

Oxydes M_3O_4 à empilement hexagonal double type D.H. $LiFeSnO_4$ ($M = Li, Fe, Sb, Sn$): Transitions réversibles ramsdellite–D.H. $LiFeSnO_4$

PH. LACORRE, M. HERVIEWU, J. CHOISNET, ET B. RAVEAU

Equipe Oxydes, Laboratoire de Cristallographie, Chimie, et Physique des Solides, LA 251 ISMRA–Université, 14032 Caen Cedex, France

Received April 7, 1983; in revised form August 2, 1983

L'exploration du diagramme pseudo-ternaire $LiFe_3O_8$ –“ $Li_4Sn_3O_{12}$ ”–“ $Li_7Sb_3O_{16}$ ” a permis d'isoler une série de phases caractérisées par un dimorphisme, dans un domaine d'homogénéité très étendu: à haute température une phase de type ramsdellite et à basse température une phase à empilement d'oxygènes hexagonal compact double de type D.H. $LiFeSnO_4$. Pour la première fois, une réversibilité totale double hexagonal \rightleftharpoons ramsdellite a été observée. L'évolution structurale a été étudiée dans ce domaine. Les deux formes du composé $Li_{7/3}Fe_2SbSn_{2/3}O_8$ ont été plus particulièrement étudiées par diffraction X. La stabilité relative des phases ramsdellite, spinelle, et double hexagonal dans le système est discutée en fonction de la nature, du taux, et de la covalence des différents cations.

The investigation of the pseudo-ternary system $LiFe_3O_8$ –“ $Li_4Sn_3O_{12}$ ”–“ $Li_7Sb_3O_{16}$ ” allowed us to isolate a series of phases characterized by a dimorphism, over a wide homogeneity range: at high temperature a ramsdellite structure, and at low temperature, a D.H. $LiFeSnO_4$ phase with double hexagonal close packing of the oxygen atoms. The structural variation has been studied in this domain. The two forms of $Li_{7/3}Fe_2SbSn_{2/3}O_8$ have been studied by X-ray diffraction in greater detail. The relative stability of the ramsdellite, spinel, and double hexagonal phases in this system is discussed in terms of the nature, amount, and covalence of the different cations.

Introduction

Parmi les oxydes à empilement anionique compact de formulation M_3O_4 , a été récemment isolée une nouvelle série structurale dont les composés $LiFeSnO_4$ et $Li_2Cr_{3-x}Fe_xSbO_8$ peuvent être considérés comme les plus représentatifs (1–3). La structure de ces phases, caractérisée par un empilement hexagonal compact double (ABAC) d'oxygènes, peut également être décrite comme un assemblage de doubles couches de polyèdres constituées d'une couche octaédrique, kagomé, et d'une couche mixte,

tétraédrique et octaédrique, identiques à celles rencontrées dans les spinelles (4). Ces composés se caractérisent par leur polymorphisme: D.H. $LiFeSnO_4$ porté à haute température conduit à une structure ramsdellite (2) de façon réversible, alors que D.H. $Li_2Cr_{3-x}Fe_xSbO_8$ adopte à haute température, de façon irréversible, une structure spinelle (3).

La stabilité de la structure type D.H. $LiFeSnO_4$, semble essentiellement liée à la structure électronique particulière de type nd^{10} des ions antimoine et étain. De la même façon, le type de polymorphisme ob-

servé paraît dépendre de la nature du cation nd^{10} puisque seuls les antimonates présentent la transition D.H.–spinelles alors que la transition D.H.–ramsdellite n'a été observée que pour le stannate. Toutefois, le nombre des composés appartenant à ce type structural est encore trop limité pour déterminer les rôles joués par les différents ions sur les stabilités relatives des structures. Le présent travail est donc relatif à l'étude d'un système pseudo-ternaire LiFe₅O₈–“Li_{8/3}Sn_{10/3}O₈”–“Li_{7/2}Sb_{5/2}O₈,” au cours de laquelle une famille d'oxydes à structure compacte de type D.H. LiFeSnO₄ a été isolée, et dont la transition réversible vers une forme type ramsdellite a été étudiée.

Methodes experimentales

Les échantillons ont été synthétisés par réaction directe des oxydes Fe₂O₃, SnO₂, et Sb₂O₃ et du carbonate de lithium, en creusets de platine à l'air. Un préchauffage de quelques heures à 600°C puis à 900°C s'est avéré nécessaire pour assurer la décarbonatation et l'oxydation de l'antimoine au degré V. Les traitements thermiques appliqués pour assurer la formation des phases, basse ou haute température, et parfaire la cristallisation dépendent de la composition des échantillons et seront précisés ultérieurement avec les résultats cristallographiques. Les différentes phases ainsi obtenues ont été caractérisées par diffraction X, à température ambiante (radiation CuK α) et par diffraction électronique (Jeol 100CX). Les affinements structuraux ont été conduits sur les intensités successivement sur les atomes lourds puis sur les atomes d'oxygène puis sur les facteurs d'agitation thermique à l'aide d'un programme mis au point au laboratoire (5).

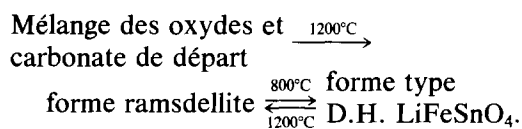
Resultats

Dans le diagramme pseudo-ternaire LiFe₅O₈–“Li_{8/3}Sn_{10/3}O₈”–“Li_{7/2}Sb_{5/2}O₈” étu-

dié, un domaine assez étendu, noté A (zone hachurée), de type D.H. LiFeSnO₄ (Fig. 1) a été isolé pour des températures comprises entre 800 et 1300°C; pour tout ce domaine une transition vers une forme [ramsdellite]_{HT} est observée à plus haute température. Il est difficile d'exprimer les limites de ce domaine de façon complète et précise par des formules générales en raison de leur écart à la linéarité. Toutefois, il faut remarquer qu'il se situe à l'intérieur d'un système pseudo-ternaire Li₂Fe₂Sn₂O₈–Li₂Fe₃SbO₈–“Li₃FeSb₂O₈.” La limite I qui correspond à des phases de composition Li₂Fe_{2+x}Sn_{2-2x}Sb_xO₈ (0 ≤ x ≤ 0,4) est déterminée par la très grande stabilité des spinelles du système LiFe₅O₈–Li₂Fe₃SbO₈ (6). La limite II est légèrement déplacée au-dessus de la limite théorique Li_{2+x}Fe_{2-x}Sn_{2-x}Sb_{2x}O₈, en raison de la légère volatilisation de Li₂O, conduisant alors sur la droite Li₂Fe₂Sn₂O₈–“Li₃FeSb₂O₈” à l'apparition d'oxyde SnO₂ en faible quantité comme en attestent les diagrammes de poudre. Il est remarquable que tous les composés ainsi isolés présentent un rapport du nombre de cations nd^{10} au nombre d'anions oxygène inférieur à $\frac{1}{4}$, alors que le rapport du nombre d'ions Li⁺ au nombre d'ions oxygène est supérieur à $\frac{1}{4}$.

Deux parties A₁ et A₂ du domaine d'homogénéité doivent être considérées. Elles caractérisent chacune un type de comportement thermique particulier de la forme basse température, type D.H. LiFeSnO₄.

Le sous-domaine A₁ correspond à un comportement identique à celui de D.H. LiFeSnO₄. Dans ce sous-domaine, la forme D.H. ne peut être obtenue que par recuit à 800°C de la phase ramsdellite préparée à plus haute température, 1200°C (2). Le schéma du comportement thermique de cette phase est donc le suivant:



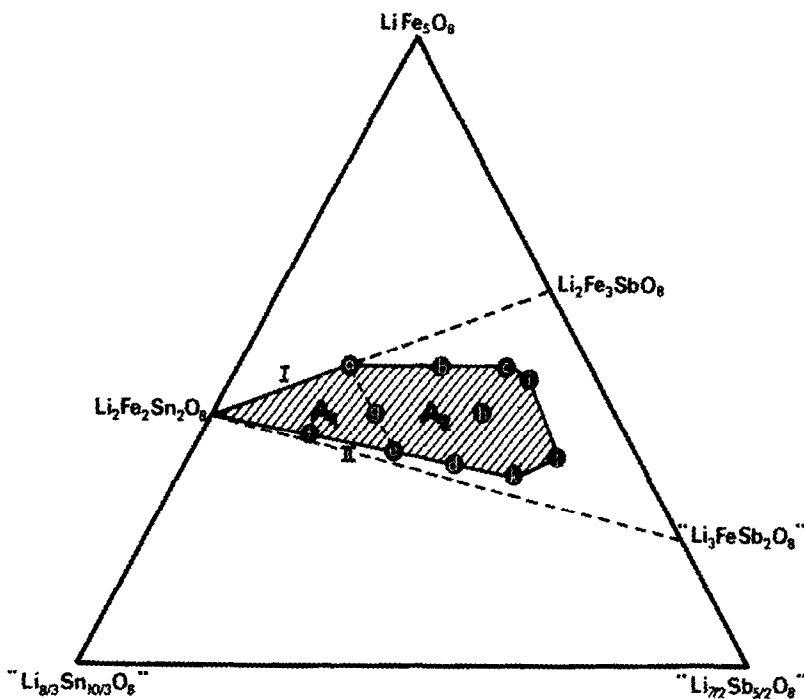
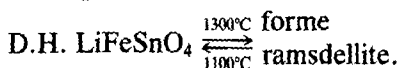


FIG. 1. Diagramme pseudoternaire LiFe_3O_8 - $\text{Li}_{8/3}\text{Sn}_{10/3}\text{O}_8$ - $\text{Li}_{7/2}\text{Sb}_{5/2}\text{O}_8$. La zone hachurée représente le domaine d'homogénéité d'une série de phases caractérisées par un dimorphisme ramsdellite-D.H. LiFeSnO_4 .

Le sous-domaine A_2 se caractérise par la possibilité de synthèse directe de la forme D.H. LiFeSnO_4 à 1100°C à partir des constituants de départ, tandis qu'un recuit prolongé de cette dernière à 1300°C conduit à la forme ramsdellite de façon réversible suivant le schéma:

Mélange des oxydes et carbonate de départ $\xrightarrow{1100^\circ\text{C}}$ forme type



Forme D.H. type LiFeSnO_4 (basse température)

L'indexation des diffractogrammes X de ces différentes compositions, fait apparaître une maille hexagonale avec les conditions de réflexion (hkl , $l = 2n$) dont les paramètres (Tableau I) diminuent progres-

sivement avec la taille moyenne des cations présents sur différents sites, alors que le rapport c/a ne varie pratiquement pas et reste voisin de la valeur idéale qui caractérise un empilement compact.

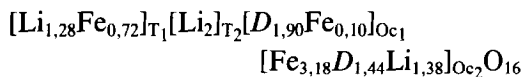
L'étude par diffraction électronique a permis de confirmer les conditions de réflexion systématique (hhl , $l = 2n$), correspondant à trois groupes d'espace possibles: $P6_2c$, $P6_3mmc$, et $P6_3mc$. Afin de confirmer la validité de la structure, des calculs sur les intensités ont été effectués pour la composition $\text{Li}_{7/3}\text{Fe}_2\text{SbSn}_{2/3}\text{O}_8$ (point h du diagramme, Fig. 1), avec 51 raies, soit 84 hkl .

L'hypothèse de départ retenue pour l'occupation des différents sites octaédriques et tétraédriques a été bâtie en tenant compte des distributions observées dans les oxydes de structure D.H. LiFeSnO_4 (2, 3, 7) pour lesquels un type de sites octaédriques, noté

TABLEAU I
FORME BASSE TEMPÉRATURE, TYPE D.H. LiFeSnO₄: DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES

Compositions	Référence du diagramme	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	c/a
Li ₂ Fe ₂ Sn ₂ O ₈		6,012(1)	9,776(2)	306,01	1,626
Li ₂ Fe _{2,40} Sb _{0,4} Sn _{1,2} O ₈	(a)	5,973(2)	9,7295(40)	300,61	1,629
Li _{2,12} Fe _{2,40} Sb _{0,75} Sn _{0,75} O ₈	(b)	5,934(3)	9,691(1)	295,53	1,633
Li _{2,20} Fe _{2,40} Sb ₁ Sn _{0,40} O ₈	(c)	5,937(2)	9,679(4)	295,46	1,630
Li _{2,47} Fe _{1,60} SbSn _{0,93} O ₈	(d)	5,968(2)	9,722(5)	299,88	1,629
Li _{2,35} Fe _{1,70} Sb _{0,75} Sn _{1,20} O ₈	(e)	5,973(2)	9,733(4)	300,72	1,630
Li _{2,18} Fe _{1,85} Sb _{0,40} Sn _{1,56} O ₈	(f)	5,9915(20)	9,748(6)	303,05	1,627
Li _{2,20} Fe ₂ Sb _{0,60} Sn _{1,20} O ₈	(g)	5,972(3)	9,725(5)	300,37	1,628
Li _{2,33} Fe ₂ Sb ₁ Sn _{0,66} O ₈	(h)	5,950(2)	9,701(4)	297,43	1,630
Li _{2,57} Fe _{1,67} Sb _{1,38} Sn _{0,38} O ₈	(j)	5,940(2)	9,687(5)	295,98	1,631

Oc₁ est toujours occupé par les cations *nd*¹⁰, alors que les sites tétraédriques T₂ sont toujours occupés par les ions lithium. Après affinement des répartitions des cations dans les différents sites, puis des coordonnées variables, le facteur *R* calculé sur les intensités est abaissé à 0,04 pour les paramètres cristallographiques donnés au Tableau II et la répartition cationique suivante:



où *D* représente indistinctement l'étain ou l'antimoine qui ne peuvent pas être différenciés puisque les ions Sn⁴⁺ et Sb⁵⁺ sont isoélectroniques. La distribution des ions Li⁺ en T₁ et T₂ ne peut être tenue comme significative, compte tenu du faible numéro

atomique de cet élément; par contre, l'introduction de fer, antimoine, ou étain supplémentaire sur les sites T₁ ou T₂ entraîne une augmentation significative de *R*; de la même façon, l'introduction de lithium sur les sites Oc₁ conduit à un facteur *R* plus élevé.

TABLEAU III

Li_{14/3}Fe₄Sb₂Sn_{4/3}O₁₆ FORME BASSE TEMPÉRATURE:
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å)

Polyèdre			
T _I	(T _I -O ₂) × 1	1,91	
	(T _I -O ₃) × 3	2,04	
	(O ₇ -O ₃) × 3	3,18	
	(O ₃ -O ₃) × 3	3,36	
T _{II}	(T _{II} -O ₁) × 1	1,90	
	(T _{II} -O ₄) × 3	1,92	
	(O ₁ -O ₄) × 3	3,29	
	(O ₄ -O ₄) × 3	2,89	
Oc _I	(Oc _I -O ₃) × 3	2,01	
	(Oc _I -O ₄) × 3	2,05	
	(O ₃ -O ₃) × 3	2,59	
	(O ₃ -O ₄) × 6	2,90	
	(O ₄ -O ₄) × 6	3,06	
Oc _{II}	(Oc _{II} -O ₁) × 1	1,96	(O ₂ -O ₃) × 2 2,76
	(Oc _{II} -O ₂) × 1	1,95	(O ₂ -O ₄) × 2 2,98
	(Oc _{II} -O ₃) × 2	2,10	(O ₃ -O ₃) × 1 2,59
	(Oc _{II} -O ₄) × 2	2,04	(O ₃ -O ₄) × 2 3,09
	(O ₁ -O ₃) × 2	3,02	(O ₄ -O ₄) × 1 2,89
	(O ₁ -O ₄) × 2	2,62	

TABLEAU II

Li_{14/3}Fe₄Sb₂Sn_{4/3}O₁₆ FORME BASSE TEMPÉRATURE:
COORDONNÉES ATOMIQUES

	x	y	z	B	
Oc _I	2(b)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,4999(5)	0,60
Oc ₂	6(c)	0,1692(4)	-0,1692(4)	0,2216(6)	0,99
T _I	2(b)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	-0,075(2)	1,95
T ₂	2(a)	0	0	0,510(18)	1,00
O ₁	2(a)	0	0	0,3146(26)	1,89
O ₂	2(b)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,1216(18)	1,07
O ₃	6(c)	0,4784(7)	-0,4784(7)	0,3609(22)	2,44
O ₄	6(c)	0,1607(24)	-0,1607(24)	0,6077(18)	1,27

TABLEAU IV
FORME HAUTE TEMPÉRATURE, TYPE RAMSDELLITE: DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES

Composition	Référence du diagramme	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	<i>c/2a</i>	<i>c</i> √3/2 <i>b</i>
Li ₂ Fe ₂ Sn ₂ O ₈ (2)		3,066(1)	5,066(1)	9,874(2)	153,37	1,61	1,69
Li ₂ Fe _{2,4} Sb _{0,4} Sn _{1,2} O ₈	(a)	3,043(1)	5,047(4)	9,803(11)	150,55	1,61	1,68
Li _{2,12} Fe _{2,4} Sb _{0,75} Sn _{0,75} O ₈	(b)	3,032(1)	5,048(3)	9,871(10)	149,70	1,61	1,68
Li _{2,20} Fe _{2,4} Sb ₁ Sn _{0,40} O ₈	(c)	3,021(1)	5,042(3)	9,767(5)	148,77	1,62	1,68
Li _{2,47} Fe _{1,6} SbSn _{0,93} O ₈	(d)	3,042(1)	5,054(2)	9,839(4)	151,27	1,62	1,69
Li _{2,35} Fe _{1,70} Sb _{0,75} Sn _{1,20} O ₈	(e)	3,045(1)	5,057(2)	9,837(5)	151,48	1,62	1,685
Li _{2,18} Fe _{1,85} Sb _{0,4} Sn _{1,56} O ₈	(f)	3,056(1)	5,069(3)	9,845(8)	152,51	1,61	1,68
Li _{2,20} Fe ₂ Sb _{0,6} Sn _{1,2} O ₈	(g)	3,047(2)	5,058(4)	9,821(10)	151,36	1,61	1,68
Li _{2,33} Fe ₂ Sb ₁ Sn _{0,66} O ₈	(h)	3,031(1)	5,045(2)	9,798(6)	149,83	1,62	1,68
Li _{2,57} Fe _{1,67} Sb _{1,38} Sn _{0,38} O ₈	(j)	3,021(2)	5,039(9)	9,793(6)	149,08	1,62	1,68

L'examen des distances interatomiques (Tableau III) qui mettent en évidence des distances moyennes ($M-O$)_{oc1} et ($M-O$)_{oc11} pratiquement égales (2,03 Å) ne permet pas de proposer une répartition préférentielle des ions antimoine et étain sur un site octaédrique plutôt que sur un autre.

Forme ramsdellite

Les diffractogrammes X de ces phases ont été indexés dans une maille orthorhombique (Tableau IV) avec les conditions de réflexion $hk0$ ($h + k = 2n$) et $h0l$ ($l = 2n$). Une décroissance régulière des paramètres est observée pour une teneur croissante en antimoine en accord avec la détermination de la taille des cations des différents sites.

Lors de l'étude de la forme LiFeSnO₄ ramsdellite (2) nous avons souligné le fait que les valeurs des rapports $c/2a$ et $c\sqrt{3}/2b$ sont voisines de la valeur idéale du rapport c/a qui caractérise l'empilement hexagonal compact. Ce phénomène est pleinement confirmé ici: pour toutes les compositions, nous constatons que le rapport $c/2a$ reste pratiquement constant (1,61–1,62) et que $c\sqrt{3}/2b$ se fixe également à une valeur proche de 1,68–1,69. Il semble donc que quelle que soit la teneur en antimoine des sites octaédriques, la charpente oxygène tend à se rapprocher d'un empilement h.c. de type

(ABAC) dans une direction perpendiculaire à *c*, et de type (ABAB) dans une direction perpendiculaire à *b*.

Les conditions d'existence des réflexions $hk0$ ($h + k = 2n$) et $h0l$ ($l = 2n$) confirmées par diffraction électronique conduisent à deux groupes d'espace possibles: P_{mcn} et P_{2_1cn} . L'étude structurale sur poudre a été effectuée sur le composé Li_{7/3}Fe₂Sn_{2/3}SbO₈ (noté *h*) de composition identique à la phase de type D.H. LiFeSnO₄ décrite ci-dessus. Les calculs d'intensités ont été menés sur 42 raies, soit 88 hkl . Les atomes ont été placés dans les sites 4(*c*) du groupe d'espace P_{mcn} . Les sites octaédriques sont occupés statistiquement par Sb, Sn, Fe, et Li; l'excédent de lithium est placé dans les sites disponibles des tunnels en se référant aux positions obtenues pour LiFeSnO₄.

TABLEAU V
Li_{7/3}Fe₂SbSn_{2/3}O₈ FORME HAUTE TEMPÉRATURE:
PARAMÈTRES ATOMIQUES—GROUPE D'ESPACE P_{mcn}
(TOUS LES ATOMES SONT EN SITES 4(*c*): 4*yz*)

Atome	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
Li ₁ : [Li _{0,25} □ _{0,75}]	0,925(20)	0,425(10)	1
Li ₂ : [Li _{0,25} □ _{0,75}]	0,91(2)	0,55(2)	1
B: [Li _{1/12} Fe _{1/12} Sb _{1/4} Sn _{1/6}]	0,974(1)	0,1396(4)	0,67
O ₁	0,725(3)	0,270(2)	1,42
O ₂	0,219(1)	−0,043(2)	2,67

TABLEAU VI
Li_{7/3}Fe₂SbSn_{2/3}O₈ FORME HAUTE
TEMPÉRATURE: DISTANCES
INTERATOMIQUES (Å)

(Li ₁ -O ₁)	1,82	(O ₁ -O ₁) × 2	3,03
(Li ₁ -O ₂) × 2	2,17	(O ₁ -O ₁) × 2	2,97
(Li ₁ -O ₂)	1,82	(O ₁ -O ₂) × 2	2,71
		(O ₁ -O ₂)	2,89
(Li ₂ -O ₁)	2,26	(O ₂ -O ₂) × 2	2,81
(Li ₂ -O ₂) × 2	1,80	(O ₂ -O ₂) × 2	3,03
(Li ₂ -O ₂)	2,08		
(B-O ₁)	1,80	(Li ₁ -B)	2,81
(B-O ₁) × 2	2,16	(Li ₂ -B)	2,12
(B-O ₂)	2,18		
(B-O ₂) × 2	2,04		

L'affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique des atomes des sites octaédriques conduit à une valeur du facteur de confiance égale à une valeur du facteur de confiance égale à 0,049. Les valeurs des paramètres atomiques sont données dans le Tableau V.

Les ions lithium ont été localisés dans les sites T₁ et T₂ des tunnels de la ramsdellite par analogie avec les résultats obtenus par diffraction de neutrons dans le cas de LiFeSnO₄ (7), leurs distributions comme leurs positions ne pouvant être obtenues par diffraction X.

Le Tableau VI présente les principales distances interatomiques. Il montre que la

distorsion des octaèdres est notablement plus importante que celle observée dans LiFeSnO₄, compte tenu des tailles différentes des cations présents en sites octaédriques. Ces résultats confirment sans ambiguïté l'isotypie de ces phases avec LiFeSnO₄ forme haute température et soulignent l'influence de l'antimoine sur les caractéristiques cristallographiques de ces ferrites.

Discussion et conclusion

Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent que la présence simultanée des cations antimoine (V) et étain (IV), permet de stabiliser de larges domaines caractérisés par un empilement anionique hexagonal compact double (D.H.) vraisemblablement en raison de la structure électronique *nd*¹⁰ particulière de ces cations.

L'occupation préférentielle par Sb(V) et Sn(IV) des sites Oc₁ qui, avec les tétraèdres T₁ et T₂, constituent la couche mixte (Fig. 2) vient confirmer ce point de vue. Il résulte en effet de la jonction de deux couches polyédriques, mixte et kagomé, des blocs [Oc₁(Oc₁₁)₃] d'octaèdres joints par les arêtes (Fig. 3) dont les angles (Sb, Sn)-O-Me, voisins de 90°, sont plutôt favorables à une stabilisation de la structure par augmentation de la covalence, comme l'ont montré Goodenough et Kafalas (8). Ce type de liai-

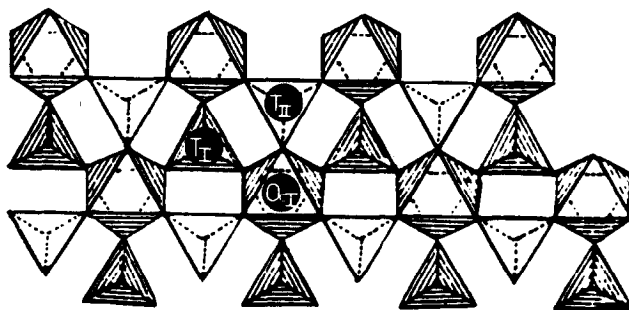


FIG. 2. Couche mixte constituée d'octaèdres Oc₁ et de tétraèdres T₁ et T₁₁ dans la structure type D.H. LiFeSnO₄. Elle forme par jonction avec une couche kagomé une "double couche" caractéristique des deux structures D.H. LiFeSnO₄ et spinelle.

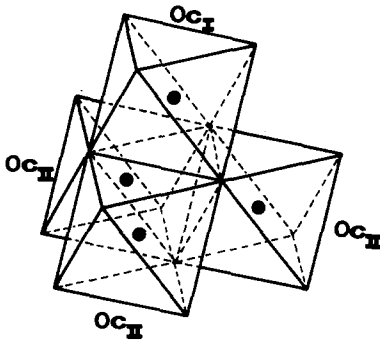


FIG. 3. Bloc $[Oc_I(Oc_{II})_3]$ de la structure D.H. $LiFeSnO_4$. Ce bloc de quatre octaèdres joints par les arêtes existe également dans la structure spinelle.

son B–O–B caractérisée par des angles de 90° se retrouve également dans les structures spinelle et ramsdellite: les octaèdres forment des rubans doubles infinis dans la ramsdellite (Fig. 4) et des rubans simples entrecroisés dans le spinelle (Fig. 5). Cependant, dans ces deux derniers cas, les octaèdres joints par les arêtes sont beaucoup plus nombreux que dans la structure D.H. $LiFeSnO_4$; ces observations expliquent les plus grandes stabilités des structures ramsdellite et spinelle par rapport à la structure D.H. Toutefois, contrairement aux deux autres types structuraux, la structure D.H. peut être stabilisée parce qu'elle n'entraîne pas la formation de paires Sb–Sb, ou Sn–Sn, entre deux octaèdres joints par les arêtes, paires qui par répulsion électrostatique contribuent à une déstabilisation de la structure (8). Cette répartition ordonnée des ions Sb(V) ou Sn(IV) conduit donc à la formation de deux types de liaisons: les liaisons Sn–O ou Sb–O à caractère plutôt covalent des octaèdres Oc_I et les liaisons M–O des octaèdres Oc_{II} appartenant à la couche octaédrique kagomé. Il en résulte que, par effet de compensation de charges, cette distribution semi-ordonnée des cations entraîne une charge cationique plus faible dans les octaèdres Oc_{II} et permet ainsi de minimiser les répulsion électrostatiques dans les blocs $[T_2(Oc_2)_3]$. Ces blocs caractéristiques

de la structure D.H., constitués de trois octaèdres et un tétraèdre joints par les arêtes (Fig. 6), présentent en effet des distances métal–métal très courtes, donc sensibles à la répulsion coulombienne. Cette stabilisation est d'ailleurs accrue par la présence de quantités plus importantes d'ions Sb(V) comme le montre l'existence des composés du domaine A_2 . Ce dernier comportement s'explique par la localisation des ions nd^{10} dans les sites Oc_2 , compensant ainsi les répulsions électrostatiques par accroissement de la covalence, tandis que les cations de faible charge tel que le lithium viennent occuper ces mêmes sites. La teneur en lithium des phases D.H. semble avoir une importance primordiale pour leur existence: un nombre minimum de deux ions Li^+ pour une composition M_6O_8 semble en effet nécessaire, aucune phase pure de type D.H. n'ayant pu être caractérisée dans le domaine situé au-dessus de la droite $Li_2Fe_2Sn_2O_8$ – $Li_2Fe_3SbO_8$. Cette observation est en accord avec le rôle joué par le bloc $[T_2(Oc_2)_3]$ dans la stabilité de cette structure, le site T_2 étant totalement occupé par Li^+ afin de minimiser les répulsions électrostatiques.

Le rôle joué par le fer dans la stabilité de la structure D.H. est difficile à préciser en raison de son aptitude à occuper simultanément les sites octaédriques et tétraédriques. Il est cependant certain que cette pro-

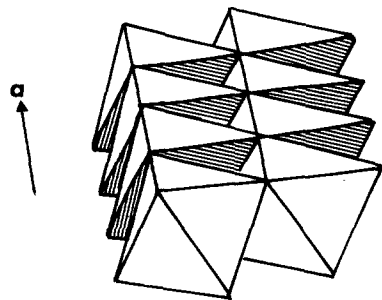


FIG. 4. Ruban double infini d'octaèdres joints par les arêtes de la structure ramsdellite.

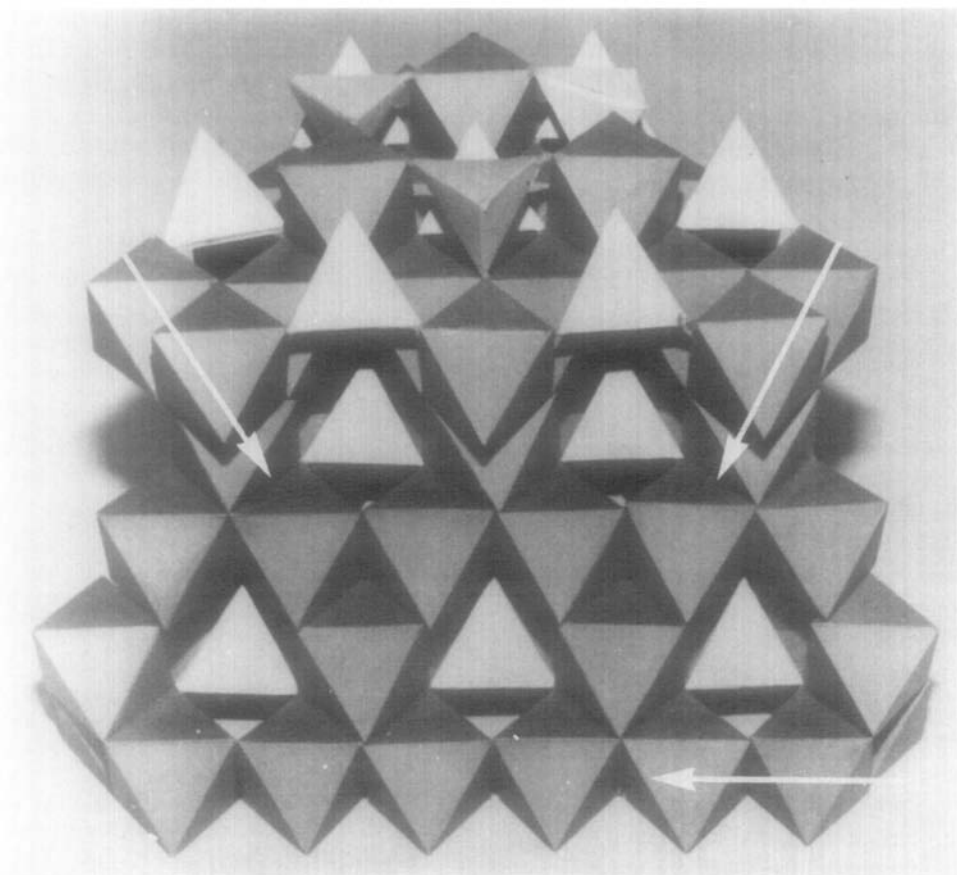


FIG. 5. Rubans simples entrecroisés d'octaèdres joints par les arêtes dans la structure spinelle.

priété entraîne une répartition moins ordonnée des cations, favorisant ainsi l'apparition de la structure spinelle, comme c'est le cas pour LiFe_5O_8 et $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{SbO}_8$ qui sont les composés les plus riches en fer de ce diagramme.

Le second point important de cette étude concerne la transition D.H. \rightleftharpoons ramsdellite. Dans le domaine entier existe en effet une transition D.H.-ramsdellite alors que les composés ne contenant que de l'antimoine comme ion nd^{10} , tels que $\text{Li}_2\text{Cr}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SbO}_8$ (3) ne présentent pas de forme ramsdellite mais la forme spinelle à plus haute température. La présence d'étain semble donc nécessaire à la stabilisation de la forme ramsdellite. Ceci est en accord avec le fait que la

forme D.H. est plus aisément obtenue dans le sous-domaine A_2 plus riche en antimoine. La nature réversible de la transformation

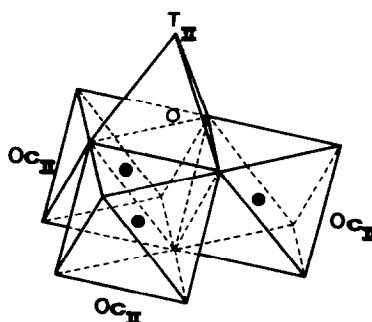


FIG. 6. Bloc $[\text{T}_{\text{II}}(\text{OC}_{\text{II}})_3]$ caractéristique de la structure type D.H. LiFeSnO_4 .

entre ces deux formes, mise en évidence dans tout le domaine d'homogénéité, est en accord avec l'analyse de ces deux types structuraux effectuée précédemment (2) qui décrit cette dernière comme une transition entre deux états semi-ordonnés du réseau cationique.

La stabilité de la structure ramsdellite semble dépendre, comme celle de la structure D.H., de la teneur en lithium: un nombre minimum de deux ions Li^+ par motif est nécessaire ici; cette valeur peut s'expliquer par une nécessité d'occupation des sites tétraédriques des tunnels de la structure ramsdellite afin d'assurer une stabilité à plus haute température; ce phénomène a déjà été observé précédemment dans le cas des oxydes $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ qui appartiennent également à ce type structural (9). Il est certain en revanche, que même pour une teneur en Li^+ adéquate, voire supérieure, une augmentation de la teneur en fer favorise la formation de la structure spinelle comme en témoigne la stabilité du spinelle $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{SbO}_8$ (3).

Le volume de la maille des deux formes, D.H. et ramsdellite, diminue avec la taille moyenne des différents cations (Tableaux 1 et 4). La comparaison des deux types structuraux montre que le volume V_R occupé par un motif $M_6\text{O}_8$ dans la ramsdellite est plus grand que celui occupé par ce même motif dans la phase D.H. Cet écart, bien que significatif, est cependant plus faible et très inférieur à la différence de volume observée

entre la forme D.H. et la forme spinelle pour les phases $\text{Li}_2\text{Cr}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SbO}_8$ (3). Cette différence de comportement est en accord avec le fait que la transition D.H. \rightleftharpoons ramsdellite est réversible alors que la réversibilité de la transition D.H. \rightarrow spinelle n'a jamais été observée jusqu'à maintenant.

L'application de hautes pressions aux différentes phases de ce système devrait permettre d'induire de nouvelles transitions de phases et de modifier notablement les domaines d'homogénéité des trois types structuraux, D.H., ramsdellite, et spinelle, dont les propriétés magnétiques seront étudiées.

Bibliographie

1. J. CHOISNET ET B. RAVEAU, *Mater. Res. Bull.* **14**, 1381 (1979).
2. J. CHOISNET, M. HERVIEU, B. RAVEAU, ET P. TARTE, *J. Solid State Chem.* **40**, 344 (1981).
3. P. TARTE, R. CAHAY, J. PREUDHOMME, M. HERVIEU, J. CHOISNET, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **44**, 282 (1982).
4. J. CHOISNET, M. HERVIEU, B. RAVEAU, ET P. TARTE, *J. Solid State Chem.* **45**, 280 (1982).
5. C. PHAM, J. CHOISNET, ET B. RAVEAU. Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. Classe des Sciences—5ème Série, Tome LXI, Avril 1975.
6. G. BLASSE, *Philips Res. Rep.* **3**, 129 (1964).
7. Ph. LACORRE, M. HERVIEU, J. PANNETIER, J. CHOISNET, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **50**, 196 (1983).
8. J. B. GOODENOUGH ET J. A. KAFALAS, *J. Solid State Chem.* **6**, 493 (1973).
9. B. MOROSIN ET J. C. MIKKELSEN, JR. *Acta Crystallogr. Sect. B* **35**, 798 (1979).