (1)	0,00 (1)
$\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_3\beta$						
Atome	Notation de Wyckoff	$a/x$	$b/y$	$z/c$	$B(\text{Å}^2)$	
Te(1)	e	0,1636(2)	0,5652(2)	0,19322(5)	0,93(3)	
Te(2)	e	0,1416(2)	0,4280(2)	0,94418(5)	0,92(3)	
O(1)	e	-0,009 (3)	0,651 (2)	0,1272 (6)	1,1 (3)	
O(2)	e	0,233 (3)	0,126 (2)	0,0821 (6)	1,2 (3)	
O(3)	e	0,198 (3)	0,509 (2)	0,0340 (6)	0,7 (3)	
O(4)	e	0,305 (3)	0,381 (2)	0,1608 (5)	0,9 (3)	
O(5)	e	0,368 (3)	0,028 (2)	0,2224 (6)	1,0 (3)	
Li(1)	e	0,172 (9)	0,164 (6)	0,172 (2)	2,8 (8)	
Li(2)	e	0,363 (6)	0,349 (4)	0,081 (1)	0,5 (4)	
Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Te(1)	0,0130(5)	0,0147(5)	0,0079(5)	-0,0014(14)	0,0031(8)	-0,0048(10)
Te(2)	0,0121(5)	0,0145(5)	0,0091(5)	0,0032(14)	0,0006(8)	0,0032(10)
O(1)	0,016 (7)	0,021 (6)	0,006 (5)	0,006 (12)	-0,609 (9)	-0,002 (12)
O(2)	0,011 (7)	0,018 (6)	0,015 (7)	0,020 (10)	0,005 (11)	-0,010 (12)
O(3)	0,013 (7)	0,013 (5)	0,009 (6)	-0,010 (9)	0,006 (10)	-0,004 (9)
O(4)	0,015 (8)	0,027 (7)	0,003 (5)	0,016 (11)	-0,001 (10)	-0,008 (11)
O(5)	0,012 (7)	0,019 (6)	0,015 (7)	0,000 (10)	0,010 (10)	0,008 (11)

pte des vibrations thermiques anisotropes de tous les atomes, excepté, dans  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\beta$  pour les atomes de lithium, du fait de la moins bonne précision de l'affinement structural. Les affinements convergent vers des valeurs de  $R = 0,026$  et  $R = 0,039$  pour  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$  et  $\beta$ , respectivement.

Le Tableau II rassemble les coordonnées

atomiques finales, ainsi que les facteurs de température isotropes et anisotropes correspondants.<sup>1</sup> Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux calculés par Doyle et Turner (5) pour l'oxygène et le lithium et par Cromer et Waber (6) pour le tellure.

<sup>1</sup> La liste des facteurs de structure observés et calculés peut être obtenue par simple demande aux auteurs.

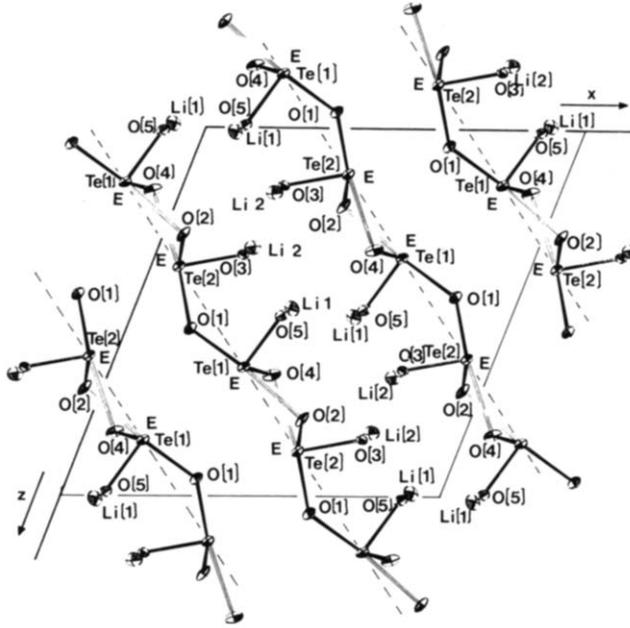


FIG. 1a. Projection parallèle à y de la structure de  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$ .

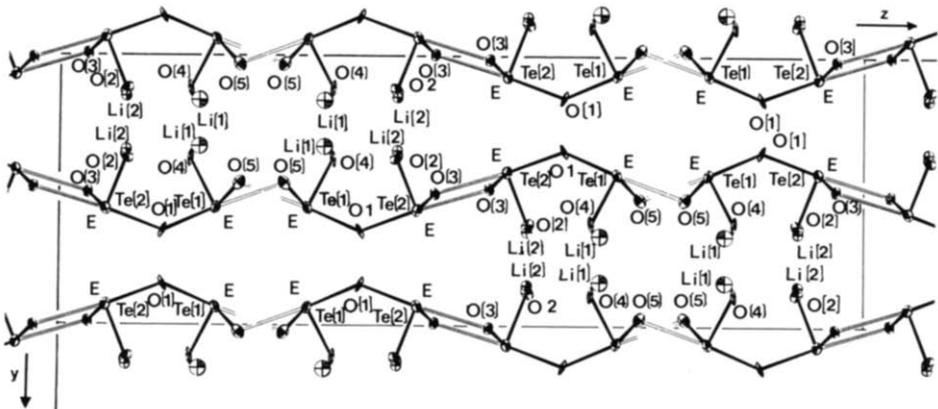


FIG. 1b. Projection parallèle à x de la structure de  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\beta$ .

### Description et discussion des deux structures

Les deux variétés  $\alpha$  et  $\beta$  de  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$  présentent toutes deux une structure de type lamellaire particulièrement marquée pour  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$  (Figs. 1a et b). Les couches

sont constituées par la condensation d'anions dimères  $\text{Te}_2\text{O}_5^{2-}$  (Figs. 2a et b). La cohésion entre ces couches est assurée par les cations lithium et des interactions faibles de type van der Waals. Les distances et angles caractéristiques de l'environnement des atomes de tellure par

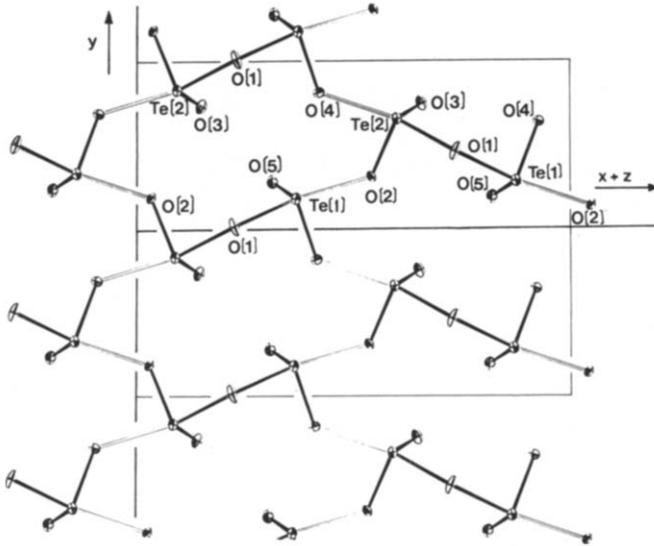


FIG. 2a. Projection sur le plan  $y, x+z$  de la structure de  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$ .

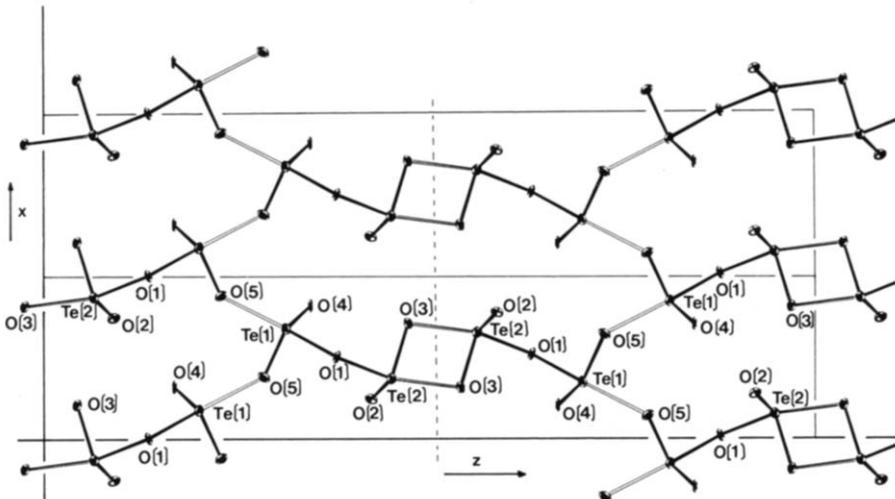


FIG. 2b. Projection sur le plan  $x, z$  de la structure de  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\beta$ .

les atomes d'oxygène sont rassemblés dans le Tableau III. Comme le montrent les Figs. 2a et b, ces groupements  $\text{Te}_2\text{O}_5$  ont une configuration identique avec des atomes d'oxygène terminaux, d'un même côté du pont  $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$  en position non éclipsée pour minimiser les répulsions oxygène-oxygène. Cette interaction est d'autant plus sensible que l'angle de pont  $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$  est très fermé, voisin de  $140^\circ$  dans les deux cas. Cette déformation angulaire résulte de la présence des paires non liées,  $E$ , des atomes de tellure IV (Figs. 1a et b).

La similitude de ces deux anions s'étend à la coordination des atomes de tellure IV, intermédiaire entre la coordination 3 (pyramide à base triangulaire avec la paire libre  $E$  comme sommet de la pyramide) et 4 (bipyramide à base triangulaire où la paire libre occupe la troisième direction de la

base). Un calcul de "valence de liaison"  $S$ , d'après les travaux de Brown (7) et ceux de Philippot (8) conduit pour les liaisons  $\text{Te}-\text{O}$  les plus longues à des valeurs de  $S$  comprises entre 0,33 et 0,49 en accord avec une coordination  $3 + 1$  des atomes de tellure IV.

C'est à partir de la condensation des groupements  $\text{Te}_2\text{O}_5$  qu'apparaissent les premières différences entre les deux phases. Pour  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$ , chaque  $\text{Te}_2\text{O}_5$  est relié à quatre groupements équivalents par l'intermédiaire de liaisons plus longues (2,25 et 2,33 Å) pour former des couches parallèles au plan  $(y, x + z)$  composées de cycles  $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}-\text{O}-$  de composition globale  $\text{Te}_6\text{O}_6$  en ne comptant que les atomes d'oxygène intracycle (Fig. 2a). Pour  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\beta$  une première condensation de deux anions  $\text{Te}_2\text{O}_5^{2-}$  conduit à des groupements  $\text{Te}_4\text{O}_{10}$  par l'intermédiaire de deux liaisons parallèles moyennes (2,29 Å). Les anions  $\text{Te}_2\text{O}_5^{2-}$  sont en position "trans" par rapport à ces liaisons. A ce stade, comme pour les groupements  $\text{Te}_2\text{O}_5$  de la variété  $\alpha$ , chacune de ces entités est reliée à quatre autres, équivalentes, par des liaisons  $\text{Te}-\text{O}$  plus faibles (2,42 Å) pour conduire à des couches parallèles au plan  $(x, z)$  (Fig. 2b). Ce type de condensation conduit aussi à des cycles  $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}-\text{O}-$  mais cette fois de composition globale  $\text{Te}_{10}\text{O}_{12}$  en ne comptant que les oxygènes intracycles.

Les différences entre les formes  $\alpha$  et  $\beta$  s'étendent à la distribution relative des atomes d'oxygène extérieurs aux cycles  $\text{Te}_6\text{O}_6$  et  $\text{Te}_{10}\text{O}_{12}$  et des paires libres  $E$  des atomes de tellure IV, (Figs. 1a et b). Pour  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$ , tous ces atomes d'oxygène extracycle sont situés d'un même côté d'une couche, avec une disposition alternée pour deux couches consécutives. Cette disposition se traduit par la constitution d'une structure feuilletée, alternativement occupée par les atomes d'oxygène extracycle et les paires libres  $E$ , conduisant à une distance périodique entre couches  $\approx 5,3$  et  $3,4$

TABLEAU III

DISTANCES ( $< 3,1$  Å) ET ANGLES ( $\text{EN}^\circ$ )  
CARACTÉRISTIQUES DE L'ENVIRONNEMENT DES  
ATOMES DE TELLURE IV DANS  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$   $\alpha$  ET  $\beta$

$\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$	
$\text{Te}(1)-\text{O}(5) = 1,840(6)$	$\text{Te}(2)-\text{O}(3) = 1,849(5)$
$\text{Te}(1)-\text{O}(4) = 1,869(6)$	$\text{Te}(2)-\text{O}(2) = 1,882(6)$
$\text{Te}(1)-\text{O}(1) = 1,993(6)$	$\text{Te}(2)-\text{O}(1) = 1,971(6)$
$\text{Te}(1)-\text{O}(2) = 2,250(5)$	$\text{Te}(2)-\text{O}(4) = 2,327(6)$
	$\text{Te}(2)-\text{O}(1) = 2,969(6)$
$\text{O}(1)-\text{Te}(1)-\text{O}(2) = 171,5(2)^a$	$\text{O}(1)-\text{Te}(2)-\text{O}(2) = 90,3(3)$
$\text{O}(1)-\text{Te}(1)-\text{O}(4) = 90,0(3)$	$\text{O}(1)-\text{Te}(2)-\text{O}(3) = 96,4(2)$
$\text{O}(1)-\text{Te}(1)-\text{O}(5) = 95,5(2)$	$\text{O}(1)-\text{Te}(2)-\text{O}(4) = 167,5(2)^a$
$\text{O}(2)-\text{Te}(1)-\text{O}(4) = 84,3(2)$	$\text{O}(2)-\text{Te}(2)-\text{O}(3) = 93,6(3)$
$\text{O}(2)-\text{Te}(1)-\text{O}(5) = 91,3(2)$	$\text{O}(2)-\text{Te}(2)-\text{O}(4) = 81,7(2)$
$\text{O}(4)-\text{Te}(1)-\text{O}(5) = 95,1(3)^b$	$\text{O}(3)-\text{Te}(2)-\text{O}(4) = 93,7(2)^b$
$\text{Te}(1)-\text{O}(1)-\text{Te}(2) = 140,6(3)$	
$\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\beta$	
$\text{Te}(1)-\text{O}(4) = 1,85(2)$	$\text{Te}(2)-\text{O}(2) = 1,86(2)$
$\text{Te}(1)-\text{O}(5) = 1,85(1)$	$\text{Te}(2)-\text{O}(3) = 1,91(1)$
$\text{Te}(1)-\text{O}(1) = 1,96(2)$	$\text{Te}(2)-\text{O}(1) = 1,97(2)$
$\text{Te}(1)-\text{O}(5) = 2,42(1)$	$\text{Te}(2)-\text{O}(3) = 2,29(1)$
$\text{O}(1)-\text{Te}(1)-\text{O}(4) = 97,4(6)$	$\text{O}(1)-\text{Te}(2)-\text{O}(2) = 96,3(6)$
$\text{O}(1)-\text{Te}(1)-\text{O}(5) = 176,8(5)^a$	$\text{O}(1)-\text{Te}(2)-\text{O}(3) = 166,3(6)^a$
$\text{O}(1)-\text{Te}(1)-\text{O}(5) = 94,5(6)$	$\text{O}(1)-\text{Te}(2)-\text{O}(3) = 90,4(6)$
$\text{O}(4)-\text{Te}(1)-\text{O}(5) = 85,8(6)$	$\text{O}(2)-\text{Te}(2)-\text{O}(3) = 91,6(6)$
$\text{O}(4)-\text{Te}(1)-\text{O}(5) = 99,1(7)^b$	$\text{O}(2)-\text{Te}(2)-\text{O}(3) = 100,5(6)^b$
$\text{O}(5)-\text{Te}(1)-\text{O}(5) = 85,0(4)$	$\text{O}(3)-\text{Te}(2)-\text{O}(3) = 77,1(6)$
$\text{Te}(1)-\text{O}(1)-\text{Te}(2) = 139,0(7)$	

<sup>a</sup> Angles axiaux de la bipyramide  $\text{TeO}_4$ .

<sup>b</sup> Angles équatoriaux de la bipyramide  $\text{TeO}_4$ .

À pour une présence d'atomes d'oxygène ou de paires libres, respectivement.

Pour  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\beta$ , les groupements dimères  $\text{Te}_2\text{O}_5$  d'une même couche de cycles  $\text{Te}_{10}\text{O}_{12}$  présentent une disposition alternée des atomes d'oxygène extracycle et donc des paires libres  $E$  des atomes de tellure IV. Cette distribution égale de paires libres  $E$  et d'atomes d'oxygène conduit à la formation de feuillets équivalents et donc à une distance constante entre couches  $= b/2 = 4,1 \text{ \AA}$ .

C'est dans les régions de forte densité en atomes d'oxygène extracycle porteurs des charges anioniques que vont se localiser préférentiellement les cations lithium (Figs. 1a et b). Le Tableau IV rassemble les distances et angles caractéristiques de l'environnement tétraédrique déformé des différents cations lithium pour les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Les Figs. 3a et b comparent l'empilement de ces tétraèdres  $\text{LiO}_4$ . Pour

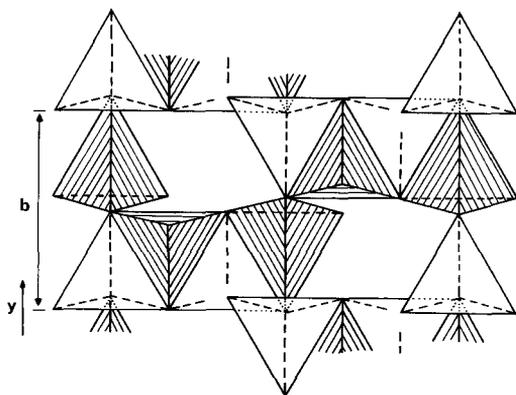


FIG. 3a. Arrangement des tétraèdres  $\text{LiO}_4$  dans la structure de  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$ .

la forme  $\alpha$  les tétraèdres  $\text{Li}(1)\text{O}_4$  mettent en commun deux sommets avec deux tétraèdres voisins pour conduire à des chaînes parallèles à l'axe  $b$ . Ces chaînes sont reliées dans le plan  $(y, x+z)$  par des groupements  $\text{Li}(2)_2\text{O}_6$  (deux tétraèdres mettant en commun une arête) qui partagent deux arêtes avec deux tétraèdres  $\text{Li}(1)\text{O}_4$  de deux chaînes voisines (Fig. 3a). Pour  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\beta$  la distribution des tétraèdres  $\text{LiO}_4$  est plus

TABLEAU IV

DISTANCES (EN  $\text{Å}$ ) ET ANGLES LIMITES (EN  $^\circ$ )  
DE L'ENVIRONNEMENT TÉTRAÉDRIQUE DES  
ATOMES DE LITHIUM PAR LES ATOMES  
D'OXYGÈNE DANS  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$  ET  $\beta$

$\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$	
	O-Li-O
Li(1)-O(5) = 1,97(2)	
Li(1)-O(4) = 2,01(2)	91,3(7)-133,0(8)
Li(1)-O(3) = 2,01(2)	
Li(1)-O(5) = 2,04(2)	
Li(2)-O(3) = 1,95(2)	
Li(2)-O(3) = 2,02(2)	91,1(7)-128,9(8)
Li(2)-O(2) = 2,03(2)	
Li(2)-O(5) = 2,04(2)	
$\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\beta$	
	O-Li-O
Li(1)-O(4) = 1,93(5)	
Li(1)-O(5) = 1,94(5)	
Li(1)-O(4) = 1,96(5)	87(2)-120(3)
Li(1)-O(2) = 2,22(5)	
Li(2)-O(2) = 1,94(4)	
Li(2)-O(3) = 1,94(4)	94(2)-119(2)
Li(2)-O(2) = 1,94(4)	
Li(2)-O(4) = 1,96(3)	

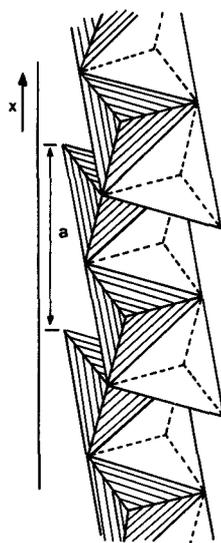


FIG. 3b. Arrangement des tétraèdres  $\text{LiO}_4$  dans la structure de  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\beta$ .

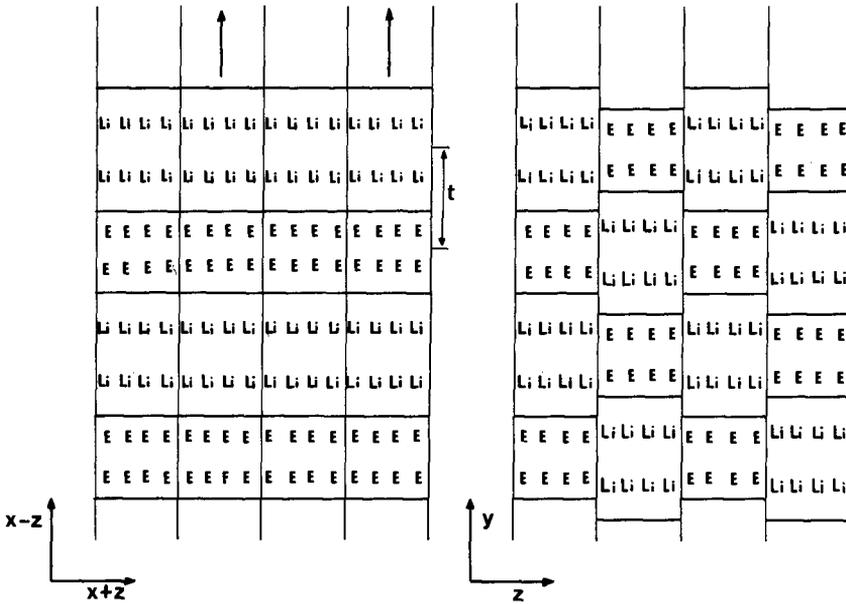


FIG. 4a. Schématisation de la translation,  $t$ , permettant le passage de la phase  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha \rightarrow \text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\beta$ .

simple (Fig. 3b). Les tétraèdres  $\text{Li}(1)\text{O}_4$  d'une part et  $\text{Li}(2)\text{O}_4$  d'autre part constituent des chaînes parallèles à l'axe  $a$  par mise en commun de deux sommets avec deux tétraèdres voisins. Chaque tétraèdre d'une

chaîne met en commun deux arêtes avec deux tétraèdres de l'autre chaîne pour former des bandes indépendantes les unes des autres.

Quant aux paires libres des atomes de

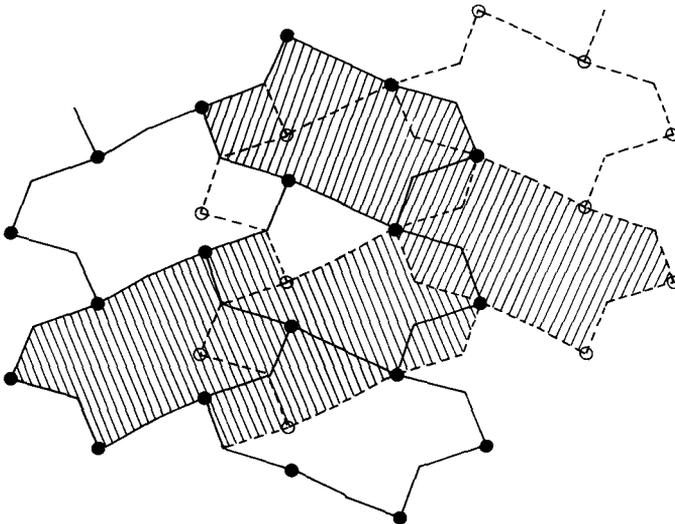


FIG. 4b. Projection de deux couches successives de  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$  suivant l'axe  $z$  (en pointillé et en trait plein). On voit apparaître deux types possibles de cycles  $\text{Te}_{10}\text{O}_{12}$  commun dans  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\beta$ .

TABLEAU V  
CONDUCTIVITÉ IONIQUE DES PHASES  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$   $\alpha$  ET  $\beta$

Composé	Domaine de température (°C)	Conductivités $\sigma T$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}$ )			E6 (eV)
		limites		à 300°C	
$\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$	180–350	$6.3 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{-2}$	0,89
$\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\beta$	250–450	$6.3 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-2}$	$10^{-3}$	1,14

tellure IV, leur localisation découle de la coordination intermédiaire 3 + 1 de ces atomes. Dans le cas de la coordination 3 :  $\text{ETeO}_3$ , pyramide à base triangulaire,  $E$  occupe la direction axiale de la pyramide. Pour la coordination 4 :  $\text{ETeO}_4$ , bipyramide à base triangulaire,  $E$  se situe dans la direction du troisième sommet de la base. Dans le cas présent, les paires libres occupent une direction intermédiaire entre ces deux cas limites.

Cette répartition des paires libres  $E$  et des cations  $\text{Li}^+$  contribue à la formation pour  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$ , de feuillets très stables contenant tous les cations  $\text{Li}^+$ . Par contre, la cohésion entre ces feuillets ne repose que sur des interactions faibles de type van der Waals, puisqu'ils présentent, en regard, des atomes d'oxygène et des paires libres alternativement. Cet empilement rend compte de l'extrême fragilité mécanique de cette variété qui aura tendance, par élévation de température, à se modifier d'une manière irréversible en un arrangement plus stable, caractéristique de la phase  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\beta$ , où la répartition des paires non liées et des cations lithium est équivalente entre les couches.

Il est possible de rendre compte du passage d'une forme à l'autre. En effet, à partir de l'arrangement ordonné de feuillets Li et  $E$  dans  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$  il suffit de translater un bloc sur deux comme schématisé à la Fig. 4a pour obtenir l'empilement de  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\beta$ . On retrouve ce passage  $\alpha \rightarrow \beta$  en opérant une projection parallèle à l'axe  $z$

de deux couches successives de  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$ . Cette translation, représentée à la Fig. 4b, fait apparaître deux possibilités indépendantes de passage des cycles  $\text{Te}_6\text{O}_6$  ( $\alpha$ ) aux cycles  $\text{Te}_{10}\text{O}_{12}$  ( $\beta$ ).

L'analyse structurale de ces deux phases montre que la configuration du groupement  $\text{Te}_2\text{O}_5$  est semblable à celle déjà rencontrée dans des travaux antérieurs, pour des phases hydratées de cations alcalins:  $(\text{NH}_4)_2\text{Te}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (9) et  $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10). Toutefois, la condensation des anions  $\text{Te}_2\text{O}_5^{2-}$  diffère puisque dans ces deux derniers cas elle conduit à des chaînes infinies constituées de deux doubles ponts  $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$  très asymétriques comme dans le motif  $\text{Te}_4\text{O}_{10}$  de  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\beta$ . On retrouve une condensation bidimensionnelle d'anions  $\text{Te}_2\text{O}_5^{2-}$  dans  $\text{Fe}(\text{OH})[\text{Te}_2\text{O}_5]_2$  (11), avec deux type de cycles  $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ :  $\text{Te}_4\text{O}_4$  et  $\text{Te}_8\text{O}_8$ .

#### Etude de la conductivité électrique de $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$ et $\beta$

La structure bidimensionnelle de ces deux structures nous a amené à étudier leur conductivité ionique par cation  $\text{Li}^+$ . En effet, même sans mesure de nombre de transport, il paraît raisonnable de penser que la conductivité est purement ionique, les oxydes de tellure étant des conducteurs électroniques de très grande résistivité.

Les mesures ont été effectuées sur des poudres microcristallines compactées à froid sous une pression de 12 tonnes/cm<sup>2</sup>

en disques de 13 mm de diamètre. Leur compacité est voisine de 0,94 et 0,88 pour  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$  et  $\beta$  respectivement. 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.

Le Tableau V rassemble nos résultats dans le domaine de température envisagé, la variation de la conductivité obéit à une loi d'Arrhénius. La valeur élevée de l'énergie d'activation dans les deux cas traduit non seulement l'énergie de migration des cations  $\text{Li}^+$  mais aussi l'énergie nécessaire à la création de défauts (12).

On constate une conductivité ionique supérieure ( $\approx 1$  puissance de 10) à température équivalente, pour  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5\alpha$ . La migration des cations  $\text{Li}^+$  paraît donc facilitée dans le cas d'un empilement de feuillets comportant alternativement des cations  $\text{Li}^+$  et des paires libres  $E$ .

Dans l'objectif de diminuer l'énergie d'activation et d'améliorer la conductivité ionique de ce matériau, il paraît nécessaire

de poursuivre ce travail en créant des défauts dans l'empilement structural. Nos recherches se poursuivent par l'étude approfondie des relations entre la conductivité des cations  $\text{Li}^+$  et les différences structurales entre les deux phases.

### Références

1. D. CACHAU-HERREILLAT, Thèse, Université Montpellier (1972).
2. J. MORET, D. CACHAU-HERREILLAT, A. NORBERT, ET M. MAURIN, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **272**, 1870 (1971).
3. A. NORBERT, D. CACHAU-HERREILLAT, ET J. MORET, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **282**, 511 (1976).
4. K. SUSA ET H. STEINFINK, *J. Solid State Chem.* **3**, 75 (1971).
5. P. A. DOYLE ET P. S. TURNER, *Acta Crystallogr. Sect. A* **24**, 390 (1968).
6. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
7. I. D. BROWN, *J. Solid State Chem.* **11**, 214 (1974).
8. E. PHILIPPOT, *J. Solid State Chem.*, in press.
9. G. JOHANSSON, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 2830 (1978).
10. F. DANIEL, J. MORET, M. MAURIN, ET E. PHILIPPOT, *Acta Crystallogr.*, à paraître.
11. F. PERTLIK, *Miner. Petrog. Mitt.* **18**, 39 (1972).
12. A. KONE, B. BARRAU, J. L. SOUQUET, ET M. RIBES, *Mater. Res. Bull.* **163**, 179 (1977).