

Les tellurates mixtes $\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$ et $\text{Li}_2\text{HfTeO}_6$: un nouveau phénomène d'ordre dans la famille corindon

J. CHOISNET,* A. RULMONT,† ET P. TARTE†

**Chimie Minérale et CRPHT-CNRS, Université d'Orléans, F 45067 Orléans Cédex 2, France, and †Institut de Chimie, Université de Liège, B 4000 Sart-Tilman par Liège 1, Belgium*

Received October 16, 1987

$\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$ and $\text{Li}_2\text{HfTeO}_6$, synthesized at 700°C, are hexagonal-rhombohedral, space group $R3$, with $a = 5.172$ (5.164) Å and $c = 13.847$ (13.782) Å for Zr(Hf). Their structure, deduced from X-ray powder diffraction intensities, may be derived from that of LiNbO_3 by an additional Zr(Hf)-Te ordering. The order phenomena exhibit two components: (i) within each octahedral layer there is a Li/Zr(Hf) or a Li/Te order, and (ii) two adjacent layers are connected by pairs of face-sharing octahedra, alternatively a Li-Zr(Hf) and a Li-Te. Measurements of the dielectric properties point to a diffuse ferroelectric transition near $T_c = 660^\circ\text{C}$ for $\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$. Their Raman and IR spectra are reported and discussed in terms of symmetry properties and mass effects. © 1988 Academic Press, Inc.

Introduction

Un élément caractéristique de la cristalochimie du tellure (VI) dans les oxydes complexes, est sa tendance à favoriser des phénomènes de mise en ordre de la distribution des cations en sites octaédriques. C'est le cas de composés de type spinelle tels que Li_2TeO_4 (1) ou $\text{Zn}_2\text{Co}_3\text{TeO}_8$ (2) et de type pérovskite double comme les oxydes $\text{Ba}_2M^{\text{II}}\text{TeO}_6$ ($M^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Cd}$) (3) ou $\text{Na}_2\text{ZrTeO}_6$ (4). De plus, des tellurates complexes de formulation $\text{Li}M^{\text{II}}M^{\text{III}}\text{TeO}_6$ ($M^{\text{II}} = \text{Mg, Ni, Co, Zn}$; $M^{\text{III}} = \text{Fe, Cr, In}$) ont pu être synthétisés (5): ils sont structuralement apparentés au type LiSbO_3 . Cependant, à notre connaissance, le tellure (VI) n'a jamais été observé dans les oxydes ABO_3 de la famille corindon.

Les résultats présentés ici sont relatifs à la synthèse et la caractérisation structurale

et vibrationnelle des tellurates mixtes de formulation $\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$ et $\text{Li}_2\text{HfTeO}_6$, qui dérivent du niobate (tantalate) de lithium par la double substitution: $2M^{\text{V}} \rightarrow \text{Zr}^{\text{IV}}(\text{Hf}) + \text{Te}^{\text{VI}}$. Un nouveau phénomène d'ordre dans l'occupation des sites octaédriques de la structure corindon y est observé. Il est analysé comparativement aux cas de l'ilménite et du type LiNbO_3 . Enfin, à partir des résultats des mesures diélectriques, nous avons recherché l'existence d'une transition ferroélectrique.

Partie expérimentale

La synthèse de $\text{Li}_2\text{Zr}(\text{Hf})\text{TeO}_6$ est réalisée par réaction à l'état solide, à l'air, en creuset de platine, du mélange [1 Li_2CO_3 + 1 $\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)$ + 1 TeO_2]. Celui-ci est d'abord porté progressivement à 600°C et maintenu un jour à cette température de fa-

çon à assurer l'oxydation du tellure au degré (VI); puis un recuit de 4 jours à 700°C , entrecoupé de broyages, assure la combinaison complète des oxydes.

L'analyse radiocristallographique et la spectrométrie vibrationnelle permettent de contrôler l'évolution des réactions à l'état solide. Les diffractogrammes des nouveaux composés sont obtenus à partir d'un goniomètre à poudre Philips fonctionnant avec la radiation $K\alpha$ du cuivre.

Pour effectuer les mesures diélectriques, un échantillon cylindrique ($d = 0.8$ cm et $e = 0.1$ cm) du composé $\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$ a été préparé et recuit à 700°C . Des électrodes ont été réalisées sur les faces circulaires par dépôt, puis cuisson d'une laque de platine. Les mesures diélectriques ont été faites à 10^5 Hz, de la température ambiante à 750°C , en cycle ascendant comme en cycle descendant.

Les spectres IR ont été obtenus par la méthode conventionnelle des pastilles: spectrophotomètre Beckman 4250 et pastilles de KBr dans la région $1000\text{--}300\text{ cm}^{-1}$, interféromètre Polytec FIR 30 et pastilles de polythène dans la région $350\text{--}30\text{ cm}^{-1}$. Les spectres Raman ont été enregistrés avec un double monochromateur CODERG PHO, la source étant un laser Spectra Physics Ar^+ ; une puissance de 200 mW sur la raie verte à 514.5 nm a permis d'enregistrer les spectres avec une fente spectrale de l'ordre de 1.5 cm^{-1} .

Résultats

Aspects chimiques

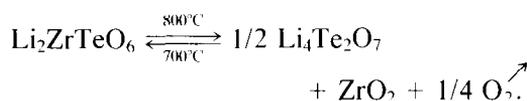
Les tellurates préparés selon le mode opératoire décrit ci-dessus présentent une stabilité thermique moyenne, vraisemblablement en raison de la réduction facile du tellure du degré (VI) au degré (IV). Ainsi, un recuit de quelques heures à 750°C amorce une décomposition de $\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$, qui est totale dès 800°C . L'analyse radio-

TABLEAU I

CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES DE LA MAILLE HEXAGONALE DES OXYDES $\text{Li}_2\text{Zr}(\text{Hf})\text{TeO}_6$, LiNbO_3 (7) ET LiTaO_3 (8)

Composés	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	c/a
$\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$	5.172(2)	13.847(6)	321.0	2.677
$\text{Li}_2\text{HfTeO}_6$	5.164(1)	13.782(5)	318.5	2.669
LiNbO_3	5.148 ₃	13.863	318.2	2.69 ₃
LiTaO_3	5.153 ₆	13.783	317.1	2.67 ₄

cristallographique met en évidence la présence de zircone monoclinique et du tellurate à valences mixtes $\text{Li}_4\text{Te}_2\text{O}_7$ (6). La réaction de décomposition suivante peut alors être proposée:



Cette réaction présente un caractère réversible: le mélange obtenu à 800°C conduit, après recuit de quelques heures à 700°C , à la formation de $\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$.

Caractéristiques de la maille cristallographique

Les diffractogrammes de $\text{Li}_2\text{Zr}(\text{Hf})\text{TeO}_6$ sont fortement apparentés à ceux des oxydes $\text{LiNb}(\text{Ta})\text{O}_3$. Une indexation sur la base d'une maille hexagonale de paramètres a et c voisins de ceux de ces composés est donc possible.¹ Le tableau I regroupe les caractéristiques cristallographiques de la maille hexagonale de $\text{Li}_2\text{Zr}(\text{Hf})\text{TeO}_6$, ainsi que, à titre de comparaison, celles de $\text{LiNb}(\text{Ta})\text{O}_3$. Les valeurs observées sont voisines; néanmoins, le volume légèrement plus grand de la maille de $\text{Li}_2\text{Zr}(\text{Hf})\text{TeO}_6$ met en évidence un rayon ionique moyen du couple $\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{Hf}^{\text{IV}})\text{--Te}^{\text{VI}}$ plus élevé que

¹ La liste complète des d_{hkl} indexés sera publiée dans l'index Powder Diffraction File de l'ASTM.

celui de Nb^{V} ou Ta^{V} . Le faible abaissement du volume correspondant aux remplacements $\text{Zr}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Hf}^{\text{IV}}$ et $\text{Nb}^{\text{V}} \rightarrow \text{Ta}^{\text{V}}$ confirme la diminution de taille de Hf^{IV} et Ta^{V} respectivement, liée à leur caractère plus ionique comparativement à Zr^{IV} et Nb^{V} . La valeur du rapport c/a évolue très peu: la filiation structurale avec le type LiNbO_3 , de la famille corindon, semble très probable.

Calculs de structure pour le composé $\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$

L'indexation du diffractogramme montre l'absence systématique des réflexions (hkl): ($-h + k + l = 3n + 1$), caractéristique d'un réseau rhomboédrique. L'existence de plusieurs réflexions ($h0l$): $l = 2n + 1$, interdit de retenir les groupes d'espace $R3c$ et $R\bar{3}c$, qui servent à décrire les structures type LiNbO_3 et corindon désordonné, respectivement. Le groupe d'espace $R\bar{3}$ utilisé pour le type ilménite, ne présentant que la seule condition d'existence due à un réseau R est, par contre, un groupe possible; toutefois, étant centrosymétrique, il n'est pas compatible avec la description de l'ordre Li-Nb(Ta) caractéristique de la structure non-centrosymétrique type LiNbO_3 , ordre qui nous semble devoir être conservé dans la structure de $\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$. Dans ces conditions, nous avons choisi d'utiliser le groupe non-centrosymétrique $R\bar{3}$ qui sauvegarde l'ordre Li-M ($M = \text{Zr, Te}$) de type LiNbO_3 et autorise un second phénomène d'ordre entre Zr et Te . Le caractère non-centrosymétrique de la structure de $\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$ est également en accord avec l'existence très probable d'une transition à caractère ferroélectrique ainsi que la présence de quelques fréquences communes aux spectres IR et Raman (voir plus loin).

Des calculs de structure ont été faits avec le groupe d'espace $R\bar{3}$, à partir des intensités de 27 réflexions observées soit 34 (hkl), en prenant comme modèle de départ celui de LiTaO_3 (8). Li , Zr , et Te occupent des positions 3(a): 0, 0, z . Zr et Te remplacent

TABLEAU II
PARAMÈTRES ATOMIQUES DE $\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$

Atomes	Positions	x	y	z	B (Å) ²
Li(1)	3(a)	0	0	0.29(1)	1
Li(2)	3(a)	0	0	0.76(1)	1
Zr	3(a)	0	0	0.993(1)	0.9(1)
Te	3(a)	0	0	0.500(1)	0.8(1)
O(1)	9(b)	0.049(2)	0.355(3)	0.077(4)	1.1(6)
O(2)	9(b)	0.652(2)	0.962(2)	0.576(4)	0.8(5)

Note. Groupe d'espace $R\bar{3}$: $RI = 0.043$.

Ta de façon ordonnée, en réalisant une séquence alternée . . . Zr, Te . . . selon la direction de l'axe c . Les anions oxygène sont répartis dans deux familles de positions 9(b): x, y, z . Ce modèle de départ s'est avéré satisfaisant puisque le facteur de confiance $RI = (\sum |I_o - I_c|) / \sum I_o$ prend la valeur 0.11. Une série d'affinements par moindres carrés (9) portant successivement sur les paramètres atomiques de Te , Zr puis des oxygènes, conduit à une valeur de RI proche de 0.05. Dans un calcul final, nous avons libéré les positions des deux familles de lithium et vérifié qu'elles ne s'écartent pas sensiblement des valeurs trouvées pour LiTaO_3 .

La valeur la plus basse de RI : 0.043 a été obtenue pour le jeu de paramètres atomiques indiqués dans le tableau II. Les résultats confirment, sans ambiguïté, la validité du modèle corindon ordonné type LiNbO_3 auquel se superpose un ordre supplémentaire lié à la distribution des ions Zr^{IV} et Te^{VI} . Il est clair que, compte tenu du nombre restreint d'informations, ils ne peuvent avoir le caractère d'une résolution précise de la structure de $\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$. Toutefois, à titre de comparaison, les résultats obtenus par Abrahams et coll. (7, 10) pour la structure d'un monocristal de LiNbO_3 et celle d'un échantillon polycristallin (21 réflexions) sont très voisins.

Le tableau III regroupe les principales distances interatomiques observées ainsi que les distances correspondantes pour Li

TABEAU III

PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) DANS $\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$ ET LiTaO_3 (8)

Distances	$\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$	LiTaO_3	Distances
Zr-O ₍₁₁₎	(×3) 2.07		
Zr-O ₍₁₂₎	(×3) 1.97		
Te-O ₍₁₁₎	(×3) 1.99	(×3) 2.070	Ta-O
Te-O ₍₁₂₎	(×3) 2.01	(×3) 1.891	
Li ₍₁₎ -O ₍₁₁₎	(×3) 2.3		
Li ₍₂₎ -O ₍₁₂₎	(×3) 2.0		
Li ₍₂₎ -O ₍₁₁₎	(×3) 1.9	(×3) 2.041	Li-O
Li ₍₂₎ -O ₍₁₂₎	(×3) 2.5	(×3) 2.312	

TaO_3 (8). Les faits significatifs suivants peuvent être soulignés:

—Les octaèdres (ZrO_6) et (TeO_6) présentent chacun deux jeux de trois distances $M\text{-O}$, comme les octaèdres (TaO_6). L'écart Δ_{oct} entre ces valeurs, pour une même famille d'octaèdres, est plus faible dans

$\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$. En particulier, les octaèdres (TeO_6) sont les plus réguliers en accord avec la structure électronique externe d^{10} de l'ion Te^{VI} .

—Même en l'absence de données précises concernant les distances Li-O , il apparaît que l'anisotropie caractéristique observée dans LiTaO_3 se retrouve dans $\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$. Ainsi, le déplacement des ions Li^{I} par rapport aux centres des octaèdres, permet d'envisager l'existence de propriétés physiques à caractère polaire.

Mesures diélectriques sur $\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$

La figure 1 représente la variation de la constante diélectrique ϵ_r en fonction de la température. La transition observée présente un caractère très diffus, comme le montre la largeur importante du pic et la faible valeur maximum atteinte par ϵ_r . La mauvaise résolution de la transition ferroélectrique a vraisemblablement deux causes principales:

—L'ordre Zr-Te contribue à affaiblir l'effet de polarisation spontanée selon c .

—La "qualité diélectrique" de l'échantillon servant aux mesures est moyenne: compte tenu de l'impossibilité de le recuire à plus de 750°C , la compacité est voisine de 70%.

La température de Curie issue des mesures est proche de 660°C . Elle est donc très semblable à celle obtenue pour LiTaO_3 ($T_c \sim 650^\circ\text{C}$). Ce fait confirme la grande analogie de comportement du couple $\text{Zr}^{\text{IV}}\text{-Te}^{\text{VI}}$ et de Ta^{V} dans les propriétés diélectriques comme les propriétés structurales.

Spectres vibrationnels

Prévisions théoriques

Compte tenu de la présence d'une seule unité formulaire $\text{Li}_2M^{\text{IV}}\text{TeO}_6$ dans la maille rhomboédrique élémentaire, et si l'on admet l'approximation de la séparation des vibrations en modes internes du groupe TeO_6

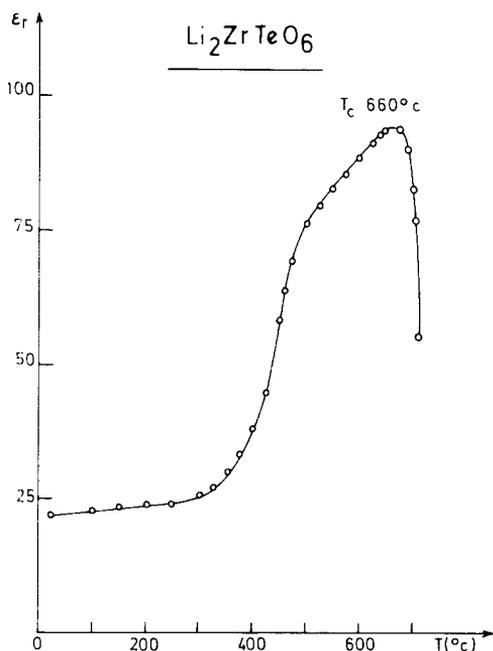


FIG. 1. Evolution de la constante diélectrique ϵ_r en fonction de la température.

TABLEAU IV
ANALYSE DES VIBRATIONS PAR LA THÉORIE
DES GROUPES

Modes internes du groupe TeO_6			
	Groupe isolé O_h	Groupe de site C_3	Groupe facteur C_3
ν_1	A_{1g}	A	A
ν_2	E_g	E	E
ν_3, ν_4	F_{1u}	A E	A E
ν_5	F_{2g}	A E	A E
ν_6	F_{2u}	A E	A E
Modes externes			
	$\Gamma_{T\text{LiI}} = \Gamma_{T\text{Li2}} = \Gamma_{TM^{IV}} = \Gamma_{T\text{TeO}_6} = A + E$		
	$\Gamma_{\text{Total}} = 9A + 9E$		

et modes externes (le degré de validité de cette approximation sera discuté plus loin), l'analyse des vibrations par la théorie des groupes conduit aux résultats consignés dans le tableau IV.

Ce tableau fait immédiatement ressortir une difficulté essentielle: tous les modes de vibration sont répartis en deux classes de symétrie seulement (A et E), actives à la fois en absorption infrarouge et en diffusion Raman. Cette situation complique évidemment le problème des attributions, ces dernières étant finalement proposées sur la base des critères suivants:

—d'éventuelles analogies avec le spectre des tellurates $A_2B^{IV}\text{TeO}_6$, de structure pérovskite ordonnée, où le groupe TeO_6 a conservé sa symétrie totale O_h (3);

—les décalages de fréquences observés lors du remplacement du lithium naturel (essentiellement ^7Li) par ^6Li ;

—les décalages de fréquences correspondant au remplacement du zirconium par le hafnium.

Résultats expérimentaux et attributions

Des spectres typiques sont représentés aux figs. 2 et 3. tandis que les fréquences observées sont rassemblées dans le tableau V.

Domaine des hautes fréquences ($\nu > 600 \text{ cm}^{-1}$). Le spectre Raman présente dans ce domaine 2 bandes intenses que l'on peut immédiatement attribuer aux vibrations d'élongation totalement (ν_1) ou partiellement (ν_2) symétriques du groupe TeO_6 .

Dans le même domaine, le spectre IR ne montre qu'une seule bande intense, vers 700 cm^{-1} : il s'agit de la vibration antisymétrique d'élongation ν_3 . Cette bande est accompagnée d'un faible épaulement dont la position concorde avec celle du mode ν_2 observée en Raman: ce mode devient effectivement permis en absorption IR dans la maille de symétrie C_3 .

La séquence observée ($\nu_1 > \nu_3 > \nu_2$) est identique à celle des tellurates de type pérovskite.

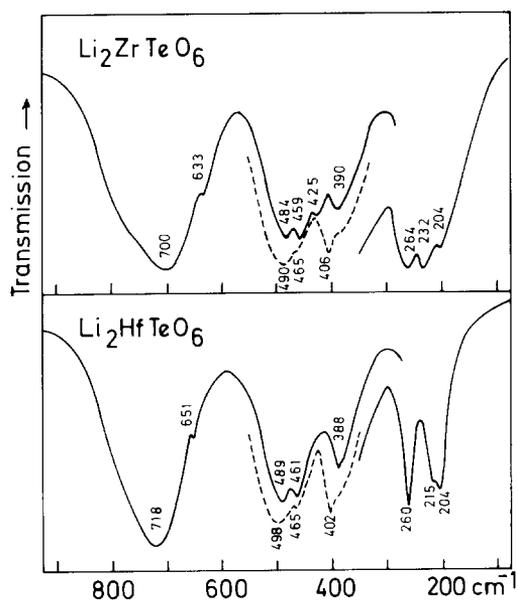


FIG. 2. Spectres infra-rouge: $900\text{--}100 \text{ cm}^{-1}$. Les parties de spectres en traits interrompus correspondent aux composés de ^6Li .

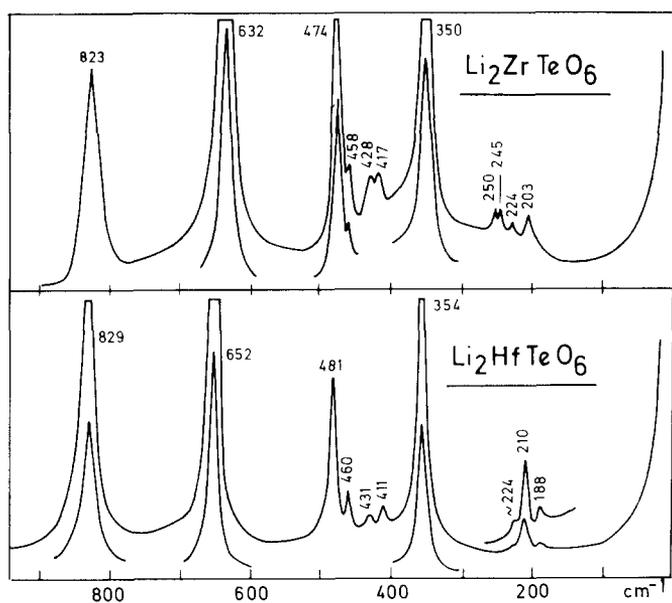


FIG. 3. Spectres Raman: 900–100 cm^{-1} .

TABLEAU V
FRÉQUENCES VIBRATIONNELLES OBSERVÉES (cm^{-1}) ET ATTRIBUTIONS PROPOSÉES

$\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$				$\text{Li}_2\text{HfTeO}_6$				Attributions		
Ra		Ir		Ra		Ir				
7_{Li}	6_{Li}	7_{Li}	6_{Li}	7_{Li}	6_{Li}	7_{Li}	6_{Li}			
203	~204	204	205	188	188	} 204 205	} 215 215	T_{TeO_6} T_{Hf}		
224	224	} 232 233	} 259 260	210	210				} 224 224	} 215 215
245	246			250	251					
350	350	264	263	354	354	388	402	T_{Zr} $T_{M^{IV}}$ $\nu_3\text{TeO}_6$ $T_{Li} (+ ?)$		
417	417	390	406	411	412	489	498	$T_{M^{IV}} + \delta_{\text{TeO}_6}$ T_{Li}		
428	} 460 465	425	465	431	463	461	465	} $\delta_{\text{TeO}_6} (+ T_{Li})$		
458		459	465	465	460	463	461		465	
474	477	484	490	481	484	489	498	$\delta_{\text{TeO}_6} + T_{Li}$		
632	633	~633	~633	652	652	651	651	$\nu_2\text{TeO}_6$		
823	823	700	701	829	829	718	718	$\nu_3\text{TeO}_6$ $\nu_1\text{TeO}_6$		

Domaine des moyennes fréquences (600–300 cm^{-1}). On peut s'attendre à observer dans ce domaine spectral, outre des vibrations de déformation du groupe TeO_6 , des translations des cations Li et M^{IV} . Le problème des attributions est compliqué par le fait que ces vibrations se répartissent en deux classes seulement (*A* et *E*), d'où la possibilité de nombreuses interactions vibrationnelles.

Le comportement le plus simple est celui du pic intense observé dans le spectre Raman vers 350 cm^{-1} : l'absence d'effet de masse, aussi bien pour le lithium que pour M^{IV} , montre qu'il s'agit essentiellement d'une vibration TeO_6 , sa grande intensité en Raman et son absence dans le spectre IR (bien qu'elle y soit nécessairement permise) suggèrent qu'il s'agit d'une vibration de type symétrique; il s'ensuit son attribution au mode de déformation symétrique ν_5 du groupe TeO_6 . Le dédoublement prévu par la théorie des groupes n'apparaît pas dans le spectre, soit que les 2 composantes soient pratiquement confondues, soit que l'une des composantes soit trop faible pour être observée.

Dans ce cas, la comparaison avec les pérovskites cubiques ordonnées $A_2^{\text{II}}B^{\text{II}}\text{TeO}_6$ est peu significative, car la valeur observée pour ν_5 varie fortement (entre des extrêmes de 431 et 359 cm^{-1}) suivant la nature des cations *A* et *B*.

Le comportement des autres bandes de cette région spectrale est plus complexe et, sans entrer dans le détail de discussions fastidieuses, nous nous bornerons à relever les observations suivantes:

—L'intensité notable des 2 bandes Raman du domaine $500\text{--}450 \text{ cm}^{-1}$ et l'absence d'un effet de masse Zr–Hf suggèrent qu'il s'agit de vibrations de déformation TeO_6 ; néanmoins, l'existence d'un décalage isotopique $^7\text{Li}\text{--}^6\text{Li}$ faible mais significatif indique que ces vibrations sont couplées à des translations du cation Li.

—D'autres bandes (Raman ou IR) sont affectées d'un décalage $^7\text{Li}\text{--}^6\text{Li}$ relativement important et doivent donc être attribuées à des translations du lithium, sans qu'il soit possible de préciser l'importance d'éventuels couplages avec d'autres mouvements.

—Enfin, toujours dans le même domaine spectral, on n'observe que très peu d'influence de la masse du cation tétravalent. Cette influence est nette, quoique faible, sur la bande Raman observée à 417 (Zr) ou 412 (Hf) cm^{-1} , et à la limite de la signification sur la bande IR 390 cm^{-1} .

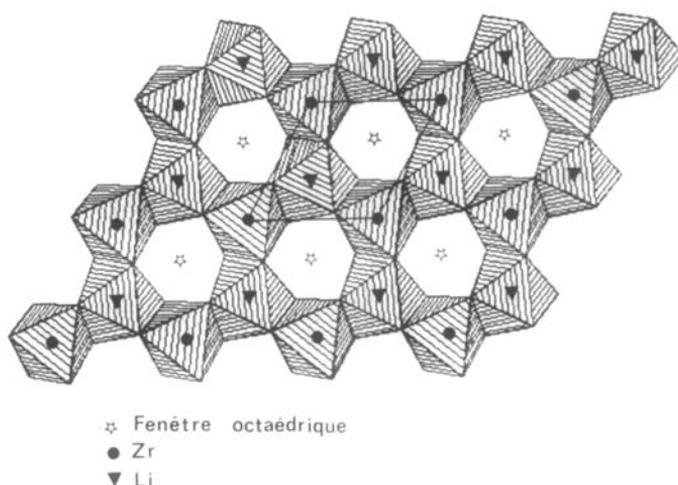
Domaine des basses fréquences ($\nu < 300 \text{ cm}^{-1}$). C'est dans ce domaine qu'apparaissent les principales différences entre composés de Zr et Hf. Les phénomènes sont clairs dans le spectre IR, mais beaucoup moins nets dans le spectre Raman, à cause de différences importantes dans les intensités intrinsèques des bandes.

A noter enfin dans le spectre IR l'absence de déplacement de la bande observée à 204 cm^{-1} : il s'agit probablement d'une translation du groupe TeO_6 .

Discussion

Comparaison entre résultats expérimentaux et prévisions de la théorie des groupes. Contrairement aux prévisions de la théorie des groupes (activité de tous les modes vibrationnels à la fois en spectrométrie Raman et IR), on n'observe qu'un petit nombre de coïncidences entre les deux types de spectres. La contradiction n'est qu'apparente, car ces prévisions ne concernent en rien les *intensités* des modes vibrationnels qui, interdits dans une symétrie élevée, deviennent actifs par abaissement de symétrie. Remarquons en outre que, le groupe TeO_6 étant peu déformé (tableau III), son spectre vibrationnel peut être compris sur base d'une pseudo-symétrie proche de la symétrie idéale O_h .

D'autre part, et en accord avec la réparti-

FIG. 4. Couche octaédrique déficitaire: " LiMO_6 " ($M = \text{Zr}$ ou Te).

tion des modes en 2 classes de symétrie seulement, nos résultats montrent l'existence de vibrations mixtes, auxquelles participent simultanément plusieurs cations.

Comportement de la vibration totalement symétrique $\nu_1 \text{TeO}_6$. Les vibrations totalement symétriques sont souvent caractéristiques des groupements concernés. Néanmoins, les valeurs observées dans le cas présent pour le groupe TeO_6 (823 et 829 cm^{-1} pour les composés de Zr et Hf, respectivement) sont nettement plus élevées que celles relevées dans le cas des pérovskites cubiques ordonnées (3): 724 à 782 cm^{-1} suivant la nature des cations.

L'étude, réalisée au laboratoire, d'une série de tellurates grenats a confirmé que la fréquence ν_1 du groupe TeO_6 dépend notablement de la nature des cations associés à ce groupe: comprise entre 700 et 740 cm^{-1} pour les tellurates grenats du type $\text{Ln}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{lanthanide}$), la fréquence s'élève à 770–780 cm^{-1} pour les grenats $M_3^{\text{II}}\text{Te}_2\text{Zn}_3\text{O}_{12}$ ($M^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Cd}$), à 844 cm^{-1} pour $\text{Na}_3\text{Te}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ et 866 cm^{-1} pour $\text{Na}_3\text{Te}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$.

Il est donc très probable que la valeur de la fréquence ν_1 dépend, non seulement de la force de liaison $\text{Te}-\text{O}$, mais également

d'une force de rappel supplémentaire dont la valeur dépend de la nature (valence et rayon ionique) des cations associés.

Discussion

Un nouveau phénomène d'ordre dans la famille corindon

La figure 4 représente l'arrangement des octaèdres d'une couche déficitaire de formulation " LiMO_6 " ($M = \text{Zr}$ ou Te), qui est l'élément constitutif de la structure. L'ordre caractéristique Li/M , au sein d'une couche, prend la forme de l'environnement du lithium par trois éléments M et réciproquement comme dans le type LiNbO_3 . La figure 5 montre l'empilement de ces couches selon la direction de l'axe c . Le mode de jonction typique de la famille corindon y est observé: comme nous l'avons décrit précédemment (11), les fenêtres octaédriques d'une couche sont fermées par les octaèdres de deux couches adjacentes. Il en résulte la formation de blocs bioctaédriques par mise en commun d'une face. C'est ici qu'apparaît le phénomène d'ordre nouveau, caractéristique de $\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$: la succession alternée selon c de couches " Li

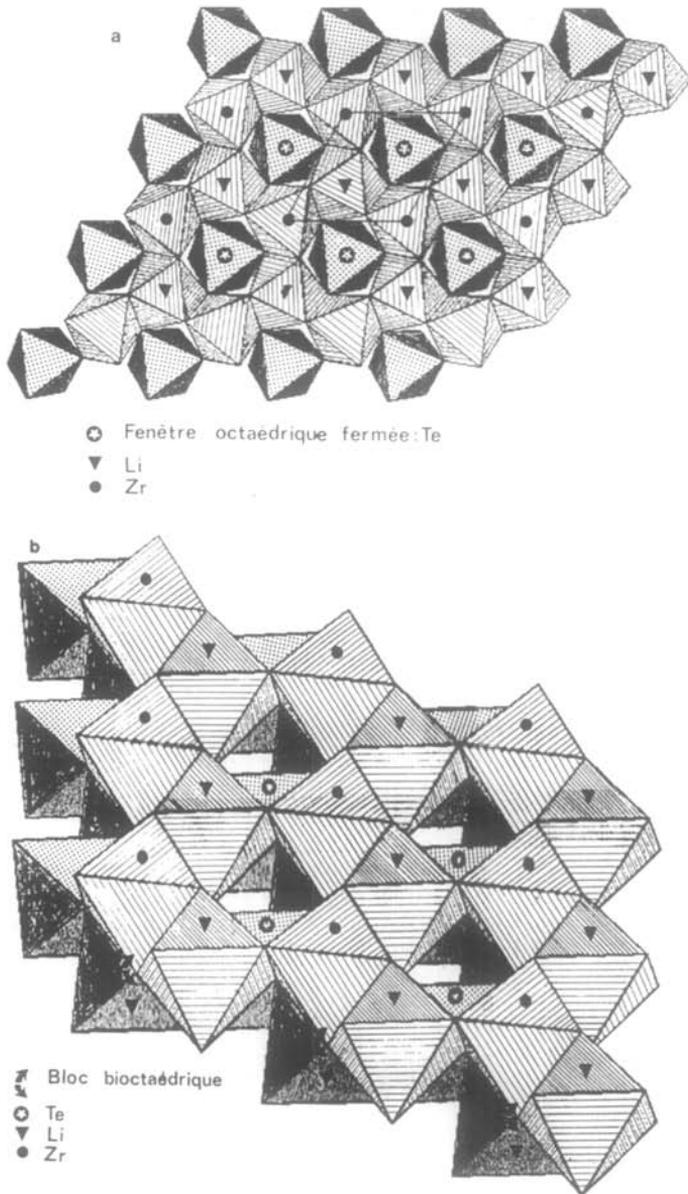


FIG. 5. Empilement des couches octaédriques. (a) Fenêtres octaédriques d'une couche, fermées par les octaèdres d'une couche adjacente. (b) Association de deux couches "LiZrO₆" et "LiTeO₆".

ZrO₆" et "LiTeO₆" conduisant à l'existence de deux types de blocs bioctaédriques successifs Li-Zr et Li-Te.

Li₂ZrTeO₆ présente donc une mise en ordre des cations en site octaédrique à deux

composantes:

—Un ordre Li/M (Zr ou Te) au sein de chaque couche octaédrique.

—Un ordre Zr/Te dans l'association des couches octaédriques.

Cristallochimie des formes ordonnées de la famille corindon: ilménite, LiNbO_3 et $\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$

La présence d'un élément hexavalent, en quantité importante, dans une structure de la famille corindon est un fait inhabituel. A notre connaissance, seul le tungstène (VI) a pu y être introduit sous la forme de solutions solides à caractère non-stoechiométrique, dérivées de LiTaO_3 (12, 13). Le zirconium ou le hafnium (IV) bien que présentant une valence plus basse, ne participe qu'en faible proportion à des solutions solides, stoechiométriques ou non, dérivées de LiTaO_3 (14, 15) ceci en raison d'un rayon ionique relativement plus élevé ~ 0.72 Å. L'existence des tellurates mixtes $\text{Li}_2\text{Zr}(\text{Hf})\text{TeO}_6$ qui réunit le couple Zr(Hf)-Te dans une structure de la famille corindon, avec un double phénomène d'ordre, justifie de réexaminer la cristallochimie de cette famille.

Les phénomènes d'ordre de la distribution cationique dans le type corindon sont fortement dépendants de l'existence de forces répulsives $M \dots M$ imposées par le mode particulier de jonction des couches octaédriques, en particulier au niveau des blocs bioctaédriques formés par mise en commun de faces. Nous proposons ici une discussion du bilan des forces répulsives $M \dots M$, à l'aide du modèle simplifié suivant:

—les interactions $M \dots M$ sont purement électrostatiques, les éléments M présentant leur valence maximum, ce qui est une approximation raisonnable pour LiNbO_3 et LiTaO_3 , par exemple (16):

—la structure type corindon est idéalement compacte;

—l'analyse de l'environnement d'un élément M (figures 4 et 5) est faite sur la base de 14 voisins M situés à une distance d telle que $c/6 \leq d \leq c/3$, $c/6$ étant la plus courte distance d'approche au sein du bioctaèdre.

Les 14 voisins se répartissent ainsi:

- au sein d'un bioctaèdre: 1 voisin à $d = c/6$;
- au sein d'une même couche: 3 voisins à $d = \sqrt{2} c/6$;
- dans les 2 couches adjacentes: $9(6 + 3)$ voisins à $d = \sqrt{3} c/6$;
- à travers une fenêtre octaédrique: 1 voisin à $d = c/3$.

Pour faciliter la comparaison entre les différents types d'ordre, il est possible de donner à l'expression de la somme des forces répulsives $\sum Fr = \sum_{i=1}^{14} n n_i e^2 / d_i^2$ où n_i est la valence de l'élément M_i situé à la distance d_i de l'élément M de valence n , la forme suivante: $\sum Fr = S \times U$. U est le terme répulsif unitaire $U = e^2 \times 36/c^2$ correspondant à la présence de charges unités ($n = n_i = 1$) dans un bioctaèdre et S est le paramètre structural traduisant le type de mise en ordre d'un élément M et de son voisin M_i . Le tableau VI regroupe les valeurs de S pour les différentes combinaisons des mises en ordre: corindon statistique, ilménite, LiNbO_3 , $\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$ et des valences n et n_i .

Pour les types de mise en ordre le plus souvent rencontrées, une diminution progressive du paramètre structural S est observée depuis la distribution statistique jusqu'à l'ordre le plus complexe type $\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$. L'évolution générale des phénomènes d'ordre dans la famille corindon est ainsi bien comprise. En particulier, dans le cas de $\text{Li}_2\text{ZrTeO}_6$, l'ordre Zr/Te que nous proposons se traduit par un abaissement des forces répulsives par rapport au modèle LiNbO_3 .

La faible différence de la valeur du paramètre structural S pour les structures ilménite et LiNbO_3 d'un oxyde $M^{\text{II}}M^{\text{IV}}\text{O}_3$ ou $M^{\text{I}}M^{\text{V}}\text{O}_3$ met en évidence la compétition de stabilité entre ces deux types de mise en ordre. Ceci est confirmé par l'existence de solutions solides ($M^{\text{II}}M^{\text{IV}}\text{O}_3$, $M^{\text{I}}M^{\text{V}}\text{O}_3$) de type ilménite ou LiNbO_3 (17, 18), comme

TABLEAU VI
VALEURS DU PARAMÈTRE STRUCTURAL DE MISE EN ORDRE S DANS LES STRUCTURES DE LA FAMILLE CORINDON $M^mM^nO_3$

Valences: Structures	$n = n_i = 3$	$n = 2$ $n_i = 4$	$n = 1$ $n_i = 5$	$n = 1$ $n_i = 4(6)$
Corindon	51.7	51.7	51.7	51.7
Ilménite	51.7	49.5	42.7	42.7
LiNbO ₃	51.7	50.0	44.7	44.7
Li ₂ ZrTeO ₆	51.7	50.0	44.7	43.7

Note. mises en ordre les plus fréquentes.

par celle d'oxydes $M^1M^V O_3$ de type ilménite: NaSbO₃ (19), CuTaO₃ (20). De plus, deux facteurs secondaires qui n'ont pas été pris en compte dans ce modèle simplifié, sont susceptibles d'intervenir:

—Un écart à la structure compacte idéale pouvant conduire à une augmentation de la distance d , en particulier dans les bioctaèdres.

—Un transfert de charge entre les éléments M abaissant le caractère ionique, donc minimisant les répulsions électrostatiques.

Conclusion

Les nouveaux tellurates mixtes Li₂ZrTeO₆ et Li₂HfTeO₆ appartiennent à la famille corindon où ils dérivent du type LiNbO₃. L'étude structurale de Li₂ZrTeO₆ permet de proposer un nouveau phénomène d'ordre correspondant à l'empilement alterné selon c de couches "LiZrO₆" et "LiTeO₆". A l'ordre Li/Zr(Hf) ou Li/Te de chacune des couches octaédriques, vient s'ajouter un ordre supplémentaire dans la jonction de ces couches: il y a succession

de blocs bioctaédriques Li-Zr(Hf) et Li-Te. Le tellure (VI) joue un rôle majeur dans l'apparition d'un tel ordre, ceci, vraisemblablement en relation avec sa structure électronique externe d^{10} : les octaèdres (TeO₆) sont quasiment réguliers, comme le montrent les caractéristiques structurales et vibrationnelles. Cette propriété permet d'envisager l'existence de mises en ordre nouvelles pour d'autres familles structurales d'oxydes ABO_3 .²

Remerciements

Les auteurs (A.R. et P.T.) remercient sincèrement le Fonds National de la Recherche Scientifique de l'aide financière accordée à leur laboratoire.

Références

1. P. TARTE ET J. PREUDHOMME, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **272**, 212 (1971).
2. G. BAYER, *J. Less-Comm. Metals* **12**, 326 (1967).
3. M. LIEGEOIS-DUYCKAERTS ET P. TARTE, *Spectrochim. Acta A* **30**, 1771 (1974).
4. G. BAYER, *Fortschr. Miner.* **46**, 41 (1969).

² Les dessins de structures ont été réalisés à partir du programme STRUPLO (21).

5. P. TARTE ET M. GABELICA-ROBERT, *C.R. Acad. Sci. Paris C* **296**, 261 (1983).
6. A. NORBERT, D. CACHAU-HERREILLAT, J. MORET, ET M. MAURIN, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **96**, 219 (1973).
7. S. C. ABRAHAMS, J. M. REDDY, ET J. L. BERNSTEIN, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 997 (1966).
8. S. C. ABRAHAMS ET J. L. BERNSTEIN, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1685 (1967).
9. C. C. PHAM, J. CHOISNET, ET B. RAVEAU, *Bull. Cl. Sci. Acad. Belg.* **61**, 473 (1975).
10. S. C. ABRAHAMS, H. J. LEVINSTEIN, ET J. M. REDDY, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1019 (1966).
11. P. MOURON ET J. CHOISNET, *Rev. Chim. Miner.* **21**, 740 (1984).
12. S. KAWAKAMI, A. TSUZUKI, T. SEKIYA, T. ISHIKURO, M. MASUDA, ET Y. TORII, *Mater. Res. Bull.* **20**, 1435 (1985).
13. B. ELOUADI ET E. LOFTI, *J. Solid State Chem.* **67**, 308 (1987).
14. M. ZRIOUIL, B. ELOUADI, J. RAVEZ, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **51**, 53 (1984).
15. R. R. NEURGAONKAR, T. C. LIM, ET E. J. STAPLES, *Mater. Res. Bull.* **13**, 635 (1978).
16. F. GERVAIS, *Solid State Commun.* **18**, 191 (1976).
17. P. MOURON ET J. CHOISNET, *J. Phys. C* **147**, 491 (1986).
18. R. R. NEURGAONKAR, T. C. LIM, E. J. STAPLES, ET L. E. CROSS, *Ferroelectrics* **27**, 63 (1980).
19. M. C. MONTMORY, A. DURIF-VARAMBON, ET X. PARE, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **86**, 434 (1963).
20. A. W. SLEIGHT ET C. T. PREWITT, *Mater. Res. Bull.* **5**, 207 (1970).
21. R. X. FISCHER, *J. Appl. Crystallogr.* **18**, 258 (1985).