

UNIVERSITE DE LIMOGES
ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé
FACULTE des Sciences & Techniques
Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

Thèse N°: 15-2009

Thèse
pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée par

BOUKHARRATA JENNENE Nefla

Soutenue le 22 juin 2009

Synthèse et caractérisation structurale de nouveaux oxyfluorures d'éléments à doublet électronique non partagé (Te^{4+} , I^{5+})

Thèse dirigée par LAVAL Jean Paul et THOMAS Philippe

Rapporteurs

AVIGNANT Daniel Professeur, *LMI*, Université de Clermont- Ferrand
LE BAIL Armel Directeur de Recherche – CNRS, *LDOF*, Le Mans

Examineurs

CHAMPARNAUD Jean-Claude Professeur, *SPCTS*, Université de Limoges
LAVAL Jean-Paul Ingénieur de Recherche, *SPCTS*, Université de Limoges
ROZIER Patrick Maître de Conférences, *CEMES*, Université Toulouse 3
THOMAS Philippe Directeur de Recherche – CNRS, *SPCTS*, Limoges

Invité

FRIT Bernard Professeur retraité

Dédicace

A mes parents Mohamed et Khadouja

Votre amour reste à jamais gravé dans mon cœur. Là où vous vous trouvez, papa, maman, sachez que les sacrifices que vous avez faits pour la réussite de vos enfants ne seront pas vains. Vous avez su m'encourager à prendre mon envol dans la vie. Puisse le Seigneur vous combler de sa bénédiction et de sa grâce.

A mon époux Kacem

Merci pour ton amour, pour ta patience et ton soutien durant la thèse avec ses moments difficiles, ses hauts et ses bas, pour ta présence auprès de moi.

A mes frères, Ali et Hamza, qui m'ont toujours soutenue.

A mes enfants, Yahia et Eya, je suis heureuse et fière de vous avoir à mes côtés.

A ma belle famille, et particulièrement à mes chers beaux parents.

A la famille Anfouh et particulièrement Madame Anfouh Aziza, pour l'affection et l'attention qu'elle a accordées à mes enfants.

A la famille Ben Abdallah.

A tous mes amis de longue date : Fadhel, Raed, Ahmed, Salwa, Senda, Dalizar, Nesrine, Olfa,

Merci à vous tous...

Remerciements

Après quatre années de travail, il est difficile de trouver les mots justes pour remercier tous ceux qui m'ont apporté un soutien professionnel mais surtout personnel. Et même si je pense que les choses non dites sont souvent les plus importantes, je vais tout de même tenter de réaliser cet exercice dit des remerciements.

Je tiens à remercier ici très vivement les personnes qui, de près ou de loin, m'ont apporté leur aide dans la réalisation de cette thèse.

Je remercie principalement mes directeurs de thèse :

Monsieur Jean Paul Laval et Monsieur Philippe Thomas, qui m'ont dirigée tout au long de ces années de recherches. Je voudrais leur dire ma profonde reconnaissance d'avoir su me guider et me rassurer lorsque le doute m'envahissait. Leur patience, leur expérience, leur savoir et leurs précieux conseils ont considérablement contribué à la conception de ce travail.

Je souhaiterais également exprimer ma reconnaissance aux enseignants qui, spontanément, m'ont aidée. En particulier, Madame Isabelle Julien, maître de conférences à l'Université de Limoges, n'a pas hésité à m'accorder l'opportunité d'enseigner.

Je remercie l'*UMR CNRS 6638* d'avoir mis à ma disposition les moyens financiers et le matériel pour mener à bien ce travail.

Je souhaite remercier les membres du jury pour le temps précieux qu'ils ont accordé à ce travail.

Résumé

Ce travail est consacré à la synthèse et la caractérisation structurale de nouveaux oxyfluorures comportant un élément à doublet électronique non partagé (Te^{4+} , I^{5+}). Les structures cristallines de ces nouvelles phases sont déterminées par DRX sur monocristal.

Les synthèses sont menées, soit par réaction directe à l'état solide, soit par passage en solution fluorhydrique des oxydes et fluorures correspondants.

Les composés $M\text{TeO}_3\text{F}$ ($M = \text{Fe}^{3+}$, Ga^{3+} , Cr^{3+}) sont isostructuraux et leur structure dérive du type $\alpha\text{-PbO}_2$. La structure du composé ScTeO_3F est une intercroissance des deux types structuraux MoOCl_3 et SnF_4 ; celle du composé InTeO_3F dérive aussi du type $\alpha\text{-PbO}_2$ mais avec un ordre cationique différent.

De nouvelles phases comportant des éléments de transition tétravalents, $\text{V}_2\text{Te}_2\text{O}_7\text{F}_2$ et TiTeO_3F_2 , sont obtenues par oxydation ménagée de mélanges à base de VF_3 et TiF_3 respectivement.

La structure d'un nouveau tellurate, GeTe_2O_6 , dérive de celle de la série $M\text{Te}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Mg}^{2+}$, Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+}).

A partir de mélanges $\text{InF}_3 - \text{TeO}_2$, deux autres phases sont caractérisées, $\text{InTe}_2\text{O}_5\text{F}$ et $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$. La structure du premier composé est non centrosymétrique; celle de $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$ dérive du type bronze hexagonal de tungstène.

Un nouvel oxyfluorure de tellure (IV), $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$, est également caractérisé. Sa structure dérive du type fluorine et présente un excès d'anions accommodé sous forme de clusters anioniques originaux.

La structure de la phase NaIO_2F_2 correspond à une surstructure du type rutile.

Mots clés :

Cristallographie, structures cristallines

Oxyfluorure de tellure (IV)

Oxyfluorure d'iode (V)

Summary

This work is devoted to the synthesis and structural characterization of novel oxyfluorides containing an element with an electronic lone pair E (Te^{4+} , I^{5+}). The crystalline structures are determined by XRD on single crystals.

These phases were obtained by solid state reaction of corresponding oxides and fluorides, or by dissolving them in hydrofluoric acid solution.

The $M\text{TeO}_3\text{F}$ ($M = \text{Fe}^{3+}$, Ga^{3+} and Cr^{3+}) compounds have the same structure which derives from the $\alpha\text{-PbO}_2$ type. The structure of the ScTeO_3F compound is an intergrowth of the MoOCl_3 and SnF_4 type sheets. The InTeO_3F one also derives from the $\alpha\text{-PbO}_2$ type with a different cationic order.

Two new phases with tetravalent transition elements, $\text{V}_2\text{Te}_2\text{O}_7\text{F}_2$ and TiTeO_3F_2 are obtained by oxidation of mixtures based on VF_3 and TiF_3 respectively.

The structure of a new oxytellurate (IV), GeTe_2O_6 , derives from the $M\text{I}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Mg}^{2+}$, Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+}) series.

Two other phases are characterized from mixtures of InF_3 and TeO_2 , $\text{InTe}_2\text{O}_5\text{F}$ and $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$. The first compound is non centrosymmetric. $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$ one derives from hexagonal tungsten bronze.

A novel tellurium (IV) oxyfluoride, $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$, was also characterized. Its structure derives from fluorite type by accommodation of anionic excess in original kinds of "anionic clusters".

The structure of NaIO_2F_2 phase corresponds to a superstructure of the rutile type.

Key Words

Cristallography, crystalline structures

Oxyfluoride of tellurium (IV)

Oxyfluoride of iodine (V)

Sommaire

Sommaire	- 1 -
Introduction	- 2 -
I. Rappels sur les polyèdres de coordination de l'atome de tellure (IV)	- 4 -
I.1. Rappel de la théorie de Gillespie	- 6 -
I.2. Description des polyèdres de coordination de l'atome de tellure (IV)	- 8 -
II. Techniques expérimentales et de caractérisation	- 12 -
II.1. Réactifs	- 14 -
II.2. Conditions expérimentales et modes opératoires	- 14 -
II.3. Identification des phases	- 18 -
II.4. Détermination structurale par diffraction des rayons X	- 18 -
II.4.1. Structure sur monocristal	- 18 -
II.4.2. Calculs de valence de liaison	- 19 -
II.4.3. Paramètres de déplacement thermique	- 20 -
III. Etude structurale d'oxyfluorotellurates (IV) $M\text{TeO}_3\text{F}$	- 22 -
III.1. Résolution structurale de $M\text{TeO}_3\text{F}$ ($M = \text{Fe}^{\text{III}}$, Ga^{III} et Cr^{III})	- 24 -
III.1.1. Détermination de la structure	- 24 -
III.1.2. Description de la structure	- 29 -
III.2. Résolution structurale de ScTeO_3F	- 36 -
III.2.1. Détermination de la structure	- 36 -
III.2.2. Description de la structure	- 40 -
III.3. Résolution structurale de InTeO_3F	- 45 -
III.3.1. Détermination de la structure	- 45 -
III.3.2. Description de la structure	- 49 -
III.4. Conclusion	- 55 -
IV. Etude structurale d'un tellurate et d'un oxyfluorotellurate (IV) $M\text{Te}_2\text{X}_6$ ($X = \text{O}, \text{F}$) ...	- 56 -
IV.1. Résolution structurale de GeTe_2O_6	- 58 -
IV.1.1. Détermination de la structure	- 58 -
IV.1.2. Description de la structure	- 61 -

IV.1.3. Comparaison de la phase GeTe_2O_6 à d'autres tellurates (IV) et à des iodates (V)	- 66 -
IV.2. Résolution structurale de $\text{InTe}_2\text{O}_5\text{F}$	- 67 -
IV.2.1. Détermination de la structure	- 67 -
IV.2.2. Description de la structure	- 70 -
IV.3. Conclusion	- 76 -
V. Etude structurale d'oxyfluorotellurates (IV) d'éléments de transition tétravalents	- 78 -
V.1. Résolution structurale de $\text{V}_2\text{Te}_2\text{O}_7\text{F}_2$	- 80 -
V.1.1. Détermination de la structure	- 80 -
V.1.2. Description de la structure	- 83 -
V.2. Résolution structurale de TiTeO_3F_2	- 90 -
V.2.1. Détermination de la structure	- 90 -
V.2.2. Description de la structure	- 93 -
V.3. Conclusion	- 98 -
VI. Etude structurale de quelques oxyfluorotellurates (IV) plus complexes	- 100 -
VI.1. Résolution structurale de la phase $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$	- 102 -
VI.1.1. Détermination de la structure	- 102 -
VI.1.2. Description de la structure	- 107 -
VI.1.3. Ordre à courte distance de Te1 et F7 dans les tunnels hexagonaux -	110
-	
VI.1.4. Comparaison de la phase $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$ à d'autres phases ayant un élément à paire non engagée E	- 113 -
VI.1.5. Surstructure : modèle d'ordre à moyenne distance	- 114 -
VI.2. Résolution structurale de $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$	- 118 -
VI.2.1. Introduction	- 118 -
VI.2.2. Détermination de la structure	- 119 -
VI.2.3. Description de la structure	- 126 -
VI.2.4. Comparaison avec d'autres phases complexes à cations comportant une paire non engagée E	- 131 -
VI.2.5. Comparaison avec la structure fluorine	- 132 -
VI.3. Conclusion	- 139 -
VII. Etude structurale du composé NaIO_2F_2	- 140 -
VII.1. Résolution structurale de la phase NaIO_2F_2	- 142 -
VII.1.1. Détermination de la structure	- 142 -

VII.1.2. Description de la structure	- 145 -
VII.1.3. Comparaison de l'anion complexe IO_2F_2^- avec d'autres polyèdres isolés	- 151 -
VII.1.4. Comparaison avec la structure de KIO_2F_2	- 153 -
VII.2. Conclusion	- 154 -
VIII. Cristallochimie des phases à cation ayant une paire électronique non engagée E ...	- 156 -
VIII.1. Point de vue sur la cristallochimie des phases à cation ayant une paire électronique non engagée E.....	- 158 -
VIII.1.1. Exemple simple : le tétrafluorure de tellure TeF_4	- 159 -
VIII.1.2. Comparaison des variétés α , β et γ de TeO_2	- 162 -
VIII.1.3. Les "fluorines excédentaires en anions" de la série $M\text{TeF}_5$...	- 164 -
VIII.1.4. Verres fluorés et comparaison fluorotellurates (IV) - fluorozirconates	- 166 -
VIII.2. Etude de l'ordre anionique O/F dans les oxyfluorures d'éléments à paire électronique non partagée.....	- 170 -
Conclusion générale	- 179 -

Introduction

Au cours de ces dernières années, les recherches sur les fluorures et oxyfluorures ioniques ont suscité un intérêt considérable, tant au niveau fondamental qu'appliqué. L'intérêt porté à ce type de matériaux est tout à fait justifié en raison, d'une part de leur cristallographie variée et originale, d'autre part de leurs propriétés diverses, aussi bien électriques (stockage électrochimique, électrodes spécifiques, capteurs de pression) qu'optiques (matériaux pour lasers, fibres optiques, luminophores ...).

Depuis quelques années, notre laboratoire s'est engagé dans une étude systématique de la cristallographie du tellure IV en milieu fluoré et oxyfluoré. Jusqu'alors, ce domaine d'étude, bien que potentiellement riche et original, n'avait suscité qu'un nombre limité de travaux. Cela résulte très vraisemblablement des énormes difficultés expérimentales entraînées par l'hygroscopicité, l'instabilité thermique et l'agressivité chimique du tétrafluorure TeF_4 [1 - 2].

Une première série de travaux effectuée dans notre laboratoire, faisant l'objet de la thèse de doctorat de A. IDER [3], avait comporté deux parties : la première avait consisté à concevoir et à mettre en place des techniques expérimentales adaptées à la synthèse, la manipulation et le stockage des composés. Une fois ces techniques maîtrisées, la deuxième partie des travaux avait été consacrée à l'étude du pseudo-ternaire $\text{PbF}_2 - \text{TeF}_4 - \text{TeO}_2$, à la mise en évidence d'un large domaine de solution solide fluorine, à la résolution structurale de certaines phases cristallisées du système $\text{PbF}_2 - \text{TeF}_4$ [3] et du système homologue $\text{BaF}_2 - \text{TeF}_4$ [3]. Enfin une étude détaillée du système binaire $\text{TeO}_2 - \text{TeF}_4$ avait permis de mettre en évidence deux nouvelles phases, TeOF_2 [4] et $\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_2$ [5], ainsi qu'un large domaine vitreux à basse température. L'extension de ce travail, en particulier au système ternaire $\text{BaF}_2 - \text{TeF}_4 - \text{TeO}_2$, avait été menée dans le cadre des travaux de doctorat ès sciences d'A. IDER [6].

Une deuxième série de travaux, menée dans le cadre de la thèse de doctorat de L. Guillet [7], s'était intéressé tout d'abord à la recherche et la caractérisation de nouvelles phases cristallisées du tellure IV notamment à travers l'étude des systèmes $\text{MF} - \text{TeF}_4$ ($M =$ alcalins, thallium et ammonium) dans lesquels seules les phases MTeF_5 avaient été préparées.

Par la suite, l'étude était étendue aux systèmes oxyfluorés $M - Te - O - F$ et plus particulièrement au quaternaire $K_2O - TeO_2 - KF - TeF_4$. Dans ce dernier système, les études avaient consisté en la détermination structurale des phases cristallisées localisées à des compositions en limite ou à l'intérieur du vaste domaine vitreux existant hors équilibre.

Le présent travail porte sur la synthèse et la caractérisation de nouvelles phases cristallisées du tellure IV ou de l'iode V. Ce texte comprend huit parties. Après un rappel bibliographique sur les polyèdres de coordination d'éléments à paire non engagée E, consacré plus particulièrement au tellure IV (1^{ère} partie), la seconde partie sera consacrée à la description des techniques expérimentales utilisées, des méthodes de préparation et de caractérisation des phases cristallines. Trois nouveaux types structuraux des phases $MTeO_3F$ ($M = Fe^{3+}, Ga^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}$ et In^{3+}) seront déterminés et décrits dans la troisième partie. La quatrième partie fera l'objet de la détermination et de la description structurale de nouvelles phases MTe_2X_6 : un tellurate IV ($GeTe_2O_6$) et un oxyfluorotellurate d'indium ($InTe_2O_5F$). La cinquième partie sera consacrée à la détermination et la description structurale de deux nouveaux oxyfluorotellurates : $V_2Te_2O_7F_2$ et $TiTeO_3F_2$. La sixième partie fera l'objet de la description de phases complexes : un oxyfluorotellurate d'indium ($In_3TeO_3F_7$) et un oxyfluorure $Te_3O_5F_2$. La septième partie de ce manuscrit, amorçant une extension de ces travaux à l'iode V, sera réservée à la détermination et la description structurale de $NaIO_2F_2$ [8]. Enfin, dans un chapitre de comparaison et de généralisation (partie huit), sera évoquée la diversité mais aussi l'homogénéité de la cristallographie des phases à anions mixtes et à cations ayant des paires électroniques non engagées E, en relation avec les caractéristiques de l'ordre anionique O/F.

Quelques mesures préliminaires d'optique non linéaire et de propriétés magnétiques ont été effectuées sur les nouveaux matériaux obtenus mais cette thèse a été conçue essentiellement dans un but exploratoire, ouvrant la porte à de futures et multiples investigations, étant donnée la richesse en phases potentiellement intéressantes des systèmes étudiés.

I. Rappels sur les polyèdres de coordination
de l'atome de tellure (IV)

Dans ce chapitre, nous allons rappeler les différents polyèdres de coordination de l'atome de tellure en nous basant sur la théorie V.S.E.P.R.

I.1. Rappel de la théorie de Gillespie

La discussion de la géométrie d'une molécule peut être basée sur la théorie de répulsion des paires électroniques de la couche de valence (V.S.E.P.R). L'hypothèse de base de cette théorie est que les paires d'électrons de la couche de valence d'un atome, liantes ou non liantes, adoptent l'arrangement qui les garde le plus loin possible les unes des autres. La géométrie des liaisons covalentes de cet atome peut être prédite à partir de l'arrangement de ses paires d'électrons sur sa couche de valence.

Des molécules simples peuvent être linéaires ou planes mais la plupart des molécules sont tridimensionnelles. Il est particulièrement commode de décrire la molécule tridimensionnelle en termes de polyèdres appropriés. Par définition, un polyèdre est une forme géométrique qui entoure une partie de l'espace tridimensionnel par des surfaces planes appelées aussi polygones.

Selon la théorie V.S.E.P.R, l'arrangement des liaisons covalentes autour d'un atome dépend du nombre total des paires d'électrons, liantes et non liantes, de sa couche de valence. Si un atome central A est lié à n atomes X ayant m paires d'électrons non liantes, il aura au total $n + m$ paires d'électrons sur sa couche de valence. La forme de la molécule AX_nE_m , E représentant une paire d'électrons non liante, dépendra de l'arrangement adopté par les $n + m$ paires d'électrons de la couche de valence de l'atome A.

Les éléments de la troisième période et des périodes suivantes ont des couches de valence qui peuvent contenir plus de quatre paires d'électrons. Bien que le nombre maximum de paires d'électrons occupant une orbitale s, trois orbitales p et cinq orbitales d est neuf, ce maximum est rarement atteint. Pour la plupart de ces éléments et particulièrement les éléments des groupes principaux des périodes trois et quatre, le nombre maximum de paires d'électrons qui peuvent occuper la couche de valence est six. Néanmoins, dans plusieurs de leurs composés, ces éléments possèdent uniquement quatre paires d'électrons sur leur couche de valence. Par conséquent la couche de valence d'un élément de la troisième période ou d'une période supérieure est souvent incomplète.

Rappel sur les polyèdres de coordinations de l'atome de tellure (IV)

Ceci a des conséquences très importantes. En effet, dans le cas des éléments possédant quatre paires d'électrons uniquement, leurs couches de valence sont sous-peuplées et la répulsion des paires d'électrons est faible. Une paire non liante essaye de se disperser autour du noyau et pousse les paires liantes ensemble jusqu'à ce que leur répulsion mutuelle résiste à la diminution de l'angle entre elles. Aussi, le manque de peuplement des couches de valence de ces éléments fait que les paires non liantes restent sur ces couches et ont une très faible tendance à se délocaliser sur celles des éléments adjacents. Ce phénomène fait que les angles dans des molécules AX_3E et AX_2E_2 ne sont jamais plus grands que ceux d'un tétraèdre. Dans une molécule, ces atomes ont une forte tendance à former des liaisons faibles à l'état solide en attirant une paire d'électrons d'un atome de fluor, d'un atome de chlore ou d'un atome d'oxygène d'une autre molécule pour compléter leur couche de valence.

Comme les atomes de soufre et de sélénium, l'atome de tellure possède quatre paires d'électrons sur sa couche de valence. Ces éléments montrent une grande diversité dans leur géométrie moléculaire (Tableau I-1) avec plusieurs degrés d'oxydation stables. Les atomes voisins du tellure : antimoine et iode présentent eux aussi des caractéristiques analogues.

Tableau I-1 : Géométrie moléculaire du soufre, du sélénium et du tellure.

Nombre total de paires d'électrons	Nombre de paires d'électrons liantes	Nombre de paires d'électrons non liantes	Formule	Géométrie
3	2	1	AX_2E	Angulaire
	3	0	AX_3	Trigonale
	2	2	AX_2E_2	Angulaire
4	3	1	AX_3E	Pyramide trigonale
	4	0	AX_4	Tétraèdre
	3	2	AX_3E_2	Forme en T
5	4	1	AX_4E	Disphénoïde
	5	0	AX_5	Bipyramide trigonale
6	5	1	AX_5E	Pyramide à base carrée
	6	0	AX_6	Octaèdre
7	6	1	AX_6E	Octaèdre distordu
	7	0	AX_7	Bipyramide pentagonale

I.2. Description des polyèdres de coordination de l'atome de tellure (IV)

Nous décrivons dans ce qui suit les différents polyèdres qui peuvent décrire l'environnement de l'atome de tellure (IV) à courte, moyenne et longue distance.

Dans le cas où l'atome de tellure est lié à trois anions (TeX_3E), le polyèdre anionique peut être décrit comme étant une pyramide trigonale dont le quatrième sommet est occupé par la paire non engagée E (Fig. I-1).

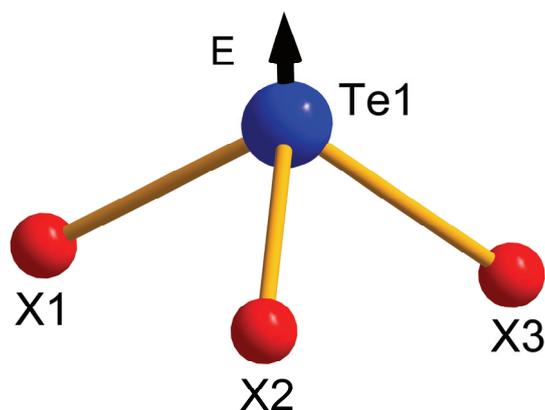


Figure I-1 : Polyèdre anionique de TeX_3E .

En coordination quatre, l'environnement de l'atome de tellure peut être décrit comme une bipyramide trigonale dont le troisième sommet de sa base est occupé par la paire non engagée E (Fig. I-2a) ou encore comme un disphénoïde. Ce dernier peut être : régulier, coordination (deux + deux) (Fig. I-2a), ou déformé, coordination (trois + un) (Fig. I-2b).

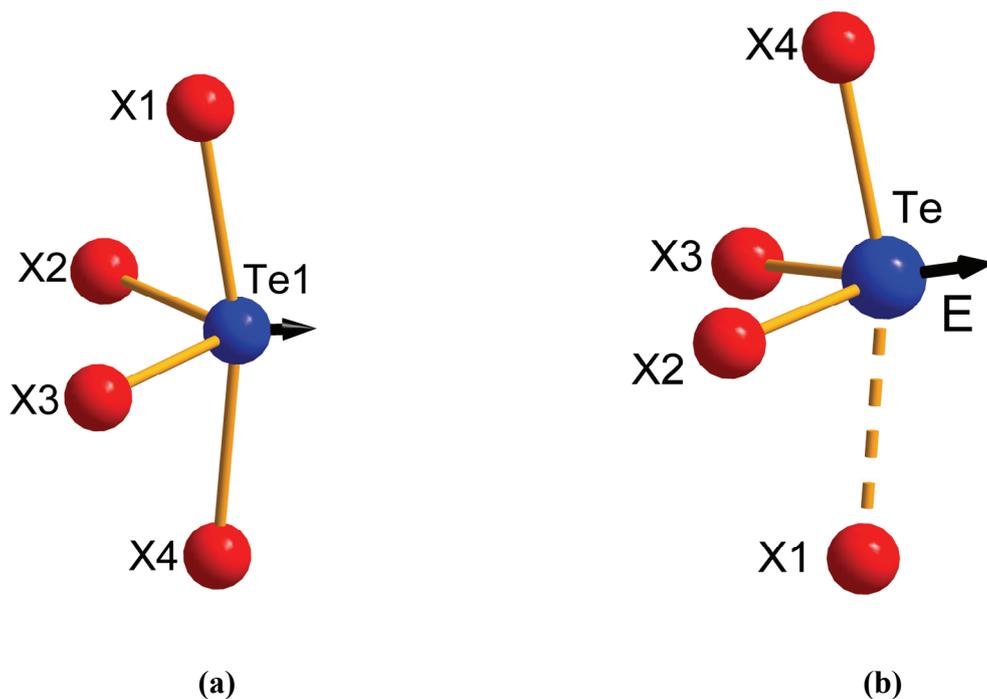


Figure I-2 : Représentation de TeX_4E : (a) en coordination 4 et (b) en coordination (3+1).

Un effet "parapluie" due à la répulsion de la paire non engagée E sur les anions X est observé dans le cas des entités TeX_4E et apparaît encore plus net pour les entités TeX_5E (Fig. 3a). Le polyèdre du tellure est alors un octaèdre déformé dont le sixième sommet est occupé par la paire non engagée E. En considérant les moyennes et les longues distances Te – X, on peut avoir des coordinences (quatre + un) (Fig. 3b) et (trois + deux) (Fig. 3c) respectivement.

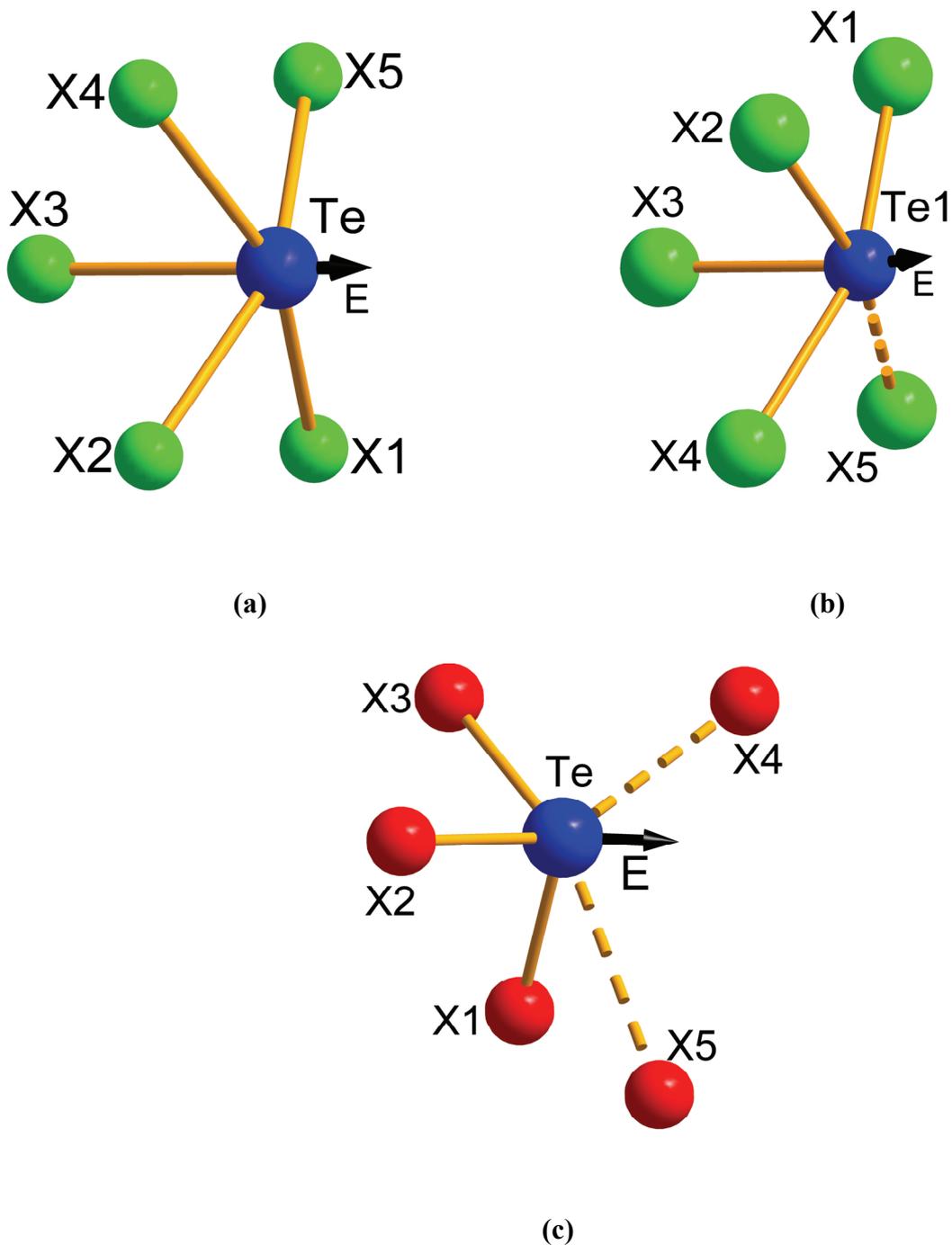


Figure I-3 : Environnement anionique de TeX_5E : (a) en coordination 5 ; (b) en coordination (4 + 1) ; (c) en coordination (3 + 2).

En tenant compte des liaisons faibles, on peut monter à une coordination six (3 + 3) de l'atome de tellure. Le polyèdre ainsi obtenu peut être décrit comme étant un octaèdre très déformé (Fig. I-4). La paire non engagée E occupe le volume délimité par les trois liaisons faibles.

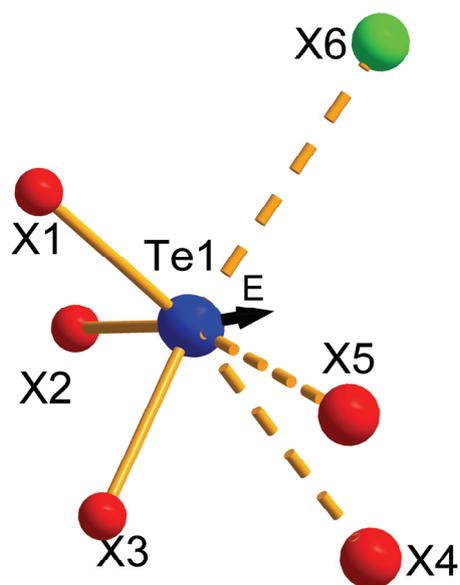


Figure I-4 : Environnement anionique de TeX_6E .

II. Techniques expérimentales et de caractérisation

Nous allons présenter tout d'abord les techniques et les modes opératoires utilisés lors de la synthèse des nouvelles phases, puis les techniques de caractérisation ainsi que les méthodes de résolution structurale employées.

II.1. Réactifs

Ce sont principalement :

- l'acide fluorhydrique : solution à 40 % en fluorure d'hydrogène fourni par PROLABO. Ce réactif étant très agressif, les manipulations ont été faites dans des béciers en téflon et sous une sorbonne spécifique, dédiée aux attaques acides ;

- le dioxyde de tellure : obtenu au laboratoire par calcination de l'acide orthotellurique H_6TeO_6 (produit ALDRICH 99,9 %) dans des nacelles en platine à 550° C pendant 24 h ;

- les oxydes Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , Cr_2O_3 , Sc_2O_3 et I_2O_5 : produits ALDRICH de pureté variant de 99 à 99,9 % ;

- les fluorures InF_3 , ScF_3 , VF_3 , TiF_3 et NaF : produits ALDRICH de pureté variant de 99 à 99,9 %.

II.2. Conditions expérimentales et modes opératoires

Les manipulations des différents réactifs ont été effectuées à l'air sauf dans le cas de TiF_3 et VF_3 où elles ont nécessité de travailler en boîte à gants sous atmosphère d'azote sec.

Les réactifs sont mélangés en proportions convenables, homogénéisés par broyage prolongé en mortier d'agate, puis placés soit dans des béciers en téflon si les réactifs ont besoin d'être fluorés davantage, soit directement mis dans des tubes en platine ou en or, sertis et scellés au chalumeau. Le choix du matériau du tube est effectué en fonction de l'agressivité des réactifs et de la température du four. Des pesées des tubes avant et après traitement thermique sont systématiquement effectuées.

L'utilisation de béchers en téflon a été nécessaire afin de dissoudre les réactifs dans l'acide fluorhydrique et faire des évaporations lentes. Certaines phases ont été directement obtenues sous forme de cristaux suite à l'évaporation ; d'autres ont nécessité un traitement thermique à des températures dépassant 250°C, température limite d'utilisation des béchers en téflon, et ont été obtenues en transférant les produits secs issus de l'évaporation dans des tubes en platine ou en or.

Les différentes étapes de préparation ainsi que les traitements thermiques qui ont conduit à l'obtention des nouvelles phases oxyfluorées, objets de cette étude, sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau II-1: Modes de préparation.

Phases obtenues	Modes de préparation
FeTeO ₃ F	Préparation en deux étapes : un mélange ($\frac{1}{2}$ Fe ₂ O ₃ , 4 TeO ₂) est d'abord dissous dans l'acide fluorhydrique et évaporé lentement à 180°C. Le produit est ensuite placé dans un tube en platine scellé et soumis au traitement thermique suivant : montée en température de l'ambiante à 500°C, palier de 96 h à 500°C, descente lente à 400°C (0,05°/min), palier de 10 h. Une trempe à l'eau est ensuite effectuée. Des cristaux vert clair sont obtenus.
GaTeO ₃ F	Préparation en deux étapes : un mélange ($\frac{1}{2}$ Ga ₂ O ₃ , 2 TeO ₂) est d'abord dissous dans de l'acide fluorhydrique et évaporé lentement à 180°C. Le produit obtenu est placé dans un tube en platine scellé et soumis au traitement suivant : montée en température de l'ambiante à 700°C (5°/min), palier de 96 h puis descente lente à 400°C (0,1°/min) et palier de 10h à 400°C. Une trempe à l'eau est ensuite réalisée. Des cristaux incolores sont obtenus.

<p>CrTeO₃F</p>	<p>Une exploration du système Cr₂O₃ – TeO₂ identique à celle du système Fe(Ga)₂O₃ – TeO₂, conduit toujours au mélange CrF₃ + TeO₂ comme composés finaux. L'étude du système ternaire Cr₂O₃ – CrF₃ – TeO₂ a été envisagée. Un mélange (1 Cr₂O₃, 1 CrF₃, 3 TeO₂) est chauffé dans un tube scellé en platine à 700°C pendant 96 h. Une trempe à l'eau est ensuite effectuée. La phase est obtenue uniquement sous forme pulvérulente.</p>
<p>ScTeO₃F</p>	<p>Des cristaux incolores sont obtenus par réaction à l'état solide d'un mélange (1 Sc₂O₃, 1 ScF₃, 3 TeO₂). Dans un tube scellé en platine ce mélange est chauffé à 850°C pendant 48 h. Une trempe à l'eau est ensuite effectuée.</p>
<p>InTeO₃F</p>	<p>De même que pour ScTeO₃F, des cristaux incolores de la phase InTeO₃F sont obtenus par réaction en phase solide. Un mélange (1,8 InF₃, 1TeO₂) est chauffé dans un tube scellé en platine de la manière suivante : montée en température de l'ambiante à 670°C (5°/min), palier de 106 h à 670°C, descente lente à 400°C (0,1°/min) et palier de 164 h. Une trempe à l'eau est effectuée.</p>
<p>GeTe₂O₆</p>	<p>Des petits cristaux de GeTe₂O₆ sont obtenus accidentellement au cours d'un essai d'exploration du système GeO₂ – TeO₂. Un mélange (1GeO₂, 1TeO₂) est dissous dans de l'acide fluorhydrique et évaporé lentement à 180°C. Le produit issu de l'évaporation est broyé et mis dans un tube en platine serti qui est placé dans un four tubulaire à 400°C. Les cristaux obtenus sont sous forme de petites tablettes.</p>

InTe ₂ O ₅ F	<p>Des monocristaux incolores de InTe₂O₅F sont obtenus suite à un traitement thermique d'un mélange 1 InF₃ – 5/2 TeO₂. Après broyage les réactifs sont placés dans un tube scellé en platine. Le mélange subit ensuite le traitement thermique suivant : montée en température de l'ambiante à 400°C (5°/min), puis descente à 300 °C par paliers de 20°C (0.1°/min). Chaque palier a une durée de 48 h.</p>
V ₂ Te ₂ O ₇ F ₂	<p>Des monocristaux verts de V₂Te₂O₅F₄ sont obtenus par réaction à l'état solide d'un mélange (3/2 VF₃, 1 TeO₂). Le mélange réactionnel est d'abord placé dans un tube en platine scellé puis subit le traitement thermique suivant : montée en température de l'ambiante à 500°C (5°/min), palier de 48h à 500°C puis descente lente jusqu'à 400°C (0,1°/min) et palier de 10 h. Une trempe à l'eau est ensuite réalisée.</p>
TiTeO ₃ F ₂	<p>Des monocristaux incolores de TiTeO₃F₂ sont obtenus par réaction à l'état solide d'un mélange (1 TiF₃, 1 TeO₂). Le traitement thermique du mélange réactionnel est identique à celui précisé dans le cas de V₂Te₂O₇F₂.</p>
In ₃ TeO ₃ F ₇	<p>Un mélange 2,5 InF₃ – 1 TeO₂ est chauffé dans un tube scellé en platine en deux temps : montée en température de l'ambiante à 670°C (5°/min), palier de 96 h à 670°C, descente lente à 400°C (0,1°/min) et palier de 48 h à 400°C. Le produit issu de ce premier traitement est broyé et recuit une deuxième fois : montée en température de l'ambiante à 400°C, (5°/min), palier de 48 h à 400°C, descente lente à 300°C (0,1°/min) et palier de 24 h. Des monocristaux incolores sont ainsi obtenus.</p>

NaIO_2F_2	Des monocristaux incolores de NaIO_2F_2 sont obtenus après évaporation progressive à 100°C d'un mélange (2 NaF, 1 I_2O_5) dissous dans de l'acide fluorhydrique (40 %).
---------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

II.3. Identification des phases

L'identification préliminaire des composés pulvérulents a été réalisée par analyse radiocristallographique à l'aide d'un diffractomètre Brüker D5000 utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre et équipé d'un monochromateur arrière en graphite. La suite de programmes DIFFRAC+ et la base de données PDF-4 [9] sont utilisées pour l'identification des phases obtenues.

II.4. Détermination structurale par diffraction des rayons X

II.4.1. Structure sur monocristal

Les intensités diffractées ont été mesurées sur un diffractomètre quatre cercles de type Nonius Kappa [10], équipé d'un monochromateur à lame de graphite qui permet de sélectionner la radiation $K\alpha$ de l'anticathode de molybdène de longueur d'onde $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ et d'une caméra CCD. Les caractéristiques d'enregistrement ont été fixées suivant la nature et la qualité du cristal.

Les corrections d'absorption ont été effectuées à la fin de chaque acquisition par la méthode multiscan SADABS [11].

La détermination structurale est menée dans le cadre du groupe d'espace adéquat à l'aide du programme SHELXL97 [12] à partir des positions cationiques localisées par méthodes directes avec le programme SHELXS97 [12]. Après affinement des positions cationiques, les positions anioniques sont localisées à partir du calcul de la fonction de Fourier-différence. Des affinements successifs des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique isotrope ont été effectués pour tous les atomes. Des coefficients d'agitation thermique anisotrope, un coefficient d'extinction secondaire et un schéma de pondération ont été introduits. La validité de la solution envisagée se traduit par les facteurs R1 et wR2 appelés facteurs de reliabilité et facteur de reliabilité pondéré. Ces derniers sont définis comme suit:

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$
$$wR2 = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]^{1/2}}$$

F_o : Facteurs de structure observés

F_c : Facteurs de structure calculés

II.4.2. Calculs de valence de liaison

Le concept de valence de liaison a été développé à partir des travaux de PAULING [13] concernant le "nombre de liaison", appliqué aux métaux et aux composés intermétalliques. Il est possible d'assigner à chaque liaison chimique une valence de liaison telle que la somme des valences de liaison de chaque atome soit égale à la valence de l'atome.

En général, la longueur de la liaison chimique est une fonction unique de la valence de liaison, ce qui fournit une méthode puissante de prédiction et d'interprétation des longueurs de liaisons dans les structures [14 - 15] ou inversement, connaissant les longueurs de liaison, de détermination de la valence d'un atome donné [16].

Diverses méthodes de calcul des valences de liaison ont été proposées [16- 17 - 18]. La méthode la plus courante actuellement a été développée par BROWN [14]. La valence de liaison est donnée par la relation suivante :

$$v_{ij} = \exp\left(\frac{R_{ij}^0 - d_{ij}}{b}\right)$$

dans laquelle :

$b = 37$ pm : une constante universelle.

d_{ij} : distance entre les atomes i et j .

R_{ij}^0 : paramètre dépendant de la nature des atomes i et j .

Dans une structure donnée, la valence de chaque atome est, d'après BROWN [14] :

$v_i = \sum v_{ij}$. La sommation est généralement restreinte aux plus proches voisins de l'atome i .

Pour déterminer la valence d'un atome de charge inconnue, on utilise des compilations des valeurs R_{ij}^0 obtenues pour une grande variété de paires métal-non métal [19 - 20].

II.4.3. Paramètres de déplacement thermique

Les différentes expressions de l'agitation thermique sont les suivantes :

$$B_{\acute{e}q} = \frac{4}{3} (\beta_{11} a^2 + \beta_{22} b^2 + \beta_{33} c^2 + 2\beta_{12} ab \cos \gamma + 2\beta_{13} ac \cos \beta + 2\beta_{23} bc \cos \alpha).$$

$$B_{\acute{e}q} = \frac{4}{3} \sum \beta_{ij} (a_i a_j).$$

$$B_{\acute{e}q} = \frac{4}{3} 2\pi^2 (U_{11} + U_{22} + U_{33} + 2U_{12} \cos \gamma + 2U_{13} \cos \beta + 2U_{23} \cos \alpha).$$

$$B_i = 8 \pi^2 U_i$$

La correction d'agitation thermique pour une réflexion hkl est définie par :

$$\exp(-(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + 2\beta_{12} hk + 2\beta_{13} hl + 2\beta_{23} kl)) \quad \text{ou} \quad \exp\left(-B\left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda}\right)^2\right).$$

III. Etude structurale d'oxyfluorotellurates
(IV) $M\text{TeO}_3\text{F}$

Ce chapitre sera consacré à la caractérisation structurale de trois nouveaux types structuraux de formule générale MX_2 et de rapport $M/\text{Te} = 1$. Le premier type comprend trois composés isostructuraux $M\text{TeO}_3\text{F}$ ($M = \text{Fe}^{3+}$, Ga^{3+} et Cr^{3+}). Le second type est représenté par le composé ScTeO_3F , isoformulaire mais de structure différente. Le troisième type correspond lui aussi à un composé de même formule globale (InTeO_3F) et de structure encore différente.

III.1. Résolution structurale de $M\text{TeO}_3\text{F}$ ($M = \text{Fe}^{\text{III}}$, Ga^{III} et Cr^{III})

III.1.1. Détermination de la structure

Les conditions d'enregistrement pour FeTeO_3F et GaTeO_3F sont indiquées au tableau (III-1).

Les coordonnées atomiques affinées ainsi que les paramètres de déplacement thermique anisotrope sont reportés dans les tableaux III-2, III-3, III-4 et III-5. Les principales distances interatomiques et les principaux angles de liaisons sont donnés dans les tableaux III-6 et III-7. Les valences de liaisons sont données dans les tableaux III-8 et III-9.

Les paramètres de maille de la phase CrTeO_3F ont été affinés sur poudre en utilisant le programme d'affinement CHEKCELL [21] : $a = 5,028(1) \text{ \AA}$, $b = 5,073(1) \text{ \AA}$, $c = 12,307(2) \text{ \AA}$, $\beta = 97,40(4)^\circ$.

Tableau III-1 : Conditions d'enregistrement par diffraction des rayons X sur monocristal et données cristallographiques des phases FeTeO₃F et GaTeO₃F.

Formule	FeTeO ₃ F	GaTeO ₃ F
Masse molaire	250,45 g.mol ⁻¹	264,32 g.mol ⁻¹
Longueur d'onde (Å)	0,71073	0,71073
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
Paramètres de maille (Å)	a = 5,0667(7) ; b = 5,0550(7) ; c = 12,3975(15); β = 97,63(1)°	a = 5,0625(7) ; b = 4,9873(7); c = 12,1662(15) ; β = 97,95(1)°
Volume (Å ³)	314,72(7)	304,22(7)
Z	4	4
Densité (calculée) (Mg.m ⁻³)	d _{calc.} = 5,286	d _{calc.} = 5,771
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	13,725	18,288
Correction d'absorption	Multi scan (SADABS)	Multi scan (SADABS)
F(000)	444	464
Dimensions du cristal (mm)	0,10 × 0,04 × 0,02	0,08 × 0,03 × 0,02
Domaine angulaire (θ)	5,22° - 29,98°	5,31° - 29,93°
Limites d'enregistrement	-7 ≤ h ≤ 7, -7 ≤ k ≤ 7, -16 ≤ l ≤ 17	-7 ≤ h ≤ 7, -6 ≤ k ≤ 6, -17 ≤ l ≤ 17
Nombre de réflexions mesurées	10518	8547
Nombre de réflexions indépendantes	903	867
Méthode d'affinement	Par moindres carrés sur F ²	Par moindres carrés sur F ²
Données / restrictions/ paramètres	903 / 0 / 56	867 / 0 / 56
Facteur de véricité sur F ²	0,993	1,207
R (I > 2σ(I))	R1 = 0,0209, wR2 = 0,0333	R1 = 0,0173, wR2 = 0,0416
R (ensemble des données)	R1 = 0,0373, wR2 = 0,036	R1 = 0,0191, wR2 = 0,0420
Coefficient d'extinction	0,002(3)	0,134(3)
Densité électronique résiduelle	0,88 et -0,95 (e.Å ⁻³)	1,25 et -1,71 (e.Å ⁻³)

Tableau III-2 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope équivalents (Å²) de la phase FeTeO₃F.

Atome	x	y	z	U _{eq}
Te1	0,51067(4)	0,80699(5)	0,83170(2)	0,0062(1)
Fe1	0,4620(1)	0,7455(1)	0,57193(4)	0,0064(1)
O1	0,2994(5)	1,1099(5)	0,8433(2)	0,0111(5)
O2	0,8067(5)	0,9335(4)	0,9287(2)	0,0084(5)
O3	0,6280(5)	0,9215(5)	0,7028(2)	0,0083(5)
F1	0,2721(4)	1,0638(4)	0,5107(2)	0,0087(4)

Tableau III-3: Paramètres de déplacement thermique anisotrope (Å²) de la phase FeTeO₃F.

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Te1	0,0064(1)	0,0069(1)	0,0052(1)	0,0002(1)	0,0006(1)	-0,0004(1)
Fe1	0,0082(3)	0,0057(2)	0,0052(2)	-0,0004(2)	0,0004(2)	-0,0003(2)
O1	0,0112(14)	0,0124(13)	0,0103(12)	0,0003(10)	0,0030(10)	0,0071(10)
O2	0,0105(13)	0,0068(13)	0,0069(12)	0,0013(9)	-0,0031(9)	-0,0017(10)
O3	0,0105(13)	0,0088(12)	0,0056(11)	-0,0008 (9)	0,0006(10)	-0,0019(10)
F1	0,0105(11)	0,0048(10)	0,0112(10)	0,0020(8)	0,0026(8)	0,0013(8)

Tableau III-4 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope équivalents (Å²) de la phase GaTeO₃F.

Atome	x	y	z	U _{eq}
Te1	0,50765(3)	0,80831(4)	0,83123(2)	0,0044(1)
Ga1	0,4619(1)	0,7441(1)	0,57025(3)	0,0045(1)
O1	0,3025(5)	1,1196(5)	0,8431(2)	0,0100(4)
O2	0,8114(4)	0,9345(5)	0,9294(2)	0,0063(4)
O3	0,6268(4)	0,9235(5)	0,7007(2)	0,0064(4)
F1	0,2769(3)	1,0620(4)	0,5114(1)	0,0072(4)

Tableau III-5 : Paramètres de déplacement thermique anisotrope (Å²) de la phase GaTeO₃F.

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Te1	0,0026(1)	0,0066(2)	0,0041(1)	0,0002(1)	0,0012(1)	-0,0002(1)
Ga1	0,0040(2)	0,0056(2)	0,0042(2)	-0,0003(1)	0,0013(1)	-0,0003(1)
O1	0,0089(10)	0,0129(12)	0,0087(10)	-0,0002(9)	0,0031(8)	0,0049(9)
O2	0,0057(9)	0,0062(10)	0,0059(9)	0,0012(8)	-0,0033(7)	-0,0024(8)
O3	0,0075(9)	0,0086(11)	0,0035(9)	-0,0003(8)	0,0017(7)	-0,0031(8)
F1	0,0064(8)	0,0068(9)	0,0084(8)	0,0015(7)	0,0020(6)	0,0009(7)

Tableau III-6 : Principales distances interatomiques (Å), principaux angles (°) et opérateurs de symétrie de la phase FeTeO₃F.

Te1 – O3	1,870(2)	Fe1 – O1 ⁱ	1,923(2)
Te1 – O1	1,884(2)	Fe1 – O3	1,941(2)
Te1 – O2	1,904(2)	Fe1 – O2 ⁱⁱ	1,965(2)
Te1 – O1 ⁱ	2,695(2)	Fe1 – F1	1,974(2)
Te1 – O3 ⁱⁱ	2,746(2)	Fe1 – F1 ⁱⁱⁱ	2,040(2)
Te1 – F1 ⁱ	2,850(3)	Fe1 – O2 ^{iv}	2,054(2)
O1 – Te1 – O2	94,99(10)	O3 – Fe1 – O1 ⁱ	87,71(10)
O1 – Te1 – O3	93,55(10)	O2 ⁱⁱ – Fe1 – O1 ⁱ	99,81(11)
O1 – Te1 – O1 ⁱ	94,90(10)	F1 – Fe1 – O1 ⁱ	99,47(10)
O1 – Te1 – O3 ⁱⁱ	170,29(10)	F1 ⁱⁱⁱ – Fe1 – O1 ⁱ	172,62(10)
O1 – Te1 – F1 ⁱ	87,48(10)	O2 ^{iv} – Fe1 – O1 ⁱ	95,91(10)
O2 – Te1 – O3	97,05(10)	O2 ⁱⁱ – Fe1 – O3	100,30(10)
O2 – Te1 – O1 ⁱ	163,48(10)	F1 – Fe1 – O3	94,74(9)
O2 – Te1 – O3 ⁱⁱ	81,44(10)	F1 ⁱⁱⁱ – Fe1 – O3	87,79(9)
O2 – Te1 – F1 ⁱ	97,90(10)	O2 ^{iv} – Fe1 – O3	176,35(10)
O3 – Te1 – O1 ⁱ	69,14(10)	F1 – Fe1 – O2 ⁱⁱ	155,93(9)
O3 – Te1 – O3 ⁱ	78,01(10)	F1 ⁱⁱⁱ – Fe1 – O2 ⁱⁱ	86,75(9)
O3 – Te1 – F1 ⁱ	164,87(10)	O2 ^{iv} – Fe1 – O2 ⁱⁱ	78,65(10)
O1 ⁱ – Te1 – O3 ⁱⁱ	86,66(10)	F1 ⁱⁱⁱ – Fe1 – F1	75,08(9)
O1 ⁱ – Te1 – F1 ⁱ	95,73(10)	O2 ^{iv} – Fe1 – F1	85,15(9)
F1 ⁱ – Te1 – O3 ⁱⁱ	101,93(10)	O2 ^{iv} – Fe1 – F1 ⁱⁱⁱ	88,66(9)

$$(i) : -x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}; \quad (ii) : -x + \frac{3}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}; \quad (iii) : -x + 1, -y + 2, -z + 1;$$

$$(iv) : x - \frac{1}{2}, -y + \frac{3}{2}, z - \frac{1}{2}.$$

Tableau III-7 : Principales distances interatomiques (Å), principaux angles (°) et opérateurs de symétrie de la phase GaTeO₃F.

Te1 – O3	1,865(2)	Ga1 – O3	1,911(2)
Te1 – O1	1,884(2)	Ga1 – O1 ⁱ	1,918(2)
Te1 – O2	1,918(2)	Ga1 – O2 ⁱⁱ	1,924(2)
Te1 – O1 ⁱ	2,632(2)	Ga1 – F1 ⁱ	1,929(2)
Te1 – O3 ⁱⁱ	2,731(2)	Ga1 – O2 ⁱⁱⁱ	1,987(2)
Te1 – F1 ⁱ	2,830(2)	Ga1 – F1 ^{iv}	2,009(2)
O1 – Te1 – O3	93,31(10)	O1 ⁱ – Ga1 – O3	87,29(9)
O1 – Te1 – O2	94,87(10)	O2 ⁱⁱ – Ga1 – O3	100,51(9)
O1 – Te1 – O3 ⁱⁱ	168,91(9)	F1 – Ga1 – O3	93,26(9)
O1 – Te1 – F1 ⁱ	88,19(8)	O2 ⁱⁱⁱ – Ga1 – O3	176,07(9)
O1 – Te1 – O1 ⁱ	94,74(6)	F1 ^{iv} – Ga1 – O(3)	86,77(8)
O3 – Te1 – O2	95,94(9)	O2 ⁱⁱ – Ga1 – O1 ⁱ	101,58(10)
O3 – Te1 – O3 ⁱⁱ	77,89(6)	F1 – Ga1 – O1 ⁱ	97,46(9)
O3 – Te1 – F1 ⁱ	164,59(7)	O2 ⁱⁱⁱ – Ga1 – O1 ⁱ	96,62(9)
O3 – Te1 – O1 ⁱ	69,60 (8)	F1 ^{iv} – Ga1 – O1 ⁱ	170,05(9)
O2 – Te1 – O3 ⁱⁱ	79,54(8)	F1 – Ga1 – O2 ⁱⁱ	156,91(8)
O2 – Te1 – F1 ⁱ	99,22(7)	O2 ⁱⁱ – Ga1 – O2 ⁱⁱⁱ	78,44(9)
O2 – Te1 – O1 ⁱ	163,07(8)	F1 ^{iv} – Ga1 – O2 ⁱⁱ	87,36(9)
O3 ⁱⁱ – Te1 – F1 ⁱ	102,10(6)	F1 – Ga1 – O2 ⁱⁱⁱ	86,55(8)
O3 ⁱⁱ – Te1 – O1 ⁱ	88,55(7)	F1 ^{iv} – Ga1 – F1	74,92(8)
F1 ⁱ – Te1 – O1 ⁱ	94,99(6)	F1 ^{iv} – Ga1 – O2 ⁱⁱⁱ	89,39(8)

(i) : $-x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$; (ii) : $-x + \frac{3}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$; (iii) : $-x + 1, -y + 2, -z + 1$;
 (iv) : $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{3}{2}, z - \frac{1}{2}$.

Tableau III-8 : Valences de liaisons des différents atomes de la phase FeTeO₃F.

	Fe1	Te1	v _i
O1	0,6	1,286/0,144	2,03
O2	0,536/0,421	1,218	2,18
O3	0,576	1,335/0,125	2,04
F1	0,417/0,349	0,071	0,84
v_i	2,90	4,18	

Tableau III-9 : Valences de liaisons des différents atomes de la phase GaTeO₃F.

	Ga1	Te1	v _i
O1	0,602	1,286/0,17	2,06
O2	0,594/0,499	1,173	2,27
O3	0,613	1,354/0,13	2,10
F1	0,480/0,386	0,096	0,96
v_i	3,17	4,21	

III.1.2. Description de la structure

Les trois phases sont isostructurales. $FeTeO_3F$ a été choisi comme modèle pour la description structurale. Un ordre parfait O/F est mis en évidence dans ces phases (Tableaux III-8 et III-9).

L'atome de tellure est fortement lié à trois atomes d'oxygène (O3, O1, et O2) à des distances de 1,870(2), 1,884(2) et 1,904(2) Å respectivement. Il occupe ainsi le centre d'une pyramide trigonale dont le quatrième sommet est occupé par la paire non engagée E (Fig. III-1(a)). D'autres anions (O1ⁱ, O3ⁱⁱ, F1ⁱ) à des distances plus longues (2,695(2), 2,746(2) et 2,850(3) Å respectivement) peuvent être ajoutés à l'environnement de l'atome de tellure. Le polyèdre ainsi formé est un polyèdre non classique de l'atome de tellure en coordinence six (trois + trois), c'est-à-dire un octaèdre déformé. La paire non engagée E de l'atome de tellure occupe le volume entre ce dernier et les anions faiblement liés à cet atome (Fig. III-1(b)).

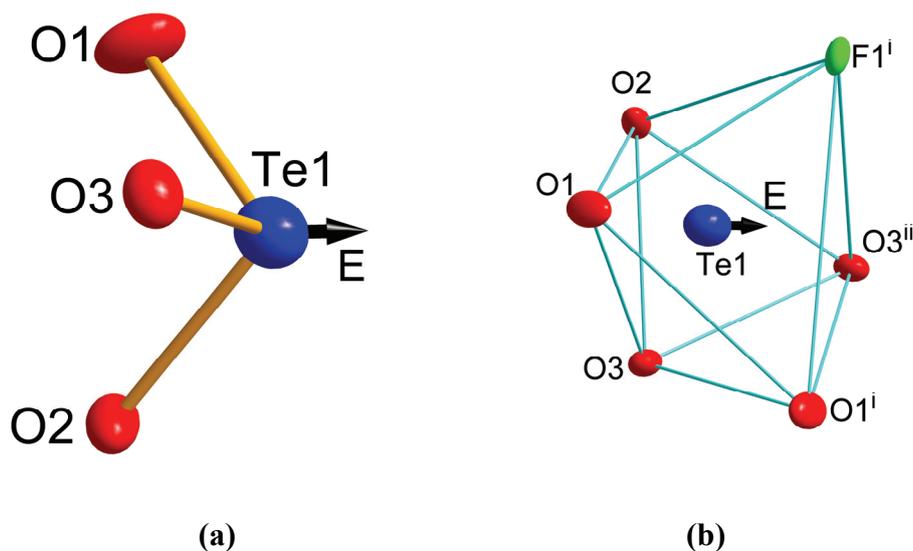


Figure III-1: Polyèdre de coordination de l'atome de tellure. E représente la paire non engagée de cet atome.

L'atome de fer est entouré de six anions (quatre atomes d'oxygène (O3, O1ⁱ, O2ⁱⁱ et O2^{iv}) et deux atomes de fluor (F1 et F1ⁱ) à des distances comprises entre 1,923 (2) et 2,054 (2) Å. Le polyèdre ainsi formé est un octaèdre déformé et l'atome de fer est légèrement décalé du centre de cet octaèdre (Fig. III-2).

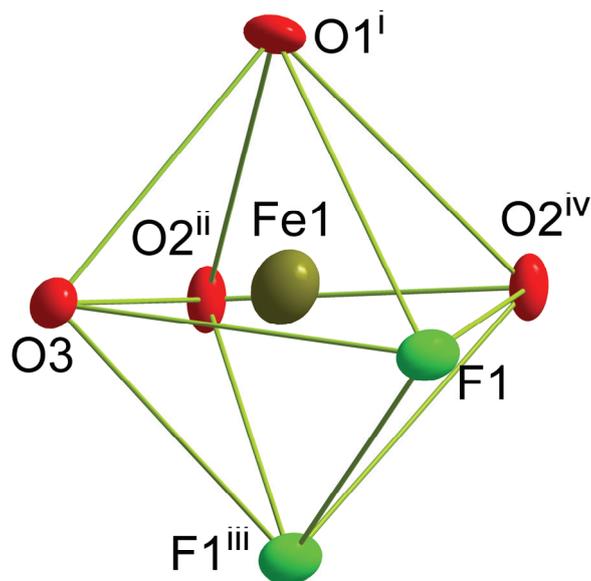


Figure III-2 : Polyèdre de coordination de l'atome de fer.

La projection sur le plan (1 0 0) (Fig. III-3) montre que la structure de FeTeO_3F est basée sur la connexion de chaînes en "zigzag" d'octaèdres FeO_4F_2 via des groupements TeO_3 . Chaque groupement TeO_3 est relié à trois chaînes différentes (Fig. III-4) d'octaèdres. Les octaèdres de ces chaînes partagent alternativement des arêtes ($\text{O}_2 - \text{O}_2$) et ($\text{F}_1 - \text{F}_1$). Les paires non engagées E des atomes de tellure pointent vers les cavités formées entre les chaînes d'octaèdres FeO_4F_2 .

La phase FeTeO_3F est isostructurale de $\alpha\text{-VTeO}_4$ [22]. La figure III-5 montre une vue en perspective de $\alpha\text{-VTeO}_4$ comparable à celle de FeTeO_3F donnée par la figure III-4. Une comparaison des données cristallographiques de ces deux phases est résumée dans le tableau III-10.

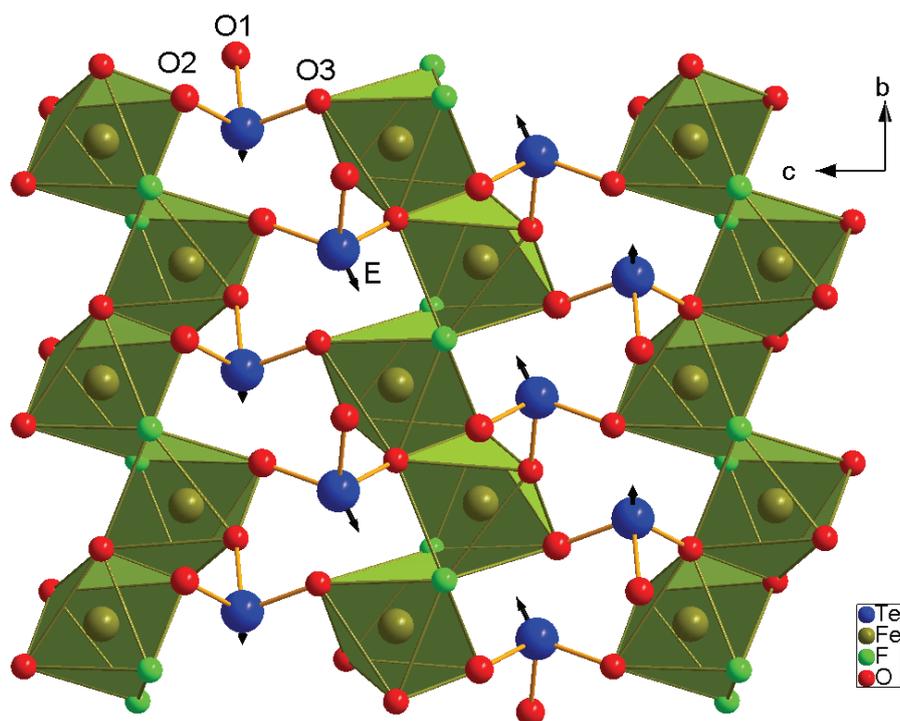


Figure III-3 : Projection sur le plan (1 0 0) de la structure de FeTeO_3F . Les flèches indiquent les directions vers lesquelles pointent les paires non engagées E des atomes de tellure.

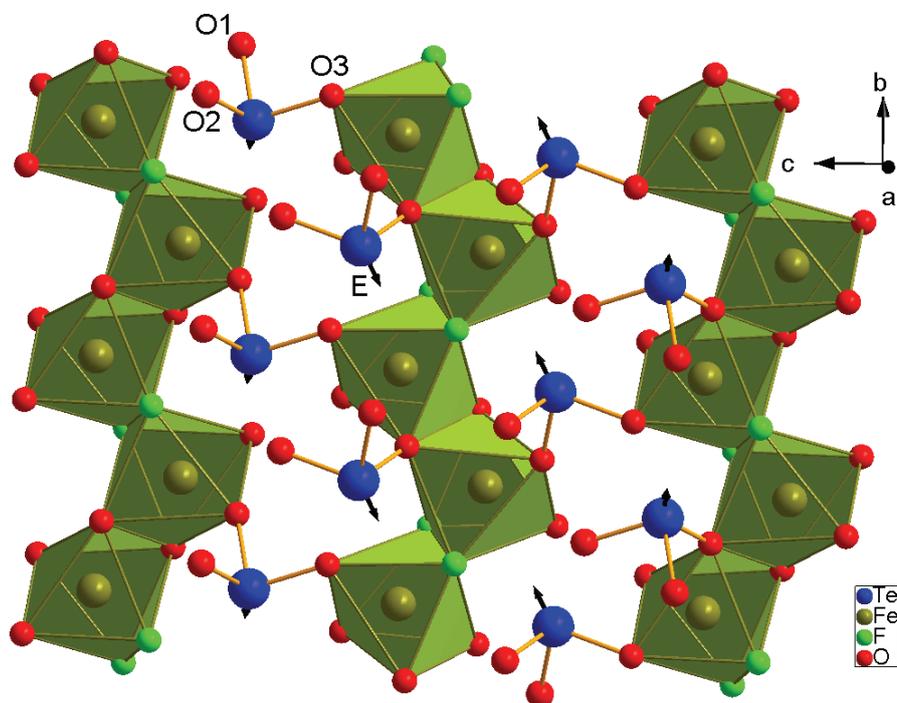


Figure III-4 : Vue en perspective montrant la connexion des unités TeO_3 à trois chaînes d'octaèdres FeO_4F_2 différentes. Les flèches indiquent les directions vers lesquelles pointent les paires non engagées E des atomes de tellure.

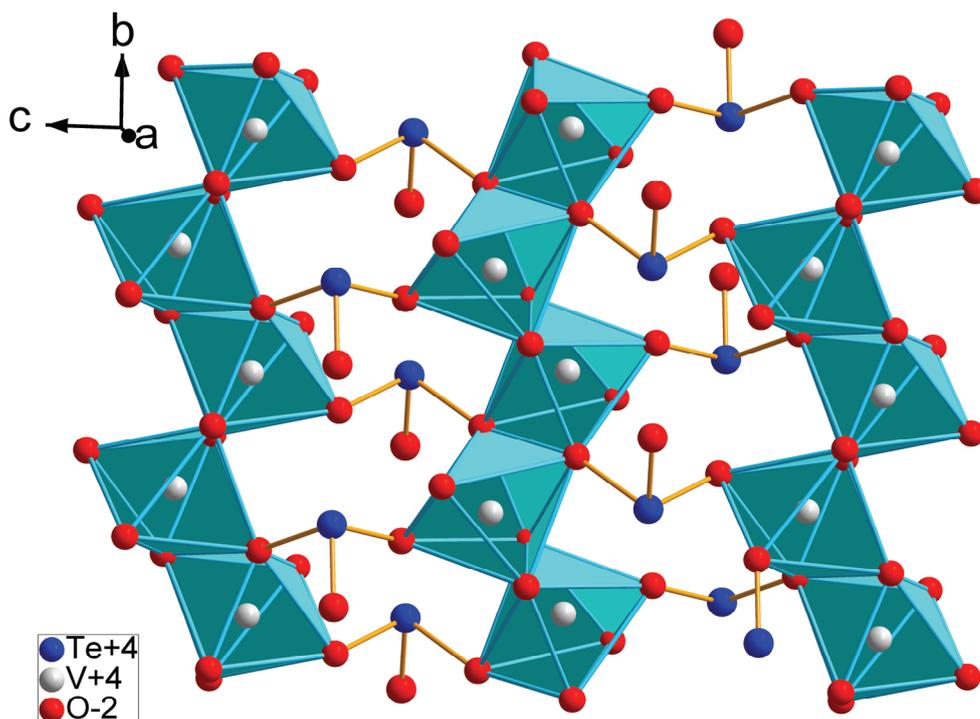


Figure III-5 : Vue en perspective de la structure de $\alpha\text{-VTeO}_4$ montrant l'analogie avec celle de FeTeO_3F .

La description de l'environnement de l'atome de tellure en octaèdre déformé permet d'établir une comparaison intéressante avec la structure de $\alpha\text{-PbO}_2$ [23].

La structure de $\alpha\text{-PbO}_2$ est caractérisée par un réseau oxygéné de type hexagonal compact dont la moitié des sites octaédriques est occupée. Les octaèdres PbO_6 forment alors des chaînes en "zig-zag" par mise en commun d'arêtes (O – O), ces chaînes étant reliées entre elles par des sommets communs. Le long de la direction $[0\ 1\ 0]$, deux chaînes adjacentes sont décalées de $a/2$ (Fig. III-6).

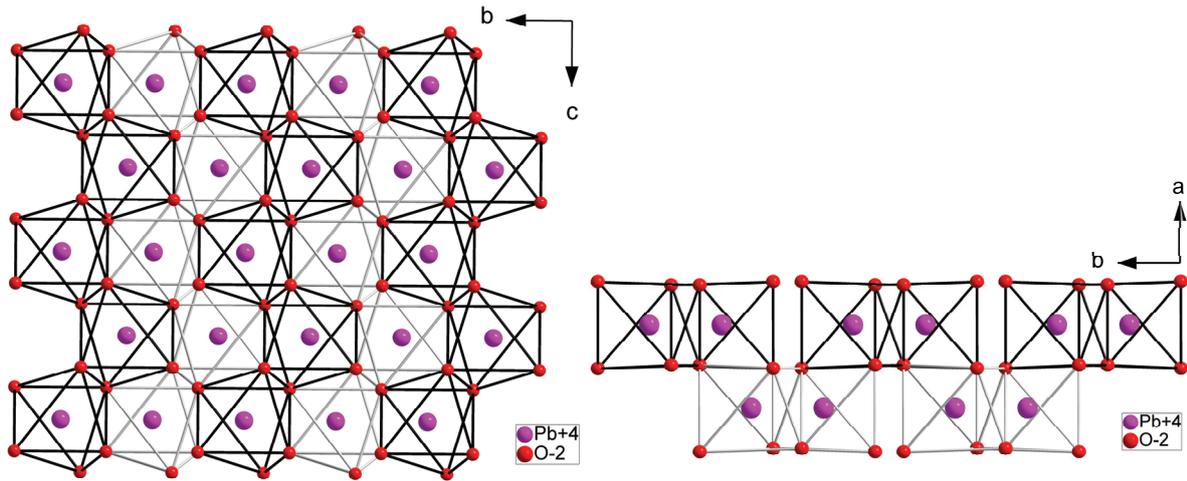


Figure III-6 : Structure de $\alpha\text{-PbO}_2$.

Le tableau III-10 résume la relation entre les données cristallographiques de FeTeO_3F , de la phase isotype $\alpha\text{-VTeO}_4$ et de $\alpha\text{-PbO}_2$.

Tableau III-10 : Comparaison des données cristallographiques des phases FeTeO_3F , $\alpha\text{-VTeO}_4$ et $\alpha\text{-PbO}_2$.

FeTeO_3F	$\alpha\text{-PbO}_2$	$\alpha\text{-VTeO}_4$
$a = 5,067 \text{ \AA}$	$a = 4,989 \text{ \AA}$	$a = 5,099 \text{ \AA}$
$b = 5,055 \text{ \AA}; \beta = 97,63^\circ$	$c = 5,466 \text{ \AA}$	$b = 4,934 \text{ \AA}; \beta = 105,85^\circ$
$c = 12,398 \text{ \AA} = 2 \times 6,199 \text{ \AA}$	$b = 5,947 \text{ \AA}$	$c = 12,672 \text{ \AA} = 2 \times 6,336 \text{ \AA}$
Monoclinique $P2_1/n$	Orthorhombique $Pbcn$	Monoclinique $P2_1/c$

Le doublement du paramètre c de FeTeO_3F et $\alpha\text{-VTeO}_4$ résulte de l'ordre Fe/Te et V/Te respectivement le long de cet axe.

A la différence de la structure de $\alpha\text{-PbO}_2$, la structure de FeTeO_3F est formée par deux types de chaînes en "zig-zag" : les chaînes d'octaèdres FeO_4F_2 , décrites précédemment, et les chaînes TeO_5F (Fig. III-7). En raison de la déformation des octaèdres TeO_5F , la connexion de ces derniers entre eux est assurée par l'atome d'oxygène O_3 le long de la direction $[0\ 1\ 0]$ à la différence de leurs homologues dans $\alpha\text{-PbO}_2$ connectés par arête ($\text{O} - \text{O}$).

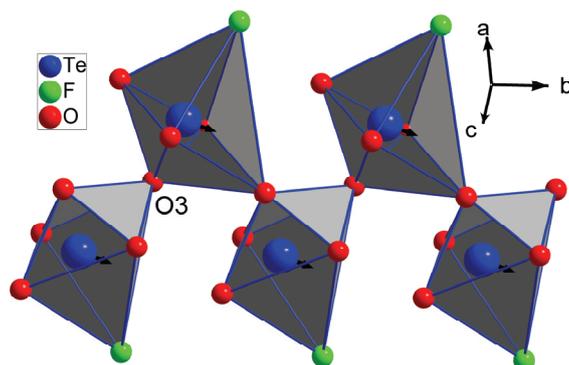


Figure III-7 : Chaîne d'octaèdres TeO_5F .

Le long de la direction $[0\ 0\ 1]$, la connexion des chaînes d'octaèdres FeO_4F_2 et des chaînes d'octaèdres TeO_5F s'opère par arêtes (O1 – O3) et par sommets F1 alors que dans la structure de $\alpha\text{-PbO}_2$ la connexion des chaînes d'octaèdres est assurée par des sommets O. Le long de la direction $[1\ 0\ 0]$, les deux types de chaînes de la structure FeTeO_3F partagent des sommets O2 comme leurs homologues dans $\alpha\text{-PbO}_2$ (Fig. III-8).

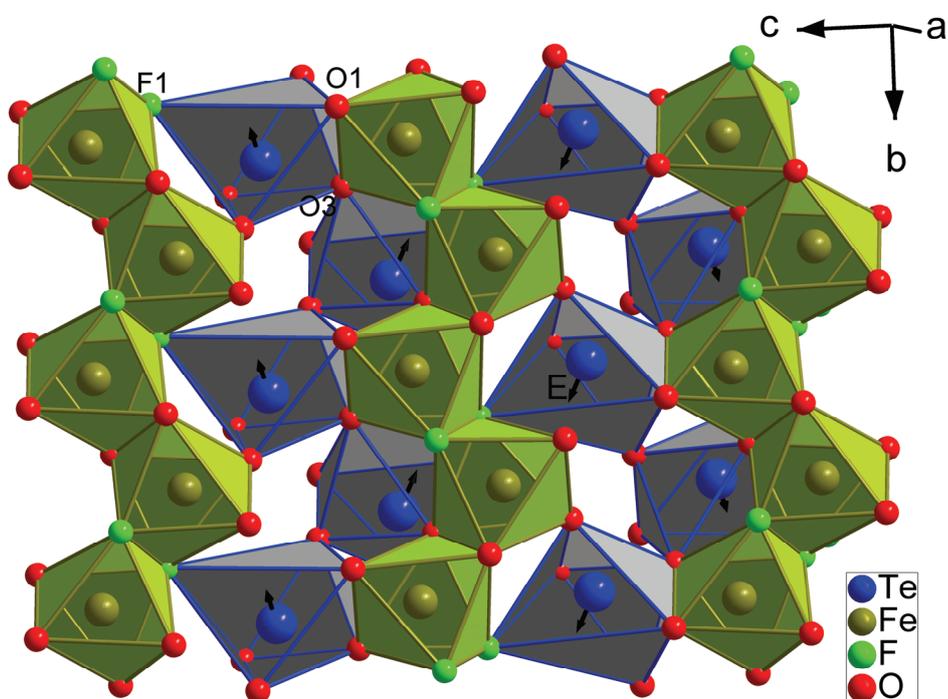


Figure III-8 : Vue en perspective montrant la connexion des deux types de chaînes dans la structure de FeTeO_3F . Les flèches indiquent les directions vers lesquelles pointent les paires non engagées E des atomes de tellure.

La déformation des octaèdres TeO_5F implique donc des changements de connexion, mais ces derniers, s'ils affectent localement la disposition relative des couches, ne changent pas la composition de la phase : $\text{FeTeO}_3\text{F} \equiv 2(\text{PbO}_2)$ (Fig. III-9).

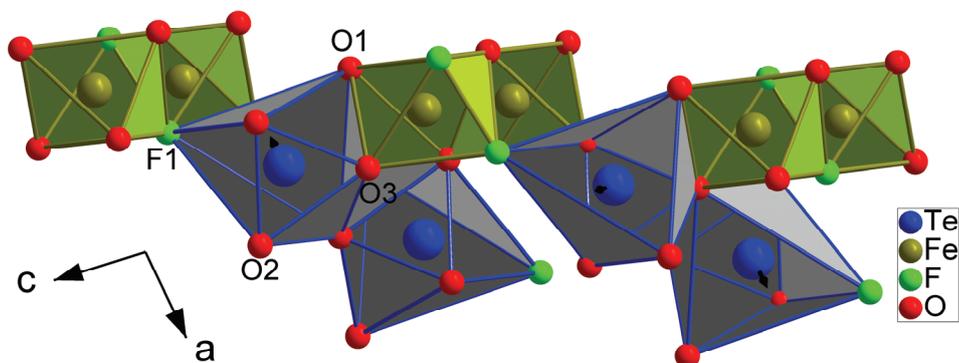


Figure III-9 : Projection sur le plan (0 1 0) montrant l'analogie avec $\alpha\text{-PbO}_2$ (cf Fig. III-6).

Les caractéristiques structurales de FeTeO_3F sont les mêmes dans la phase $\alpha\text{-VTeO}_4$ (Fig. III-10). En effet en considérant les longues liaisons $\text{Te} - \text{O}$ allant jusqu'à 3,05 Å, le polyèdre de l'atome de tellure peut être considéré comme un octaèdre TeO_6 très déformé. Ces octaèdres partagent un atome d'oxygène pour donner des chaînes en "zig-zag" homologues de celles des octaèdres TeO_5F de FeTeO_3F . De même, les atomes de vanadium sont décrits dans des octaèdres VO_6 qui partagent des arêtes ($\text{O} - \text{O}$) pour donner des chaînes en zig-zag homologues de celles de FeO_4F_2 de la phase FeTeO_3F .

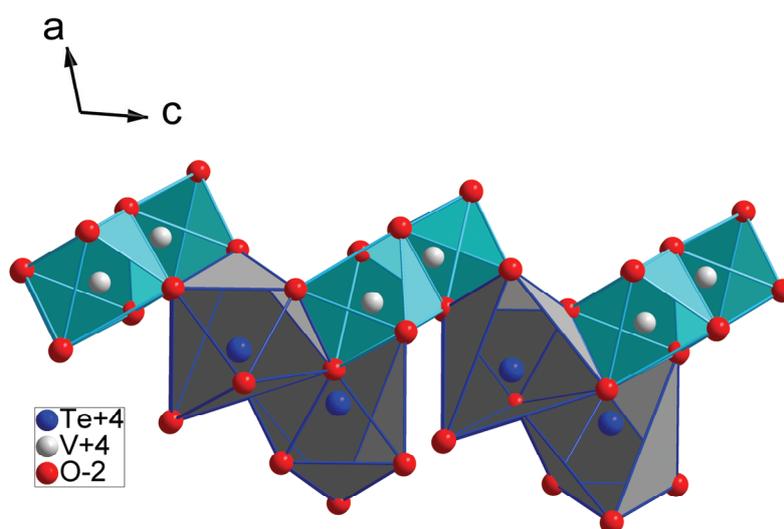


Figure III-10 : Projection sur le plan (0 1 0) de la structure de $\alpha\text{-VTeO}_4$ montrant l'analogie avec la structure de FeTeO_3F (cf Fig. III-9).

Le nouveau type structural $M\text{TeO}_3\text{F}$ ($M = \text{Fe}^{3+}$, Ga^{3+} et Cr^{3+}) est intéressant parce qu'il montre qu'il est possible d'associer des cations Te^{4+} et des cations M^{3+} en coordinence six donnant ainsi un type structural dérivant d'un oxyde classique comme $\alpha\text{-PbO}_2$ et isotype de $\alpha\text{-VTeO}_4$. Ce type structural correspond aussi à une intercroissance de couches MOF et TeO_2 dans lesquelles les anions F^- sont reliés uniquement aux cations M^{3+} . Les liaisons $\text{Te} - \text{F}$ étant particulièrement faibles et venant en complément des liaisons fortes $\text{Te} - \text{O}$, il en résulte une bonne stabilité thermique et chimique de ces phases par rapport aux fluorures et oxyfluorures de tellure déjà connus, et en particulier une bonne résistance à l'hydrolyse.

III.2. Résolution structurale de ScTeO_3F

III.2.1. Détermination de la structure

Les conditions d'enregistrement pour le composé ScTeO_3F sont indiquées dans le tableau III-11. Les coordonnées atomiques affinées ainsi que les paramètres de déplacement thermique anisotrope sont reportés dans les tableaux III-12 et III-13 respectivement. Les valences de liaisons sont données dans le tableau III-14. Les principales distances interatomiques et les principaux angles de liaisons sont rassemblés dans les tableaux III-15.

Tableau III-11 : Conditions d'enregistrement par diffraction des rayons X sur monocristal et données cristallographiques de la phase ScTeO_3F .

Formule	ScTeO_3F
Masse molaire (g)	239,56
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pnna
Paramètres de maille (Å)	$a = 5,7740(5)$; $b = 22,062(5)$; $c = 5,5000(12)$
Volume (Å ³)	700,6(2)
Z	8
Densité (calculée) (Mg.m^{-3})	4,542
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	10,127
Correction d'absorption	Multi scan (SADABS)
$F(000)$	848
Dimensions du cristal (mm)	0,1×0,08×0,04
Domaine angulaire (θ°)	5,12 – 29,99
Limites d'enregistrement	$-7 \leq h \leq 8$, $-30 \leq k \leq 30$, $-7 \leq l \leq 7$
Nombre de réflexions mesurées	17528
Nombre de réflexions indépendantes	1019
Méthode d'affinement	Par moindres carrés sur F^2
Données / restrictions/ paramètres	1019 / 0 / 57
Facteur de véracité sur F^2	1,179
$R (I > 2\sigma(I))$	$R1 = 0,018$, $wR2 = 0,033$
R (ensemble des données)	$R1 = 0,027$, $wR2 = 0,035$
Coefficient d'extinction	0,0091(2)
Densité électronique résiduelle et trou (e.Å^{-3})	0,978 et -1,002

Tableau III-12 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope équivalents (Å²) de la phase ScTeO_3F .

Atome	x	y	z	U_{eq}
Te1	0,20456(3)	0,39263(1)	0,19594(3)	0,0053(1)
Sc1	0,25	0,5	0,67882(14)	0,0053(2)
Sc2	-0,06902(14)	0,25	0,25	0,0048(1)
O1	0,0563(4)	0,44955(8)	0,4069(4)	0,0086(4)
O2	0,1338(4)	0,43931(9)	-0,0742(4)	0,0093(4)
O3	-0,0468(4)	0,33984(9)	0,1528(4)	0,0094(4)
F1	0,1863(3)	0,26783(8)	0,4982(4)	0,0165(4)

Tableau III-13 : Paramètres de déplacement thermique anisotrope (Å²) de la phase ScTeO₃F.

Atome	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₂₃	U₁₃	U₁₂
Te1	0,0061(1)	0,0048(1)	0,0050(1)	0,0001(1)	-0,0001(1)	0,0001(1)
Sc1	0,0066(4)	0,0051(3)	0,0041(4)	0,	0,	-0,0006(3)
Sc2	0,0057(4)	0,0044(3)	0,0044(4)	0,0007(2)	0,	0,
O1	0,0091(10)	0,0084(9)	0,0082(10)	-0,0045(8)	-0,0003(9)	0,0021(7)
O2	0,0086(11)	0,0099(9)	0,0094(11)	0,0035(8)	0,0003(9)	-0,0016(8)
O3	0,0103(11)	0,0061(8)	0,0119(11)	0,0012(8)	-0,0021(8)	-0,0027(7)
F1	0,0160(10)	0,0167(8)	0,0170(9)	0,0012(8)	-0,0111(8)	-0,0007(8)

Tableau III-14 : Valences de liaisons des différents atomes de la phase ScTeO₃F.

Atome	Sc1	Sc2	Te1	v_i
O1	2 × 0,453 / 2 × 0,415		1,192	2,06
O2	2 × 0,627		1,396	2,02
O3		2 × 0,570	1,314	1,88
F1		2 × 0,498 / 2 × 0,459		0,96
v_i	2,99	3,05	3,90	

Tableau III-15 : Principales distances interatomiques (Å), principaux angles (°) et opérateurs de symétrie de la phase ScTeO₃F.

Sc1 – O2 ⁱⁱ	2,022(2)	Te1 – O2	1,854(2)
Sc1 – O2 ^{vii}	2,022(2)	Te1 – O3	1,876(2)
Sc1 – O1 ⁱⁱⁱ	2,142(2)	Te1 – O1	1,912(2)
Sc1 – O1 ^{vi}	2,142(2)	Te1 – O3 ⁱ	2,664(2)
Sc1 – O1	2,174(2)	Te1 – O2 ⁱ	2,766(2)
Sc1 – O1 ^v	2,174(2)		
Sc2 – F1 ^{iv}	2,017(2)	F1 ^{iv} – Sc2 – F1	90,52(5)
Sc2 – F1 ^{ix}	2,017(2)	F1 ^{iv} – Sc2 – O3 ^{viii}	93,05(8)
Sc2 – F1 ^x	2,047(2)	F1 ^{viii} – Sc2 – O3	91,95(8)
Sc2 – F1	2,047(2)	F1 ^{ix} – Sc2 – F1 ^x	90,52(5)
Sc2 – O3	2,057(2)	F1 ^{ix} – Sc2 – F1	178,40(12)
Sc2 – O3 ^{viii}	2,057(2)	F1 ^{ix} – Sc2 – O3 ^{viii}	91,95(8)
		F1 ^{ix} – Sc2 – O3	93,05(8)
O2 ⁱⁱ – Sc1 – O2 ^{vii}	95,59(13)	F1 ^x – Sc2 – F1	87,89(13)
O2 ⁱⁱ – Sc1 – O1 ^{vi}	102,59(8)	F1 ^x – Sc2 – O3 ^{viii}	86,75(8)
O2 ⁱⁱ – Sc1 – O1 ^v	87,27(9)	F1 ^x – Sc2 – O3	88,11(8)
O2 ⁱⁱ – Sc1 – O1 ⁱⁱⁱ	94,45(8)	F1 – Sc2 – O3 ^{viii}	88,11(8)
O2 ⁱⁱ – Sc1 – O1	166,38(8)	F1 – Sc2 – O3	86,75(8)
O1 ^{vi} – Sc1 – O1 ^v	71,93(8)	O3 ^{viii} – Sc2 – O3	172,86(13)
O1 ^{vi} – Sc1 – O1 ⁱⁱⁱ	154,58(12)		
O1 ^{vi} – Sc1 – O1	90,42(7)	O2 – Te1 – O3	94,20(9)
O1 ^{vi} – Sc1 – O2 ^{vii}	94,45(8)	O2 – Te1 – O1	91,31(10)
O1 ^v – Sc1 – O1 ⁱⁱⁱ	90,42(7)	O3 – Te1 – O1	97,93(9)
O1 ^v – Sc1 – O1	93,07(12)	O2 – Te1 – O3 ⁱ	77,55(9)
O2 ^{vii} – Sc1 – O1 ^v	166,38(8)	O2 – Te1 – O2 ⁱ	78,26(6)
O1 ⁱⁱⁱ – Sc1 – O1	71,93(8)	O3 – Te1 – O3 ⁱ	93,12(7)
O1 ⁱⁱⁱ – Sc1 – O2 ^{vii}	102,59(8)	O3 – Te1 – O2 ⁱ	153,36(8)
O1 – Sc1 – O2 ^{vii}	87,27(9)	O1 – Te1 – O3 ⁱ	164,87(7)
		O1 – Te1 – O2 ⁱ	107,67(7)
F1 ^{iv} – Sc2 – F1 ^{ix}	91,07(13)	O3 ⁱ – Te1 – O2 ⁱ	60,38(6)
F1 ^{iv} – Sc2 – F1 ^x	178,40(12)		

- (i) : $x + \frac{1}{2}, y, -z$; (ii) : $-x + \frac{1}{2}, -y + 1, z + 1$; (iii) : $-x, -y + 1, -z + 1$; (iv) : $x - \frac{1}{2}, y, -z + 1$;
(v) : $-x + \frac{1}{2}, -y + 1, z$; (vi) $x + \frac{1}{2}, y, -z + 1$; (vii) : $x, y, z + 1$; (viii) : $x, -y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$;
(ix) : $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$; (x) : $x, -y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$.

III.2.2. Description de la structure

La phase ScTeO_3F a la même formule que $\text{Fe}(\text{Ga},\text{Cr})\text{TeO}_3\text{F}$, mais sa structure est différente. Un ordre parfait O/F est déterminé sur les sites anioniques (Tableau III-14). L'atome de tellure est, comme dans le composé FeTeO_3F , entouré de trois atomes d'oxygène O2, O3 et O1, à des distances respectives de 1,854(2), 1,876(2) et 1,912(2) Å. Si l'on considère les anions O3^i et O2^i , faiblement liés à l'atome de tellure (distance respectives 2,664(2) et 2,766(2) Å), ce dernier est alors en coordinence trois + deux. La paire non engagée E pointe toujours vers le quatrième sommet de la pyramide trigonale TeO_3E (Fig. III-11).

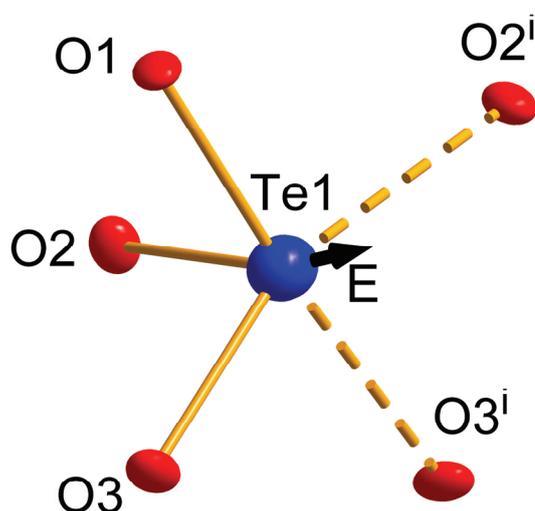


Figure III-11 : Polyèdre de coordination de l'atome de tellure dans la phase ScTeO_3F . E représente la paire non engagée de cet atome.

L'atome de scandium occupe deux sites différents. Chaque atome est entouré de six anions (six atomes d'oxygène pour Sc1, quatre atomes de fluor et deux atomes d'oxygène pour Sc2). Les polyèdres ainsi formés sont des octaèdres Sc1O_6 et $\text{Sc2O}_2\text{F}_4$.

Sc1O_6 est un octaèdre assez déformé : les distances Sc – O sont comprises entre 2,022(2) et 2,174(2) Å (Fig. III-12).

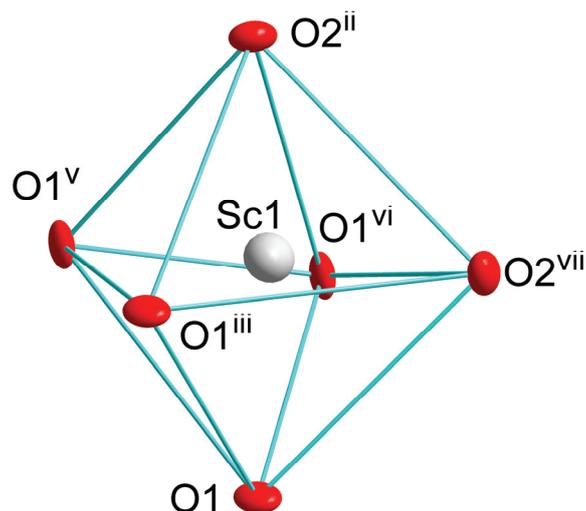


Figure III-12 : Polyèdre de coordination de l'atome Sc1 dans la phase ScTeO_3F .

$\text{Sc}_2\text{O}_2\text{F}_4$ est un octaèdre beaucoup plus régulier: les atomes de fluor occupent une base carrée. Les distances $\text{Sc}_2 - \text{F}$ sont comprises entre 2,017(2) et 2,047(2) Å alors que les atomes d'oxygène occupent les deux sommets opposés de l'octaèdre à des distances de 2,057(2) Å de l'atome de scandium Sc_2 (Fig. III-13).

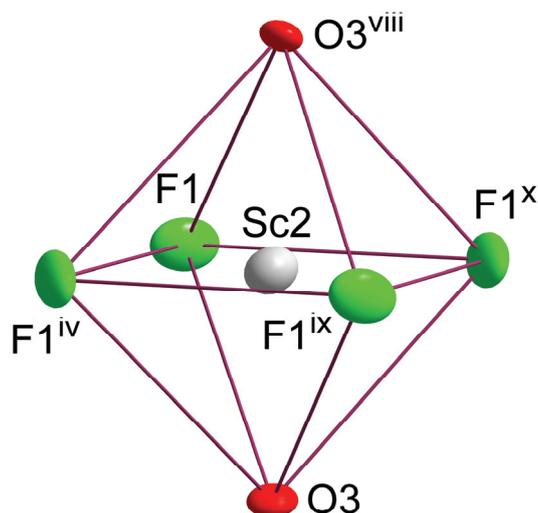


Figure III-13 : Polyèdre de coordination de l'atome Sc2 dans la phase ScTeO_3F .

ScTeO_3F a une structure à couches résultant de l'interconnexion de deux types de feuillets via des polyèdres isolés TeO_3 .

Le premier type de couche est formé par des chaînes en "zigzag" d'octaèdres Sc1O_6 . Ces octaèdres partagent des arêtes ($\text{O1} - \text{O1}$) dans la direction $[1\ 0\ 0]$ (Fig. III-14). Le réseau d'octaèdres que forment les atomes Sc1 est le même que celui observé dans le type structural MoOCl_3 [23]. L'association à travers les ponts $\text{O1} - \text{Te1} - \text{O2}$ de chaînes successives parallèlement à la direction $[0\ 0\ 1]$ présente des analogies avec les unités homologues décrites dans la structure type $M\text{TeO}_3\text{F}$ ($M = \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Cr}$) qui dérive du type structural classique $\alpha\text{-PbO}_2$.

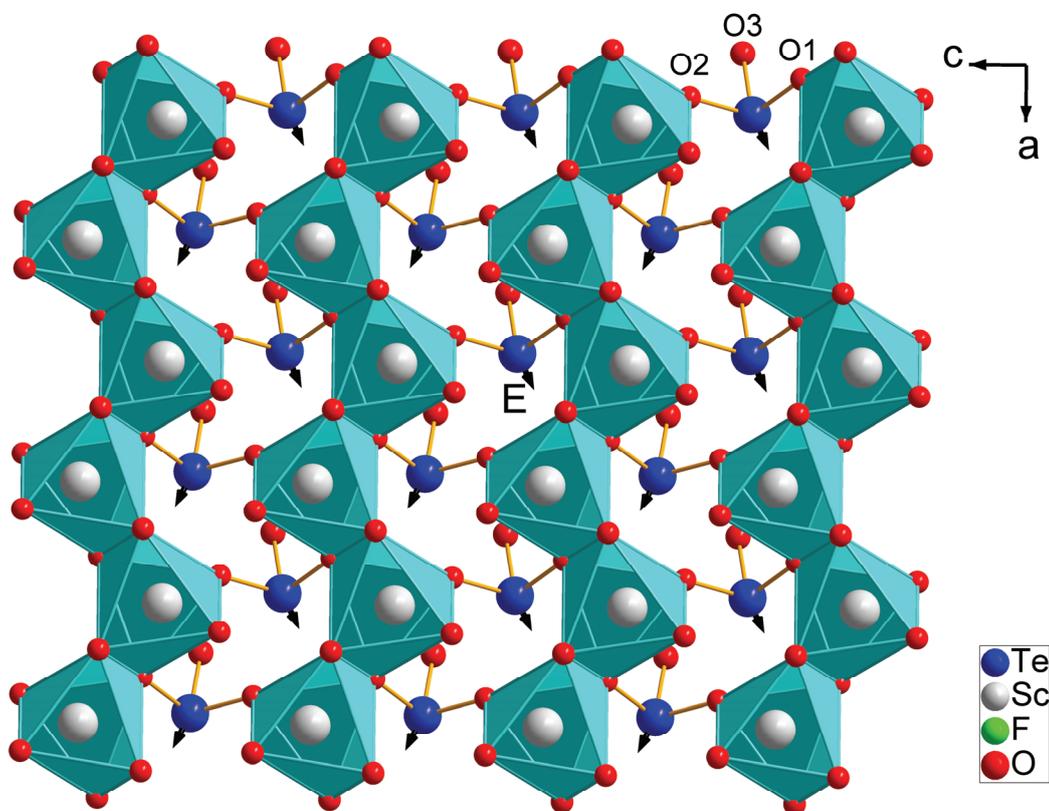


Figure III-14 : Projection sur le plan $(0\ 1\ 0)$ montrant l'enchaînement des octaèdres Sc1O_6 le long de la direction $[1\ 0\ 0]$ ainsi que leur connexion *via* les groupements TeO_3 . Les flèches indiquent les directions vers lesquelles pointent les paires non engagées E des atomes de tellure.

Le deuxième type de couche est réservé aux cations Sc2 (Fig.III-15). Les octaèdres $Sc_2O_2F_4$ partagent des sommets F formant ainsi un feuillet de type SnF_4 [24] dans lequel les cations Sc2 forment un réseau carré plan de type 4^4 (Fig. III-16) [25]. Les polyèdres isolés TeO_3 sont reliés à chaque atome Sc2 *via* les atomes d'oxygène O3. Ces unités sont placées au-dessus et au-dessous des lacunes carrées engendrées par le feuillet d'octaèdres. Ce type de réseau est observé dans les pérovskites telles que $CaTiO_3$ [23]. Les cations Te1 sont déplacés de l'aplomb du centre des carrés vides, contrairement aux cations Ca^{2+} dans $CaTiO_3$ qui occupent l'aplomb du centre de ces carrés. Les cations Te1 sont donc fortement déplacés vers les cations Sc2, donnant ainsi des liaisons plus fortes que dans la pérovskite avec $Sc_2 - O_3 = 2,057(2) \text{ \AA}$ et $Te_1 - O_3 = 1,876(2) \text{ \AA}$. Ce décalage des cations Te1 dégage le volume nécessaire aux paires non engagées E stéréochimiquement actives qui pointent vers l'espace lacunaire ainsi dégagé.

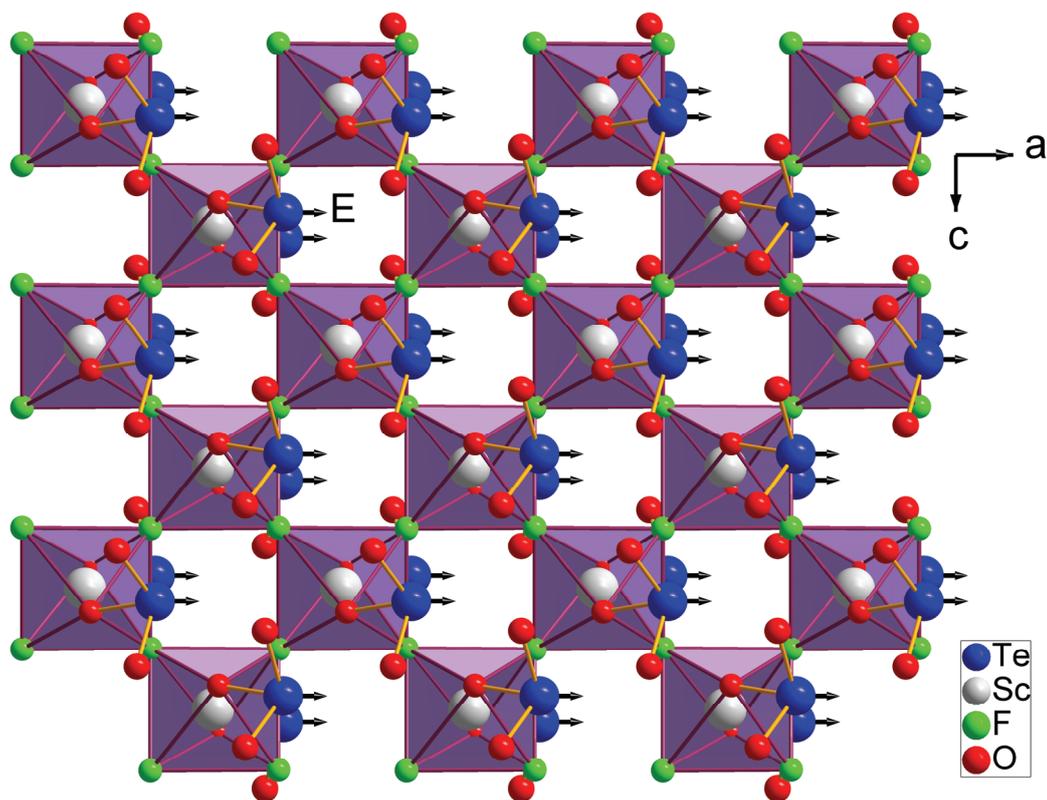


Figure III-15 : Projection sur le plan (0 1 0) montrant le feuillet de type SnF_4 formé par les octaèdres $Sc_2O_2F_4$ et la connexion des groupements TeO_3 . Les flèches indiquent les directions vers lesquelles pointent les paires non engagées E des atomes de tellure.

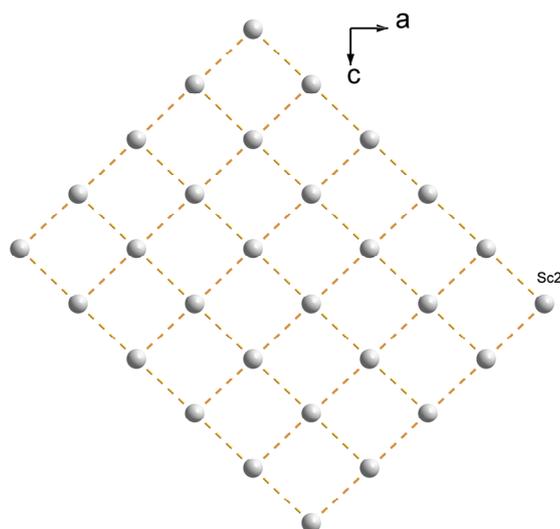


Figure III-16 : Réseau carré plan (4^4) des cations Sc^{2+} dans la structure de la phase ScTeO_3F .

Dans cette structure les atomes de tellure ont un double rôle. En premier lieu, ils relient les chaînes $[\text{Sc}_n\text{O}_{4n+2}]$ entre elles à travers des ponts $\text{O1} - \text{Te1} - \text{O2}$ puis ils assurent la connexion des deux types de couches à travers des liaisons $\text{Te1} - \text{O3}$ (Fig. III-17).

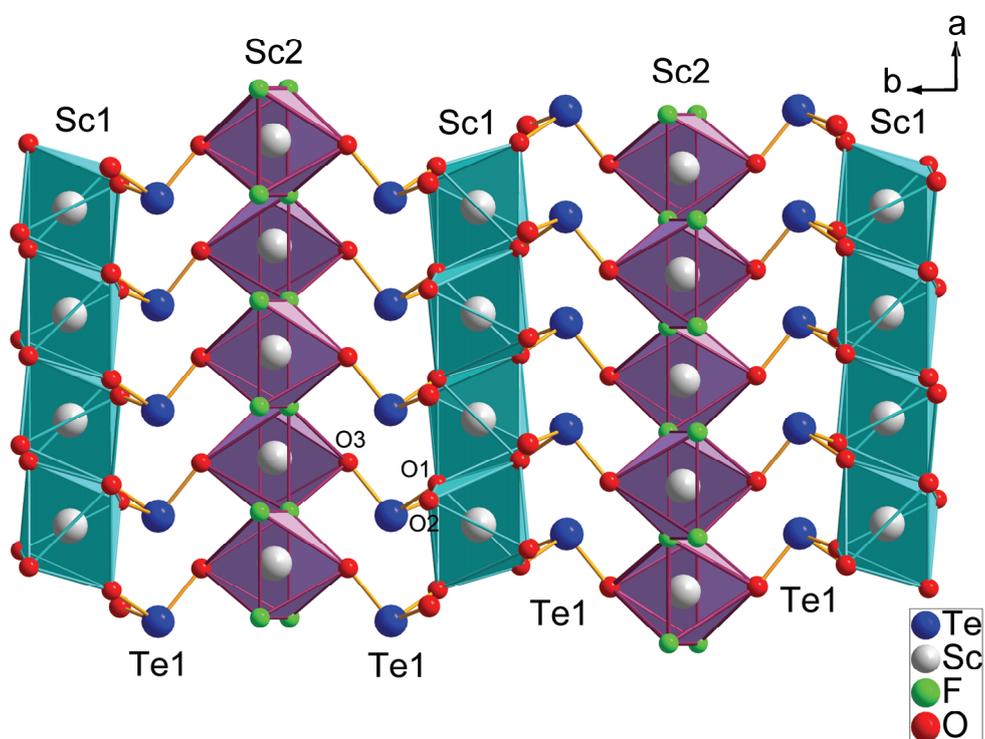


Figure III-17 : Projection sur le plan $(0\ 0\ 1)$ montrant la connexion des deux types de chaînes d'octaèdres *via* les groupements TeO_3 .

Ce type structural est particulièrement intéressant par sa complexité inhabituelle, résultant d'une intercroissance de deux types de couches de scandium qui dérivent de deux types structuraux connus MoOCl_3 et SnF_4 .

Comme dans le premier type de structure $M\text{TeO}_3\text{F}$ ($M = \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Cr}$), les atomes de fluor ne sont pas directement reliés aux atomes de tellure d'où la stabilité de cette phase à haute température, la liaison Te – F étant particulièrement fragile et hydrolysable.

III.3. Résolution structurale de InTeO_3F

III.3.1. Détermination de la structure

Les conditions d'enregistrement pour InTeO_3F sont indiquées dans le tableau III-16. Les coordonnées atomiques affinées ainsi que les paramètres de déplacement thermique sont reportés dans les tableaux III-17 et III-18. Les valences de liaison sont regroupées dans le tableau III-19 et montrent un ordre anionique parfait. Les principales distances interatomiques et les principaux angles de liaisons sont donnés dans les tableaux III-20.

Tableau III-16 : Conditions d'enregistrement par diffraction des rayons X sur monocrystal et données cristallographiques de la phase InTeO₃F.

Formule	InTeO ₃ F
Masse molaire	309,42 g.mol ⁻¹
Longueur d'onde	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /a
Paramètres de maille (Å)	a = 7,9395(11) ; b = 5,3867(8) ; c = 8,0529(12) ; β = 91,06(1)°
Volume (Å ³)	344,35(9)
Z	4
Densité (calculée) (Mg,m ⁻³)	d _{calc.} = 5,968
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	15,03
Correction d'absorption	Multi scan (SADABS)
F(000)	536
Dimensions du cristal (mm)	0,06 × 0,04 × 0,02
Domaine angulaire (θ)	5,06° - 32°
Limites d'enregistrement	-11 ≤ h ≤ 11, -8 ≤ k ≤ 7, -12 ≤ l ≤ 12
Nombre de réflexions mesurées	7758
Nombre de réflexions indépendantes	1187
Méthode d'affinement	Par moindres carrés sur F ²
Données / restrictions / paramètres	1187 / 0 / 56
Facteur de véracité sur F ²	1,060
R (I > 2σ(I))	R1 = 0,0290, wR2 = 0,0817
R (ensemble des données)	R1 = 0,0356, wR2 = 0,0855
Coefficient d'extinction	0,0027(6)
Densité électronique résiduelle et trou (e.Å ⁻³)	4,371 et - 2,729

Tableau III-17 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope équivalents (Å²) de la phase InTeO₃F.

Atome	x	y	z	U _{eq}
Te1	0,8491(1)	0,3049(1)	0,7048(1)	0,0092(1)
In1	0,6767(1)	0,7833(1)	0,8580(1)	0,0077(1)
O1	0,8228(4)	0,1146(7)	0,9037(4)	0,0097(7)
O2	0,6371(5)	0,4518(7)	0,7228(5)	0,0126(7)
O3	0,9277(5)	0,5886(7)	0,8392(5)	0,0127(7)
F1	0,7013(4)	-0,0355(7)	0,6209(4)	0,0165(7)

Tableau III-18 : Paramètres de déplacement thermique anisotrope (\AA^2) de la phase InTeO_3F .

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te1	0,0079(1)	0,0098(2)	0,0098(2)	0,0022(1)	0,0019(1)	0,0014(1)
In1	0,0072(1)	0,0062(2)	0,0095(2)	0,0007(1)	-0,0005(1)	0,0002(1)
O1	0,0126(16)	0,0072(17)	0,0093(16)	0,0011(13)	0,0010(13)	-0,0031(13)
O2	0,0057(15)	0,0111(17)	0,0208(19)	-0,0040(16)	-0,0018(13)	0,0005(13)
O3	0,0079(15)	0,0097(3)	0,0205(19)	-0,0011(15)	0,0003(14)	-0,0019(13)
F1	0,0209(16)	0,0140(16)	0,0147(15)	-0,0016(13)	-0,0024(13)	-0,0056(13)

Tableau III-19 : Valences de liaisons des différents atomes de la phase InTeO_3F .

Atome	Te1	In1	ν_i
O1	1,176	0,552/0,502	2,23
O2	1,343	0,567	1,91
O3	1,025	0,59/0,38	2,00
F1	0,336	0,373	0,71
ν_i	3,88	2,96	

Tableau III-20 : Principales distances interatomiques (Å), principaux angles (°) et opérateurs de symétrie de la phase InTeO₃F.

Te1 – O2	1,868(4)	In1 – O3 ⁱ	2,097(4)
Te1 – O1	1,917(4)	In1 – O2	2,112(4)
Te1 – O3	1,968(4)	In1 – O1 ⁱⁱ	2,122(4)
Te1 – F1	2,273(4)	In1 – O1 ⁱⁱⁱ	2,157(4)
Te1 – O2 ^{iv}	2,674(4)	In1 – F1 ⁱⁱⁱ	2,157(4)
Te1 – F1 ^v	2,782(3)	In1 – O3	2,260(4)
O2 – Te1 – O1	92,83(17)	O3 ⁱ – In1 – O2	96,31(15)
O2 – Te1 – O3	84,58(17)	O3 ⁱ – In1 – O1 ⁱⁱ	101,10(15)
O2 – Te1 – F1	84,49(15)	O3 ⁱ – In1 – O1 ⁱⁱⁱ	104,07(2)
O2 – Te1 – O2 ^{iv}	170,31(19)	O3 ⁱ – In1 – F1 ⁱⁱⁱ	83,55(15)
O2 – Te1 – F1 ^v	80,13(15)	O3 ⁱ – In1 – O3	168,31(1)
O1 – Te1 – O3	89,64(17)	O2 – In1 – O1 ⁱⁱ	95,86(16)
O1 – Te1 – F1	75,72(14)	O2 – In1 – O1 ⁱⁱⁱ	149,57(15)
O1 – Te1 – O2 ^{iv}	77,54(14)	O2 – In1 – F1 ⁱⁱⁱ	86,63(15)
O1 – Te1 – F1 ^v	159,62(14)	O2 – In1 – O3	72,32(14)
O3 – Te1 – F1	161,23(15)	O1 ⁱⁱ – In1 – O1 ⁱⁱⁱ	102,00(9)
O3 – Te1 – O2 ^{iv}	96,27(14)	O1 ⁱⁱ – In1 – F1 ⁱⁱⁱ	174,42(14)
O3 – Te1 – F1 ^v	108,51(15)	O1 ⁱⁱ – In1 – O3	82,81(14)
F1 – Te1 – O2 ^{iv}	92,01(13)	O1 ⁱⁱⁱ – In1 – F1 ⁱⁱⁱ	73,69(13)
F1 – Te1 – F1 ^v	84,53(8)	O1 ⁱⁱⁱ – In1 – O3	85,60(14)
O2 ^{iv} – Te1 – F1 ^v	108,59(12)	F1 ⁱⁱⁱ – In1 – O3	93,24(15)

(i) : $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{3}{2}, z$; (ii) : $x + \frac{3}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + 2$; (iii) : $x, y + 1, z$; (iv) : $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z$;

(v) : $-x + \frac{3}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + 1$.

III.3.2. Description de la structure

L'environnement de l'atome de tellure est légèrement différent de celui décrit dans les deux structures précédentes. En effet, il est entouré de trois atomes d'oxygène O1, O2 et O3 et d'un atome de fluor F1 à des distances relativement courtes comprises entre 1,868(4) et 2,273(4) Å ainsi que d'un atome d'oxygène O2 et un atome de fluor F1 à des distances plus longues, 2,674(4) et 2,782(3) Å respectivement (Fig. III-18). Si l'on considère seulement les quatre liaisons les plus courtes, cet environnement peut être décrit comme une bipyramide à base triangulaire TeO_3FE légèrement déformée dont l'un des sommets équatoriaux serait occupé par la paire électronique non engagée E de l'atome de tellure. Ce type de polyèdre (TeX_{3+1}), tout à fait classique pour le tellure IV, est rencontré par exemple dans des oxydes et oxyfluorures de tellure comme la variété γ de TeO_2 [26], TeOF_2 [4], $\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_2$ [5] et $\text{KTe}_3\text{O}_6\text{F}$ [27]. Si l'on prend en compte les deux atomes $\text{O}2^{\text{iv}}$ et $\text{F}1^{\text{v}}$ plus lointains, le polyèdre de coordination du tellure correspond alors à une bipyramide à base pentagonale $\text{TeO}_4\text{F}_2\text{E}$ très déformée et dont l'un des sommets équatoriaux est occupé par la paire électronique non engagée E de l'atome de tellure (Fig. III-18).

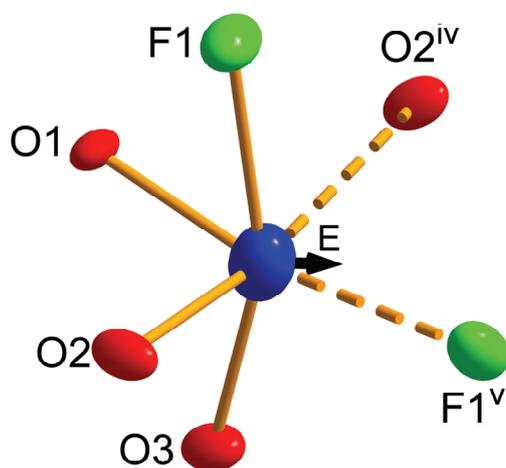


Figure III-18 : Polyèdre de coordination de l'atome de tellure dans InTeO_3F . La flèche indique la direction vers laquelle pointe la paire non engagée E de l'atome de tellure.

Si l'on ne considère pas la paire libre E comme un atome fictif, le polyèdre de l'atome de tellure TeO_4F_2 peut être considéré comme un octaèdre déformé. La paire libre E occupe le volume entre Te1 et les deux atomes faiblement liés $\text{O}2^{\text{iv}}$ et $\text{F}1^{\text{v}}$ (Fig. III-19). L'octaèdre comporte alors deux faces triangulaires opposées très inégales, la face $\text{F}1 - \text{F}1^{\text{v}} - \text{O}2^{\text{iv}}$ étant fortement dilatée par rapport à son homologue $\text{O}1 - \text{O}2 - \text{O}3$.

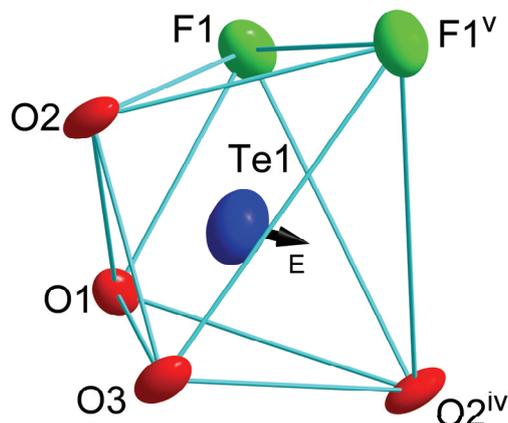


Figure III-19 : Vue en perspective de l'environnement de l'atome de tellure. La flèche indique la direction vers laquelle pointe la paire non engagée E de l'atome de tellure.

Quant à l'atome d'indium, il est, comme le fer et le scandium, en coordination six. Il est entouré de cinq atomes d'oxygène et d'un atome de fluor à des distances comprises entre 2,097(4) et 2,260(4) Å. Le polyèdre ainsi formé est un octaèdre InO_5F un peu déformé. L'atome d'indium est légèrement décalé du centre de cet octaèdre (Fig. III-20).

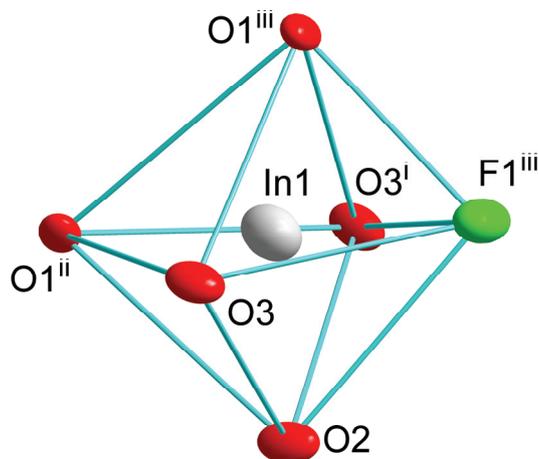


Figure III-20 : Polyèdre de coordination de l'atome d'indium.

Les polyèdres InO_5F s'associent en chaînes, le long de la direction $[1\ 0\ 0]$, par des sommets O3. Les chaînes d'octaèdres légèrement inclinés sont connectées entre elles *via* les arêtes (O2 – O3) et (O1 – F1) des polyèdres TeO_3F , formant ainsi des couches mixtes, telle celle représentée à la figure III-21. De plus ces couches s'associent deux par deux en partageant des sommets O2 le long de la direction $[0\ 0\ 1]$ et elles sont décalées de $b/2$ pour donner des feuillets $(\text{InTeO}_3\text{F})_n$. Ces feuillets sont séparés par des espaces interfoliaires vers lesquels sont dirigées les paires non engagées E des atomes de tellure (Fig. III-22).

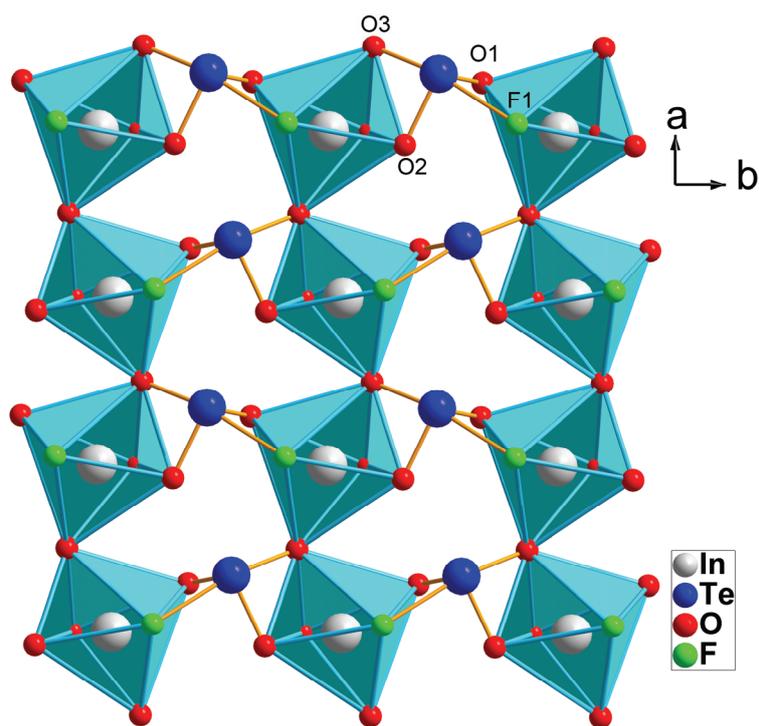


Figure III-21 : Projection sur le plan $(0\ 0\ 1)$ montrant la connexion des octaèdres InO_5F par sommets O3 le long de la direction $[1\ 0\ 0]$ et *via* les polyèdres TeO_3F par arêtes (O2 – O3) et (O1 – F1) le long de la direction $[0\ 1\ 0]$.

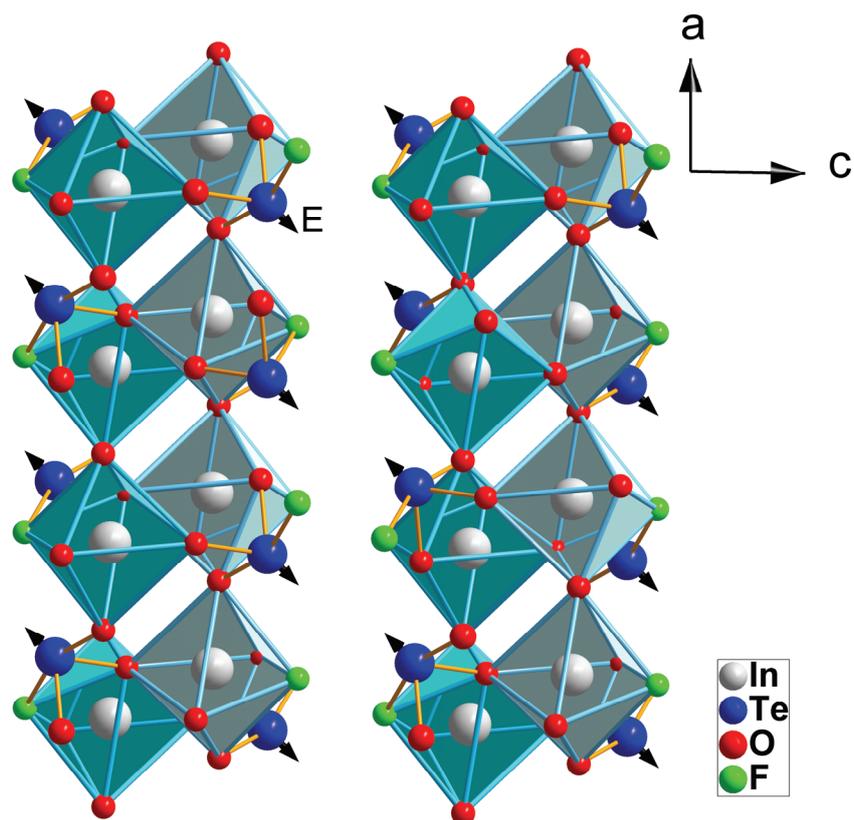


Figure III-22: Succession des feuillets d'octaèdres InO_5F le long de la direction $[0\ 0\ 1]$.

Cependant, comme FeTeO_3F , InTeO_3F peut être décrit comme une structure associant des octaèdres InO_5F et TeO_4F_2 . Ces octaèdres partagent des arêtes ($\text{O}_2 - \text{O}_3$) et ($\text{O}_1 - \text{F}_1$) pour former des chaînes mixtes en "zig-zag", telle celle représentée sur la figure III-23.

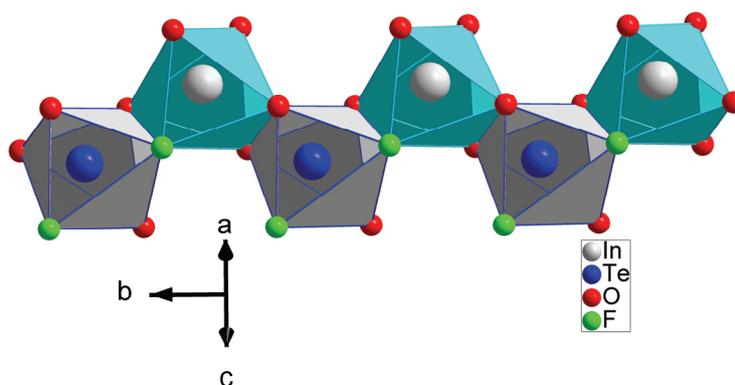


Figure III-23 : Chaîne mixte d'octaèdres InO_5F et TeO_4F_2 .

Les chaînes mixtes d'octaèdres sont interconnectées le long des deux directions $[1\ 0\ 0]$ et $[0\ 0\ 1]$ par l'intermédiaire de sommets O1, O2, O3 et F1. Deux chaînes consécutives sont décalées de $\frac{\vec{a}}{4} + \frac{\vec{c}}{4}$ (Figs. III-24 et III-25). Cette description rapproche la structure de la phase InTeO_3F de celle de $\alpha\text{-PbO}_2$, les connexions entre chaînes voisines étant exactement les mêmes dans les deux structures. La déformation par rapport au type $\alpha\text{-PbO}_2$ est beaucoup plus faible que pour FeTeO_3F ce qui s'explique par un volume de l'octaèdre InO_5F beaucoup plus gros que celui de FeO_4F_2 et relativement proche de celui de l'octaèdre déformé du tellure. Il devient ainsi possible de former des chaînes mixtes $\text{InO}_5\text{F} - \text{TeO}_4\text{F}_2$ dans InTeO_3F alors que seules des chaînes séparées $\text{FeO}_4\text{F}_2 - \text{TeO}_5\text{F}$ sont possibles dans FeTeO_3F .

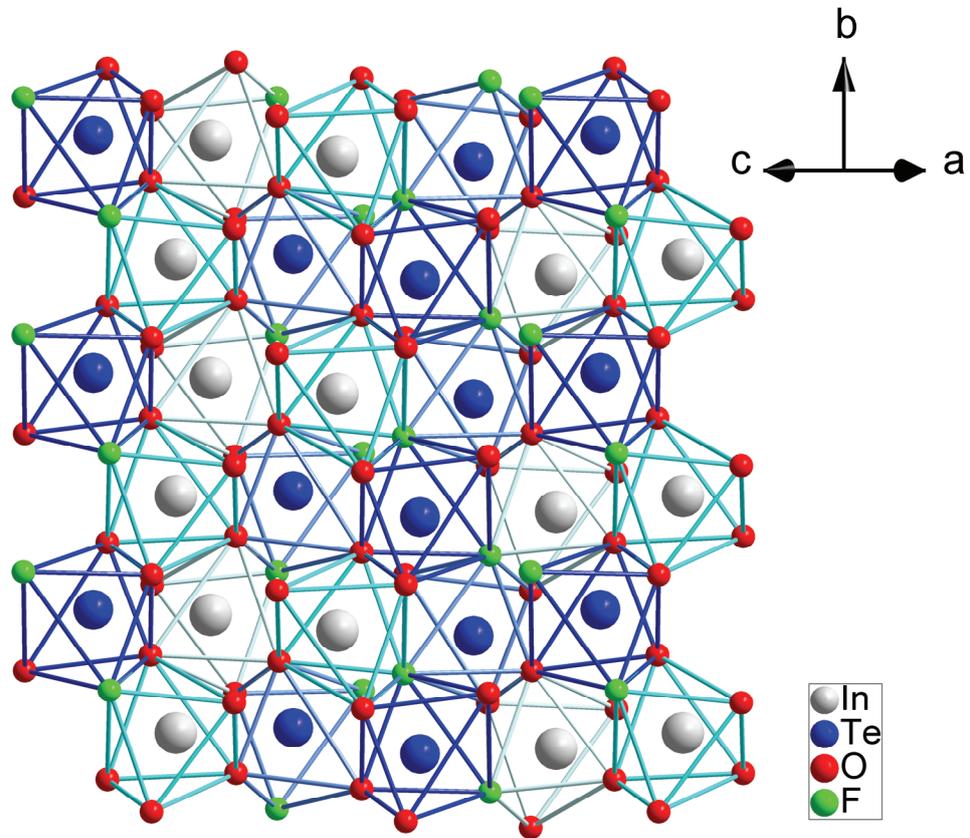


Figure III-24 : Vue en perspective de la structure de InTeO_3F montrant la similitude avec la structure de $\alpha\text{-PbO}_2$ (cf Fig. III-6).

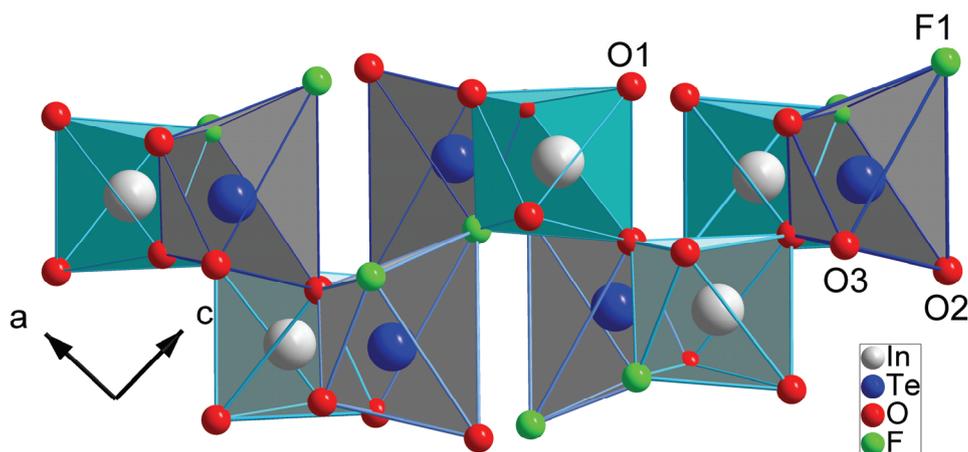


Figure III-25 : Projection sur le plan (0 1 0) montrant l'analogie entre la phase $InTeO_3F$ et le type structural $\alpha-PbO_2$ (cf Fig. III-6).

Une comparaison des données cristallographiques de ces deux phases est résumée dans le tableau III-21. Le volume de la maille de $InTeO_3F$ est deux fois plus grand en raison de l'ordre In/Te.

Tableau III-21 : Comparaison des données cristallographiques des phases $InTeO_3F$ et $\alpha-PbO_2$.

$InTeO_3F$	$\alpha-PbO_2$
$a = \left(\frac{a_{\alpha-PbO_2} + b_{\alpha-PbO_2}}{2} \right) \times \sqrt{2} = 7,9295 \text{ \AA}$	$a = 4,989 \text{ \AA}$
$b = c_{\alpha-PbO_2} = 5,3867 \text{ \AA}; \quad \beta = 91,058^\circ$	$c = 5,466 \text{ \AA}$
$c = \left(\frac{a_{\alpha-PbO_2} + b_{\alpha-PbO_2}}{2} \right) \times \sqrt{2} = 8,0529 \text{ \AA}$	$b = 5,947 \text{ \AA}$
$V_{InTeO_3F} = 2 \times V_{PbO_2} = 344,35 \text{ \AA}^3$	$V_{PbO_2} = 161,86 \text{ \AA}^3$
Monoclinique $P2_1/a$	Orthorhombique $Pbcn$

Dans cette structure, contrairement aux deux types précédents, il existe une connexion entre octaèdres par une liaison à moyenne distance Te – F (2,273(4) Å). Cependant, les octaèdres des couches mixtes $(InTeO_3F)_n$ étant interconnectés par ailleurs par des liaisons fortes Te – O, la phase $InTeO_3F$ est, comme les précédentes et malgré sa structure à couches, résistante à l'hydrolyse.

III.4. Conclusion

Nous avons consacré ce chapitre à la description des structures des nouvelles phases $M\text{TeO}_3\text{F}$ ($M = \text{Fe}^{3+}$, Ga^{3+} , Cr^{3+} , Sc^{3+} et In^{3+}). Dans un premier temps, nous avons décrit l'environnement des atomes de tellure en considérant les courtes distances $\text{Te} - \text{X}$ uniquement. Dans ce cas les anions X sont des atomes d'oxygène. Ceci est tout à fait en accord avec la stabilité chimique des phases $M\text{TeO}_3\text{F}$ (phases non hygroscopiques). Ensuite, nous avons tenté de les décrire en considérant les distances plus longues $\text{Te} - \text{X}$ ($\text{X} = \text{O}$ et/ou F). Cette deuxième considération nous a permis d'établir des relations entre les nouvelles phases caractérisées et des types structuraux connus. Nous avons pu relier la structure des phases $M\text{TeO}_3\text{F}$ ($M = \text{Fe}^{3+}$, Ga^{3+} , Cr^{3+} et In^{3+}) au type structural $\alpha\text{-PbO}_2$. La structure du composé ScTeO_3F comprend deux types de couches de scandium dérivant respectivement des deux types structuraux MoOCl_3 et SnF_4 .

IV. Etude structurale d'un tellurate et d'un oxyfluorotellurate (IV) $M\text{Te}_2\text{X}_6$ ($X = \text{O}, \text{F}$)

Nous allons présenter dans la première partie de ce chapitre la caractérisation structurale de la phase $GeTe_2O_6$. Ce composé était déjà signalé, indexé sous le numéro de fiche PDF n° 00-051-0288 et noté comme une communication personnelle de l'auteur [28]. L'examen du spectre de diffraction X sur poudre montre une certaine ressemblance entre nos réflexions expérimentales et celles de la fiche n° 00-051-0288, mais les paramètres de maille et le groupe d'espace mentionnés ne correspondent pas à nos résultats. Ces différences ont stimulé notre curiosité à déterminer la structure de cette phase. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation structurale d'un nouveau composé du système $InTe_2O_5F$, de même formulation globale que $GeTe_2O_6$ mais de structure très différente.

IV.1. Résolution structurale de $GeTe_2O_6$

IV.1.1. Détermination de la structure

Les conditions d'enregistrement pour la phase $GeTe_2O_6$ sont indiquées dans le tableau IV-1. Les coordonnées atomiques affinées ainsi que les paramètres de déplacement thermique anisotrope sont reportés dans les tableaux IV-2 et IV-3 respectivement. Les principales distances interatomiques et les principaux angles de liaisons sont rassemblés dans le tableau IV-4. Les valences de liaisons sont données dans le tableau IV-5.

Tableau IV-1 : Conditions d'enregistrement par diffraction des rayons X sur monocrystal et données cristallographiques de la phase $GeTe_2O_6$.

Formule	$GeTe_2O_6$
Masse molaire	423,79 g,mol ⁻¹
Longueur d'onde	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$
Paramètres de maille (Å)	$a = 5,220(2)$; $b = 6,973(2)$; $c = 7,325(2)$; $\beta = 91,66(2)^\circ$
Volume (Å ³)	266,5(8)
Z	4
Densité (calculée) (Mg,m ⁻³)	$d_{calc.} = 10,562$
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	32,862
Correction d'absorption	Multi scan (SADABS)
$F(000)$	736
Dimensions du cristal (mm)	0,12 × 0,06 × 0,02
Domaine angulaire (θ)	4,86 – 30,03
Limites d'enregistrement	$-7 \leq h \leq 7, -9 \leq k \leq 9, -10 \leq l \leq 10$
Nombre de réflexions mesurées	5016
Nombre de réflexions indépendantes	773
Méthode d'affinement	Par moindres carrés sur F^2
Données / restrictions / paramètres	773 / 0 / 44
Facteur de véracité sur F^2	1,094
$R (I > 2\sigma(I))$	$R1 = 0,043, wR2 = 0,049$
R (ensemble des données)	$R1 = 0,079, wR2 = 0,055$
Coefficient d'extinction	0,0024(6)
Densité électronique résiduelle et trou (e.Å ⁻³)	2,237 et -1,731

Tableau IV-2 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope équivalents (Å²) de la phase $GeTe_2O_6$.

Atome	x	y	z	U_{eq}
Te1	0,5217(1)	0,1576(1)	0,7171(1)	0,0078(1)
Ge1	0	0	0,5	0,0069(3)
O1	0,3013(9)	0,1473(7)	0,5059(7)	0,0105(12)
O2	0,8158(10)	0,2114(7)	0,5856(7)	0,0101(12)
O3	0,4441(9)	0,4156(7)	0,7598(7)	0,0102(12)

Tableau IV-3 : Paramètres de déplacement thermique anisotrope (\AA^2) de la phase $GeTe_2O_6$.

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te1	0,0068(3)	0,0082(3)	0,0085(3)	-0,0003(3)	0,0003(2)	0,0001(3)
Ge1	0,0053(6)	0,0075(6)	0,0078(7)	0,0000(5)	0,0008(5)	-0,0004(5)
O1	0,008(3)	0,012(3)	0,012(3)	-0,001(3)	-0,002(2)	-0,002(3)
O2	0,009(3)	0,007(3)	0,014(3)	-0,003(2)	0,002(2)	-0,003(2)
O3	0,012(3)	0,012(3)	0,006(3)	0,003(2)	-0,002(2)	-0,002(2)

Tableau IV-4 : Principales distances interatomiques (\AA), principaux angles ($^\circ$) et opérateurs de symétrie de la phase $GeTe_2O_6$.

Te1 – O3	1,873(5)	Ge1 – O3 ^{iv}	1,870(5)
Te1 – O2	1,874(5)	Ge1 – O3	1,870(5)
Te1 – O1	1,903(5)	Ge1 – O2 ^{vi}	1,877(4)
Te1 – O1 ⁱ	2,852(5)	Ge1 – O2 ^{vii}	1,877(4)
Te1 – O1 ⁱⁱ	2,877(5)	Ge1 – O1 ⁱⁱ	1,878(5)
Te1 – O3 ⁱⁱⁱ	2,968(5)	Ge1 – O1 ^v	1,878(5)
O1 – Te1 – O3	92,5(2)	O3 – Ge1 – O3 ^v	180,00(2)
O1 – Te1 – O2	94,3(2)	O3 – Ge1 – O2 ^{iv}	90,0(2)
O1 – Te1 – O1 ⁱ	153,88(18)	O3 – Ge1 – O1 ^{vii}	92,4(2)
O1 – Te1 – O1 ⁱⁱ	72,81(19)	O3 – Ge1 – O3 ^{vi}	90,0(2)
O1 – Te1 – O3 ⁱⁱⁱ	63,12(17)	O3 – Ge1 – O1 ⁱⁱ	87,6(2)
O3 – Te1 – O2	94,5(2)	O2 ^{iv} – Ge1 – O2 ^{vi}	180,00(2)
O3 – Te1 – O1 ⁱ	62,00(16)	O2 ^{iv} – Ge1 – O1 ⁱⁱ	90,0(2)
O3 – Te1 – O1 ⁱⁱ	152,54(19)	O2 ^{iv} – Ge1 – O3 ^v	90,0(2)
O3 – Te1 – O3 ⁱⁱⁱ	110,80(9)	O2 ^{iv} – Ge1 – O1 ⁱⁱ	90,0(2)
O2 – Te1 – O1 ⁱ	153,87(8)	O1 ^{vii} – Ge1 – O2 ^{iv}	90,0(2)
O2 – Te1 – O2 ⁱⁱ	72,80(18)	O2 ^{vii} – Ge1 – O1 ⁱⁱ	180,00(2)
O2 – Te1 – O3 ⁱⁱⁱ	63,11(17)	O2 ^{vii} – Ge1 – O3 ^v	87,6(2)
O1 ⁱ – Te1 – O1 ⁱⁱ	127,44(9)	O2 ^{vi} – Ge1 – O1 ⁱⁱ	90,0(2)
O1 ⁱ – Te1 – O3 ⁱⁱⁱ	128,74(14)	O2 ^{vi} – Ge1 – O3 ^v	90,0(2)
O1 ⁱⁱ – Te1 – O3 ⁱⁱⁱ	83,60(13)	O1 ⁱⁱ – Ge1 – O3 ^v	92,4(2)

$$(i) : -x + 1, -y, -z + 1; (ii) : x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}; (iii) : -x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2};$$

$$(iv) : x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}; (v) : -x + 1, -y + 1, -z + 2; (vi) : -x + \frac{3}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2};$$

$$(vii) : -x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}.$$

Tableau IV-5 : Valences de liaisons des différents atomes de la phase $GeTe_2O_6$.

Atomes	Tel	Ge1	v_i
O1	1,223 / 0,094 / 0,088	$2 \times 0,704$	2,11
O2	1,321	$2 \times 0,704$	2,03
O3	1,326 / 0,069	$2 \times 0,719$	2,11
v_i	4,12	4,25	

IV.1.2. Description de la structure

Les réseaux formés par l'atome de germanium peuvent être basés sur des polyèdres de coordination variés : des tétraèdres GeO_4 , des octaèdres GeO_6 et parfois sur des pyramides à base triangulaire GeO_4 ou carrée GeO_5 [29].

Dans cette structure, l'atome de germanium est en coordinence six, occupant le centre d'un octaèdre presque parfait (Fig. IV-1). Les distances Ge – O varient de 1,870(5) jusqu'à 1,878(5) Å. Ces distances sont en accord avec celles habituellement observées dans les phases au germanium [30 - 31 - 32].

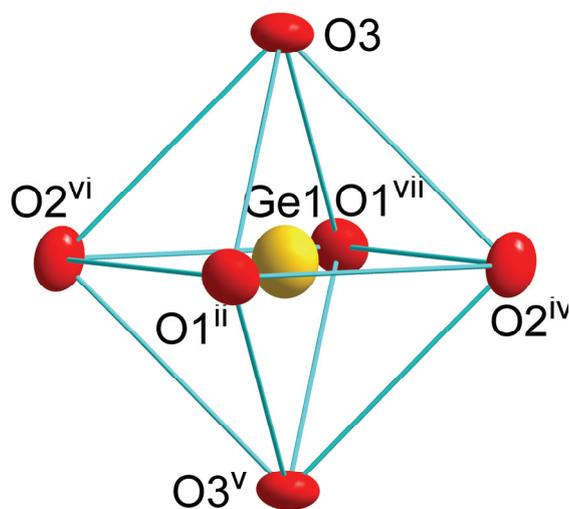


Figure IV-1 : Polyèdre de coordination de l'atome de germanium dans la structure de $GeTe_2O_6$.

L'atome de tellure est fortement lié à trois atomes d'oxygène O1, O2 et O3. Il occupe le centre d'un tétraèdre dont le quatrième sommet correspond à la direction de la paire électronique non engagée E (Fig. IV-2a). Trois liaisons faibles peuvent être également attribuées à l'atome de tellure dans cette structure. Le polyèdre de l'atome de tellure est dans ce cas décrit comme étant un octaèdre distordu. La paire électronique non engagée E pointe à travers la face formée par les atomes O1ⁱ, O1ⁱⁱ et O3ⁱⁱⁱ (Fig. IV-2b). La configuration de l'atome de tellure est la même que dans les phases $MTeO_3F$ ($M = Fe^{3+}, Ga^{3+}, Cr^{3+}$ et Sc^{3+}) [33 - 34].

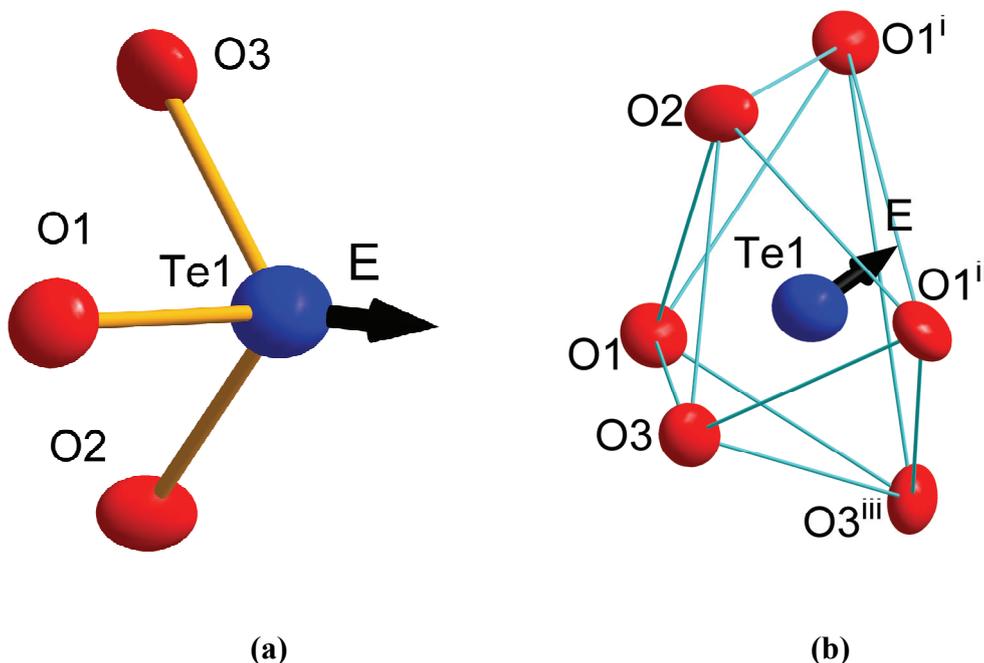


Figure IV-2 : (a) Représentation de l'unité TeO_3E de la phase $GeTe_2O_6$. (b) Description de l'atome de tellure dans son environnement octaédrique. La flèche indique la direction vers laquelle pointe la paire non engagée E de l'atome de tellure.

La structure de $GeTe_2O_6$ est basée sur l'association d'octaèdres GeO_6 et d'unités TeO_3 partageant des sommets entre eux. Chaque atome de tellure est lié à trois atomes de germanium différents par des sommets oxygène et chaque octaèdre GeO_6 est connecté à dix autres octaèdres par l'intermédiaire de six unités TeO_3 . La projection de cette structure sur les plans principaux (Figs. IV-3, IV4 et IV-5) montre que les octaèdres GeO_6 sont inclinés dans la direction $[0\ 1\ 0]$. Le réseau tridimensionnel des cations germanium et tellure dérive d'un réseau hexagonal avec une forte distorsion. ($a/b = 0,749$ au lieu de $a/b = 0,866$ pour une maille orthorhombique associée à une maille hexagonale idéale).

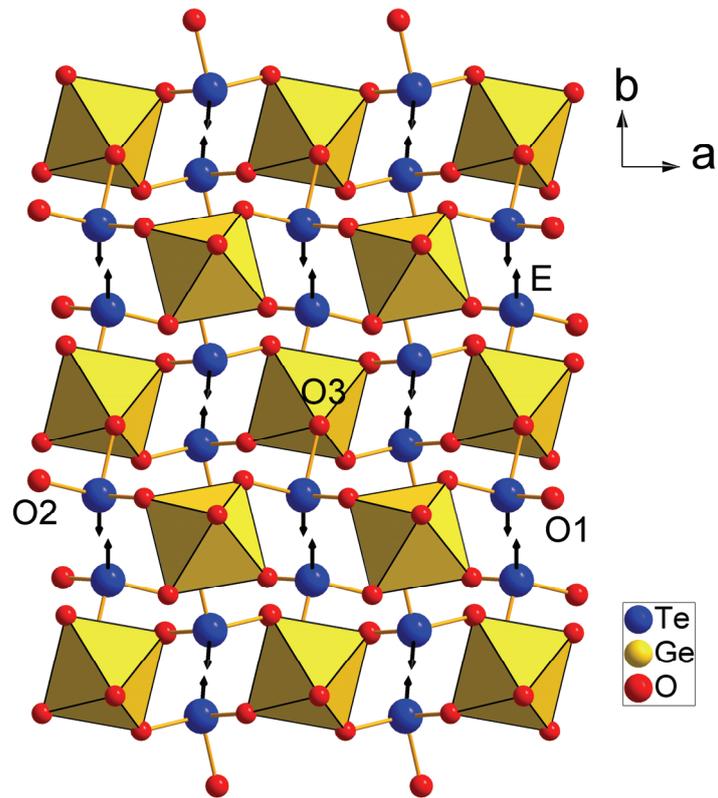


Figure IV-3 : Projection sur le plan (0 0 1) de la structure de $GeTe_2O_6$. Les flèches indiquent les directions des paires non engagées E des atomes de tellure.

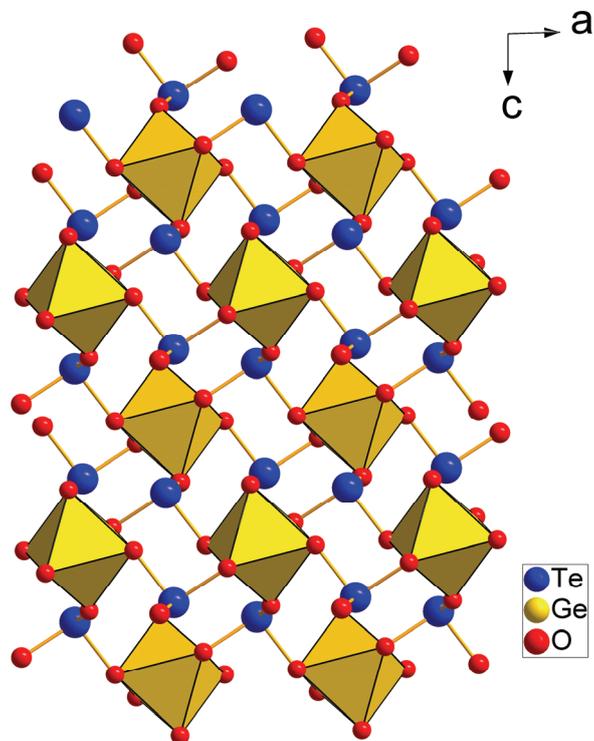


Figure IV-4 : Projection sur le plan (0 1 0) de la structure de $GeTe_2O_6$.

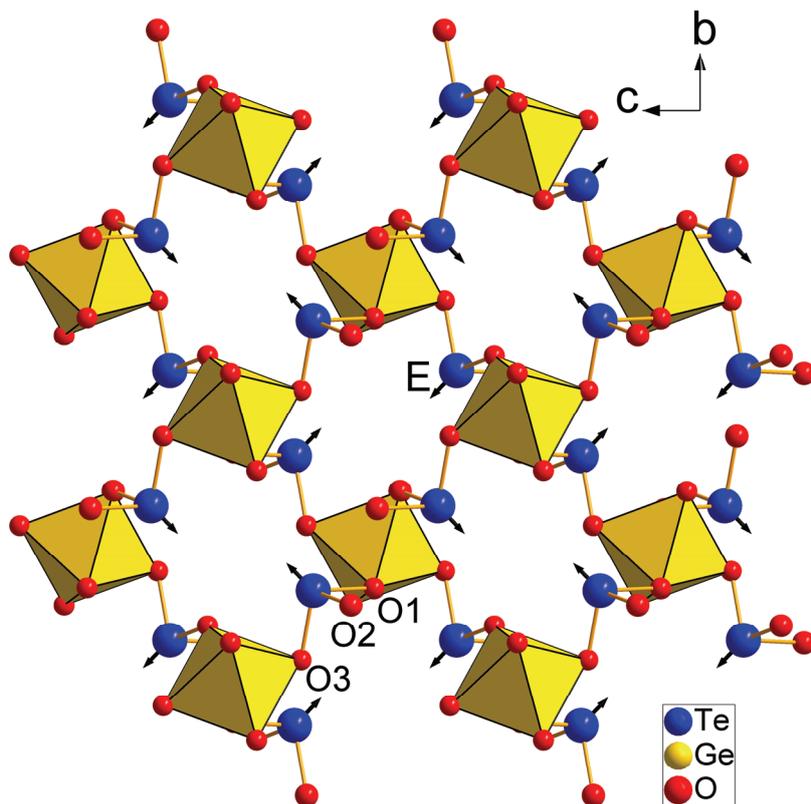


Figure IV-5 : Projection sur le plan (1 0 0) de la structure de $GeTe_2O_6$. Les flèches indiquent les directions des paires non engagées E des atomes de tellure.

Si les liaisons faibles de l'atome de tellure sont considérées, des unités Te_4O_{20} (Fig. IV- 6) sont formées. Ces unités sont interconnectées le long de la direction $[0 1 0]$ par des sommets O1 pour former des rangées emprisonnant des cavités de section irrégulière vers les quelles pointent les paires non engagées des atomes de tellure (Fig. IV-7). Les octaèdres GeO_6 assurent la connexion de ces rangées en partageant le long de la direction $[1 0 0]$ deux arêtes (O1 – O2) appartenant chacune à une rangée (Fig. IV-8).

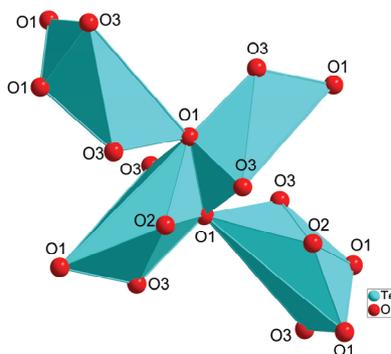


Figure IV-6 : Unité Te_4O_{20} .

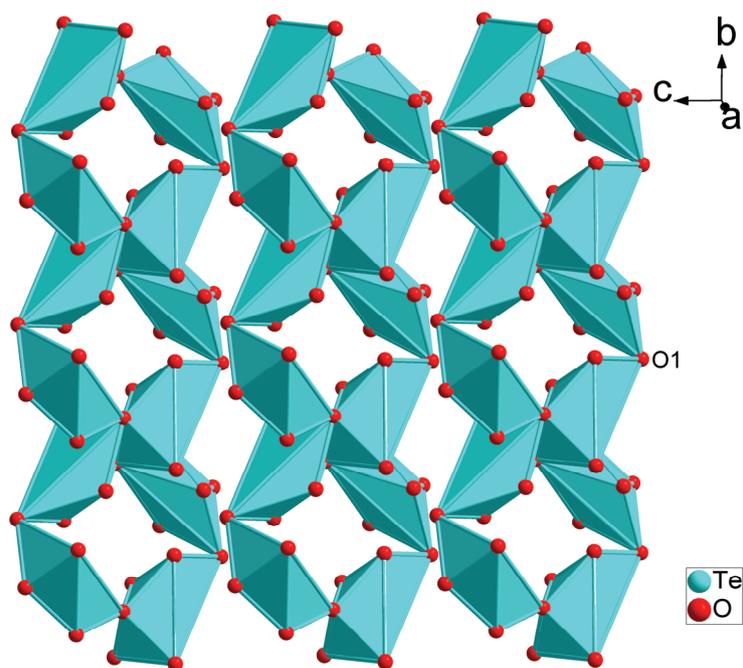


Figure IV-7 : Succession des rangées formées par les atomes de tellure.

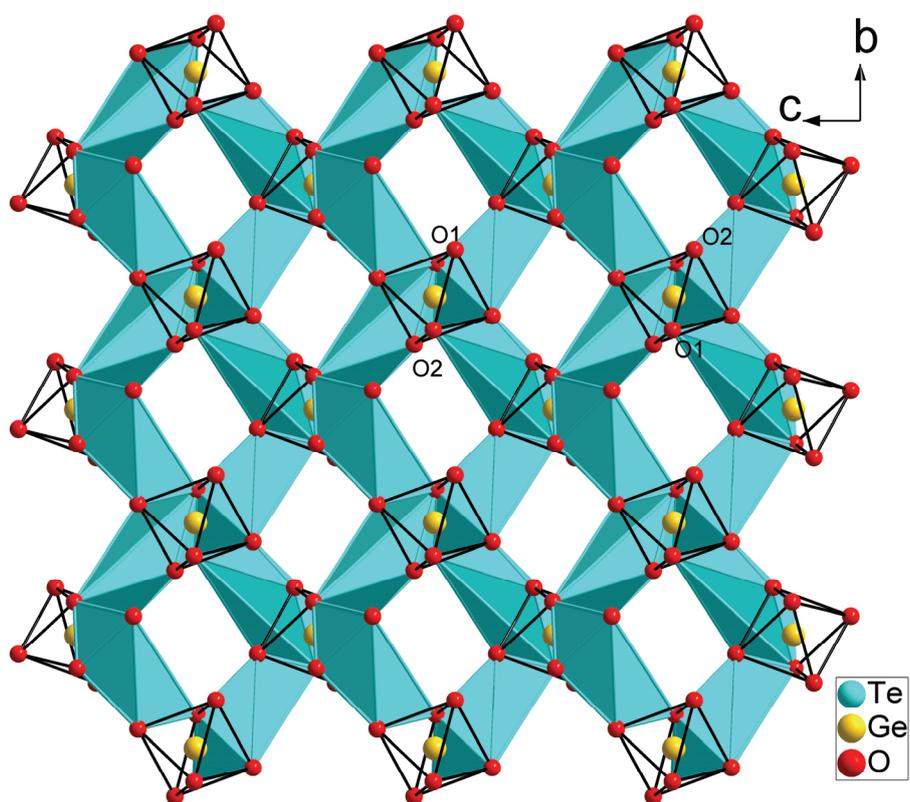


Figure IV-8 : Insertion des octaèdres GeO_6 entre les rangées des atomes de tellure.

IV.1.3. Comparaison de la phase $GeTe_2O_6$ à d'autres tellurates (IV) et à des iodates (V)

Les tellurates (IV) de formule générale $M_xTe_yO_z$ présentent plusieurs compositions possibles dont le rapport M/Te varie de 5/1 (Mo_5TeO_{16}) à 1/6 ($ZnTe_6O_{13}$). Le tableau IV-6 résume les ratios M/Te les plus fréquents pour les principaux oxydes métalliques di, tri, tétra, penta et hexavalents.

Tableau IV-6 : Exemples de tellurates (IV) en fonction du ratio M/Te .

Ratio M/Te	Phases
1/1	$CoTeO_3$; $VTeO_4$, $Ta_2(V_2)Te_2O_9$
3/2	$Ni_2Te_3O_8$; $Fe_2(In_2)Te_3O_9$; $Nb_2Te_3O_{11}$
1/2	$MgTe_2O_5$; $Cr_2(Ln_2)Te_4O_{11}$; $Th(Ce,U, Pu)Te_2O_6$; $Nb_2Te_4O_{13}$; $MoTe_2O_7$
5/2	$Sc_5(Lu_5)Te_2O_{13}$;
1/3	$Zr(Sn, Hf)Te_3O_8$;
1/5	$PbTe_5O_{11}$
1/6	$ZnTe_6O_{13}$

Les phases citées dans le tableau IV-6 présentent une cristallographie très riche avec des structures généralement à base d'associations plus ou moins complexes (groupes, chaînes ou couches) d'octaèdres MO_6 et de polyèdres TeO_3 et/ou TeO_4 . La structure $GeTe_2O_6$ est probablement un nouveau type structural pour les tellurates (IV). Sa structure est plus simple que celle des phases citées dans le tableau IV-6. En effet, peu de structures de tellurates (IV) présentent des octaèdres MO_6 isolés, à l'exception de $ZnTe_6O_{13}$ par exemple. Les autres phases MTe_2O_6 présentent un type structural dérivant de la fluorine et qui est adapté à la grande taille de cations M tétravalents d'éléments tels que Pu [35], Th, Ce [36].

Le nouveau type structural $GeTe_2O_6$ est proche de la série MI_2O_6 à base d'iode (V) et de cations divalents (Mg, Mn, Co, Ni et Zn) [37]. Les composés MI_2O_6 sont isostructuraux et cristallisent dans le système monoclinique (groupe d'espace $P2_1$) mais avec un angle β très proche de 120° . L'organisation générale de la structure de MI_2O_6 est similaire à celle de $GeTe_2O_6$ mais beaucoup plus proche d'une symétrie hexagonale (Fig. IV-9)

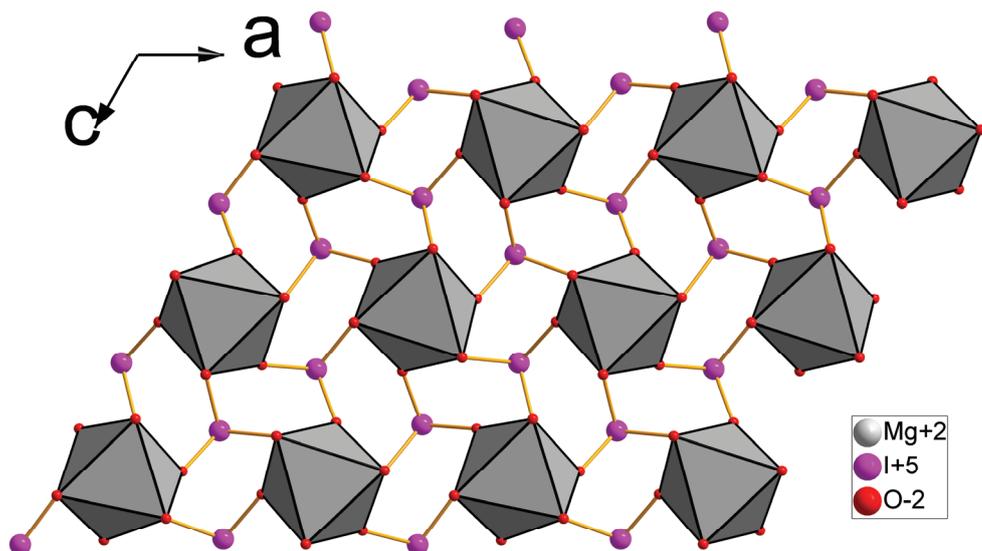


Figure IV-9 : Projection sur le plan (0 1 0) de la structure MI_2O_6 montrant son réseau quasi hexagonal.

La distorsion par rapport au réseau hexagonal idéal dans la phase $GeTe_2O_6$ est probablement due à la petite taille du cation Ge^{4+} ($R_{ionique} = 0,53 \text{ \AA}$) par rapport aux cations M^{2+} ($R_{ionique}$ variant entre 0,66 et 0,80 \AA). Cela empêche les polyèdres TeO_3 de former un réseau hexagonal idéal et provoque l'inclinaison des octaèdres GeO_6 .

IV.2. Résolution structurale de $InTe_2O_5F$

IV.2.1. Détermination de la structure

Les conditions d'enregistrement pour $InTe_2O_5F$ sont indiquées dans le tableau IV-7. Les coordonnées atomiques affinées ainsi que les paramètres de déplacement thermique sont reportés dans les tableaux IV-8 et IV-9 respectivement. Les principales distances interatomiques et les principaux angles de liaisons sont rassemblés dans le tableau IV-10. Les valences de liaisons sont données dans le tableau IV-11.

Tableau IV-7 : Conditions d'enregistrement par diffraction des rayons X sur monocristal et données cristallographiques de la phase $InTe_2O_5F$.

Formule	$InTe_2O_5F$
Masse molaire	469,02
Longueur d'onde (Å)	0,71073 Å
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	$P222_1$
Paramètres de maille (Å)	$a = 6,964(2)$; $b = 11,300(3)$; $c = 13,088(4)$
Volume (Å ³)	1029,9(5)
Z	8
Densité (calculée) (Mg.m ⁻³)	$d_{calc.} = 6,051$
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	15,662
Correction d'absorption	Multi scan (SADABS)
$F(000)$	1616
Dimensions du cristal (mm)	0,12 mm × 0,08 mm × 0,04 mm
Domaine angulaire (θ)	5.80°– 27.46°
Limites d'enregistrement	$-8 \leq h \leq 9$, $-14 \leq k \leq 14$, $-16 \leq l \leq 16$
Nombre de réflexions mesurées	15068
Nombre de réflexions indépendantes	1176
Méthode d'affinement	Par moindres carrés sur F^2
Données / restrictions / paramètres	1176 / 0 / 84
Facteur de véracité sur F^2	1,126
$R (I > 2\sigma(I))$	$R1 = 0,0150$, $wR2 = 0,0236$
R (ensemble des données)	$R1 = 0,0185$, $wR2 = 0,0240$
Paramètre de Flack	-0.0128(321)
Coefficient d'extinction	0,00038(2)
Densité électronique résiduelle et trou (e.Å ⁻³)	0,691 et -0,722

Tableau IV-8 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope équivalents (Å²) de la phase $InTe_2O_5F$.

Atome	x	y	z	U_{eq}
In1	0,64821(4)	0,40211(3)	0,62646(2)	0,0070(1)
Te1	0,08894(4)	0,23257(3)	0,60885(2)	0,0078(1)
Te2	0,17699(4)	0,55324(3)	0,64544(2)	0,0072(1)
O1	0,4453(4)	0,5435(3)	0,6251(2)	0,0106(7)
O2	0,8157(5)	0,5181(3)	0,7162(2)	0,0109(7)
O3	0,8492(4)	0,2657(3)	0,6642(2)	0,0102(6)
O4	0,1389(4)	0,4025(3)	0,5854(2)	0,0142(7)
O5	0,5165(4)	0,2813(3)	0,5267(2)	0,0109(7)
F1	0,5000	0,3250(3)	0,7500	0,0139(9)
F2	0,7672(6)	0,5000	0,5000	0,0182(11)

Tableau IV-9 : Paramètres de déplacement thermique anisotrope (\AA^2) de la phase $\text{InTe}_2\text{O}_5\text{F}$.

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
In1	0,0081(2)	0,0062(2)	0,0068(2)	-0,0007(1)	-0,0002(1)	0,0006(1)
Te1	0,0073(1)	0,0086(1)	0,0075(1)	-0,0006(1)	-0,0003(1)	-0,0015(1)
Te2	0,0077(2)	0,0067(2)	0,0073(2)	0,0003(1)	-0,0007(1)	0,0006(1)
O1	0,0071(2)	0,0081(16)	0,0165(18)	0,0003(14)	0,0008(14)	-0,0002(12)
O2	0,0115(18)	0,0128(18)	0,0085(18)	0,0040(13)	-0,0025(14)	0,0020(15)
O3	0,0086(14)	0,0101(16)	0,0120(16)	-0,0006(13)	-0,0024(12)	-0,0022(13)
O4	0,0185(18)	0,0058(17)	0,0184(17)	-0,0037(14)	0,0009(14)	-0,0059(13)
O5	0,0154(17)	0,0104(18)	0,0068(16)	-0,0028(15)	-0,0008(13)	-0,0008(15)
F1	0,012(2)	0,012(2)	0,018(2)	0,000	0,0060(16)	0,000
F2	0,010(2)	0,031(3)	0,013(2)	0,0054(18)	0,000	0,000

Tableau IV-10 : Principales distances interatomiques (\AA), principaux angles ($^\circ$) et opérateurs de symétrie de la phase $\text{InTe}_2\text{O}_5\text{F}$.

In1 – O5	2,100(3)	Te1 – O4	1,975(3)
In1 – F1	2,107(2)	Te1 – O1 ⁱⁱⁱ	2,369(3)
In1 – O2	2,112(3)	Te2 – O2 ^{iv}	1,854(3)
In1 – O1	2,133(3)	Te2 – O1	1,890(3)
In1 – O3	2,140(3)	Te2 – O4	1,895(3)
In1 – F2	2,157(2)	Te2 – O3 ^v	2,694(3)
Te1 – O5 ⁱ	1,851(3)	Te2 – O2 ⁱⁱ	2,710(3)
Te1 – O3 ⁱⁱ	1,858(3)	Te2 – O4 ^{vi}	3,074(3)
O5 – In1 – F1	89,68(11)	O4 – Te1 – O5 ⁱ	88,94(11)
O5 – In1 – O3	87,74(12)	O4 – Te1 – O3 ⁱⁱ	91,33(14)
O5 – In1 – O2	172,20(12)	O4 – Te1 – O1 ⁱⁱⁱ	164,83(12)
O5 – In1 – F2	91,38(10)	O5 ⁱ – Te1 – O3 ⁱⁱ	98,37(13)
O5 – In1 – O1	101,10(12)	O5 ⁱ – Te1 – O1 ⁱⁱⁱ	83,97(13)
F1 – In1 – O3	81,10(11)	O3 ⁱⁱ – Te1 – O1 ⁱⁱⁱ	76,52(12)
F1 – In1 – O2	95,77(11)	O1 – Te2 – O2 ^{vi}	95,60(15)
F1 – In1 – F2	171,69(11)	O1 – Te2 – O4	91,57(14)
F1 – In1 – O1	89,50(12)	O1 – Te2 – O2 ⁱⁱ	163,14(12)
O3 – In1 – O2	87,59(12)	O1 – Te2 – O3 ^v	67,98(11)
O3 – In1 – F2	107,17(12)	O2 ^{vi} – Te2 – O4	102,49(14)
O3 – In1 – O1	167,11(11)	O2 ^{vi} – Te2 – O2 ⁱⁱ	70,15(15)
O2 – In1 – F2	84,04(11)	O2 ^{vi} – Te2 – O3 ^v	95,13(12)
O2 – In1 – O1	84,57(12)	O4 – Te2 – O2 ⁱⁱ	83,12(11)
F2 – In1 – O1	82,20(11)	O4 – Te2 – O2 ⁱⁱ	154,30(11)
		O2 ⁱⁱ – Te2 – O3 ^v	120,82(9)

(i) : $-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + 1$; (ii) : $x - 1, -y, z$; (iii) : $x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$;

(iv) : $-x + 1, y, -z + \frac{3}{2}$; (v) : $x - \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$; (vi) : $x, -y + 1, -z + 1$.

Tableau IV-11 : Valences de liaisons des différents atomes de la phase $InTe_2O_5F$.

Atomes	In1	Te1	Te2	v_i
O1	0,536	0,347	1,265	2,15
O2	0,567		1,394 / 0,138	2,10
O3	0,526	1,379	0,144	2,05
O4		1,005	1,248	2,25
O5	0,586	1,406		1,99
F1	0,427			0,85
F2	0,373			0,75
v_i	3,02	4,14	4,19	

IV.2.2. Description de la structure

Dans l'unité asymétrique de cette structure on trouve un atome d'indium, deux atomes de tellure, cinq atomes d'oxygène et deux atomes de fluor.

L'atome d'indium est en coordinence six. Il est décalé du centre d'un octaèdre légèrement distordu. Les sommets équatoriaux de cet octaèdre sont occupés par quatre atomes d'oxygène (O1, O2, O3 et O5) et les sommets axiaux par deux atomes de fluor (F1 et F2). Les distances In1 – O varient de 2,100(3) Å à 2,140(3) Å alors que les distances In1 – F sont de 2,107(2) Å et 2,157(3) Å (Fig. IV-10).

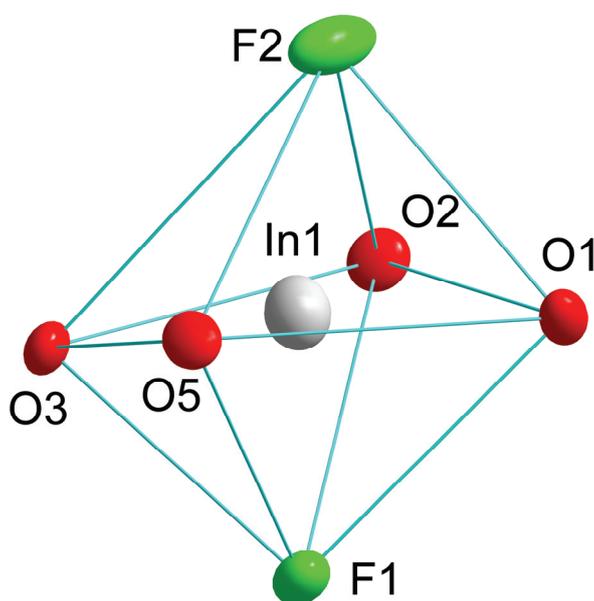


Figure IV-10 : Polyèdre de coordination de l'atome d'indium dans la structure $InTe_2O_5F$.

L'atome de tellure dans cette structure occupe deux sites différents : Te1, fortement lié à trois atomes d'oxygène ($O5^i$, $O4$, $O3^{ii}$) et Te2 ayant lui aussi trois liaisons fortes avec trois atomes d'oxygène $O2^{iv}$, $O1$, $O4$. Les distances Te – O varient de 1,851 à 1,975 Å. Les polyèdres anioniques du tellure peuvent être décrits dans les deux cas comme étant des pyramides à base triangulaire dont le quatrième sommet est occupé par la paire non engagée E.

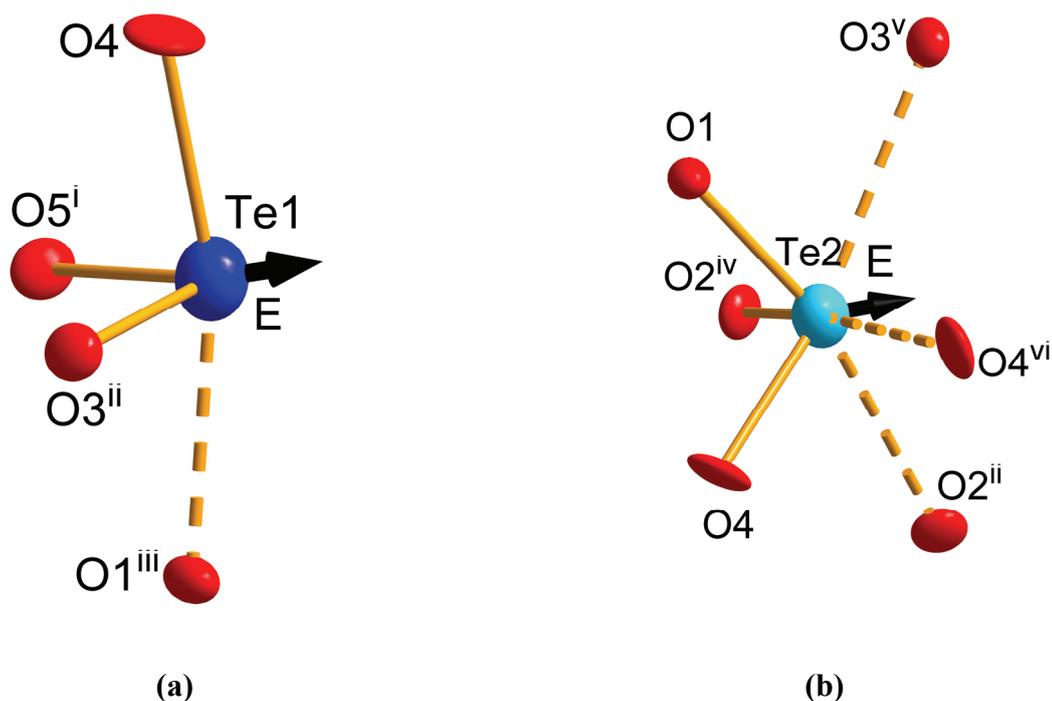


Figure IV-11 : Polyèdres anioniques : (a) de l'atome de tellure Te1 ; (b) de l'atome de tellure Te2. La flèche indique la direction vers laquelle pointe la paire non engagée E de l'atome de tellure.

Si l'on considère les moyennes et les longues distances des atomes de tellure aux anions, on voit qu'une liaison moyenne $Te1 - O1^{iii} = 2,369(3)$ Å s'ajoute à l'environnement de Te1 et trois liaisons plus faibles $Te2 - O3^v = 2,694(3)$ Å, $Te2 - O2^{ii} = 2,710(3)$ Å et $Te - O4^{vi} = 3,074(3)$ à celui de Te2. Le polyèdre $Te1O_4E$ peut être considéré dans ce cas comme une bipyramide triangulaire dont le troisième sommet de la base est occupé par la paire non engagée E ou encore comme un disphénoïde (Fig. IV-11(a)). Le polyèdre $Te2O_6$ peut être décrit comme un octaèdre déformé. La paire non engagée E pointe vers la grande face triangulaire de cet octaèdre (Figs. IV-11(b) et IV-12).

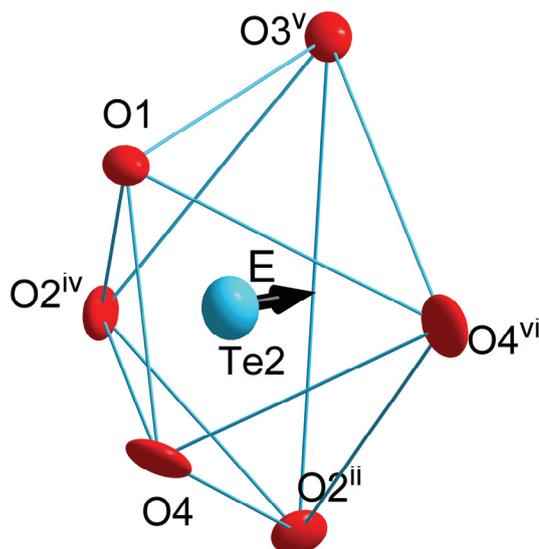


Figure IV-12 : Polyèdre anionique de l'atome de tellure Te_2 , en considérant les longues distances $Te - O$. La flèche indique la direction vers laquelle pointe la paire non engagée E de l'atome de tellure.

L'atome d'oxygène O_4 est commun à deux atomes de tellure Te_1 et Te_2 ce qui permet de définir une unité bipolyédrique forte $[Te_2O_5]^{2-}$ en considérant seulement les courtes distances de liaison $Te - O$ (Fig. IV-13).

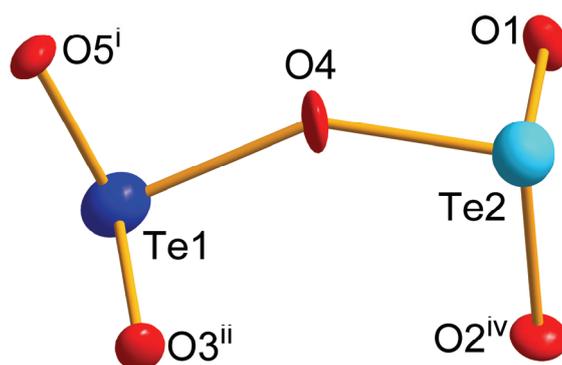


Figure IV-13 : Unité Te_2O_5 .

Cependant, en ajoutant les liaisons moyennes $Te1 - O1^{iii} = 2,369(3)$, ces unités Te_2O_5 ne sont plus isolées mais forment des chaînes $[Te_2O_5]_{\infty}$ s'allongeant parallèlement au plan (0 0 1) selon deux orientations $[1\ 1\ 0]$ et $[-1\ 1\ 0]$. (Fig. IV-14). Dans ces chaînes, les atomes de tellure ont deux coordinences différentes : (trois + un) et trois. On retrouve des chaînes linéaires infinies analogues à celles trouvées dans certains composés tels que $CuTe_2O_5$ [38] et $Ga_2Te_4O_{11}$ [39].

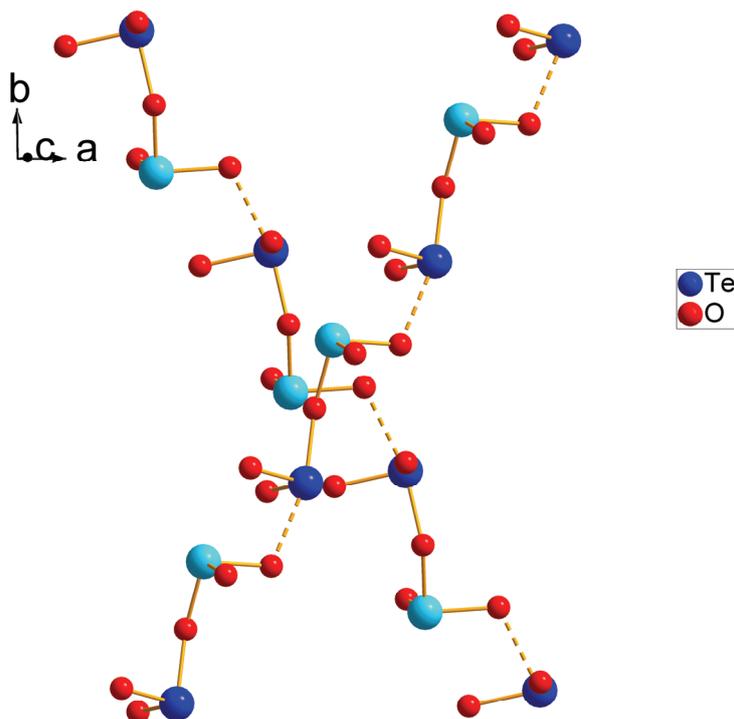


Figure IV-14 : Chaînes $[Te_2O_5]_{\infty}$.

Dans la structure de $InTe_2O_5F$, l'atome d'indium est inscrit dans un octaèdre légèrement déformé InO_4F_2 . Ces octaèdres partagent les atomes de fluor F1 et F2 pour donner des chaînes hélicoïdales $In_nO_{4n}F_n$ s'allongeant le long de la direction $[0\ 0\ 1]$ (Fig. IV-15). On retrouve ce type de chaînes dans certains composés de l'indium tels que $NH_4In(OH)PO_4$ [40], $KIn(OH)PO_4$ [41] et γ - $NaTiOPO_4$ [42]. Ces chaînes hélicoïdales se retrouvent aussi avec un cation hexavalent (Mo^{6+}) dans le composé $BaMo_2Te_2O_{11}(H_2O)$ [43].

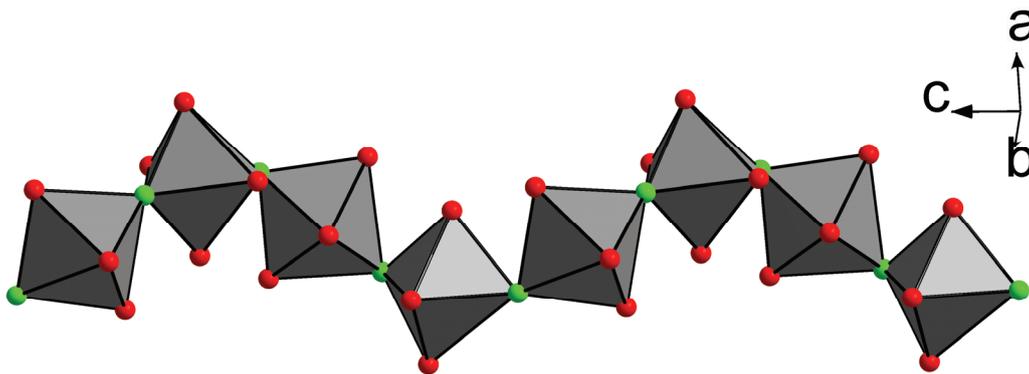


Figure IV-15 : Chaîne hélicoïdale $In_nO_{4n}F_n$.

Les atomes de tellure Te1 et Te2 assurent la connexion de ces chaînes pour donner un réseau tridimensionnel. En effet l'atome Te1 partage deux atomes d'oxygène O5 et O3 avec deux atomes d'indium appartenant à deux chaînes hélicoïdales différentes. L'atome d'oxygène O4 est mis en commun avec l'atome Te2 qui lui-même partage deux atomes d'oxygène O1 et O2 avec deux atomes d'indium appartenant à la même chaîne. Ainsi les unités $[Te_2O_5]^{2-}$ relient trois chaînes hélicoïdales différentes dont deux appartiennent au même plan (0 1 0) et la troisième est décalée de $(x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2})$ (Fig. IV-16).

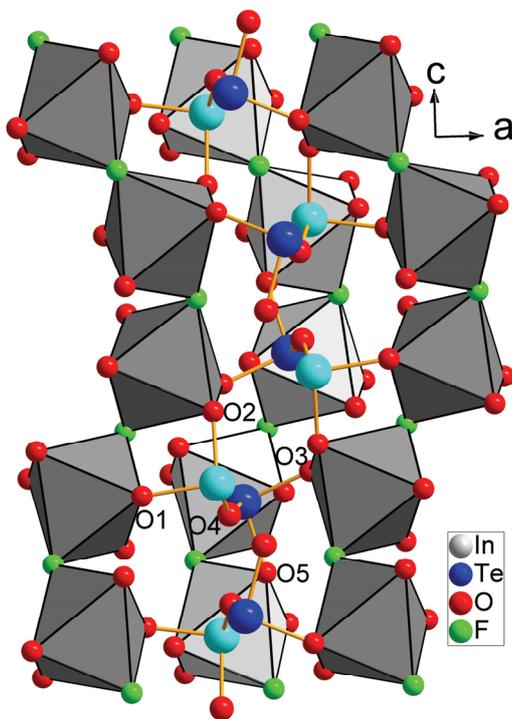


Figure IV-16 : Association des chaînes hélicoïdales $In_nO_{4n}F_n$ via les unités Te_2O_5 .

Les projections sur les plans (1 0 0) (Fig. IV-17) et (0 0 1) (Fig. IV-18) montrent les cavités créées par la forme en hélice des chaînes d'indium vers lesquelles pointent les paires non engagées E des atomes de tellure.

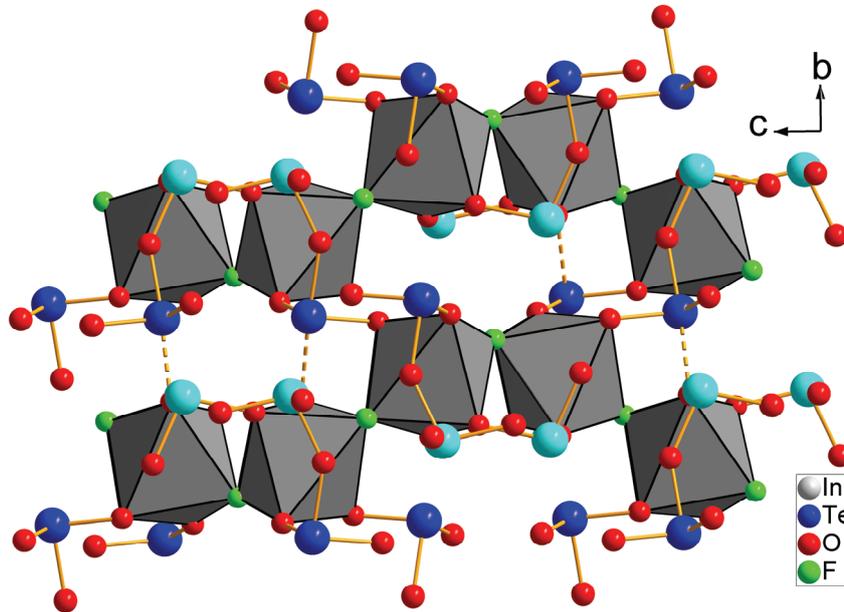


Figure IV-17 : Projection sur le plan (1 0 0) de la structure de $InTe_2O_5F$ montrant les cavités vers lesquelles pointent les paires non engagées E des atomes de tellure.

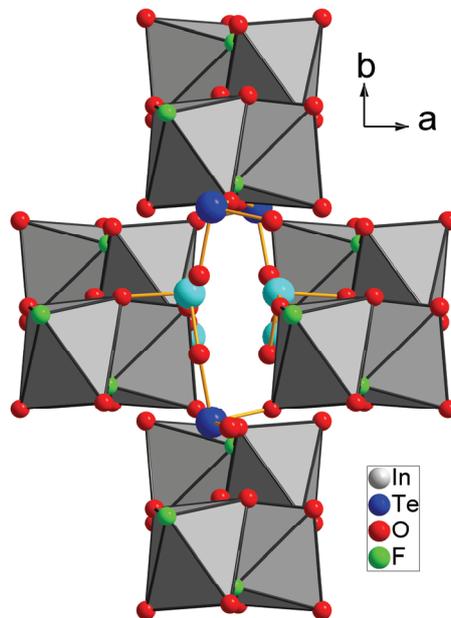


Figure IV-18 : Projection sur le plan (0 0 1) de la structure de $InTe_2O_5F$ montrant les cavités vers lesquelles pointent les paires non engagées E des atomes de tellure.

Comme dans les précédents oxyfluorotellurates (IV), la participation du fluor au seul environnement de l'indium assure une bonne stabilité thermique et l'absence d'hygroscopicité de ce composé.

IV.3. Conclusion

Nous avons consacré la première partie de ce chapitre à la détermination et la description structurales de la phase GeTe_2O_6 . Cette phase est comparée à d'autres tellurates (IV) et à la série $M\text{I}_2\text{O}_6$. La deuxième partie est consacrée à la description de la structure d'un nouvel oxyfluorure $\text{InTe}_2\text{O}_5\text{F}$.

V. Etude structurale d'oxyfluorotellurates
(IV) d'éléments de transition tétravalents

Dans ce chapitre nous allons étudier les caractéristiques structurales de deux nouvelles phases du tellure (IV) : $V_2Te_2O_7F_2$ et $TiTeO_3F_2$, caractérisées au sein des systèmes (V – F – Te – O) et (Ti – F – Te – O) respectivement, mais dans lesquelles les cations de transition trivalents ont subi une oxydation.

V.1. Résolution structurale de $V_2Te_2O_7F_2$

V.1.1. Détermination de la structure

Les conditions d'enregistrement pour le composé $V_2Te_2O_7F_2$ sont indiquées dans le tableau V-1. Les coordonnées atomiques affinées ainsi que les paramètres de déplacement thermique sont reportés dans les tableaux V-2 et V-3 respectivement. Les principales distances interatomiques et les angles de liaisons sont rassemblés dans le tableau V-4. Les valences de liaisons sont données dans le tableau V-5.

Tableau V-1 : Conditions d'enregistrement par diffraction des rayons X sur monocristal et données cristallographiques de la phase $V_2Te_2O_7F_2$.

Formule	$V_2Te_2O_7F_2$
Masse molaire	507,38
Longueur d'onde (Å)	0,71073 Å
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Paramètres de maille (Å)	$a = 4,882(2)$; $b = 5,112(2)$; $c = 7,243(3)$ $\alpha = 108,17(3)^\circ$; $\beta = 91,64(2)^\circ$; $\gamma = 92,63(2)^\circ$
Volume (Å ³)	171,36(10)
Z	1
Densité (calculée) (Mg.m ⁻³)	$d_{calc.} = 4,91$
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	11,12
Correction d'absorption	Multi scan (SADABS)
$F(000)$	224
Dimensions du cristal (mm)	$0,05 \times 0,03 \times 0,02$
Domaine angulaire (θ)	$5,02^\circ - 29,98^\circ$
Limites d'enregistrement	$-6 \leq h \leq 6$, $-7 \leq k \leq 7$, $-10 \leq l \leq 10$
Nombre de réflexions mesurées	5662
Nombre de réflexions indépendantes	955
Méthode d'affinement	Par moindres carrés sur F^2
Données / restrictions / paramètres	995 / 0 / 62
Facteur de véracité sur F^2	1,069
$R(I > 2\sigma(I))$	$R1 = 0,0143$, $wR2 = 0,0283$
R (ensemble des données)	$R1 = 0,0173$, $wR2 = 0,0288$
Coefficient d'extinction	0,0170(10)
Densité électronique résiduelle et trou (e.Å ⁻³)	0,642 et -0,567

Tableau V-2 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope équivalents (\AA^2) de la phase $\text{V}_2\text{Te}_2\text{O}_7\text{F}_2$.

Atome	x	y	z	U_{eq}
Te1	0,28185(3)	0,69072(3)	0,17625(2)	0,0076(1)
V1	0,24744(8)	0,6515(1)	0,6347(1)	0,0064(1)
O1	0,0771(3)	0,6035(4)	0,3735(2)	0,0085(4)
O2	0,5139(3)	0,4005(4)	0,1472(2)	0,0109(3)
O3	0	0,5	0	0,0180(6)
O4	0,1536(4)	0,9444(4)	0,7641(3)	0,0156(4)
F1	0,5746(3)	0,7462(3)	0,5158(2)	0,0114(3)

Tableau V-3 : Paramètres de déplacement thermique anisotrope (\AA^2) de la phase $\text{V}_2\text{Te}_2\text{O}_7\text{F}_2$.

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te1	0,0063(1)	0,0087(1)	0,0080(1)	0,0030(1)	0,0001(1)	-0,0003(1)
V1	0,0060(2)	0,0086(2)	0,0059(1)	0,0022(2)	0,0002(1)	0,0016(1)
O1	0,0064(7)	0,0140(8)	0,0064(8)	0,0051(6)	0,0003(6)	-0,0008(6)
O2	0,0096(8)	0,0158(9)	0,0079(8)	0,0039(7)	0,0006(6)	0,0057(7)
O3	0,0096(12)	0,0335(16)	0,0068(12)	0,0013(11)	-0,0025(9)	-0,0039(11)
O4	0,0158(9)	0,0135(9)	0,0158(9)	0,0018(7)	0,0009(7)	0,0046(7)
F2	0,0089(6)	0,0117(7)	0,0137(7)	0,0040(6)	0,0024(5)	0,0001(5)

Tableau V-4 : Principales distances interatomiques (Å), principaux angles (°) et opérateurs de symétrie de la phase V₂Te₂O₇F₂.

Te1 – O3	1,864(1)	V1 – O4	1,594(2)
Te1 – O2	1,871(2)	V1 – F1	1,948(2)
Te1 – O1	1,917(2)	V1 – O1	1,983(2)
Te1 – O2 ⁱ	2,489(2)	V1 – O1 ⁱⁱⁱ	1,992(2)
Te1 – F1	2,739(2)	V1 – O2 ^{iv}	2,027(2)
Te1 – O4 ⁱⁱ	2,846(2)	V1 – F1 ^{iv}	2,216(2)
O3 – Te1 – O2	98,37(6)	O4 – V1 – F1	103,15(9)
O3 – Te1 – O1	86,95(6)	O4 – V1 – O1	103,82(9)
O2 – Te1 – O1	93,79(8)	F1 – V1 – O1	82,49(4)
O3 – Te1 – O2 ⁱ	75,84(5)	O4 – V1 – O1 ⁱⁱⁱ	103,65(9)
O2 – Te1 – O2 ⁱ	72,83(8)	F1 – V1 – O1 ⁱⁱⁱ	149,88(7)
O1 – Te1 – O2 ⁱ	156,07(7)	O1 – V1 – O1 ⁱⁱⁱ	78,01(8)
F1 – Te1 – O3	147,23(3)	O4 – V1 – O2 ^{iv}	93,67(9)
F1 – Te1 – O2	68,86(7)	F1 – V1 – O2 ^{iv}	89,82(7)
F1 – Te1 – O1	64,89(6)	O1 – V1 – O2 ^{iv}	162,08(7)
F1 – Te1 – O2 ⁱ	124,50(5)	O1 ⁱⁱⁱ – V1 – O2 ^{iv}	101,88(8)
O4 ⁱⁱ – Te1 – O3	74,80(5)	O4 – V1 – F1 ^{iv}	172,19(8)
O4 ⁱⁱ – Te1 – O2	168,18(7)	F1 – V1 – F1 ^{iv}	74,38(7)
O4 ⁱⁱ – Te1 – O1	76,42(7)	O1 – V1 – F1 ^{iv}	83,34(7)
O4 ⁱⁱ – Te1 – O2 ⁱ	113,84(6)	O1 ⁱⁱⁱ – V1 – F1 ^{iv}	80,70(7)
O4 ⁱⁱ – Te1 – F1	111,67(6)	O2 ^{iv} – V1 – F1 ^{iv}	79,00(7)

(i) : - x + 1, - y + 1, z; (ii) : - x, - y + 2, - z + 1; (iii) : - x, - y + 1, - z + 1;
 (iv) : - x + 1, - y + 1, - z + 1.

Tableau V-5 : Valences de liaisons des différents atomes de la phase V₂Te₂O₇F₂.

Atome	Te1	V1 ⁴⁺	v _i	Atome	Te1	V1 ³⁺	v _i
O1	1,175	0,584 / 0,569	2,33	O1	1,175	0,522 / 0,510	2,21
O2	1,332/0,251	0,518	2,10	O2	1,332 / 0,251	0,464	2,05
O3	2 × 1,358		2,72	O3	2 × 1,358		2,72
O4	0,096	1,669	1,77	F2	0,092	1,268	1,36
F1	0,123	0,248 / 0,512	0,86	F1	0,123	0,487 / 0,236	0,85
v_i	4,34	3,89		4,30		3,49	

La synthèse de ce composé étant effectuée à partir de l'action directe de VF_3 sur TeO_2 en tube scellé, la formule $\text{V}^{\text{III}}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{F}_4$ lui a tout d'abord été attribuée pendant l'affinement. Après calcul du bilan des valences de liaisons, la présence d'un atome de tellure tétravalent est confirmée alors que celle d'un atome de vanadium trivalent est douteuse. En effet la valence de liaisons est $\nu_i = 3,49 \bar{e}$ dans l'hypothèse d'un atome de vanadium trivalent et $\nu_i = 3,89 \bar{e}$ dans le cas d'un tétravalent. Ce même calcul a été fait pour les sites anioniques. Les sites notés O1, O2, et O3 sont très certainement occupés par des atomes d'oxygène ; le site F1 est occupé par un atome de fluor. Le site O4 est plus difficile à déterminer, sa valence de liaisons étant $\nu_i = 1,36 \bar{e}$ s'il est occupé par un atome de fluor et $\nu_i = 1,77 \bar{e}$ s'il est occupé par un atome d'oxygène. Il est donc vraisemblable que ce site soit majoritairement ou totalement occupé par de l'oxygène. Comme, par ailleurs, les caractéristiques structurales du polyèdre anionique de l'atome de vanadium (que nous développerons un peu plus loin), s'ajoutant au calcul des valences de liaisons, suggèrent très fortement une oxydation du vanadium trivalent en tétravalent, la formule retenue pour la description structurale sera $\text{V}_2\text{Te}_2\text{O}_7\text{F}_2$.

V.1.2. Description de la structure

Dans la structure de $\text{V}_2\text{Te}_2\text{O}_7\text{F}_2$ on retrouve un environnement habituel du tellure : chaque atome de tellure Te est fortement lié à trois atomes d'oxygène O3, O2 et O1 à des distances respectives de 1,864(1), 1,871(2) et 1,917(2) Å (Fig. V-1 (a)). Le polyèdre anionique de l'atome de tellure peut être décrit comme étant une pyramide à base triangulaire TeO_3E dont le quatrième sommet est défini par la direction de la paire non engagée E. Si l'on considère les atomes faiblement liés à l'atome de tellure, un atome d'oxygène O2 et deux atomes de fluor F1 et F2 s'ajoutent à son environnement, à des distances comprises entre 2,489(2) et 2,846(2) Å. Les anions entourant l'atome de tellure forment ainsi un octaèdre très déformé (Fig. V-1 (b)). La paire non engagée E est stéréochimiquement active et occupe le volume délimité par les trois liaisons faibles.

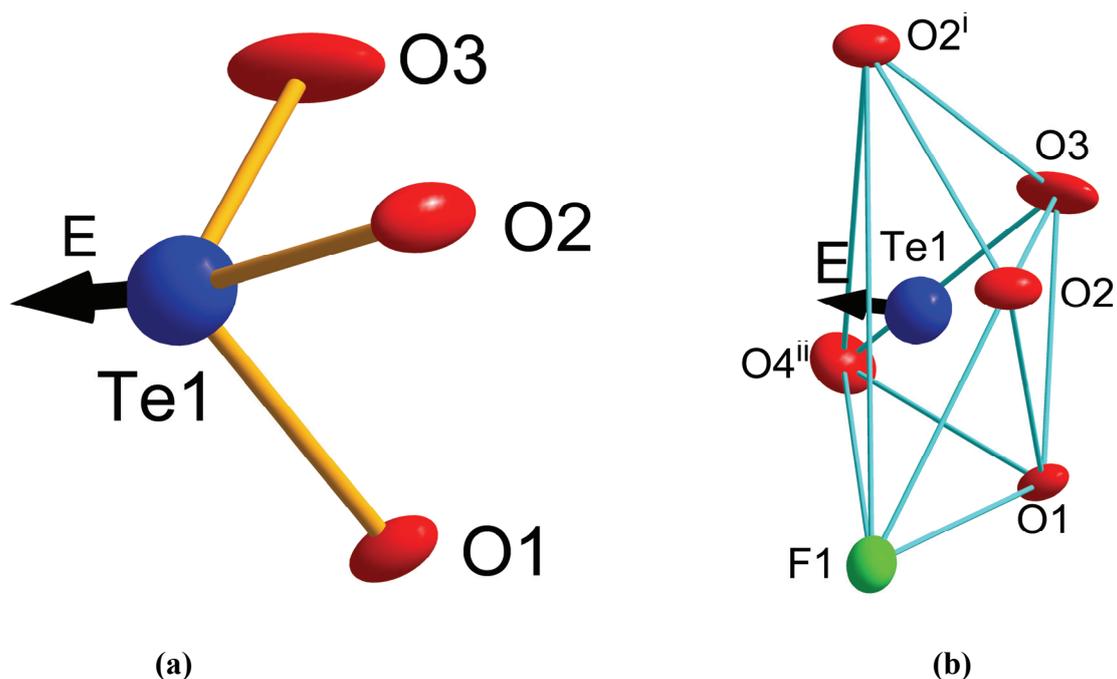


Figure V-1 : Polyèdre de coordination de l'atome de tellure. La flèche indique la direction vers laquelle pointe la paire non engagée E de l'atome de tellure.

La configuration de l'atome de tellure est identique à celle observée dans les phases $M\text{TeO}_3\text{F}$ ($M = \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$ et In^{3+}) [33 - 34]. Toutefois, contrairement aux structures citées dans lesquelles les polyèdres TeO_3 étaient isolés, ils sont regroupés deux par deux par un sommet O3 commun ($\text{Te1} - \text{O3} = 1,864 \text{ \AA}$ et $\text{Te1} - \text{O3} - \text{Te1}^{\text{v}} = 180^\circ$; opérateur de symétrie(v) : $-x, -y + 1, -z.$), formant ainsi des bipolyèdres linéaires $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ (Fig. V-2).

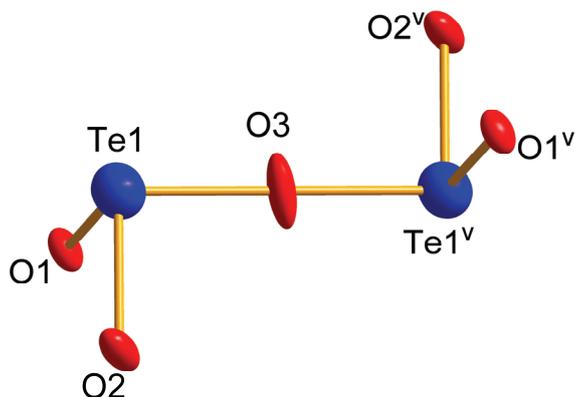


Figure V-2 : Unité $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ de la phase $\text{V}_2\text{Te}_2\text{O}_7\text{F}_2$.

Dans cette structure, les atomes de vanadium V^{4+} sont en coordination six comme les cations M^{3+} dans les phases $MTeO_3F$ ($M = Fe^{3+}, Ga^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}$ et In^{3+}) [33 - 34]. En effet l'atome de vanadium est entouré par quatre atomes d'oxygène O1, O1ⁱⁱⁱ et O2^{iv} et O4 à des distances comprise entre 1,983(2) et 2,027 (2) Å et deux atomes de fluor F1 et F1^{iv} à des distances de 1,948(2) et 2,216(2) Å respectivement. L'atome O4 constitue avec le vanadium une liaison particulièrement courte (1,594(2)) et ce dernier est déplacé du centre de l'octaèdre vers cet atome le long de la direction axiale (O4 – F1^{iv}). La coordination de ce cation doit être considérée comme cinq + un au lieu de six. La liaison V1 – F1^{iv} est logiquement la plus longue (Fig. V-3).

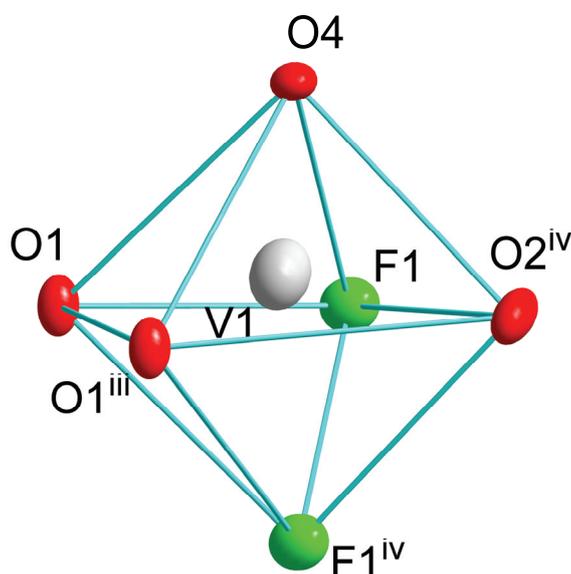


Figure V-3 : Polyèdre de coordination de l'atome de vanadium.

Les octaèdres déformés VO_4F_2 partagent alternativement des arêtes (F1 – F1) et (O1 – O1) formant ainsi des chaînes en "zig-zag" parallèles à la direction [1 0 0] (Fig. V- 4). L'atome O4 n'est relié qu'à un seul atome de vanadium et présente donc un caractère d'atome "terminal", ce qui explique sa liaison très courte ($V1 - O4 = 1,594 (2) \text{ \AA}$), surtout dans une chaîne d'octaèdres liés par des arêtes où les autres liaisons V – O1 et V – F1 sont allongées par un effet de "pont" entre octaèdres interconnectés. Ce double effet implique une grande dissymétrie des cations vanadium dans la chaîne. Les distances V1 – V1 sont égales à 3,321(1) Å ou seulement 3,089(1) Å selon que les octaèdres partagent une arête (F1 – F1) ou (O1 – O1) respectivement.

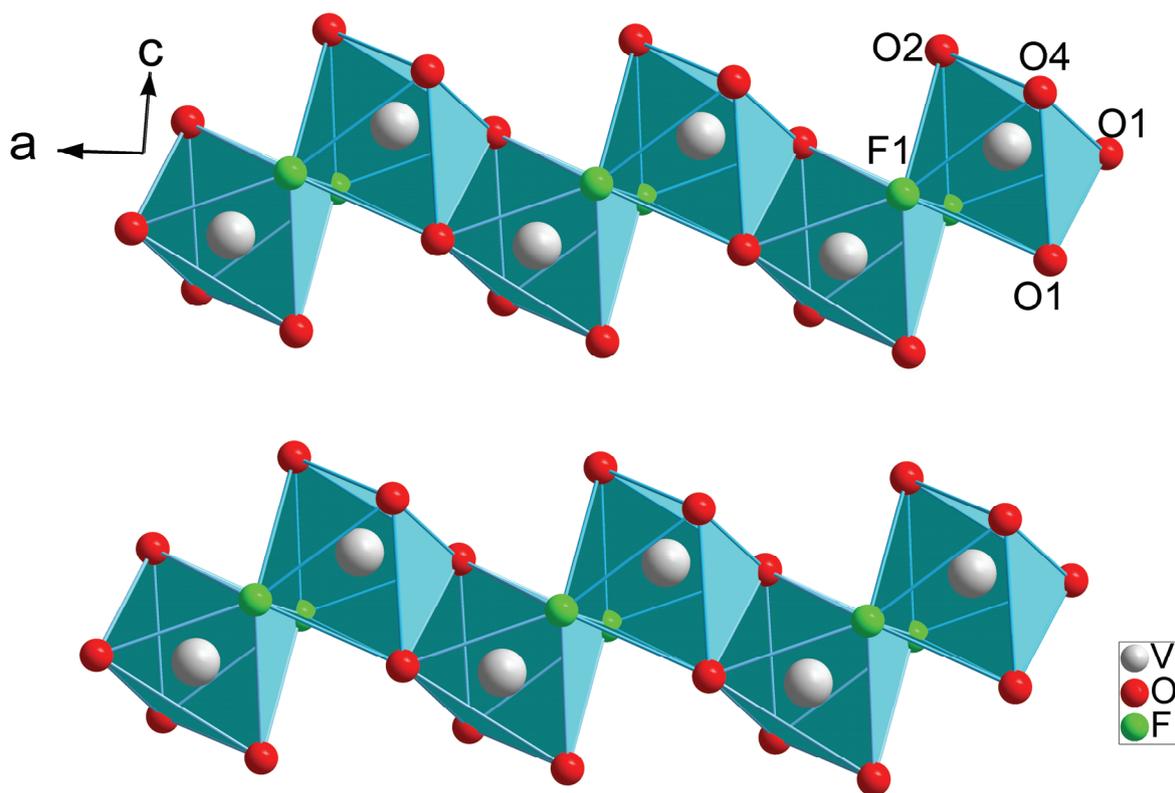


Figure V-4 : Projection sur le plan (0 1 0) montrant les chaînes d'octaèdres de l'atome de vanadium.

Plusieurs phases oxyfluorées du vanadium V(IV) sont connues. Dans la plupart des cas, le cation V^{4+} est localisé dans des octaèdres plus ou moins distordus. A titre d'exemple, dans la phase $BaVOF_4$ [44], les octaèdres VOF_5 sont caractérisés par quatre liaisons $V - F$ d'une longueur intermédiaire comprise entre 1,917(3) et 1,985(4) Å, une liaison courte $V - O = 1,621(4)$ Å opposée à une liaison longue $V - F = 2,193(3)$ Å. Le cation V^{4+} est aussi déplacé du centre de l'octaèdre VOF_5 comme son homologue dans la phase $V_2Te_2O_7F_2$.

Un comportement similaire est observé dans la phase CsVOF_3 [45] (la liaison courte $\text{V} - \text{O} = 1,600(7) \text{ \AA}$) ainsi que dans certaines phases oxyfluorées de vanadium V^{5+} comme NaVO_2F_2 [46]. Ce comportement résulte de la formation de groupements 'vanadyle' terminaux $\text{V}=\text{O}$, décrite dans des études comparatives de certaines structures dites "spin-ladder", comme par exemple les phases $M\text{VOF}_3$ ($M = \text{Cs}, \text{Rb}$ et $(\text{bpeH}_2)_{1/2}$) [45]. Dans ces phases, les distances $\text{V} - \text{V}$ varient de 3,31 à 3,34 \AA entre octaèdres partageant une arête (F – F) ce qui est comparable à nos résultats ; par contre, la très courte distance $\text{V1} - \text{V1} = 3,089 \text{ \AA}$ résultant du partage d'une arête ($\text{O1} - \text{O1}$) dans la phase $\text{V}_2\text{Te}_2\text{O}_7\text{F}_2$ n'a pas d'équivalent dans la phase analogue $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ [45] qui présente une association en échelle des atomes de vanadium (Fig. V-5). Il semble que les interactions $\text{V} - \text{V}$ sont plus fortes lorsque les chaînes d'octaèdres sont en "zig-zag", comme pour la phase $\text{V}_2\text{Te}_2\text{O}_7\text{F}_2$, que pour des chaînes linéaires, comme dans les phases $M\text{VOF}_3$, ce qui pourrait laisser présager des propriétés magnétiques intéressantes pour la phase décrite.

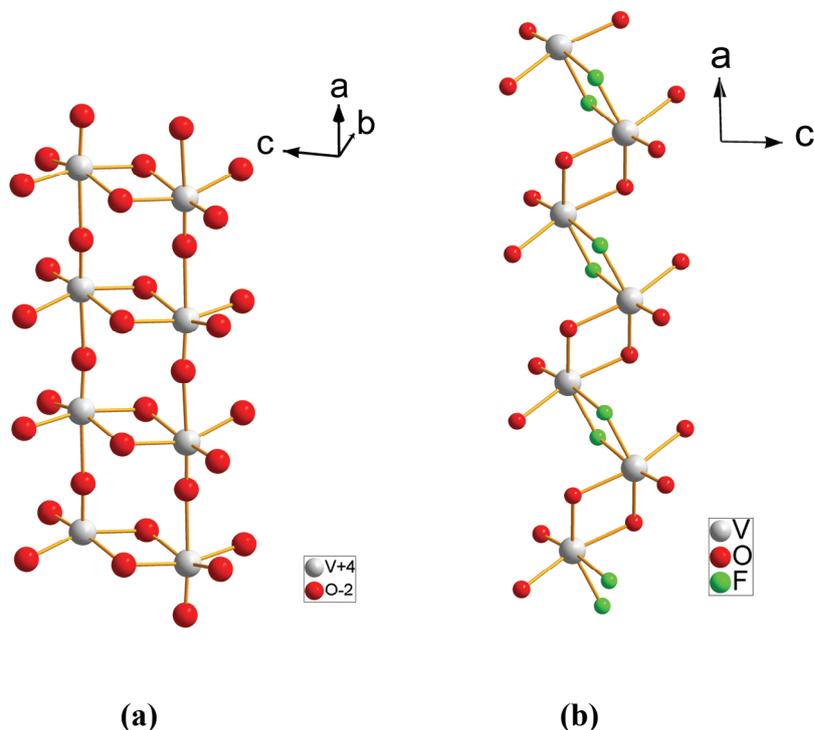


Figure V-5 : Chaînes formées par les atomes de vanadium : (a) dans la structure de $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, (b) dans la structure de $\text{V}_2\text{Te}_2\text{O}_7\text{F}_2$.

Dans la structure de $V_2Te_2O_7F_2$ les chaînes d'octaèdres VO_4F_2 sont connectées entre elles par les unités $[Te_2O_5]^{2-}$. Chaque atome de tellure partage deux atomes d'oxygène (O1 et O2) de deux chaînes adjacentes, formant ainsi des couches indépendantes s'alignant perpendiculairement à la direction $[0\ 1\ 0]$. Ces couches sont séparées par des espaces interfoliaires vers lesquels pointent les paires non engagées E des atomes de tellure (Fig. V-6).

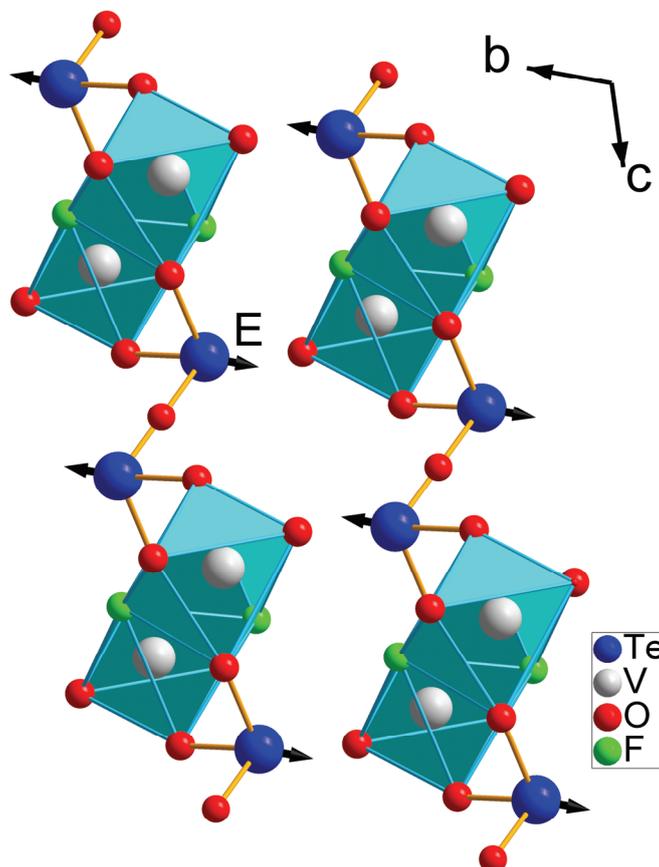


Figure V-6 : Une projection sur le plan $(1\ 0\ 0)$ montrant les espaces vers lesquels pointent les paires non engagées E.

Les octaèdres TeO_5F très déformés forment également des chaînes en partageant successivement une arête ($O_2 - O_2$) et un sommet O_3 (Fig. V-7). Les chaînes d'octaèdres TeO_5F alternent avec celles de VO_4F_2 en partageant des arêtes ($O_2 - F_1$) et ($O_1 - F_1$) et des sommets O_4 (Fig. V-8). Elles sont décalées de $\frac{\bar{c}}{2}$. La différence de taille entre les atomes de vanadium et les atomes de tellure fait que chacune des chaînes est formée par un seul type de cation comme c'était le cas pour la structure de $FeTeO_3F$ (Fig. V-9).

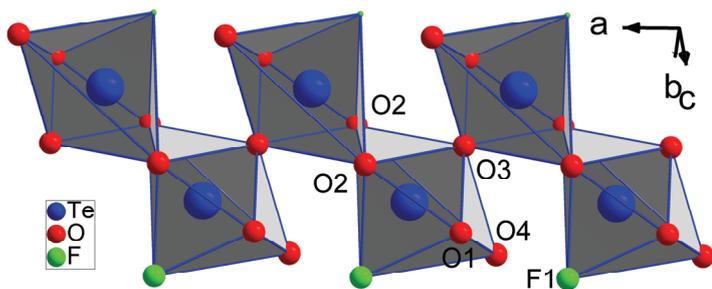


Figure V-7 : Représentation en perspective d'une chaîne d'octaèdres TeO₅F.

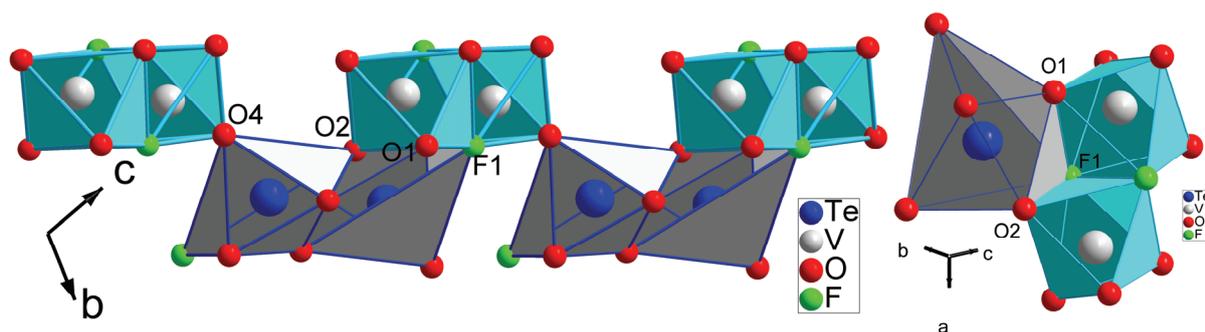


Figure V-8 : Connexion des chaînes d'octaèdres des atomes de vanadium avec les chaînes de pseudo-octaèdres des atomes de tellure.

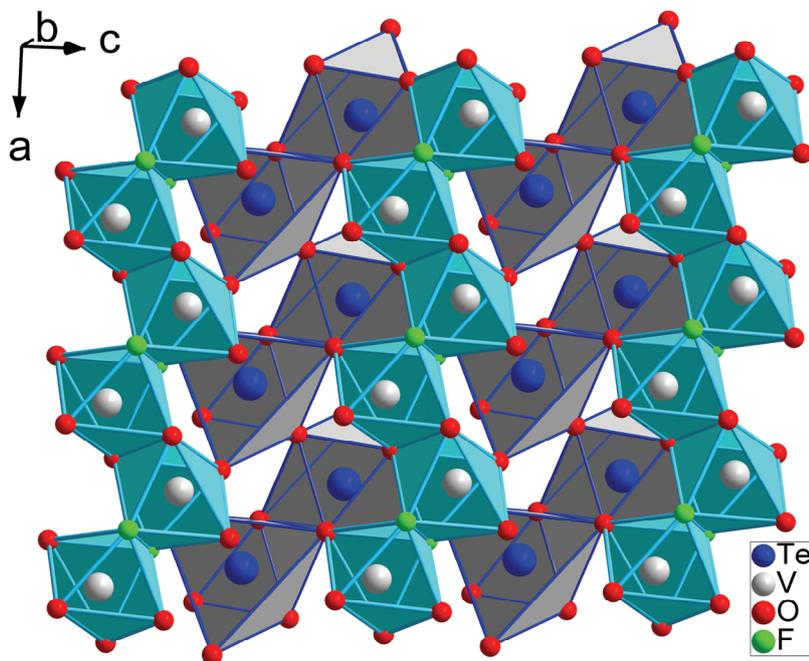


Figure V-9 : Vue en perspective rapprochant la structure V₂Te₂O₇F₂ de celle de α-PbO₂.

La disposition des deux types de chaînes rappelle, en effet celle de FeTeO_3F dérivant du type $\alpha\text{-PbO}_2$ alors que les connexions entre elles ne sont pas tout à fait les mêmes. La figure V-8 montre un cisaillement le long de la direction $[0\ 1\ 1]$ qui fait que la connexion entre les deux types de chaînes s'opère par un seul sommet O4 au lieu de deux sommets dans le cas de FeTeO_3F .

La formule globale MX_2 , décrivant les phases FeTeO_3F et $\alpha\text{-PbO}_2$, n'est donc pas conservée pour la phase $\text{V}_2\text{Te}_2\text{O}_7\text{F}_2$ (formule globale $\text{MX}_{2,25}$) car dans les premières phases tous les anions sont en coordinence trois alors que O4 et O3 sont en coordinence deux dans $\text{V}_2\text{Te}_2\text{O}_7\text{F}_2$.

Les bipolyèdres $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ décrits précédemment sont aussi présents dans la série $\text{M}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ($M = \text{Lu}, \text{La-Nd}$ et Sm-Yb) [47 - 48 - 49 - 50 - 51 - 52]. Dans la phase $\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, ces unités connectent des couches de polyèdres LuO_8 partageant des arêtes. Le pont n'est pas linéaire ($\text{Te} - \text{O} - \text{Te} = 138,9^\circ$) comme dans la phase $\text{V}_2\text{Te}_2\text{O}_7\text{F}_2$ ce qui montre que l'angulation plus ou moins grande du bipolyèdre $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ est un "outil" adapté à l'interconnexion de couches comportant des polyèdres de nature ou de taille différentes dans divers tellurates et oxyfluorotellurates IV.

V.2. Résolution structurale de TiTeO_3F_2

V.2.1. Détermination de la structure

Les conditions d'enregistrement pour TiTeO_3F_2 sont indiquées dans le tableau V-6. Les coordonnées atomiques affinées et les paramètres de déplacement thermique sont reportés dans les tableaux V-7 et V-8 respectivement. Les principales distances interatomiques et les angles de liaisons sont donnés dans le tableau V-9. Les calculs des valences de liaisons sont donnés dans le tableau V-10.

Tableau V-6 : Conditions d'enregistrement par diffraction des rayons X sur monocristal et données cristallographiques de la phase TiTeO_3F_2 .

Formule	TiTeO_3F_2
Masse molaire (g mol^{-1})	261,50
Longueur d'onde (Å)	0,71073 Å
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pnma
Paramètres de maille (Å)	$a = 7,3917(12)$; $b = 16,369(3)$; $c = 6,4886(8)$
Volume (Å^3)	785,1(2)
Z	8
Densité (calculée) (Mg.m^{-3})	$d_{\text{calc.}} = 4,425$
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	9,396
Correction d'absorption	Multi scan (SADABS)
$F(000)$	928
Dimensions du cristal (mm)	$0,02 \times 0,01 \times 0,01$
Domaine angulaire (θ)	$4,87^\circ - 29,98^\circ$
Limite d'enregistrement	$-10 \leq h \leq 10, -23 \leq k \leq 23, -9 \leq l \leq 9$
Nombre de réflexions mesurées	20588
Nombre de réflexions indépendantes	1170
Méthode d'affinement	Par moindres carrés sur F^2
Données / restrictions / paramètres	1170 / 0 / 68
Facteur de véracité sur F^2	1,072
$R (I > 2\sigma(I))$	$R1 = 0,0322, wR2 = 0,0730$
R (ensemble des données)	$R1 = 0,0431, wR2 = 0,0775$
Coefficient d'extinction	0,0086(5)
Densité électronique résiduelle et trou (e.Å^{-3})	4,336 et $-1,766$

Tableau V-7 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope équivalents (Å^2) de la phase TiTeO_3F_2 .

Atome	x	y	z	U_{eq}
Te1	0,36041(4)	0,13557(2)	0,27150(5)	0,0077(1)
Ti1	0,61226(12)	0,13062(5)	0,74739(13)	0,0095(2)
O1	0,5519(5)	0,1398(2)	0,4599(5)	0,0121(8)
O2	0,1719(5)	0,1321(3)	0,4639(6)	0,0136(8)
O3	0,3525(8)	0,25	0,2243(10)	0,0206(13)
O4	0,3626(2)	0,1355(5)	0,8215(3)	0,0139(7)
F1	0,3626(2)	0,1355(5)	0,8215(3)	0,0139(7)
F2	0,6149(6)	0,25	0,7558(7)	0,0164(10)
F3	0,6105(5)	0,0200(2)	0,7310(7)	0,0295(10)

**Tableau V-8 : Coefficients de déplacement thermique anisotrope (\AA^2) de la phase
TiTeO₃F₂.**

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Te1	0,0065(2)	0,0109(2)	0,0057(1)	-0,0008(1)	0,0003(1)	0,00004(12)
Ti1	0,0159(5)	0,0065(4)	0,0060(4)	-0,0002(3)	-0,0031(3)	0,0005(3)
O1	0,0053(18)	0,026(2)	0,0047(16)	-0,0002(15)	0,0017(12)	0,0009(16)
O2	0,0061(18)	0,028(2)	0,0067(17)	-0,0024(15)	-0,0023(13)	0,0002(16)
O3	0,024(3)	0,004(2)	0,034(4)	0	-0,009(3)	0
O4	0,0046(13)	0,0297(19)	0,0074(15)	0,0022(13)	-0,0003(11)	-0,0011(15)
F1	0,0046(13)	0,0297(19)	0,0074(15)	0,0022(13)	-0,0003(11)	-0,0011(15)
F2	0,023(3)	0,0049(18)	0,022(2)	0	-0,0038(19)	0
F3	0,042(2)	0,0087(14)	0,038(2)	-0,0004(14)	-0,0045(19)	0,0002(14)

**Tableau V-9 : Principales distances interatomiques (\AA), principaux angles ($^\circ$) et
opérateurs de symétrie de la phase TiTeO₃F₂.**

Te1 – O2	1,872(4)	Ti1 – F3	1,813(4)
Te1 – O1	1,872(4)	Ti1 – (O4/F1) ^{iv}	1,906(1)
Te1 – O3	1,898(1)	Ti1 – O4/F1	1,908 (1)
Te1 – F3 ⁱ	2,556(4)	Ti1 – O1	1,924(4)
Te1 – O1 ⁱⁱ	2,731(4)	Ti1 – O2 ^{iv}	1,925(4)
Te1 – O2 ⁱⁱⁱ	2,764(4)	Ti1 – F2	1,955(1)
O2 – Te1 – O1	97,4(2)	F3 – Ti1 – (O4/F1) ^{iv}	92,02(13)
O2 – Te1 – O3	96,6(2)	F3 – Ti1 – O4/F1	92,87(13)
O2 – Te1 – O2 ⁱⁱⁱ	171,19(14)	F3 – Ti1 – O1	91,1 (2)
O2 – Te1 – O1 ⁱⁱ	75,29(13)	F3 – Ti1 – O2 ^{iv}	94,1(2)
O2 – Te1 – F3 ⁱ	92,08(16)	F3 – Ti1 – F2	178,2(2)
O1 – Te1 – O3	95,3(2)	O4/F1 – Ti1 – (O4/F1) ^{iv}	175,06(5)
O1 – Te1 – O2 ⁱⁱⁱ	74,43(13)	O4/F1 – Ti1 – O1	90,97(12)
O1 – Te1 – O1 ⁱⁱ	171,75(14)	O4/F1 – Ti1 – O2 ^{iv}	88,61(12)
O1 – Te1 – F3 ⁱ	88,70(16)	O4/F1 – Ti1 – F2	87,74(14)
O3 – Te1 – O2 ⁱⁱⁱ	87,6(2)	(O4/F1) ^{iv} – Ti1 – O1	89,68(12)
O3 – Te1 – O1 ⁱⁱ	81,9(2)	(O4/F1) ^{iv} – Ti1 – O2 ^{iv}	90,30(12)
O3 – Te1 – F3 ⁱ	169,9(2)	(O4/F1) ^{iv} – Ti1 – F2	87,40(14)
O2 ⁱⁱⁱ – Te1 – O1 ⁱⁱ	113,10(11)	O1 – Ti1 – O2 ^{iv}	174,8(2)
O2 ⁱⁱⁱ – Te1 – F3 ⁱ	84,60(13)	O2 ^{iv} – Ti1 – F2	87,6(2)
O1 ⁱⁱ – Te1 – F3 ⁱ	95,27(12)	O1 – Ti1 – F2	87,2(2)

(i) : $-x + 1, -y, -z + 1$; (ii) : $x - \frac{1}{2}, y, -z + \frac{1}{2}$; (iii) : $x + \frac{1}{2}, y, -z + \frac{1}{2}$; (iv) : $x + \frac{1}{2}, y, -z + \frac{3}{2}$.

Tableau V-10 : Valences de liaisons des différents atomes de la phase TiTeO_3F_2 .

	Te1	Ti1	v_i
O1	1,329 / 0,130	0,745	2,20
O2	1,330 / 0,119	0,743	2,19
O3	$2 \times 1,235$		2,47
O4		0,783 / 0,777	1,56
F1		0,602 / 0,597	1,20
F2		0,527	1,05
F3	0,202	0,772	0,97
v_i	4,35	4,34 / 4,00	

V.2.2. Description de la structure

Dans la structure de TiTeO_3F_2 , l'atome de tellure est fortement lié à trois atomes d'oxygène O1, O2 et O3 avec des distances de 1,872(4), 1,872(4) et 1,898(1) Å respectivement. La paire non engagée E de l'atome de tellure est stéréochimiquement active : elle est dirigée vers le quatrième sommet de la pyramide à base triangulaire TeO_3E (Fig. V-10(a)). Le polyèdre anionique de l'atome de tellure peut aussi être décrit comme un octaèdre très déformé TeO_5F si les trois longues distances $\text{Te1} - \text{F3}^i = 2,556(4)$ Å, $\text{Te1} - \text{O1}^{ii} = 2,731(4)$ Å et $\text{Te1} - \text{O2}^{iii} = 2,764(4)$ Å sont considérées (Fig. V-10(b)).

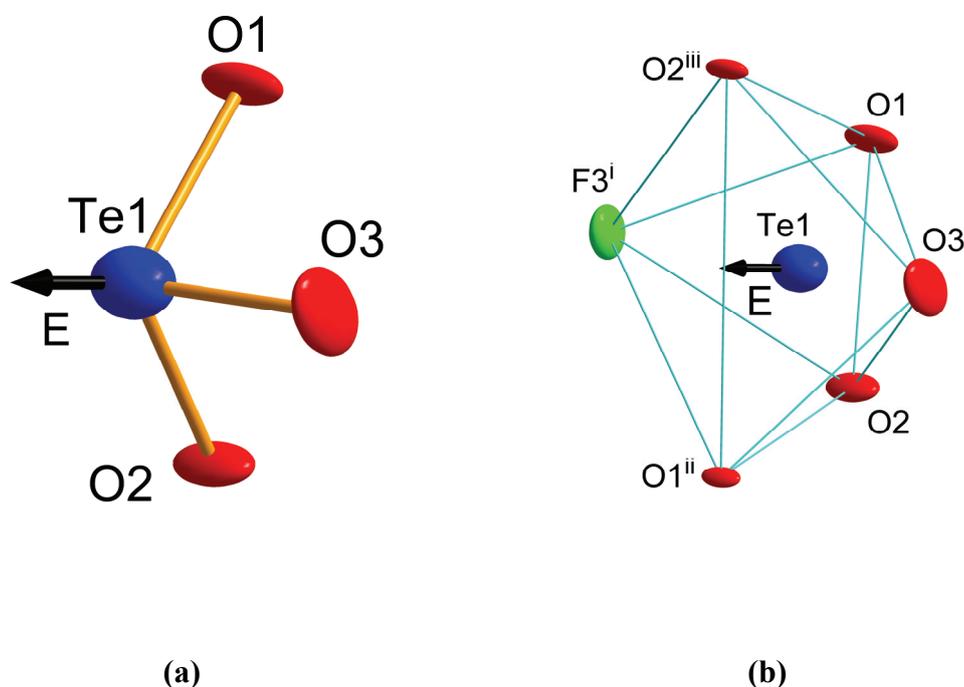


Figure V-10 : Polyèdre de coordination de l'atome de tellure. La flèche indique la direction vers laquelle pointe la paire non engagée E de l'atome de tellure.

Deux polyèdres TeO_3 partagent un sommet O3 pour former des bipolyèdres $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ avec un angle $\text{Te1} - \text{O3} - \text{Te1}^{\text{v}} = 161,1(4)^\circ$, intermédiaire entre celui observé dans les bipolyèdres linéaires homologues des phases $\text{V}_2\text{Te}_2\text{O}_7\text{F}_2$ (180°) et $\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ($138,9^\circ$) (opérateur de symétrie : $(v) : x, -y + \frac{1}{2}, z.$) (Fig. V-11).

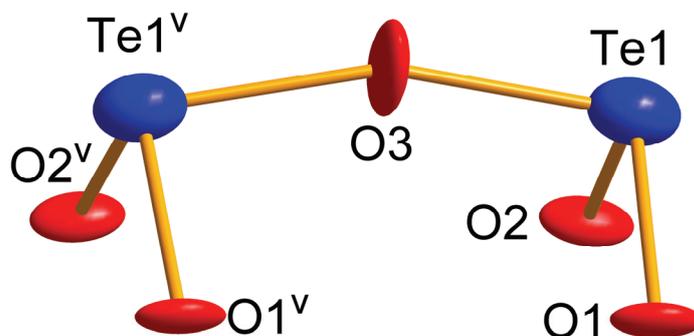


Figure V-11 : Unité Te_2O_5 de la phase TiTeO_3F_2 .

L'atome de titane dans cette structure est en coordination six. Il est entouré par deux atomes d'oxygène O1 et O2^{iv} , deux atomes de fluor F3 et F2 et deux autres anions qui occupent un site mixte O4/F1 (Fig. V-12). Le calcul des valences de liaisons (tableau V-10) sur ce dernier site montre en effet que cette valence est intermédiaire entre celle d'un atome d'oxygène et d'un atome de fluor. Pour satisfaire à la neutralité de charges de la structure, ce site doit effectivement être occupé à moitié par chacun des deux anions, ce qui conduit à un polyèdre TiO_3F_3 . Le même bilan de valence montre que le titane est sans conteste tétravalent dans cette structure, d'où sa formule TiTeO_3F_2 .

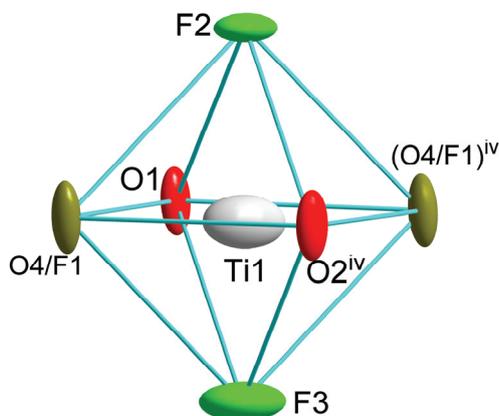


Figure V-12 : Polyèdre de coordination de l'atome de titane.

Dans cette structure, les octaèdres TiO_3F_3 sont légèrement distordus avec la liaison $\text{Ti1} - \text{F3}$ significativement plus courte que les autres. Ces octaèdres partagent des sommets F2 et O4/F1 formant ainsi des doubles chaînes de type SnF_4 [23] le long de la direction $[1\ 0\ 0]$. Les bipolyèdres $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ sont connectés à ces doubles chaînes par les sommets O1 et O2 formant ainsi des feuillets le long de la direction $[0\ 0\ 1]$. Les paires non engagées E des atomes de tellure pointent vers l'espace entre les doubles feuillets. Les doubles feuillets sont décalés de $\frac{\bar{a}}{4} + \frac{\bar{b}}{2}$ (Fig. V-13). Dans chaque feuillet, les cations Te^{4+} et Ti^{4+} forment un réseau carré simple assez régulier avec des distances $\text{Ti1} - \text{Ti1}$, $\text{Ti1} - \text{Te1}$ et $\text{Te1} - \text{Te1}$ comprises entre 3,622(2) et 4,364(1) Å (Fig. V-14).

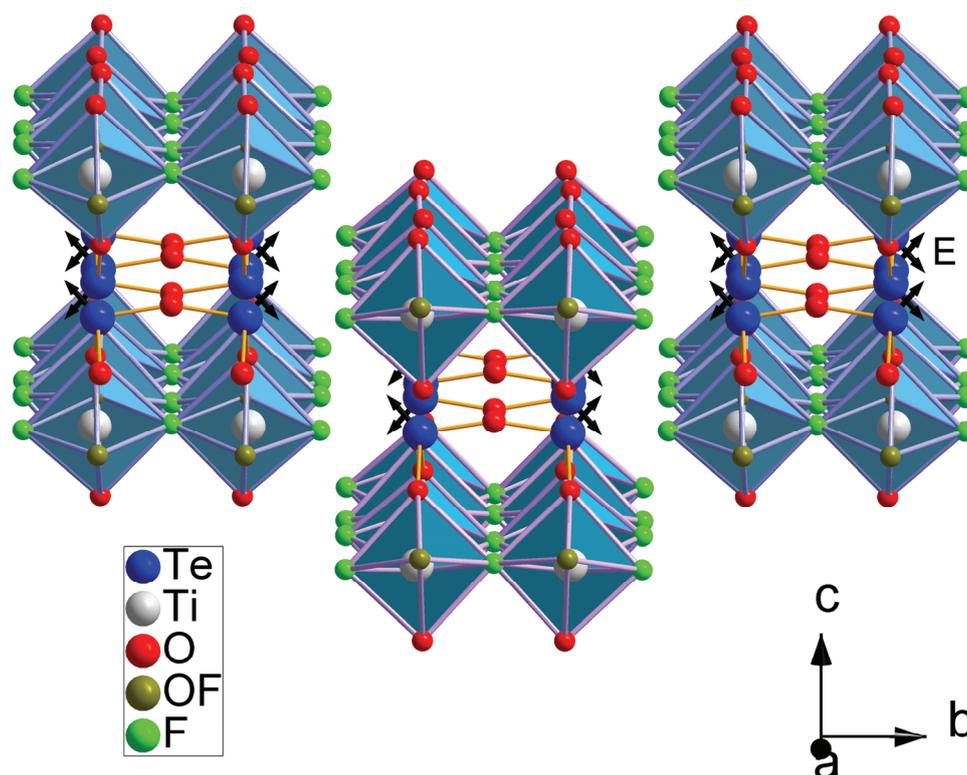


Figure V-13 : vue en perspective de la structure de TiTeO_3F_2 . Les flèches indiquent les directions vers lesquelles pointent les paires non engagées E des atomes de tellure.

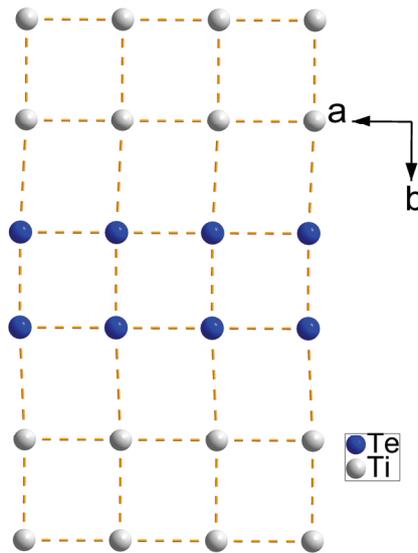


Figure V-14 : Projection sur le plan (0 0 1) montrant le réseau carré simple des cations (Ti⁴⁺, Te⁴⁺).

Les octaèdres déformés TeO₅F sont associés deux par deux à travers des sommets O3 formant aussi des doubles chaînes le long de la direction [1 0 0] en partageant les arêtes (O1 – O2). L'empilement des doubles chaînes d'octaèdres TiO₃F₃ et TeO₅F, alternant le long des deux directions [0 1 0] et [0 0 1] en partageant respectivement des sommets F3 et O1 ou O2, forme un réseau tridimensionnel relativement souple (Fig. V-15).

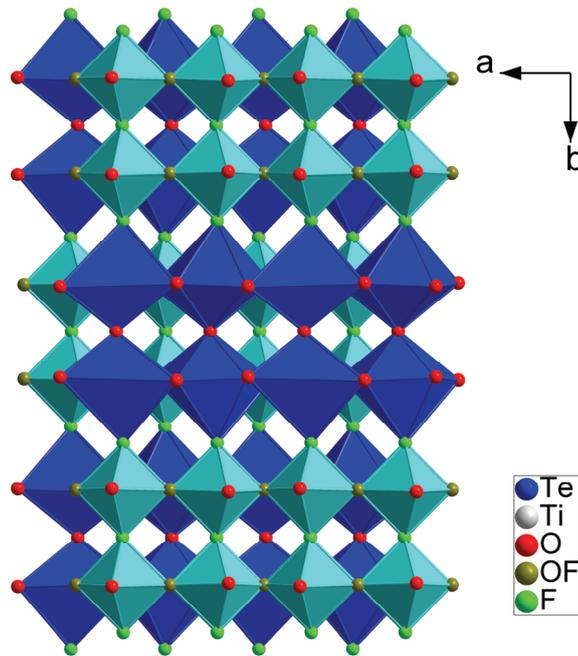


Figure V-15 : Vue en perspective de la structure de TiTeO₃F₂ montrant la succession des deux types de chaînes d'octaèdres.

Ce réseau comprend des plans (0 1 0) quasi hexagonaux ($c/a = 0,878$ au lieu de $0,866$ pour un réseau cationique hexagonal parfait inscrit dans une maille orthorhombique). Ces plans sont constitués par l'association de chaînes parallèles d'octaèdres inclinés TiO_3F_3 partageant des sommets et d'octaèdres déformés TeO_5F liés par des arêtes. Ces chaînes partagent en outre des sommets communs le long de la direction $[0 1 0]$ (Figs.V-16 et V-17).

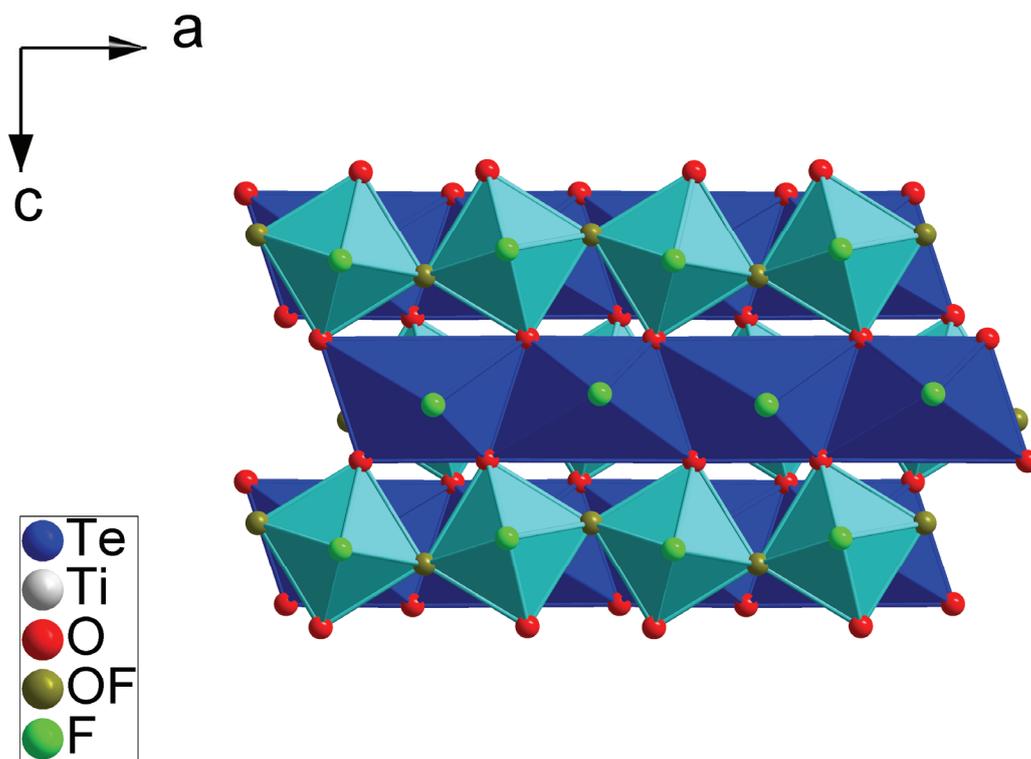


Figure V-16 : Projection sur le plan (0 1 0) montrant le réseau (Ti^{4+} , Te^{4+}) quasi hexagonal.

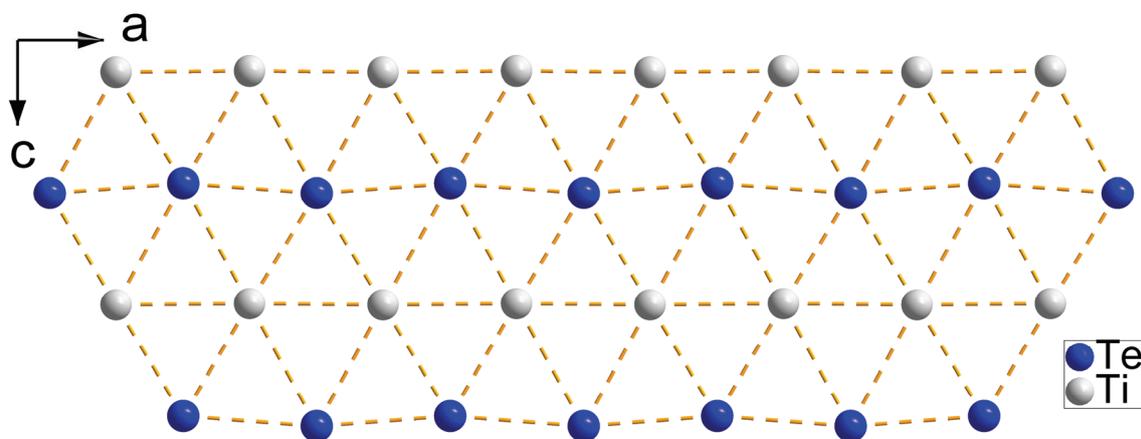


Figure V-17 : Réseau cationique hexagonal de la phase $TiTeO_3F_2$.

Remarque : Comme pour la synthèse de $V_2Te_2O_7F_2$, le processus réactionnel mis en jeu entraîne une oxydation du titane trivalent, utilisé sous forme de TiF_3 , en titane tétravalent. En attestent l'absence de coloration des cristaux isolés, alors que l'on aurait attendu une couleur rouge-brun pour un oxyfluorure de titane (III), ainsi que le bilan de valence électrostatique du tableau V-10. En dépit de l'usage d'une boîte à gants sous atmosphère d'azote sec et de tubes scellés d'or ou de platine, le titane trivalent est totalement oxydé en tétravalent. TiF_3 lui-même étant généralement stable dans de telles conditions, il pourrait s'agir d'une oxydation par le dioxyde de tellure lui-même selon un mécanisme : $4Ti^{3+} + Te^{4+} \rightarrow 4Ti^{4+} + Te^0$. Comme les produits réactionnels sont vraisemblablement hors équilibre, les cristaux poussant dans un bain plus ou moins fondu de composition complexe (oxyfluorures de tellure...), la présence de tellure métallique peut passer aisément inaperçue.

V.3. Conclusion

La manipulation de VF_3 et TiF_3 dans une boîte à gant sous atmosphère d'azote n'a pas empêché l'oxydation de ces réactifs pendant le traitement thermique. Nous avons caractérisé deux nouvelles phases du tellure (IV) : $V_2Te_2O_7F_2$ et $TiTeO_3F_2$. Dans ces deux composés, les atomes de tellure forment des unités Te_2O_5 qui relient respectivement les chaînes d'octaèdres du vanadium et du titane.

VI. Etude structurale de quelques
oxyfluorotellurates (IV) plus complexes

Ce chapitre est consacré à la caractérisation structurale d'un oxyfluorotellurate d'indium et d'un nouvel oxyfluorure de tellure (IV). Ces deux composés ont été identifiés sous forme de monocristaux au cours de l'étude du système In – Te – O – F.

VI.1. Résolution structurale de la phase $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$

L'existence des deux phases InTeO_3F et $\text{InTe}_2\text{O}_5\text{F}$ nous a incité à explorer d'avantage le système In – Te – O – F. Cette étude nous a permis de mettre en évidence une nouvelle phase beaucoup plus riche en indium dans ce système.

VI.1.1. Détermination de la structure

Les conditions d'enregistrement pour le composé $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$ sont indiquées au tableau VI-1. Les coordonnées atomiques affinées ainsi que les paramètres de déplacement thermique anisotrope sont reportés dans les tableaux VI-2 et VI-3 respectivement. Les valences de liaisons sont données dans le tableau VI-4. Les principales distances interatomiques et les angles de liaisons sont donnés dans le tableau VI-5.

Tableau VI-1 : Conditions d'enregistrement par diffraction des rayons X sur monocristal et données cristallographiques de la phase $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$.

Formule	$\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$
Masse molaire (g mol^{-1})	653,06
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Cmmm
Paramètres de maille (Å)	$a = 7,850(2)$; $b = 27,637(6)$; $c = 4,098(1)$
Volume (Å^3)	889,1(4)
Z	4
Densité (calculée) (Mg.m^{-3})	$d_{\text{calc.}} = 4,879$
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	11,03
Correction d'absorption	Multiscan (SADABS)
$F(000)$	1144
Dimensions du cristal (mm)	$0,09 \times 0,05 \times 0,03$
Domaine angulaire (θ)°	5,19 – 27,47
Limites d'enregistrement	$-9 \leq h \leq 10$, $-35 \leq k \leq 35$, $-5 \leq l \leq 5$
Nombre de réflexions mesurées	5970
Nombre de réflexions indépendantes	634 [R(int) = 0,0596]
Méthode d'affinement	Par moindres carrés sur F^2
Données / restrictions / paramètres	634 / 0 / 61
Facteur de véracité sur F^2	1,216
$R (I > 2\sigma(I))$	$R1 = 0,028$, $wR2 = 0,056$
R (ensemble des données)	$R1 = 0,045$, $wR2 = 0,069$
Coefficient d'extinction	0,0040(2)
Densité électronique résiduelle et trou (e.Å^{-3})	2,10 et -1,16

Tableau VI-2 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope équivalents (\AA^2) de la phase $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$.

Atome	x	y	z	U_{eq}
In1	0,5000	0,6237(1)	0,0000	0,0080(3)
In2	0,7652(1)	0,5000	0,0000	0,0069(3)
In3	0,7500	0,7500	0,0000	0,0112(3)
Te1	0,9433(4)	0,6060(2)	0,0000	0,0206(8)
Te2	0,902(2)	0,6226(8)	0,0000	0,022(3)
O1	0,7059(9)	0,5780(3)	0,0000	0,0171(15)
O2	1,000	0,5423(4)	0,0000	0,036(4)
F1	0,7546(1)	0,5000	0,5000	0,026(2)
F2	0,7500	0,7500	0,5000	0,033(3)
F3	0,5000	0,6276(4)	0,5000	0,027(2)
F4	1,0000	0,7289(3)	0,0000	0,031(3)
F5	0,5000	0,5000	0,0000	0,033(4)
F6	0,6849(8)	0,6784(2)	0,0000	0,0268(15)
F7	0,928(4)	0,6145(10)	0,5000	0,007(6)
F8	1,0000	0,596(2)	0,5000	0,007(6)

Tableau VI-3 : Paramètres de déplacement thermique anisotrope (\AA^2) de la phase $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$.

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
In1	0,0071(4)	0,0094(4)	0,0074(4)	0,0000	0,0000	0,0000
In2	0,0056(5)	0,0088(5)	0,0064(5)	0,0000	0,0000	0,0000
In3	0,0120(5)	0,0120(5)	0,0097(5)	0,0000	0,0000	-0,0014(4)
Te1	0,0095(11)	0,0090(15)	0,0434(12)	0,0000	0,0000	-0,0021(9)
O2	0,010(5)	0,013(5)	0,086(11)	0,0000	0,0000	0,0000
F1	0,030(5)	0,038(5)	0,009(4)	0,0000	0,0000	0,0000
F2	0,053(7)	0,037(5)	0,010(5)	0,0000	0,0000	0,003(5)
F3	0,033(5)	0,041(5)	0,007(4)	0,0000	0,0000	0,0000
F4	0,010(4)	0,022(5)	0,062(8)	0,0000	0,0000	0,0000
F5	0,004(6)	0,056(9)	0,039(9)	0,0000	0,0000	0,0000
F6	0,021(3)	0,016(3)	0,044(4)	0,0000	0,0000	-0,010(3)

Tableau VI-4 : Valences de liaisons des différents atomes de la phase $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$.

Atome	In1	In2	In3	Te1	v_i
O1	$2 \times 0,679$	$2 \times 0,436$		$0,883 / 0,091$	2,09
O2		$2 \times 0,467$		1,570	2,50
F1		$2 \times 0,497$			0,99
F2			$2 \times 0,499$		1,00
F3	$2 \times 0,496$				0,99
F4			$2 \times 0,502$		1,00
F5		0,456			0,91
F6	$2 \times 0,441$		$2 \times 0,506$	0,091	1,04
F7				0,761	1,52
v_i	3,23	3,26	3,01	3,40	

Tableau VI-5 : Principales distances (Å), principaux angles (°) et opérateurs de symétrie de la phase $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$.

In1 – O1 ⁱⁱ	2,051(7)	In3 – F6 ^{vi}	2,044(6)
In1 – O1	2,051(7)	In3 – F6	2,044(6)
In1 – F3 ⁱⁱⁱ	2,052(1)	In3 – F4 ^{vi}	2,048(3)
In1 – F3	2,052(1)	In3 – F4	2,048(3)
In1 – F6 ⁱⁱ	2,096(6)	In3 – F2 ⁱⁱⁱ	2,049(1)
In1 – F6	2,096(6)	In3 – F2	2,049(1)
In2 – F1 ⁱⁱⁱ	2,051(1)	Te1 – O2	1,815(12)
In2 – F1	2,051(1)	Te1 – O1	2,017(8)
In2 – F5	2,083(1)	Te1 – F7	2,066(4)
In2 – O2 ^v	2,182(6)	Te1 – F6	2,853(7)
In2 – O2	2,182(6)	Te1 – O1 ⁱ	2,864(7)
In2 – O1 ^{iv}	2,206(7)		
In2 – O1	2,206(7)		
O1 – In1 – F6	84,1(3)	O1 ^{iv} – In2 – O2 ^v	69,89(14)
O1 – In1 – F3	91,84(18)	O1 ^{iv} – In2 – O2	134,6(3)
O1 – In1 – F6 ⁱⁱ	171,8(3)	O1 ^{iv} – In2 – O1	155,6(4)
O1 – In1 – O1 ⁱⁱ	104,0(4)	O1 ^{iv} – In2 – F1 ⁱⁱⁱ	89,51(6)
O1 – In1 – F3 ⁱⁱⁱ	91,84(18)	O2 ^v – In2 – O2	64,8(5)
F6 – In1 – F3	87,8 (2)	O2 ^v – In2 – O1	134,79(14)
F6 – In1 – F6 ⁱⁱ	87,7(4)	O2 ^v – In2 – F1 ⁱⁱⁱ	92,0 (2)
F6 – In1 – O1 ⁱⁱ	171,8(3)	O2 – In2 – O1	69,8(3)
F6 – In1 – F3 ⁱⁱⁱ	87,8(2)	O2 – In2 – F1 ⁱⁱⁱ	92,0(2)
F3 – In1 – F6 ⁱⁱ	87,8 (2)	O1 – In2 – F1 ⁱⁱⁱ	89,51(6)
F3 – In1 – O1 ⁱⁱ	91,82(1)	F2 – In3 – F6	90
F3 – In1 – F3 ⁱⁱⁱ	174,0(6)	F2 – In3 – F4 ^{vi}	90
F6 ⁱⁱ – In1 – O1 ⁱⁱ	84,1(3)	F2 – In3 – F2 ⁱⁱⁱ	180
F6 ⁱⁱ – In1 – F3 ⁱⁱⁱ	87,8 (2)	F2 – In3 – F6 ^{vi}	90
O1 ⁱⁱ – In1 – F3 ⁱⁱⁱ	91,82(1)	F2 – In3 – F4	90
F1 – In2 – F5	87,7(3)	F6 – In3 – F4 ^{vi}	92,1(3)
F1 – In2 – O1 ^{iv}	89,48(4)	F6 – In3 – F2 ⁱⁱⁱ	90
F1 – In2 – O2 ^v	92,0 (2)	F6 – In3 – F6 ^{vi}	180,000(2)
F1 – In2 – O2	92,0(2)	F6 – In3 – F4	87,9(3)
F1 – In2 – O1	89,48(4)	F4 ^{vi} – In3 – F2 ⁱⁱⁱ	90
F1 – In2 – F1 ⁱⁱⁱ	175,1(4)	F4 ^{vi} – In3 – F6 ^{vi}	87,9(3)
F5 – In2 – O1 ^{iv}	77,8(2)	F4 ^{vi} – In3 – F4	180,000(2)
F5 – In2 – O2 ^v	147,6(2)	F2 ⁱⁱⁱ – In3 – F6 ^{vi}	90
F5 – In2 – O2	147,6(2)	F2 ⁱⁱⁱ – In3 – F4	90
F5 – In2 – O1	77,8(2)	F6 ^{vi} – In3 – F4	92,1(3)
F5 – In2 – F1 ⁱⁱⁱ	87,7(3)		

(i) : $-x + 2, y, -z$; (ii) : $-x + 1, y, -z$; (iii) : $x, y, z - 1$; (iv) : $x, -y + 1, -z$;

(v) : $-x + 2, -y + 1, z$; (vi) : $-x + \frac{3}{2}, -y + \frac{3}{2}, z$.

VI.1.2. Description de la structure

La structure de $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$ consiste en une association par sommets de couches identiques. Le squelette de ces couches est défini par les atomes d'indium qui sont en coordination six et sept et qui délimitent des tunnels de section hexagonale (Fig. VI-3). Ceci est bien en accord avec la cristallographie de ce cation trivalent comme il a été observé dans la série de phases $M\text{In}_3\text{F}_{10}$ ($M = \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+$) [53] et dans $\text{Ba}_5\text{In}_3\text{F}_{19}$ [54].

Dans cette structure, le cation $\text{In}1^{3+}$ est entouré de quatre atomes de fluor et deux atomes d'oxygène. Il occupe le centre d'un octaèdre presque parfait InO_2F_4 (Fig. VI-1a). $\text{In}2^{3+}$ forme plutôt une bipyramide pentagonale InO_4F_3 en attirant dans sa sphère de coordination quatre atomes d'oxygène et trois atomes de fluor (Fig. VI-1b). L'environnement de $\text{In}3^{3+}$ est entièrement fluoré et constitue un octaèdre parfait InF_6 (Fig. VI-1c).

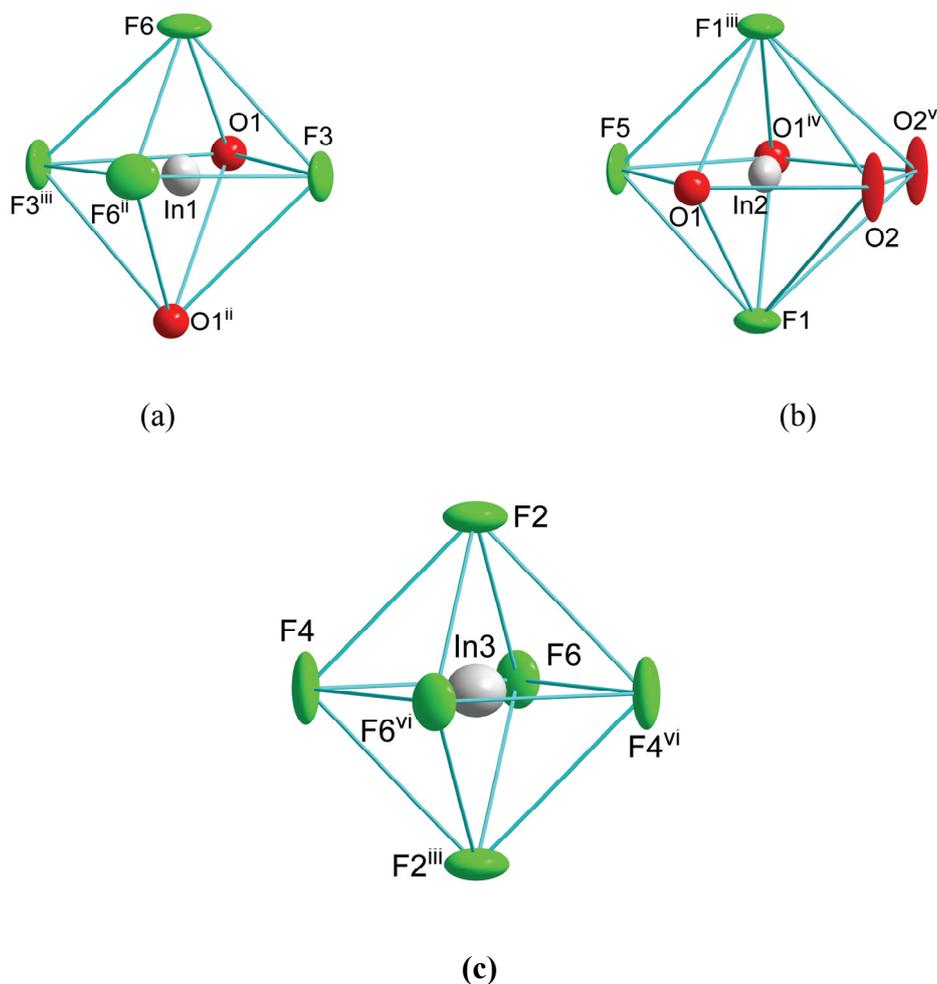


Figure VI-1 : Les polyèdres anioniques de: (a) : $\text{In}1^{3+}$, (b) : $\text{In}2^{3+}$, (c) : $\text{In}3^{3+}$.

La structure de $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$ peut être considérée comme une intercroissance de rubans parallèles de deux types : $M\text{In}_3\text{F}_{10}$ et bronze de tungstène hexagonal (*HTB*). Deux unités de base peuvent être distinguées. La première est constituée de quatre polyèdres : deux bipyramides pentagonales $\text{In}_2\text{O}_4\text{F}_3$ liées par un sommet F5 et partageant quatre sommets O1 avec deux octaèdres $\text{In}\text{O}_2\text{F}_4$ (Fig. VI-2a). Ces unités partagent des arêtes (O2 – O2) pour donner des rubans parallèles à la direction $[1\ 0\ 0]$ (Fig. VI-2b). Ces rubans constituent le squelette de base des structures des phases $M\text{In}_3\text{F}_{10}$ et $\text{Na}M^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ ($M = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ et Zn^{2+}) [55]. La deuxième unité de base est une chaîne d'octaèdres parallèle à la direction $[1\ 0\ 0]$ (Fig. VI-2c). Ces octaèdres sont inclinés dans la direction $[0\ 1\ 0]$ et partagent des sommets F4 (Fig. VI-2c). Ces chaînes partagent des octaèdres $\text{In}\text{O}_2\text{F}_4$ avec les rubans de types $M\text{In}_3\text{F}_{10}$ pour donner des rubans plus larges qui constituent les 2/3 d'une structure de type bronze hexagonal de tungstène (Fig. VI-2d).

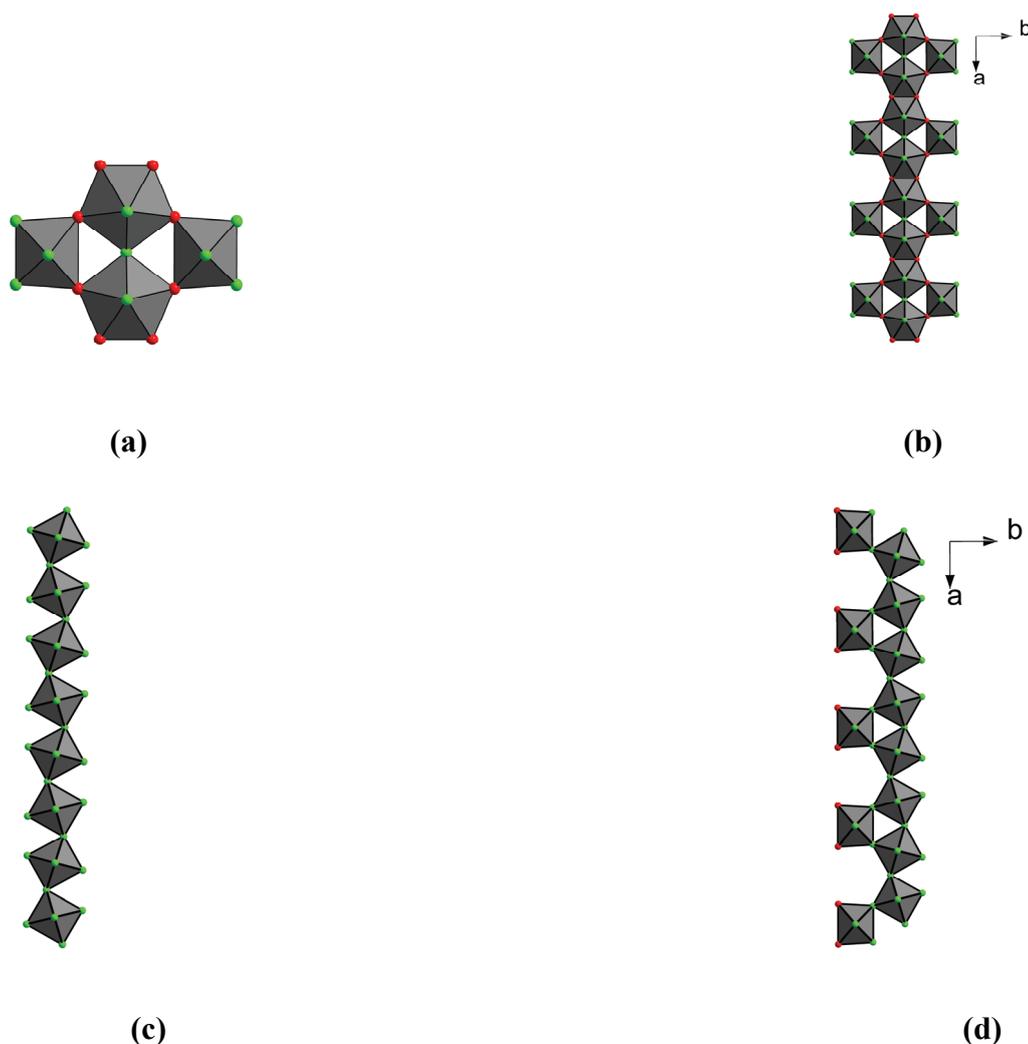


Figure VI-2 : configuration des deux types structuraux de la structure $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$.

Il est à noter que la structure du bronze hexagonal de tungstène résulte de l'association en couche de six octaèdres WO_6 partageant des sommets, délimitant ainsi des tunnels de section hexagonale. Dans la structure du composé $In_3TeO_3F_7$, deux parmi les six octaèdres sont remplacés par deux bipyramides pentagonales partageant une arête au lieu d'un sommet. Les angles $In1 - F6 - In3 = 150,9(5)^\circ$ et $In3 - F4 - In3 = 146,6(7)^\circ$ sont comparables à l'angle $W - O - W = 150^\circ$ du bronze de tungstène hexagonal [56].

Ces deux types de rubans alternent en partageant des sommets le long de $[0\ 1\ 0]$ pour donner un réseau hybride avec des tunnels unidimensionnels de section hexagonale (Fig. VI-3).

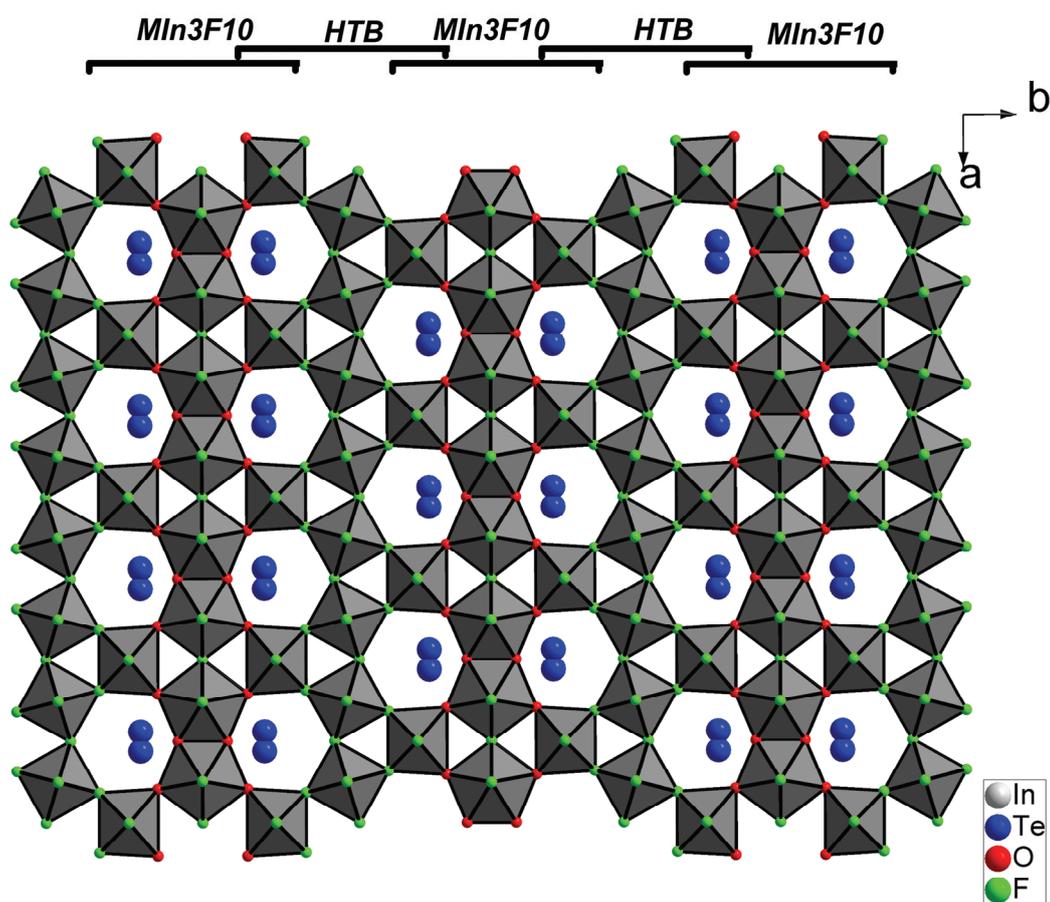


Figure VI-3 : Projection sur le plan (0 0 1) montrant le réseau bidimensionnel de la structure du composé $In_3TeO_3F_7$.

Le réseau formé par les atomes d'indium est un réseau plan mixte $[(3.6.3.6)^2.(3^2.6^2)]$ (Fig. VI-4) qui est l'association de deux types de réseaux plans réguliers : $3.6.3.6$ et $3^2.6^2$ [25].

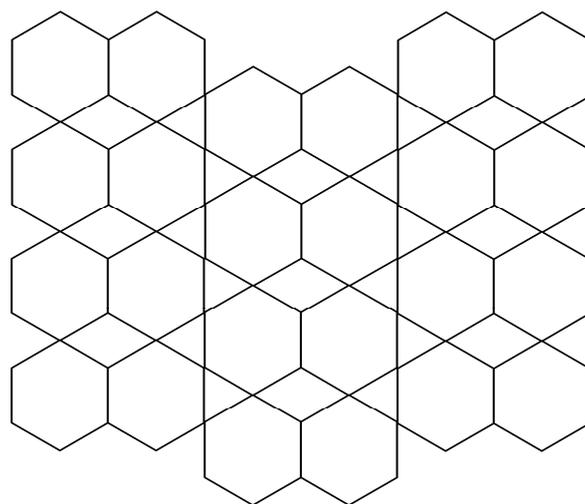


Figure VI-4 : Réseau plan mixte $[(3.6.3.6)^2.(3^2.6^2)]$ des atomes d'indium dans la phase $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$.

Les atomes de tellure sont insérés dans les tunnels. Ils sont excentrés vers les côtés occupés par les atomes d'oxygène. Ce phénomène s'explique par la forte activité de la paire non engagée E de l'atome de tellure. Ce décentrage est aussi observé dans la série de phases $M\text{TeF}_5$ ($M = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+$) [7] où l'atome de tellure se déplace du centre des cubes anioniques vers une face carrée. Dans la structure $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$, l'atome de tellure occupe un site très proche d'un plan miroir (1 0 0). Son site symétrique est à seulement 0,888(6) Å. Les deux sites ont le même environnement anionique mais ils ne peuvent pas être occupés simultanément. Les cations Te1 et, par extension, les tunnels hexagonaux forment un réseau semi-régulier $3^3.4^2$ intermédiaire entre un réseau triangulaire 3^6 et un réseau carré 4^4 .

VI.1.3. Ordre à courte distance de Te1 et F7 dans les tunnels hexagonaux

Dans la structure de $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$, chaque atome de tellure est lié à deux atomes d'oxygène O1 et O2, appartenant à l'hexagone anionique situé à la même cote z, et à un atome de fluor F7 inséré lui aussi dans le tunnel. Deux anions supplémentaires O1ⁱ et F6 peuvent être ajoutés à l'environnement anionique de l'atome de tellure et appartiennent aussi à l'hexagone anionique. Les anions F7 et les cations Te1 occupent statistiquement deux sites différents et très proches du miroir (1 0 0) (distances F7 – F7 = 1,11(5) Å et Te1 – Te1 = 0,888(6) Å). Le site des cations Te1 est à moitié occupé alors que celui des anions F7 n'est occupé qu'au quart. Il y a donc un seul anion F7 pour deux cations Te1. Cet anion doit être nécessairement inséré entre deux cations Te1 consécutifs le long de la direction [0 0 1].

En considérant le dédoublement des sites Te1 et F7, plusieurs modèles d'ordre à courte distance peuvent être proposés pour décrire la structure locale à l'intérieur des tunnels. Cette dernière est vraisemblablement constituée de bipolyèdres $[\text{Te}_2\text{O}_4\text{F}]^-$ qui peuvent être linéaires, alignés le long de $[0\ 0\ 1]$ et occuper un côté ou l'autre du miroir (Fig. VI-5a). Ces bipolyèdres peuvent aussi présenter une angulation Te1 – F7 – Te1: les atomes Te1 et/ou F7 se situent alors de part et d'autre du miroir (Figs. VI-5b, VI-5c).

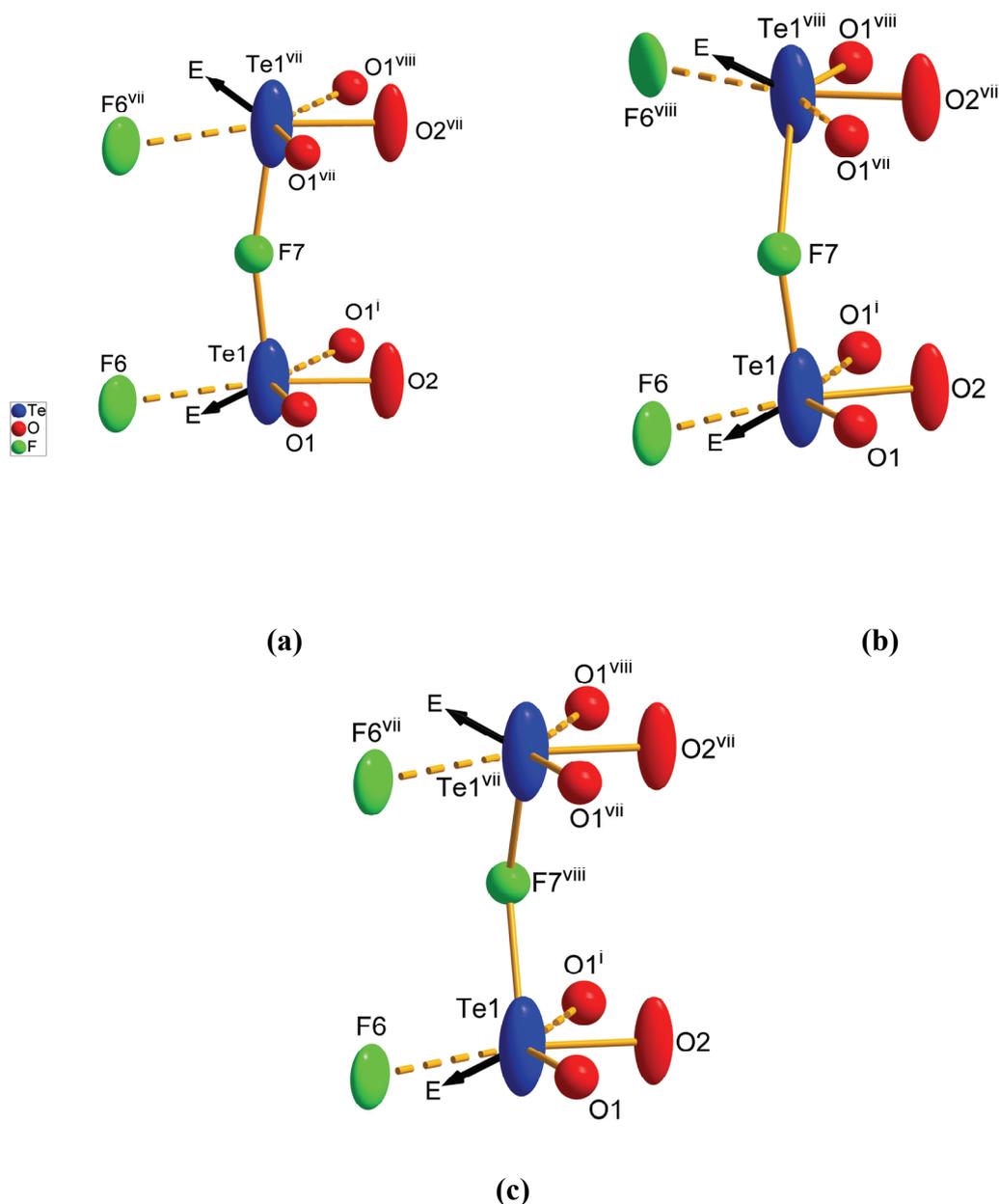


Figure VI-5 : Différents modèles de bipolyèdres $[\text{Te}_2\text{O}_4\text{F}]^-$ dans les tunnels hexagonaux :
(a) : Les atomes Te1 et F7 sont du même côté du miroir, (b) : Un cation Te1 et un anion F7 sont du même côté, le deuxième cation Te1 est de l'autre côté du miroir, (c) : Les deux cations Te1 sont du même côté, l'anion F7 occupe l'autre côté. La flèche indique la direction vers laquelle pointe la paire non engagée E de l'atome de tellure.

Pour estimer le modèle le plus probable pour ces bipolyèdres, nous avons eu recours au critère du bilan de valence des atomes Te1 et F7. Le résultat de ce calcul est présenté au tableau VI-6.

Tableau VI-6 : Bilan des valences de liaisons des atomes pour les trois configurations possibles des bipolyèdres $[\text{Te}_2\text{O}_4\text{F}]^-$.

	Configuration (a)	Configuration (b)	Configuration (c)
v_i (Te1)	3,40	3,40	3,04
v_i (Te1 ^{vii})	3,40		3,04
v_i (Te1 ^{viii})		3,04	
v_i (F7)	1,52	1,173	
v_i (F7 ^{viii})			0,824

Les configurations (a) et (c) donnent un environnement anionique identique pour l'atome Te1 mais le bilan de valence de cet atome ainsi que celui de F7 est très faible pour la configuration c ce qui l'exclut. La configuration (b) envisage deux environnements anioniques différents de l'atome Te1. Le bilan de valence de l'atome Te1^{viii} est faible. Cette configuration donne un bilan de valence correct pour l'atome F7. Mais étant donnée la différence de poids entre l'atome de tellure et l'atome de fluor, cette deuxième configuration sera aussi exclue car la perturbation qu'elle apporte est sur l'atome le plus lourd. La configuration (a), malgré le bilan de valence un peu fort de l'atome de fluor, nous semble la plus logique car elle offre un seul environnement anionique pour l'atome de tellure et un bilan de valence plus correct que les deux autres. Les bipolyèdres $[\text{Te}_2\text{O}_4\text{F}]^-$ s'étendent le long de la direction $[0\ 0\ 1]$ d'une manière désordonnée. Un modèle explicatif est donné à la figure Fig. VI-6.

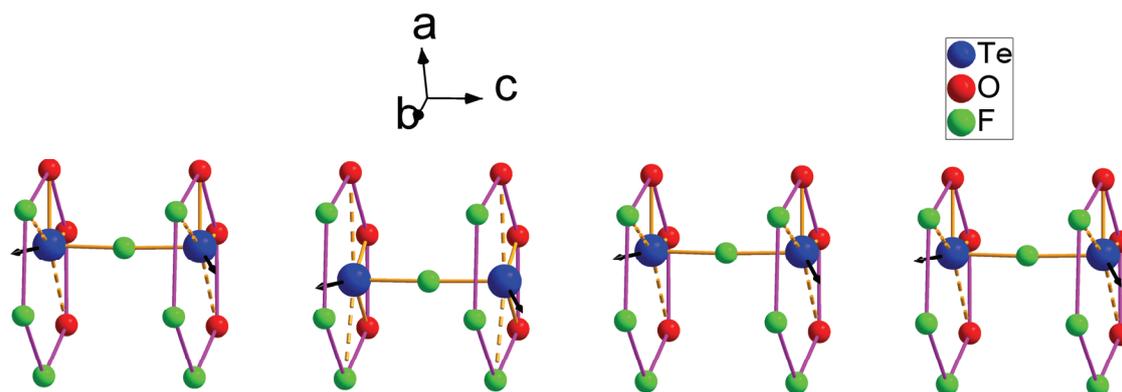


Figure VI-6 : Un modèle de la succession des bipolyèdres $[\text{Te}_2\text{O}_4\text{F}]^-$ dans les tunnels le long de la direction $[0\ 0\ 1]$. Les flèches indiquent les directions vers lesquelles pointent les paires non engagées E des atomes de tellure.

VI.1.4. Comparaison de la phase $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$ à d'autres phases ayant un élément à paire non engagée E

Des bipolyèdres similaires à $[\text{Te}_2\text{O}_4\text{F}]^-$ sont décrits dans certaines structures analogues au type bronze et contenant des cations à paire non engagée E (Te^{4+} ou Sb^{3+}) telles que les structures $\text{Sb}_{0,16}\text{WO}_3$ [57], $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ [58] et $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ [59].

La structure de $\text{Sb}_{0,16}\text{WO}_3$ est une intercroissance de rubans de type *bronze de tungstène hexagonal (HTB)* partiellement superposés avec des rubans de type *perovskite* le long de la direction $[0\ 1\ 0]$. Les cations Sb^{3+} occupent une position similaire à celle de Te^{4+} dans la phase $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$, décalés du centre des tunnels hexagonaux de part et d'autre d'un miroir sur un site qu'ils occupent de manière statistique avec un taux d'occupation fractionnaire (Fig. VI-7). Une surstructure complexe est suggérée pour expliquer qualitativement un ordre partiel des cations Sb^{3+} sur ce site.

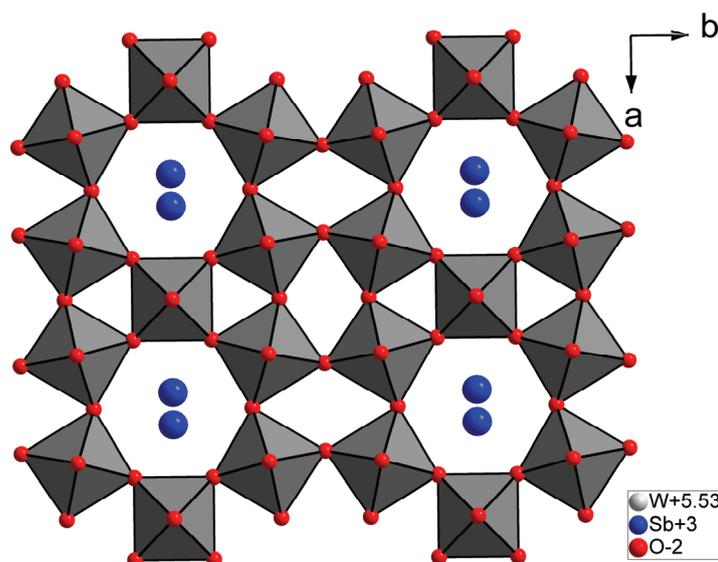


Figure VI-7 : Projection sur le plan (0 0 1) de la structure du composé $\text{Sb}_{0,16}\text{WO}_3$ montrant l'ITB et le dédoublement du site occupé par les cations Sb^{3+} .

La variété orthorhombique de la phase $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ et la phase $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ sont aussi basées sur une intercroissance de bronze hexagonal. Contrairement à la phase $\text{Sb}_{0,16}\text{WO}_3$, les atomes de tellure et d'antimoine ne sont pas insérés seuls dans les tunnels mais forment des chaînes $[\text{Te} - \text{O}]_\infty$ et $[\text{Sb} - \text{O} - \text{Sb}]$ respectivement. Cette dernière configuration du cation Sb^{3+} correspond au modèle linéaire du bipolyèdre $[\text{Te}_2\text{O}_4\text{F}]^-$ envisagé précédemment.

VI.1.5. Surstructure : modèle d'ordre à moyenne distance

L'analyse des sections de Fourier-différence au cours de l'affinement montre des résidus significatifs de densité électronique ($\Delta\rho_1 = 5,62 \text{ e. \AA}^{-3}$ et $\Delta\rho_2 = 2,91 \text{ e. \AA}^{-3}$) à proximité des sites Te1 et F7. Le premier pic est à $1,89 \text{ \AA}$ de O1 et $2,02 \text{ \AA}$ de F6, le second est à $2,16 \text{ \AA}$ de Te1 et $2,44 \text{ \AA}$ de O2. Ces pics pourraient correspondre à des sites faiblement occupés par du tellure et du fluor (Te2, F8) respectivement, relaxés de ces sites Te1 et F7. A ce stade de l'affinement $R_1 = 0,046$ et $wR_2 = 0,100$. Le traitement *ad hoc* de ces densités résiduelles en corrélant leur taux d'occupation total à 0,5 pour Te1 et Te2 et 0,125 pour F7 et F8 conduit à un affinement nettement amélioré avec $R_1 = 0,028$ et $wR_2 = 0,058$, les densités électroniques résiduelles étant réduites à $\Delta\rho_{\text{max}} = 2,15 \text{ e. \AA}^{-3}$ et $\Delta\rho_{\text{min}} = -1,09 \text{ e. \AA}^{-3}$.

La présence des deux sites Te2 et F8 avec des taux d'occupation très faibles peut être expliquée probablement par des associations en chaînes plus complexes des atomes de tellure et de fluor dans les tunnels, engendrant des légers réaménagements des sites cationiques et anioniques correspondants.

Une étude systématique des plans réciproques de diffraction de plusieurs cristaux ayant subi des traitements thermiques différents (recuits plus longs ou multiples, à diverses températures) montre la présence d'une surstructure correspondant à une maille plus grande orthorhombique comprenant des traînées assez diffuses intercalées entre les plans réciproques $1kl$, $2kl$ et $3kl$ du sous-réseau (Fig. VI-8(a)) et formant ainsi des nouveaux plans diffus $1,5kl$, $2,5kl$ et $3,5kl$. Dans ces plans, les taches de diffraction s'allongent fortement le long de la direction $[0\ k\ 0]$, formant des séries de lignes interrompues comme le montre la figure VI-8(b) correspondant au plan réciproque reconstitué $1,5kl$.

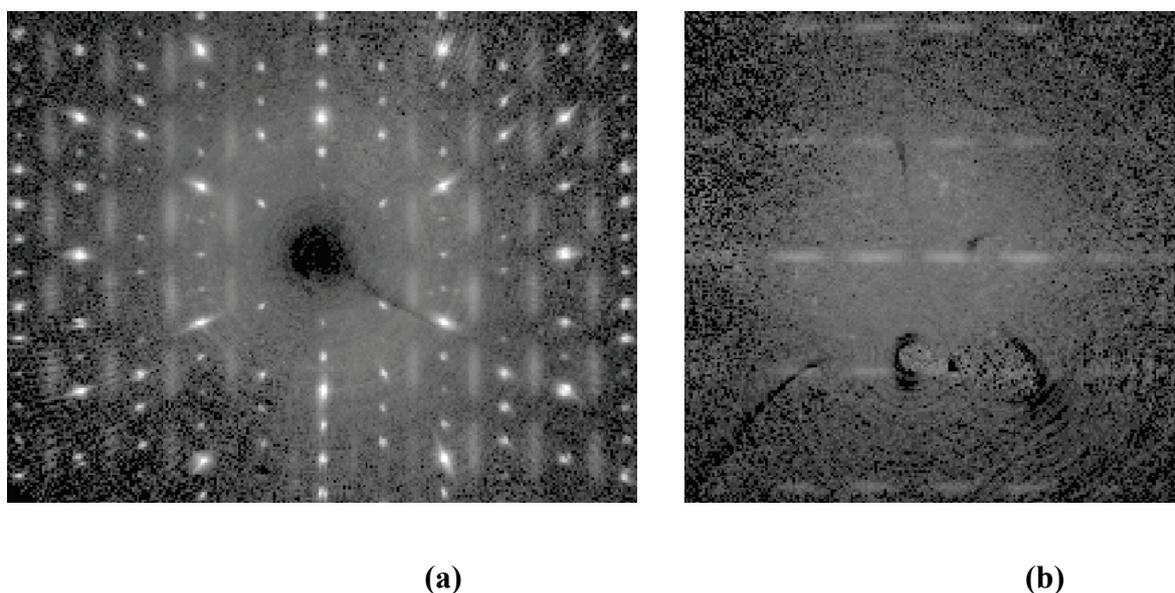


Figure VI-8 : (a) Plan réciproque $hk0$ de la phase $In_3TeO_3F_7$. (b) Plan réciproque diffus $1,5kl$ montrant les lignes interrompues de taches diffuses.

Des phénomènes similaires sont observés dans des phases qui dérivent du type structural *bronze* et résultent généralement d'un ordre à courte ou à moyenne distance entre défauts (cations interstitiels) dans les tunnels de cette structure.

Si l'on considère que le paramètre a de la structure étudiée est sans ambiguïté doublé par la présence des plans de taches diffuses, bien que le groupe d'espace de la superstructure diffuse soit impossible à établir, on peut supposer que la moitié des plans miroirs perpendiculaires à la direction $[1\ 0\ 0]$ de la structure de base (groupe d'espace $Cmmm$) disparaît. Cette disparition laisse inchangé le squelette des atomes d'indium mais non le réseau de $Te1(Te2)$ et $F7(F8)$. L'existence de cette surstructure est probablement liée à la perte de l'occupation statistique des sites $Te1$ et $F7$. Un ordre partiel à longue distance peut s'établir sur ces sites le long de la direction $[1\ 0\ 0]$. La figure VI-3 montre que pour une rangée de tunnels hexagonaux le long de cette direction, le décalage successif ordonné des bipolyèdres $[Te_2O_4F]^-$ mène au doublement du paramètre a . La présence des taches diffuses allongées le long de la direction $[0\ 1\ 0]$ peut être expliquée de la manière suivante : si les distances $Te1 - Te1$ sont relativement longues et régulières le long de la direction $[1\ 0\ 0]$, comprise entre 6,90 à 8,91 Å, deux types différents de distances $Te1 - Te1$ sont présents le long de la direction $[0\ 1\ 0]$: des distances longues (8,43 – 9,27 Å) qui séparent deux cations $Te1$ par l'intermédiaire d'un octaèdre d'indium et des distances plus courtes (5,94 et 6,01 Å) qui séparent les cations $Te1$ uniquement par une arête $O2 - O2$ connectée à deux bipyramides pentagonales $In_2O_4F_3$ (Fig. VI-9). L'ordre à longue distance qui s'établit le long de la direction $[1\ 0\ 0]$ entre les bipolyèdres $[Te_2O_4F]^-$ est probablement assez strict entre les bipolyèdres de $Te1$ les plus proches le long de la direction $[0\ 1\ 0]$ mais beaucoup plus faible ou inexistant entre les plus distants. Cette hypothèse doit être vérifiée par d'autres calculs qui sont compliqués par les densités résiduelles correspondant aux composantes $Te2$ et $F8$ des sites $Te1$ et $F7$ respectivement dans les tunnels.

Une surstructure similaire est décrite pour la phase $Sb_{0,16}WO_3$ sur la base de mesures de diffraction d'électrons (ED). Ces calculs mènent à la détermination des paramètres de super maille : $a_s = 14,98$ Å, $b_s = 20,55$ Å et $c_s = 15,30$ Å mais pas de son groupe d'espace ni d'un modèle structural détaillé.

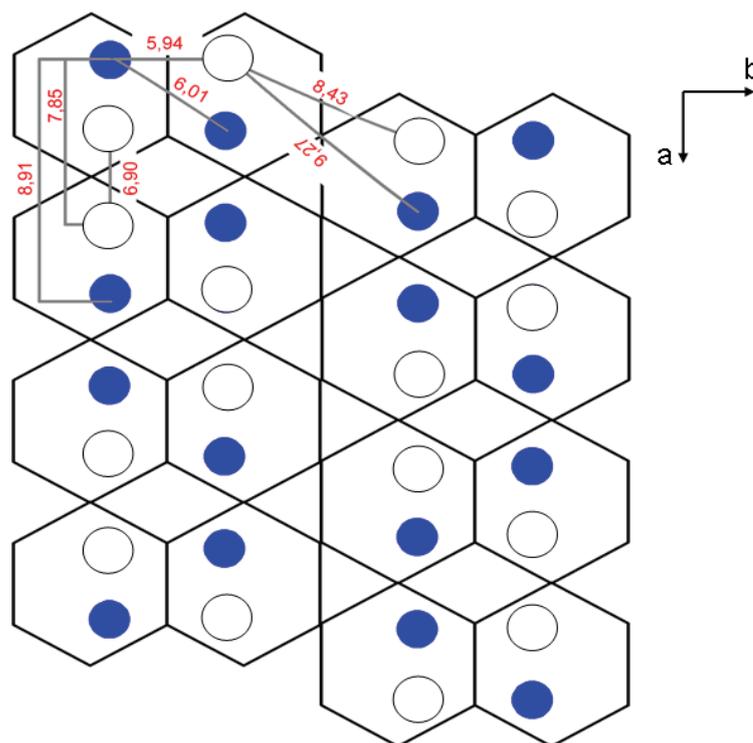


Figure VI-9 : Représentation schématique de l'ordre des atomes de tellure (représenté en bleu) le long de la direction $[1\ 0\ 0]$ et de la direction $[0\ 1\ 0]$, les ronds blancs représentent les sites non occupés par les atomes de tellure dans ce modèle.

En conclusion, ce nouveau type structural est particulièrement intéressant par la présence des cations Te^{4+} à l'intérieur des tunnels d'une structure hybride des types structuraux bronze hexagonal de tungstène (*HTB*) et $M\text{In}_3\text{F}_{10}$. Un ordre partiel des bipolyèdres $\text{Te}_2\text{O}_4\text{F}$ dans les tunnels a été envisagé pour expliquer les tâches diffuses observées. Il sera très intéressant d'étudier de manière plus approfondie les caractéristiques structurales de cette surstructure diffuse et d'essayer de synthétiser d'autres composés contenant des cations à paire non engagée E dans des cavités de la structure.

VI.2. Résolution structurale de $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$

VI.2.1. Introduction

Une étude du diagramme de phase du système binaire $\text{TeO}_2 - \text{TeF}_4$ a été déjà réalisée [3]. Deux phases cristallines (TeOF_2 , $\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_2$) ont été isolées et caractérisées structuralement dans ce système ainsi qu'un domaine vitreux. Ce dernier s'étend de 10 à 80% TeO_2 , selon la température de trempe.

La phase TeOF_2 [4], très hygroscopique (point de décomposition = 169°), a une structure à chaînes. La phase $\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_2$ [5], beaucoup plus stable thermiquement (point de décomposition = 352°) et chimiquement, a une structure à feuillets. Aucune autre phase ne semblait présente dans ce binaire (Fig. VI-10).

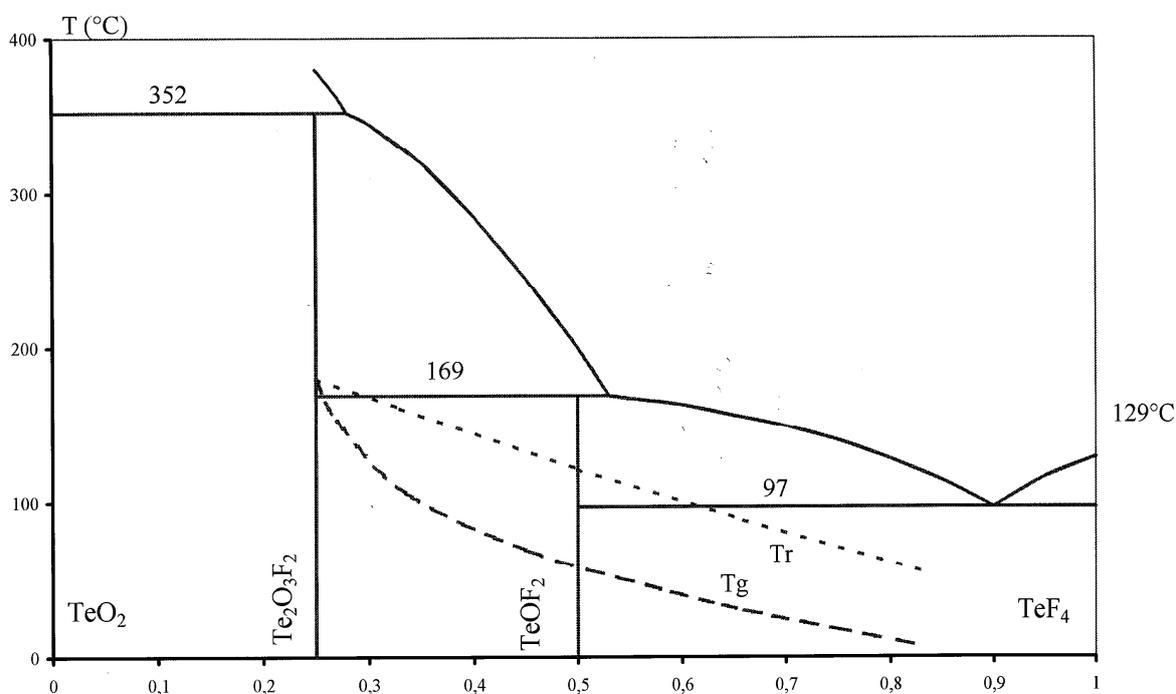


Figure VI-10 : Diagramme d'équilibre et hors équilibre de $x\text{TeF}_4(1-x)\text{TeO}_2$.

L'étude du système pseudo-binaire $\text{InF}_3 - \text{TeO}_2$ en tube scellé de platine a révélé l'existence d'une phase *a priori* mixte par recuit à 400°C d'un mélange de composition molaire $\text{InF}_3 - 3\text{TeO}_2$ suivi d'une trempe à l'eau.

Les cristaux, petits et de qualité très moyenne, ont cependant permis d'étudier la structure et de montrer que celle-ci ne contient en fait pas d'indium mais uniquement du tellure de l'oxygène et du fluor. La composition obtenue à partir de la structure est sans conteste $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$ ce qui situe cette phase entre $\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_2$ et TeO_2 . Précédemment, nous n'avions pu étudier ce domaine par analyse thermique différentielle (A.T.D) en raison de l'usage de capsules scellées d'aluminium ou d'or de résistance mécanique et chimique limitée, s'agissant de mélanges $\text{TeO}_2 + \text{TeF}_4$. Même nos tentatives de synthèse directe en tube scellé à partir de mélanges $\text{TeO}_2 + \text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_2$ chauffés autour de $350 - 400^\circ\text{C}$ n'ont pas permis de synthétiser cette phase, déjà obtenue de manière très capricieuse dans le pseudo ternaire $\text{InF}_3 - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2$. Celle-ci existe probablement dans un domaine thermique très limité et est vraisemblablement métastable.

La qualité très moyenne des rares cristaux obtenus nous a permis d'affiner la structure de manière raisonnable jusqu'à une valeur $R1 = 6,5$ à 7% . L'adjonction de paramètres de déplacement thermique anisotrope pour les anions conduit à des valeurs négatives pour certains sites. Nous décrivons donc cette phase fort intéressante à partir d'un affinement comprenant une anisotropie de déplacement thermique pour les cations Te^{4+} uniquement et poursuivons des tentatives d'obtention de cristaux de meilleure qualité.

VI.2.2. Détermination de la structure

Les conditions d'enregistrement pour $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$ sont indiquées au tableau VI-7.

Les coordonnées atomiques affinées ainsi que les paramètres de déplacement thermique anisotrope sont reportées dans les tableaux VI-8 et VI-9. Les principales distances interatomiques et les principaux angles de liaisons sont donnés dans les tableaux VI-10 et VI-11 respectivement. Les valences de liaisons sont données dans le tableau VI-12.

Tableau VI-7 : Conditions d'enregistrement par diffraction des rayons X sur monocristal et données cristallographiques de la phase Te₃O₅F₂.

Formule	Te ₃ O ₅ F ₂
Masse molaire (g mol ⁻¹)	500,80
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁
Paramètres de maille (Å)	a = 16,547(4); b = 6,360(2); β = 119,04(2)° c = 16,938(4)
Volume (Å ³)	1558,4(7)
Z	10
Densité (calculée) (Mg.m ⁻³)	d _{calc.} = 5,336
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	13,953
Correction d'absorption	Multiscan (SADABS)
F(000)	2140
Dimensions du cristal (mm)	0,05 × 0,03 × 0,02
Domaine angulaire (θ)°	3,49° – 30,02°
Limites d'enregistrement	-23 ≤ h ≤ 1, -1 ≤ k ≤ 8, -21 ≤ l ≤ 23
Nombre de réflexions mesurées	6161
Nombre de réflexions indépendantes	5655
Méthode d'affinement	Par moindres carrés sur F ²
Données / restrictions / paramètres	5655/1/278
Facteur de véracité sur F ²	1,017
R (I > 2σ(I))	R1 = 0,0676, wR2 = 0,1346
R (ensemble des données)	R1 = 0,1161, wR2 = 0,1554
Coefficient d'extinction	0,00033(10)
Densité électronique résiduelle et trou (e.Å ⁻³)	2,875 et -4,150

**Tableau VI-8 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique
isotrope équivalents (\AA^2) de la phase $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$.**

Atome	x	y	z	U_{eq}
Te1	0,2342(2)	0,6157(4)	0,3733(1)	0,0255(5)
Te2	0,0222(1)	0,9063(3)	0,4238(1)	0,0174(4)
Te3	0,2083(1)	0,1004(3)	0,1986(1)	0,0182(4)
Te4	0,5318(1)	0,7667(3)	0,1854(1)	0,0174(4)
Te5	0,7414(1)	0,7138(3)	0,4443(1)	0,0139(4)
Te6	0,6013(2)	0,0808(4)	0,7013(2)	0,0270(5)
Te7	0,4044(1)	0,0499(3)	0,4589(1)	0,0219(5)
Te8	0,0343(1)	0,6834(4)	0,1097(1)	0,0168(4)
Te9	0,1988(1)	0,8787(4)	0,6698(1)	0,0234(5)
Te10	0,1910(1)	0,6468(3)	0,0368(1)	0,0178(4)
Te11	0,7924(1)	0,8585(4)	0,1258(1)	0,0189(4)
Te12	0,3996(1)	0,7389(4)	0,9736(1)	0,0190(4)
Te13	0,6114(1)	0,6892(4)	0,1553(1)	0,0182(4)
Te14	0,0492(1)	0,2687(4)	0,2735(1)	0,0207(4)
Te15	0,5856(1)	0,0981(4)	0,3948(2)	0,0270(5)
O1	0,1569(14)	0,835(4)	0,1423(14)	0,028(5)
O2	0,6023(12)	0,787(4)	0,7320(11)	0,015(4)
O3	0,7011(14)	0,499(4)	0,8489(13)	0,022(5)
O4	0,0674(14)	0,013(4)	0,3484(13)	0,019(4)
O5	0,0834(13)	0,096(4)	0,2083(13)	0,022(4)
O6	0,5042(13)	0,529(3)	0,7563(12)	0,015(4)
O7	0,4207(13)	0,904(4)	0,0886(13)	0,021(4)
O8	0,2792(14)	0,491(1)	0,1318(13)	0,019(4)
O9	0,4999(13)	0,947(4)	0,4150(12)	0,017(4)
O10	0,1708(13)	0,350(4)	0,3675(12)	0,020(4)
O11	0,2979(14)	0,602(4)	0,9688(13)	0,024(5)
O12	0,6187(11)	0,829(3)	0,3586(11)	0,012(4)
O13	0,8470(14)	0,923(4)	0,0521(13)	0,025(5)
O14	0,0837(13)	0,532(3)	0,0432(13)	0,017(4)
O15	0,2996(15)	0,470(4)	0,3250(14)	0,023(5)
O16	0,2849(13)	0,975(4)	0,3151(12)	0,018(4)
O17	0,4777(14)	0,571(4)	0,2272(13)	0,024(5)
O18	0,3868(13)	0,755(4)	0,4555(13)	0,025(5)
O19	0,5022(13)	0,982(4)	0,5885(12)	0,018(4)
O20	0,4957(14)	0,579(4)	0,0706(14)	0,026(5)
O21	0,6952(14)	0,526(4)	0,5002(14)	0,022(5)
O22	0,6969(13)	0,988(4)	0,5057(12)	0,015(4)
O23	0,0961(14)	0,536(4)	0,2193(14)	0,024(5)
O24	0,1383(15)	0,940(4)	0,5281(14)	0,029(5)
O25	0,2924(13)	0,014(4)	0,6587(13)	0,018(4)
F1	0,1608(15)	0,165(4)	0,6802(15)	0,050(6)
F2	0,9514(14)	0,440(4)	0,0710(13)	0,040(5)
F3	0,9974(14)	0,214(4)	0,4419(14)	0,045(5)
F4	0,0716(17)	0,635(5)	0,4082(17)	0,058(7)
F5	0,7252(13)	0,633(4)	0,0377(13)	0,036(5)
F6	0,4022(14)	0,506(4)	0,8974(13)	0,038(5)

F7	0,8967(12)	0,675(4)	0,1837(11)	0,031(4)
F8	0,2876(15)	0,890(4)	0,7984(14)	0,049(6)
F9	0,258(2)	0,622(6)	0,654(2)	0,078(9)
F10	0,8776(16)	0,078(5)	0,2059(15)	0,051(6)

Tableau VI-9 : Paramètres de déplacement thermique anisotrope (\AA^2) de la phase



Atome	U₁₁	U₂₂	U₃₃	U₂₃	U₁₃	U₁₂
Te1	0,0395(11)	0,0204(12)	0,0300(10)	0,0100(10)	0,0275(9)	0,0123(10)
Te2	0,0134(8)	0,0189(11)	0,0150(8)	-0,0005(8)	0,0030(6)	-0,0016(8)
Te3	0,0205(9)	0,0171(10)	0,0185(8)	0,0000(8)	0,0107(7)	-0,0019(9)
Te4	0,0137(8)	0,0206(10)	0,0162(8)	0,0046(8)	0,0059(6)	0,0026(8)
Te5	0,0104(7)	0,0175(10)	0,0113(7)	0,0003(7)	0,0032(6)	0,0022(8)
Te6	0,0239(10)	0,0163(11)	0,0478(12)	-0,0034(10)	0,0230(9)	-0,0023(9)
Te7	0,0263(10)	0,0135(11)	0,0334(11)	-0,0005(9)	0,0203(9)	-0,0005(9)
Te8	0,0137(7)	0,0213(10)	0,0133(7)	0,0010(8)	0,0049(6)	0,0023(8)
Te9	0,0137(7)	0,0213(10)	0,0133(7)	0,0010(8)	0,0049(6)	0,0023(8)
Te10	0,0128(8)	0,0218(12)	0,0137(7)	0,0005(8)	0,0024(6)	0,0005(8)
Te11	0,0147(8)	0,0235(11)	0,0154(8)	0,0013(8)	0,0048(7)	-0,0004(8)
Te12	0,0170(8)	0,0256(12)	0,0146(7)	-0,0062(8)	0,0078(6)	-0,0054(9)
Te13	0,0123(7)	0,0284(11)	0,0102(7)	-0,0031(8)	0,0024(6)	0,0039(8)
Te14	0,0146(8)	0,0301(12)	0,0137(8)	0,0001(9)	0,0038(6)	0,0072(9)
Te15	0,0203	0,0189(11)	0,0472(12)	0,0131(11)	0,0206(9)	0,0060(9)

Tableau VI-10 : Principales distances interatomiques (Å) et opérateurs de symétrie de la phase Te₃O₅F₂.

Te1 – O15	1,89(2)	Te8 – F2	1,96(2)
Te1 – O10	1,96(2)	Te8 – O1	2,06(2)
Te1 – O15 ⁱ	1,97(2)	Te9 – O25 ⁱⁱ	1,86(2)
Te1 – O15	2,38(2)	Te9 – F8	1,95(2)
Te2 – O24	1,89(2)	Te9 – F1 ⁱⁱ	1,96(3)
Te2 – O4 ⁱⁱ	1,89(2)	Te9 – F9	1,99(3)
Te2 – F4	1,98(3)	Te9 – O24	2,14(2)
Te2 – F3 ⁱⁱ	2,05(3)	Te10 – O8	1,85(2)
Te3 – O1 ⁱⁱⁱ	1,92(3)	Te10 – O13 ^x	1,94(2)
Te3 – O16 ⁱⁱⁱ	1,92(2)	Te10 – O14	1,97(2)
Te3 – O3 ⁱ	2,12(2)	Te10 – O1	2,43(2)
Te3 – O5	2,15(2)	Te11 – O13 ^v	1,91(2)
Te4 – O17	1,86(2)	Te11 – F7 ^v	1,91(2)
Te4 – O7	1,98(2)	Te11 – F5 ^v	1,98(2)
Te4 – O20	2,11(2)	Te11 – F10 ^{xi}	1,98(3)
Te4 – O6 ^{iv}	2,16(2)	Te11 – O11 ^{vi}	2,21(2)
Te5 – O21 ^v	1,90(2)	Te12 – O11	1,86(2)
Te5 – O12 ^v	1,976(17)	Te12 – O20 ^{xii}	1,93(2)
Te5 – O25 ^{vi}	2,01(2)	Te12 – F6	1,98(2)
Te5 – O22 ^v	2,33(2)	Te12 – O7 ^{xii}	2,09(2)
Te5 – O24 ^{vii}	2,51(2)	Te13 – O3 ^{xiii}	1,89(2)
Te6 – O19 ^{viii}	1,92(2)	Te13 – O2 ^{xiii}	1,943(18)
Te6 – O2 ^{viii}	1,94(2)	Te13 – O6 ^{xiii}	1,96(2)
Te6 – O15 ^{ix}	2,02(2)	Te13 – O7 ^{ix}	2,33(2)
Te6 – O17 ^{ix}	2,17(2)	Te14 – O5	1,83(2)
Te7 – O18 ⁱⁱⁱ	1,90(3)	Te14 – O10	1,94(2)
Te7 – O19 ⁱⁱⁱ	2,04(2)	Te14 – O4	1,99(2)
Te7 – O21 ⁱ	2,08(2)	Te14 – O23	2,24(2)
Te7 – O9 ⁱⁱⁱ	2,15(2)	Te15 – O9 ^{xiv}	1,88(2)
Te7 – O16 ⁱⁱⁱ	2,32(2)	Te1 – O15 ^{xiv}	1,98(2)
Te8 – O23	1,88(2)	Te1 – O15 ^{xiv}	
Te8 – O14	1,94(2)	Te1 – O15 ^{vii}	

- (i) : $-x + 1, y - \frac{1}{2}, -z + 1$; (ii) : $x, y + 1, z$; (iii) : $x, y - 1, z$; (iv) : $-x + 1, y + \frac{1}{2}, -z + 1$;
(v) : $x, y, z - 1$; (vi) : $x - 1, y, z$; (vii) : $-x, y + \frac{1}{2}, -z + 1$; (viii) : $-x, y - \frac{1}{2}, -z + 1$;
(ix) : $x - 1, y - 1, z - 1$; (x) : $-x, y - \frac{1}{2}, -z$; (xi) : $-x + 1, y - \frac{1}{2}, -z$; (xii) : $x - 1, y + 1, z$;
(xiii) : $x, y, z + 1$; (xiv) : $x - 1, y, z - 1$.

Etude structurale de quelques oxyfluorotellurates (IV) plus complexes

Tableau VI-11 : Principaux angles (°) dans la phase Te₃O₅F₂.

O15 – Te1 – O10	87,7(9)	O21 ⁱ – Te7 – O9 ⁱⁱⁱ	158,1(9)	O3 ^{xiv} – Te13 – O7 ^x	81,0(9)
O15 – Te1 – O22 ⁱ	94,8(9)	O21 ⁱ – Te7 – O16 ⁱⁱⁱ	85,8(8)	O2 ^{xiv} – Te13 – O6 ^{xiv}	78,8(8)
O15 – Te1 – O18	76,6(9)	O9 ⁱⁱⁱ – Te7 – O16 ⁱⁱⁱ	88,2(7)	O2 ^{xiv} – Te13 – O7 ^x	143,0(8)
O10 – Te1 – O22 ⁱ	74,0(8)	O23 – Te8 – O14	98,4(9)	O6 ^{xiv} – Te13 – O7 ^x	68,4(8)
O10 – Te1 – O18	137,4(8)	O23 – Te8 – F2	83,8(9)	O5 – Te14 – O10	98,9(8)
O22 ⁱ – Te1 – O18	68,4(8)	O14 – Te8 – F2	80,6(9)	O5 – Te14 – O4	84,2(9)
O24 – Te2 – O4 ⁱⁱ	91,9(9)	O23 – Te8 – O1	88,7(9)	O5 – Te14 – O23	86,5(9)
O24 – Te2 – F4	85,8(10)	O14 – Te8 – O1	75,6(9)	O10 – Te14 – O4	85,4(9)
O24 – Te2 – F3 ⁱⁱ	86,4(10)	F2 – Te8 – O1	153,7(10)	O10 – Te14 – O23	72,9(8)
O4 ⁱⁱ – Te2 – F4	84,2(10)	O25 ⁱⁱ – Te9 – F8	83,3(9)	O4 – Te14 – O23	154,6(8)
O4 ⁱⁱ – Te2 – F3 ⁱⁱ	86,1(9)	O25 ⁱⁱ – Te9 – F1 ⁱⁱ	84,2(10)	O9 ^{xv} – Te15 – O12 ^{xv}	87,8(9)
F4 – Te2 – F3 ⁱⁱ	167,3(10)	O25 ⁱⁱ – Te9 – F9	83,1(11)	O9 ^{xv} – Te15 – O22 ^{xv}	94,7(8)
O1 ⁱⁱⁱ – Te3 – O16 ⁱⁱⁱ	93,3(10)	O25 ⁱⁱ – Te9 – O24	76,2(9)	O9 ^{xv} – Te15 – O6 ^{viii}	88,1(7)
O1 ⁱⁱⁱ – Te3 – O3 ⁱ	76,3(9)	F8 – Te9 – F1 ⁱⁱ	88,0(10)	O12 ^{xv} – Te15 – O22 ^{xv}	74,0(8)
O1 ⁱⁱⁱ – Te3 – O5	79,3(9)	F8 – Te9 – F9	91,5(12)	O12 ^{xv} – Te15 – O6 ^{viii}	67,4(7)
O16 ⁱⁱⁱ – Te3 – O3 ⁱ	91,6(8)	F8 – Te9 – O24	159,1(10)	O22 ^{xv} – Te15 – O6 ^{viii}	141,1(8)
O16 ⁱⁱⁱ – Te3 – O5	95,5(8)	F1 ⁱⁱ – Te9 – F9	167,2(12)	O5 – Te14 – O10	98,9(8)
O3 ⁱ – Te3 – O5	155,3(9)	F1 ⁱⁱ – Te9 – O24	86,3(9)	O5 – Te14 – O4	84,2(9)
O17 – Te4 – O7	100,7(9)	F9 – Te9 – O24	89,6(11)	O5 – Te14 – O23	86,5(9)
O17 – Te4 – O20	90,0(10)	O8 – Te10 – O13 ^{xi}	96,0(10)	O10 – Te14 – O4	85,4(9)
O17 – Te4 – O6 ^{iv}	93,0(9)	O8 – Te10 – O14	96,0(9)	O10 – Te14 – O23	72,9(8)
O7 – Te4 – O20	75,7(9)	O8 – Te10 – O1	89,4(8)	O4 – Te14 – O23	154,6(8)
O7 – Te4 – O6 ^{iv}	71,7(8)	O13 ^{xi} – Te10 – O13	79,0(8)	O9 ^{xv} – Te15 – O12 ^{xv}	87,8(9)
O20 – Te4 – O6 ^{iv}	147,2(8)	O13 ^{xi} – Te10 – O1	145,7(8)	O9 ^{xv} – Te15 – O22 ^{xv}	94,7(8)
O21 ^{vi} – Te5 – O12 ^{vi}	94,7(8)	O14 – Te10 – O1	66,8(8)	O9 ^{xv} – Te15 – O6 ^{viii}	88,1(7)
O21 ^{vi} – Te5 – O25 ^{viii}	80,9(8)	O13 ^{vi} – Te11 – F7 ^{vi}	82,6(8)	O12 ^{xv} – Te15 – O22 ^{xv}	74,0(8)
O21 ^{vi} – Te5 – O22 ^{vi}	87,6(8)	O13 ^{vi} – Te11 – F5 ^{vi}	86,2(9)	O12 ^{xv} – Te15 – O6 ^{viii}	67,4(7)
O21 ^{vi} – Te5 – O24 ^{viii}	86,9(9)	O13 ^{vi} – Te11 – F10 ^{xii}	83,8(9)	O22 ^{xv} – Te15 – O6 ^{viii}	141,1(8)
O12 ^{vi} – Te5 – O27 ^{vii}	80,9(8)	O13 ^{vi} – Te11 – O11 ^{vii}	75,1(8)	O5 – Te14 – O10	98,9(8)
O12 ^{vi} – Te5 – O22 ^{vi}	67,4(7)	F7 ^{vi} – Te11 – F5 ^{vi}	88,9(9)	O5 – Te14 – O4	84,2(9)
O12 ^{vi} – Te5 – O24 ^{viii}	146,4(8)	F7 ^{vi} – Te11 – F10 ^{xii}	85,1(10)	O5 – Te14 – O23	86,5(9)
O25 ^{vii} – Te5 – O22 ^{vi}	148,1(7)	F7 ^{vi} – Te11 – O11 ^{vii}	157,6(8)	O10 – Te14 – O4	85,4(9)
O25 ^{vii} – Te5 – O24 ^{viii}	65,4(8)	F5 ^{vi} – Te11 – F10 ^{xii}	168,9(9)	O10 – Te14 – O23	72,9(8)
O22 ^{vi} – Te5 – O24 ^{viii}	146,2(7)	F5 ^{vi} – Te11 – O11 ^{vii}	91,6(8)	O4 – Te14 – O23	154,6(8)
O19 ^{ix} – Te6 – O2 ^{ix}	81,0(9)	F10 – Te11 – O11 ^{vii}	90,5(10)	O9 ^{xv} – Te15 – O12 ^{xv}	87,8(9)
O19 ^{ix} – Te6 – O15 ^x	93,3(8)	O11 – Te12 – O20 ^{xiii}	98,4(10)	O9 ^{xv} – Te15 – O22 ^{xv}	94,7(8)
O19 ^{ix} – Te6 – O17 ^x	95,3(8)	O11 – Te12 – F6	85,8(10)	O9 ^{xv} – Te15 – O6 ^{viii}	88,1(7)
O2 ^{ix} – Te6 – O15 ^x	79,6(9)	O11 – Te12 – O7 ^{xiii}	90,8(9)	O12 ^{xv} – Te15 – O22 ^{xv}	74,0(8)
O2 ^{ix} – Te6 – O17 ^x	75,7(8)	O20 ^{xiii} – Te12 – F6	83,7(9)	O12 ^{xv} – Te15 – O6 ^{viii}	67,4(7)
O15 ^x – Te6 – O17 ^x	152,2(9)	O20 ^{xiii} – Te12 – O7 ^{xiii}	77,1(9)	O22 ^{xv} – Te15 – O6 ^{viii}	141,1(8)
O18 ⁱⁱⁱ – Te7 – O19 ⁱⁱⁱ	81,6(9)	F6 – Te12 – O7 ^{xiii}	159,8(9)		
O18 ⁱⁱⁱ – Te7 – O21 ⁱ	78,7(9)	O3 ^{xiv} – Te13 – O2 ^{xiv}	85,8(8)		
O18 ⁱⁱⁱ – Te7 – O9 ⁱⁱⁱ	79,4(9)	O3 ^{xiv} – Te13 – O6 ^{xiv}	95,7(9)		

Tableau VI-12 : Valences de liaisons des différents atomes de la phase $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$.

Atome	Te1	Te2	Te3	Te4	Te5	Te6	Te7	Te8	Te9	Te10
v_i	3,66	4,26	3,62	3,68	3,79	3,75	3,86	4,22	4,33	3,82
Atome	Te11	Te12	Te13	Te14	Te15	O1	O1	O3	O4	O5
v_i	4,13	4,21	3,79	4,04	3,63	2,23	2,21	1,95	2,22	2,10
Atome	O6	O7	O8	O9	O10	O11	O12	O13	O14	O15
v_i	2,07	2,13	1,42	1,94	2,16	1,91	1,99	2,31	2,12	2,16
Atome	O16	O17	O18	O19	O20	O21	O22	O23	O24	O25
v_i	1,55	1,96	1,58	2,00	1,84	1,99	2,31	1,80	2,15	2,3
Atome	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
v_i	0,78	0,79	0,61	0,74	0,75	0,74	0,89	0,81	0,72	0,75

VI.2.3. Description de la structure

La structure de $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$ est inhabituellement complexe pour une structure contenant un seul type de cation à une seule valence. En effet, la maille non centrosymétrique ($P2_1$), de volume $V = 1558,4 \text{ \AA}^3$, comprend 15 sites cationiques, 25 sites O et 10 sites F.

En se limitant aux distances $\text{Te} - \text{O}$ et $\text{Te} - \text{F} < 2,45 \text{ \AA}$, nous retrouvons les coordinences trois + un, quatre + un, quatre et cinq pour Te^{4+} . L'ajout de distances longues $\text{Te} - \text{O}$ et $\text{Te} - \text{F}$ conduit à des coordinences de cinq à sept. Les principaux polyèdres du tellure sont représentés à la figure VI-11.

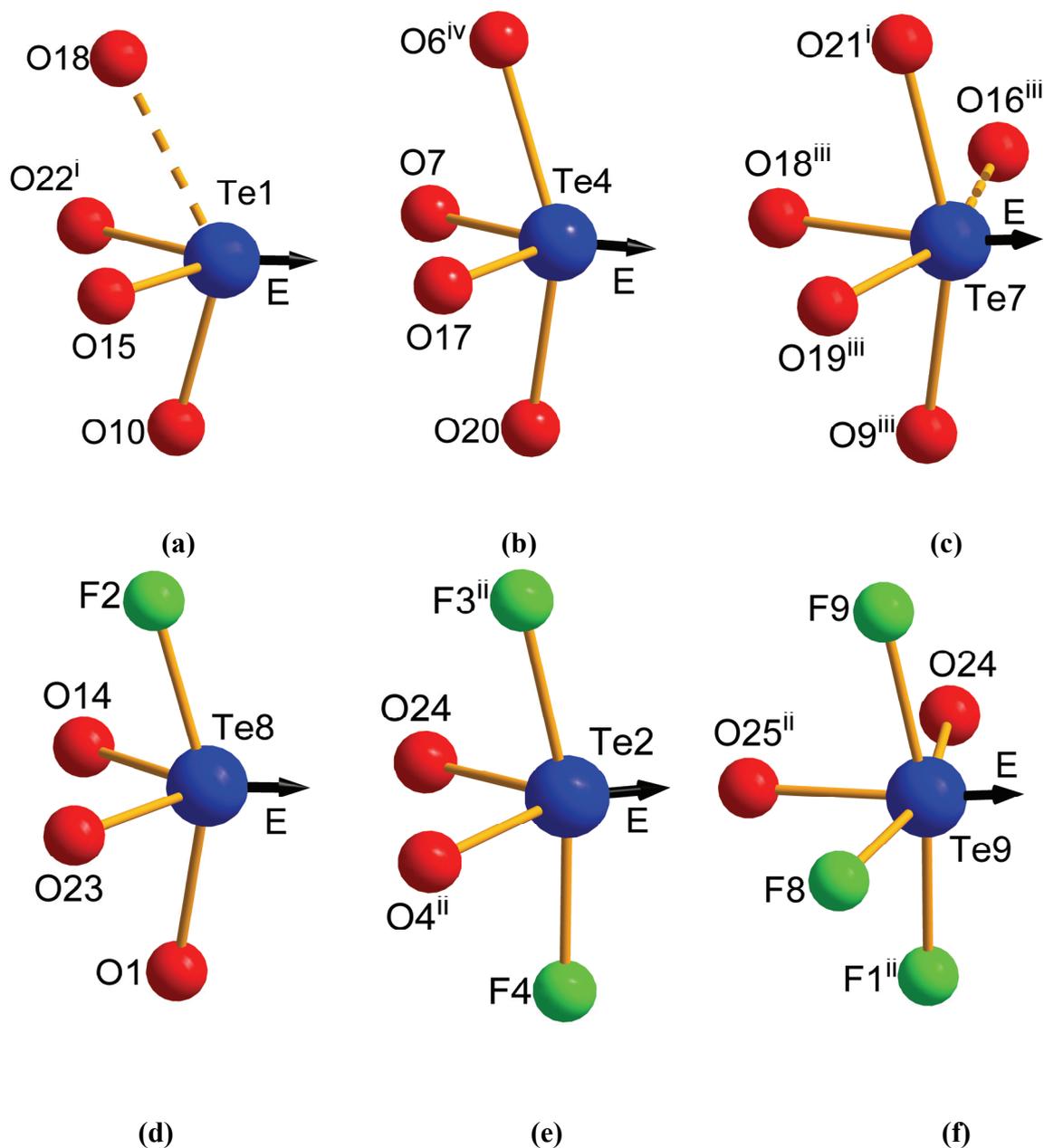


Figure VI-11 : Principaux polyèdres de l'atome de tellure dans la phase $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$. Les flèches indiquent les directions vers lesquelles pointent les paires non engagées E des atomes de tellure.

Le réseau d'atomes de tellure dérive d'un réseau cubique à faces centrées (*cfc*) plutôt déformé et assez ondulé (Fig. VI-12). Ce réseau comprend dans sa partie la plus régulière des distances Te – Te courtes lorsque les liaisons s'opèrent par arêtes oxygénées, par exemple $\text{Te}_{12} - \text{Te}_4 = 3,172 \text{ \AA}$ (comme dans les unités Te_2O_6 de $\alpha\text{-TeO}_2$ [60]) ou $\text{Te}_{10} - \text{Te}_8 = 3,379 \text{ \AA}$. Lorsqu'elles s'opèrent par sommets communs oxygénées, ces distances Te – Te sont logiquement beaucoup plus longues et comprise entre 3,6 et 4 \AA environ. Enfin, des distances Te – Te beaucoup plus longues (4.4 à 5.5 \AA) correspondent à des cations uniquement reliés par des liaisons Te – F très faibles ($2,64 \leq \text{Te} - \text{F} \leq 3,10 \text{ \AA}$).

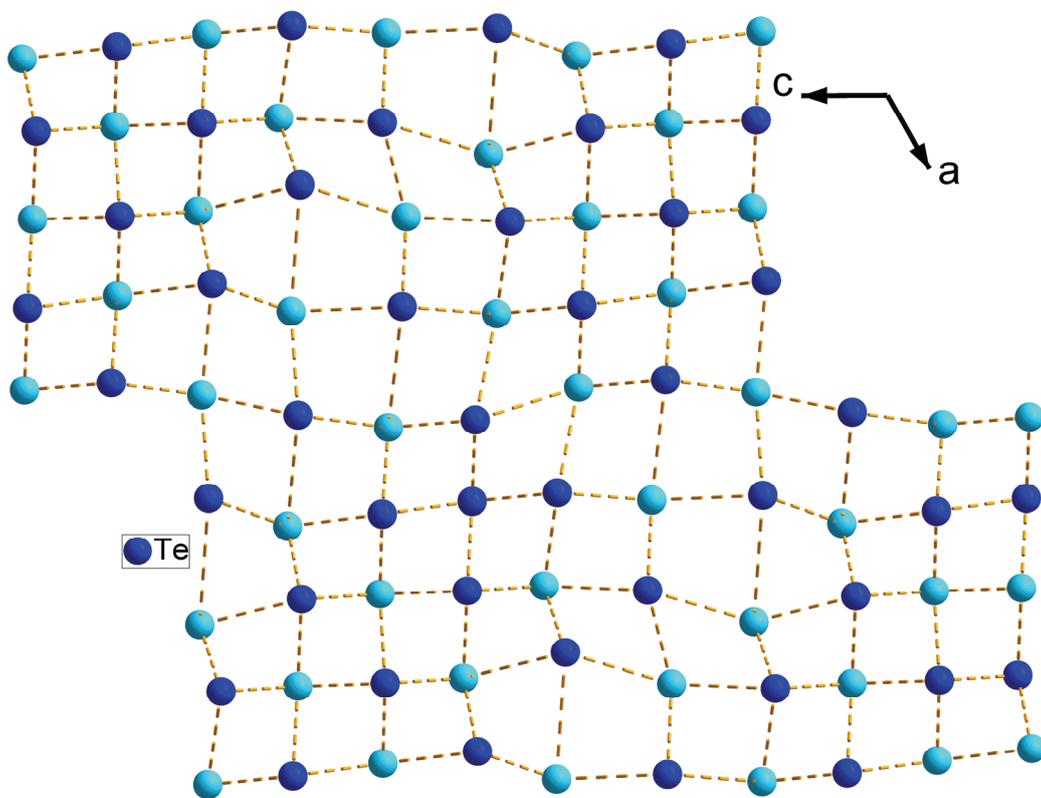


Figure VI-12 : Réseau cationique *cfc* déformé dans la phase $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$.

On distingue donc un réseau "fort", relativement covalent, correspondant à des colonnes quasi cylindriques telles que celle représentée à la figure VI-13 dont la partie centrale est constituée uniquement d'atomes de tellure et d'atomes d'oxygène avec, pour la plupart des polyèdres anioniques, des liaisons par arêtes. Chacune de ces colonnes comprend un groupe de 15 atomes de tellure qui se répètent indéfiniment le long de l'axe $[0\ 1\ 0]$ de la colonne.

La partie périphérique de la colonne, constituée de polyèdres oxyfluorés, est beaucoup plus relâchée : tous les anions F^- , situés en position "terminale" c'est-à-dire liés uniquement à un atome Te^{4+} par une liaison très courte (1,9 Å), sont repoussés à la périphérie au contact de l'espace "intercolonnaire". Ces anions F^- terminaux assurent, par des liaisons $Te - F$ très faibles ($2,64 \leq Te - F \leq 3,10$ Å), la cohésion avec les "colonnes cylindriques" contigües.

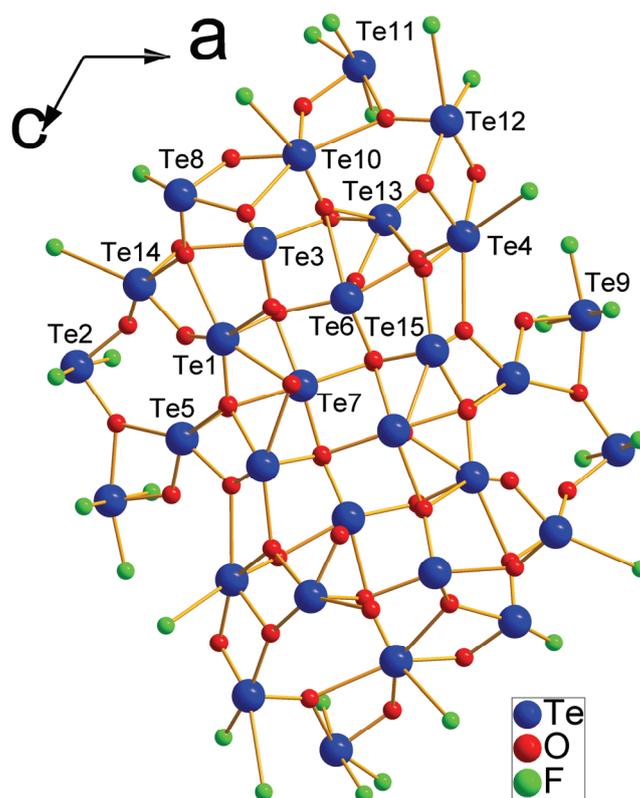


Figure VI-13 : Unité cylindrique de base de la structure de la phase $Te_3O_5F_2$ en projection sur le plan $(0\ 1\ 0)$.

La figure VI-14 représente les liaisons faibles $\text{Te} - \text{F} < 2,9 \text{ \AA}$ qui assurent principalement l'interconnexion des colonnes cylindriques covalentes. Une autre série de connexions très faibles ($3 \text{ \AA} < \text{Te} - \text{F} < 3,24 \text{ \AA}$) intervient secondairement. La structure de chaque colonne cylindrique peut donc être considérée quasi indépendamment des autres. Toutefois, l'examen de la même figure montre aussi que le réseau cationique *cfc* n'est pas complètement rompu au niveau de l'espace intercolonnaire et que sa continuité est assurée sans rupture profonde entre les colonnes contigües.

La ségrégation des anions O et F dans deux rôles bien distincts constitue la caractéristique essentielle de l'ordre O/F dans cet oxyfluorure et explique partiellement la complexité de ce type structural. On peut noter également qu'une grande partie des anions O se situe dans les sites tétraédriques de ce réseau, site occupé par les anions dans la structure fluorine ; nous y reviendrons au paragraphe suivant.

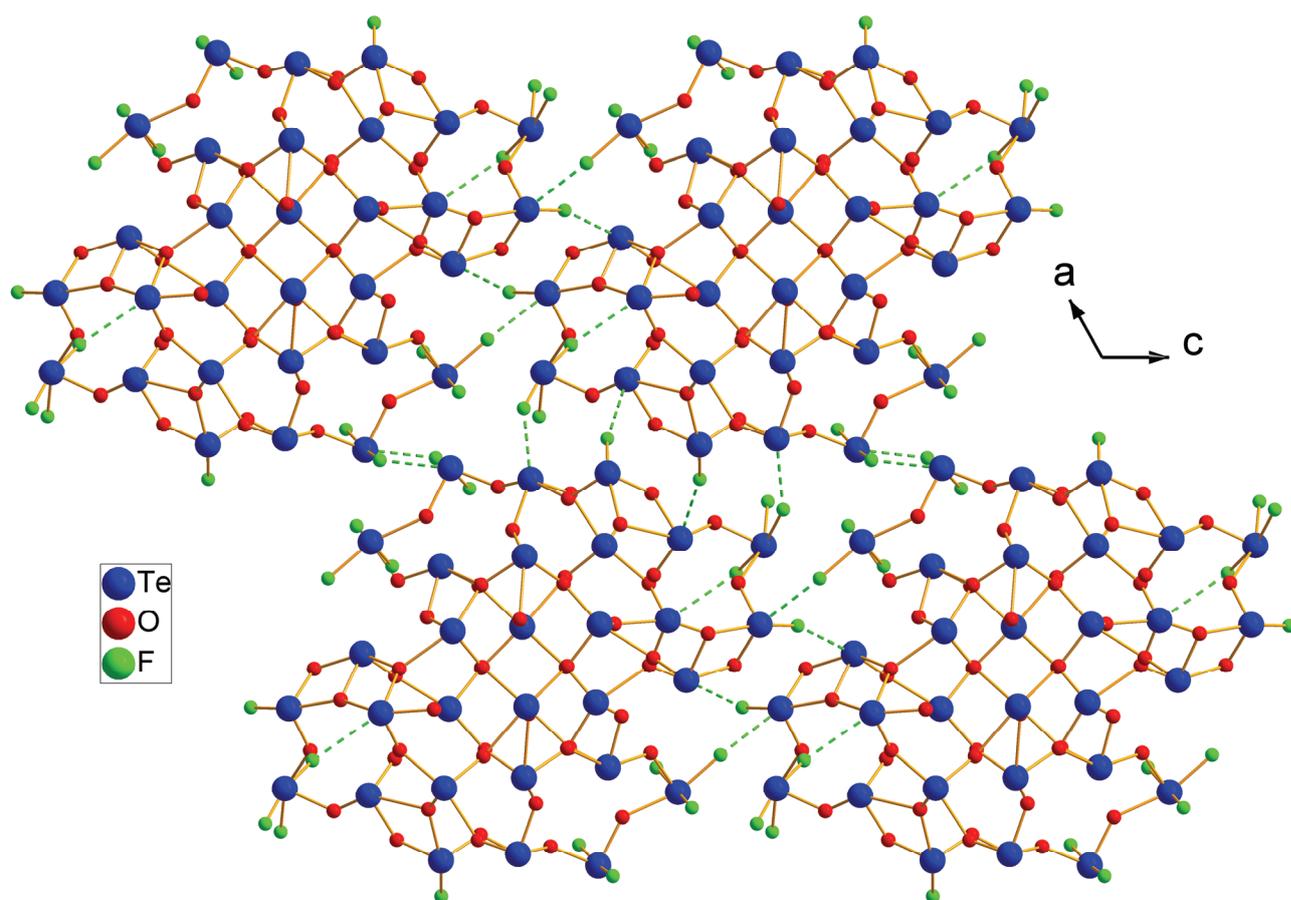


Figure VI-14 : Projection sur le plan (0 1 0) de la structure du composé $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$.

VI.2.4. Comparaison avec d'autres phases complexes à cations comportant une paire non engagée E

Peu de phases oxyfluorées, fluorées ou oxydes d'un seul cation aussi complexes que $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$ ont été décrites. La principale qui peut s'y comparer est $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ [61], isoformulaire mais avec une inversion des proportions relatives d'oxygène et de fluor.

La phase $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ comporte seulement quatre sites Sb, cinq sites F et 2 sites O. Contrairement à $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$, $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ est centrosymétrique de groupe d'espace P2/c et de volume de maille beaucoup plus faible (679 \AA^3 contre 1558 \AA^3 pour $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$). Dans cette structure, l'ordre anionique s'établit de manière très particulière : le long de la direction [1 0 0], on observe le passage successif de strates purement fluorées, composées de polyèdres SbF_4 à des strates purement oxygénées composées de polyèdres Sb_3O_4 , par l'intermédiaire de strates de polyèdres mixtes Sb_2OF_3 et $\text{Sb}_4\text{O}_3\text{F}$ (Fig. VI-15).

Comme dans $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$, le réseau cationique dérive d'un réseau *cf*c assez déformé, comportant une partie plus covalente dans la strate la plus oxygénée (Sb – Sb = 3,35 ; 3,95 ; 3,35 ; 3,35 Å) et plus lâche dans la strate purement fluorée (Sb – Sb = 3,68 ; 4,05 ; 4,64 et 4,22 Å).

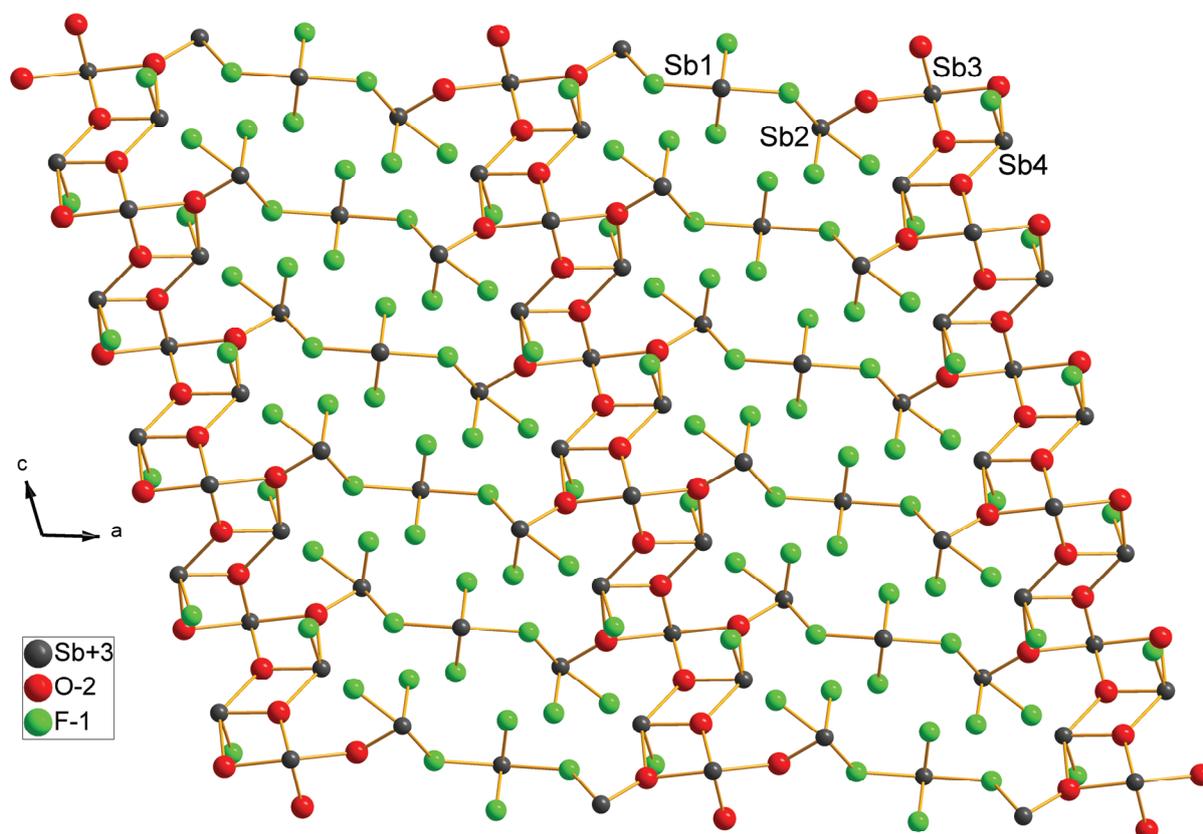


Figure VI-15 : Projection sur le plan (0 1 0) de la structure du composé $Sb_3O_2F_5$.

Nous observons donc, dans les deux structures une modulation de l'ordre O/F entre deux zones extrêmes, purement oxygénées et purement ou en grande partie fluorées, préservant dans les deux cas le réseau cationique *cfc* déformé. La principale différence consiste en la formation dans un cas de zones "oxydes" de forme cylindrique, séparées par des parois latérales fluorées et dans le deuxième cas de strates successives "oxydes" et "fluorures" et donc d'un ordre O/F en feuillets bidimensionnels.

VI.2.5. Comparaison avec la structure fluorine

Si nous considérons que la *fluorine* comporte un réseau cationique *cfc*, $Sb_3O_2F_5$ ainsi que $Te_3O_5F_2$ sont aussi dans ce cas. Une deuxième caractéristique de la structure fluorine stoechiométrique CaF_2 [23] (Fig. VI-16) ou UO_2 [23] est l'occupation par les anions O ou F du site anionique ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), chaque anion étant au centre d'un tétraèdre de cations en côte 0 et $\frac{1}{2}$ (par référence à une maille cubique Fm-3m).

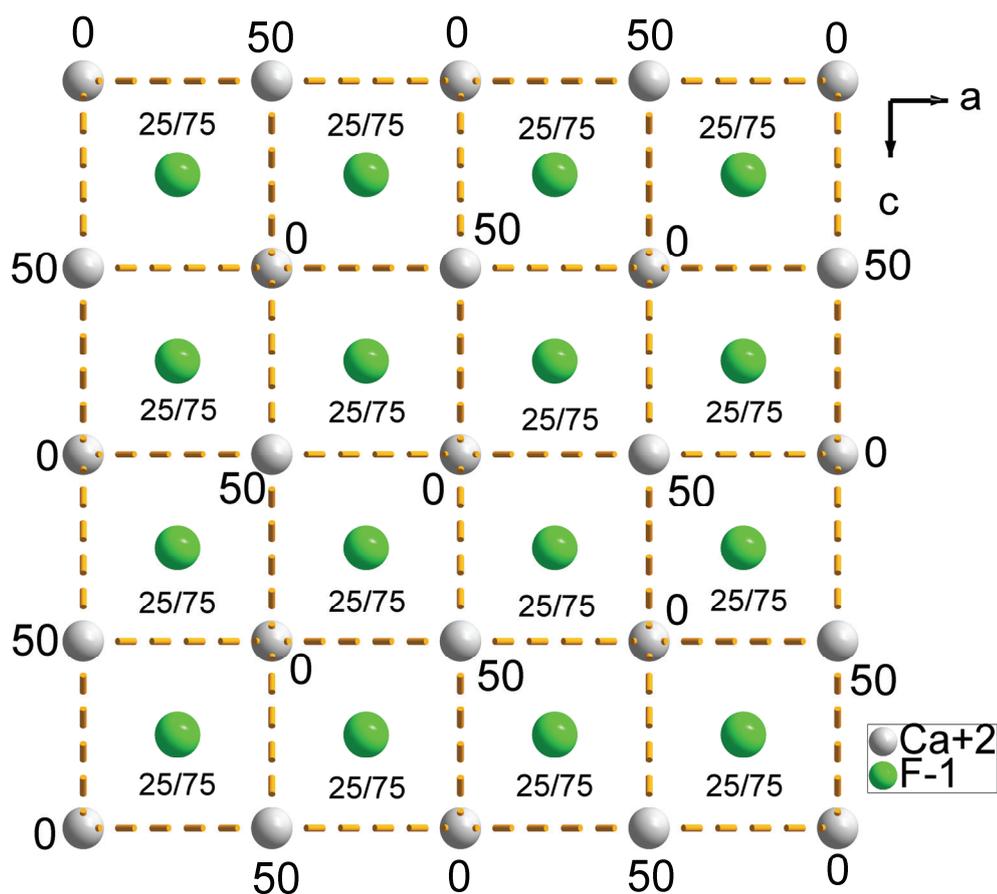


Figure VI-16 : Projection sur le plan (0 1 0) de la structure de la phase CaF_2 .

Les deux mailles de $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$ et $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ comportent un paramètre b homologue de celui de la fluorine ($b = 6.360$ et 5.927 Å respectivement contre 5.462 Å pour CaF_2) avec des cations formant un réseau de type *cf*c déformé se développant dans le plan (0 1 0) des deux mailles. Les cations Te^{4+} et Sb^{3+} se situent à des cotes proches de $y = \frac{1}{2}$ et 0 et une grande partie des anions se localise à l'intérieur du tétraèdre formé par quatre cations adjacents en côte y avoisinant théoriquement $\frac{1}{4}$. Cependant, en raison de l'activité stéréochimique de la paire non engagée E de ces cations, les anions s'écartent systématiquement du centre de ces tétraèdres et la coordinence [8] de ces cations se réduit autour de [4] à [6].

Nous remarquons dans la structure de $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ la présence de groupements de quatre anions O^{2-} et quatre anions F^- en site anionique normal (parfois assez décalé) et de trois anions respectivement F5, F2 et F4 occupant l'intérieur de deux tétraèdres d'antimoine contigus. Cette dernière disposition fait penser à une structure de type fluorine excédentaire en anions (Fig. VI-17). Ce type générique de structure recouvre en fait plusieurs mécanismes différents d'accommodation de l'excédent anionique, transformant une fluorine MX_2 idéale en une phase excédentaire en anions. C'est l'exemple des phases $\text{MX}_{2,33}$ (Ca_2LnF_7 [62], Pb_2InF_7 [63], Sr_2RhF_7 [64], U_3O_7 [65]), des phases $\text{MX}_{2,5}$ ($\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ [66]) ou des phases $\text{MX}_{2,41}$ ($\text{Ca}_8\text{Ln}_5\text{F}_{31}$).

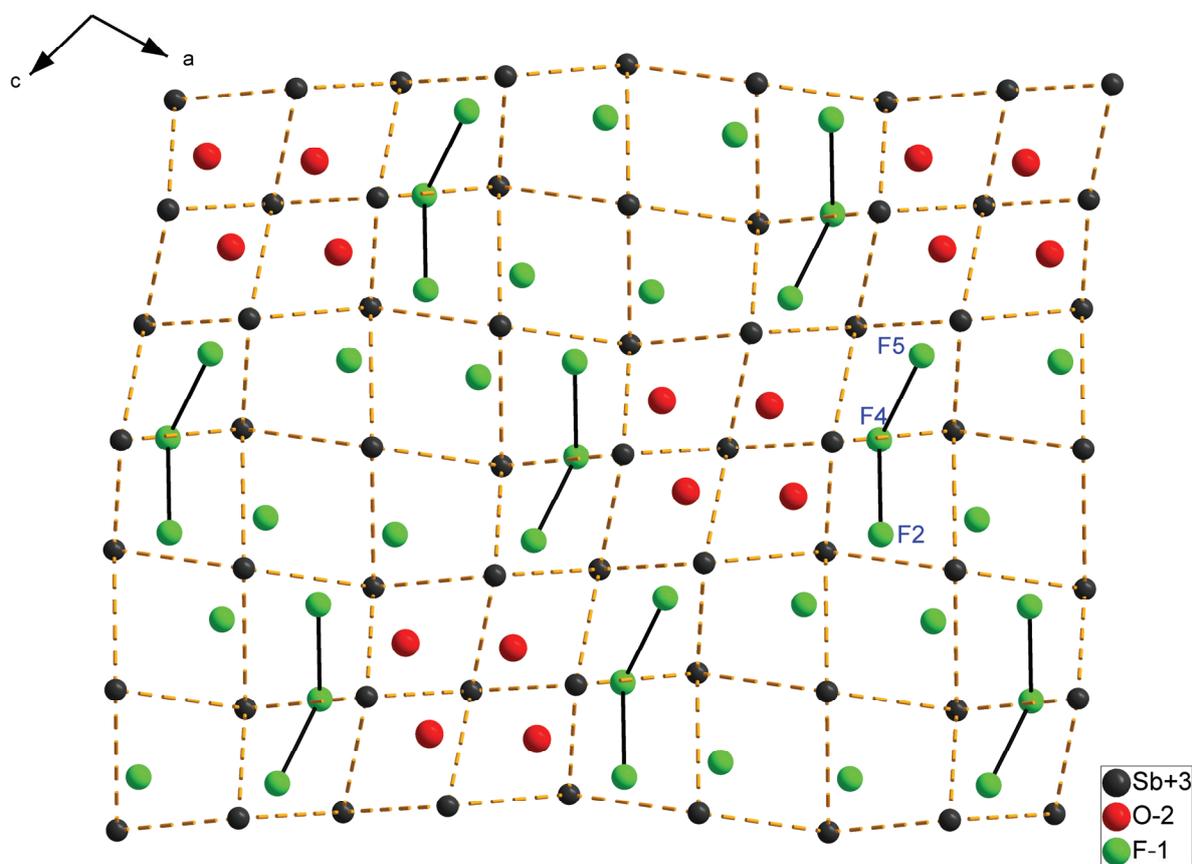


Figure VI-17 : Projection sur (0 1 0) de la structure du composé $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ montrant qu'elle dérive d'une structure fluorine excédentaire en anions.

Dans $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, nous pouvons considérer un mécanisme tel que deux anions en site normal soient remplacés par trois anions interstitiels selon le schéma suivant :



Ce simple mécanisme suffit pour expliquer l'excédent anionique conduisant d'une composition MX_2 à $\text{MX}_{2,33}$.

En utilisant la notation de Willis, le défaut (ou "cluster anionique") permettant d'accommoder l'excédent anionique est un 2 :3 (2 lacunes anioniques, 3 F_i interstitiels) (Fig. VI-18). La déformation du réseau fluorine, inhérente aux phases comportant un cation à paire non engagée E, ne permet pas de distinguer réellement un des deux types d'interstitiels F' ou F'' définis par Willis [67].

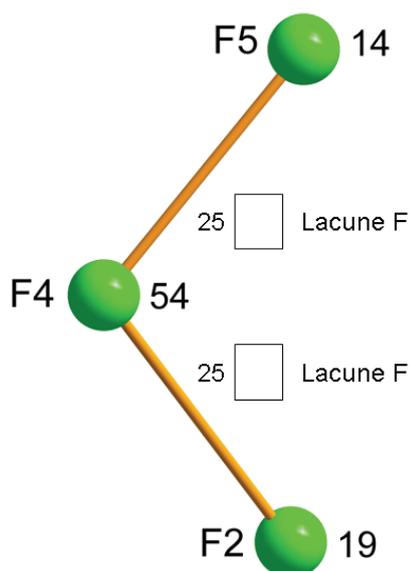


Figure VI-18 : Représentation schématique du cluster 2 :3.

Dans $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$, les anions O^{2-} occupent en grande partie le site anionique tétraédrique de la fluorine, avec des déplacements beaucoup plus prononcés et une déformation globale par rapport à la structure fluorine beaucoup plus grande que dans $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ (Fig. VI-19). La structure des défauts est beaucoup plus complexe, deux types différents pouvant être décrits.

Le premier affecte uniquement le réseau oxygéné au centre de chaque unité cylindrique définie plus haut (autour des atomes Te6 et Te7) (Fig. VI-19). Il correspond à la formation de deux polyèdres voisins TeO₅ liés par sommet pour former un bipolyèdre Te₂O₉ (Fig. VI-20 (a)). Cette disposition ressemble fortement à la structure des phases MTeF₅ dans lesquelles un polyèdre TeF₅ est décrit. Ce polyèdre dérive d'un cube TeF₈ avec un anion supplémentaire occupant le centre d'une lacune cubique voisine (Fig. VI-20(b)).

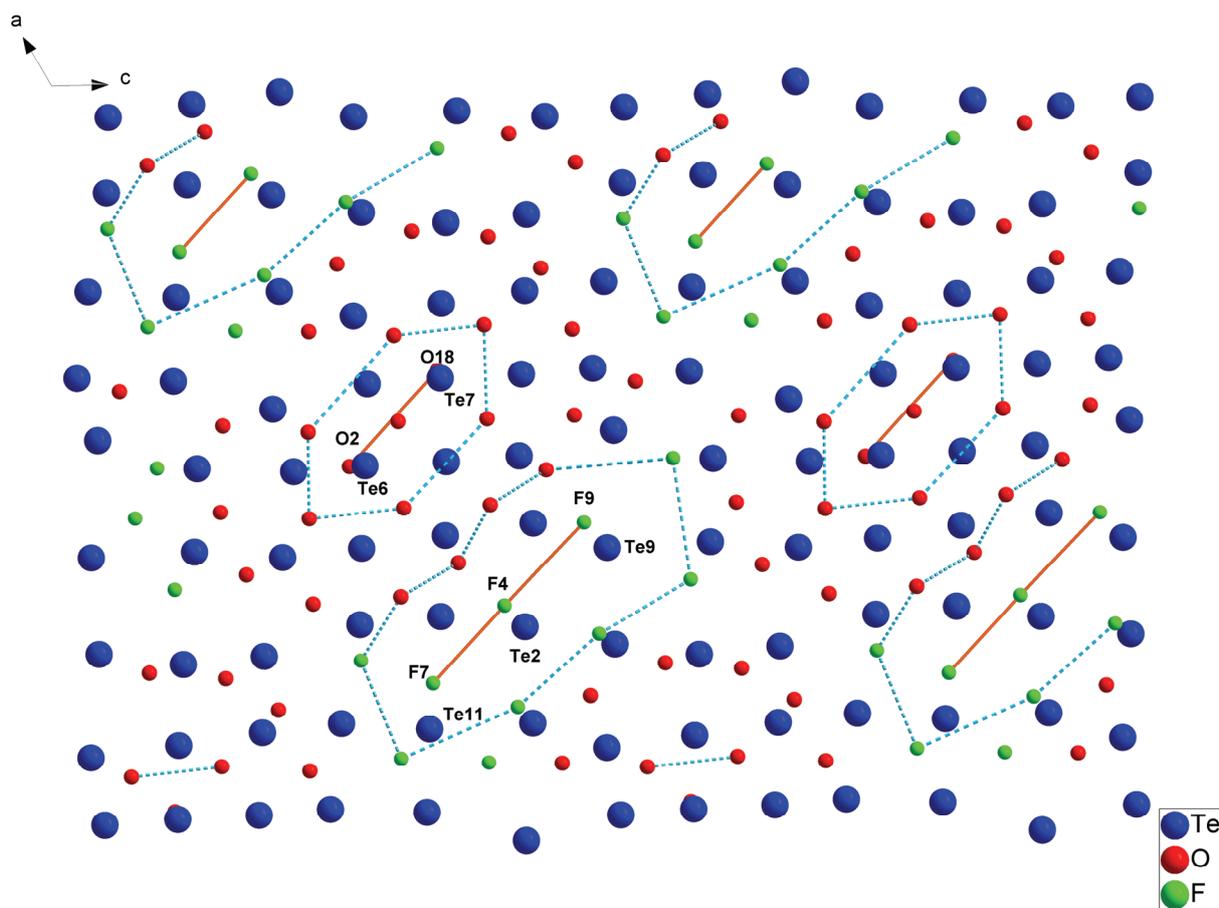


Figure VI-19 : Projection sur le plan (0 1 0) de la structure de la phase Te₃O₅F₂, décrite comme dérivant d'une structure fluorine excédentaire en anions.

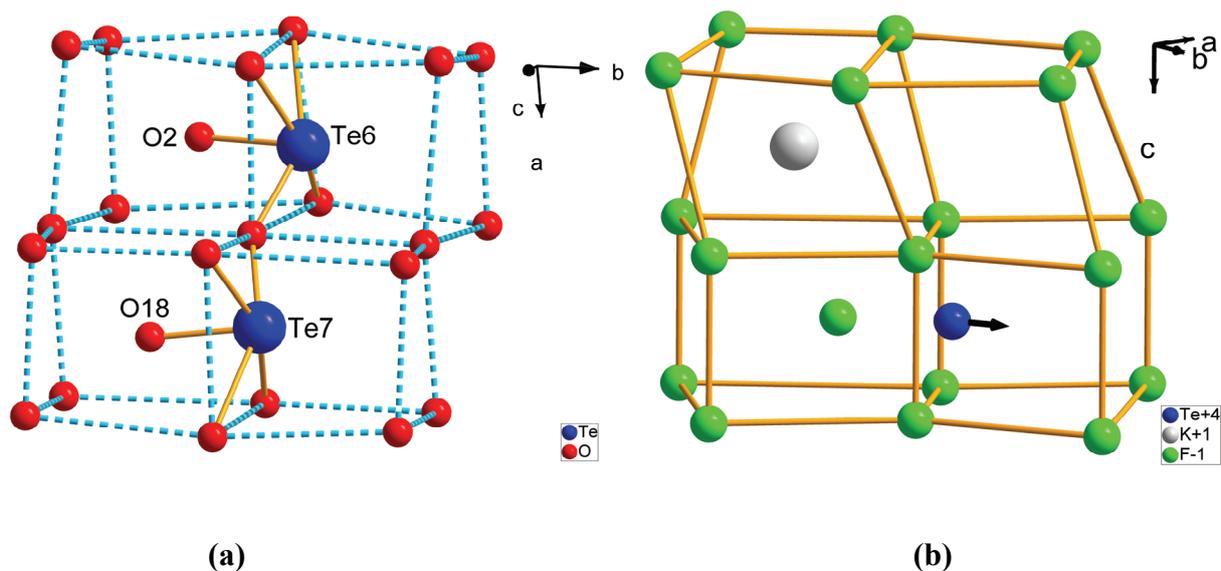


Figure VI-20 : Comparaison entre le défaut autour des atomes Te6 et Te7 de la phase $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$ (a) et celui autour de l'atome de tellure dans la phase KTeF_5 (b).

Le deuxième affecte le réseau fluoré "intercolonnaire" (autour des atomes Te11, Te2 et Te9). Il est constitué de trois anions interstitiels (F7, F4, F9) disposés linéairement à la même cote y (Fig. VI-19). Ces anions F_i repoussent tous les anions concentriques de leur site normal (Fig. VI-21).

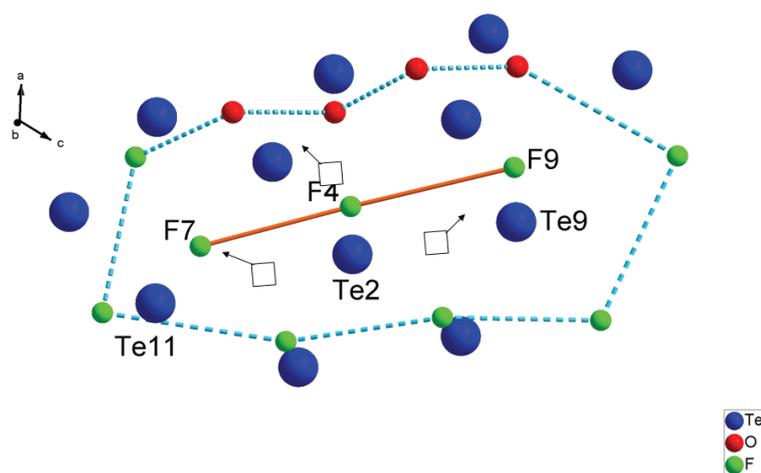


Figure VI-21 : Cluster fluoré dans la structure de $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$.

Le défaut mis en évidence dans $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ est de même nature que celui déjà décrit dans $\text{Lu}_3\text{O}_2\text{F}_5$ [68] qui est la base de la série de phases $\text{M}_n\text{X}_{2n+1}$ dites phases "vernier" ou "infiniment adaptables" dans lesquelles la densification locale due à l'insertion de l'excédent anionique, sous forme de clusters (2 : 3), est amortie par un décalage progressif des rangées anioniques adjacentes, selon le principe de l'effet "vernier" [23, 69]. Dans $\text{Lu}_3\text{O}_2\text{F}_5$ aussi, le sous-réseau fluoré est seul concerné par la densification mais l'ordre strict O/F, différent de celui décrit dans $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, joue un rôle important dans la stabilisation de la structure (Fig. VI-22).

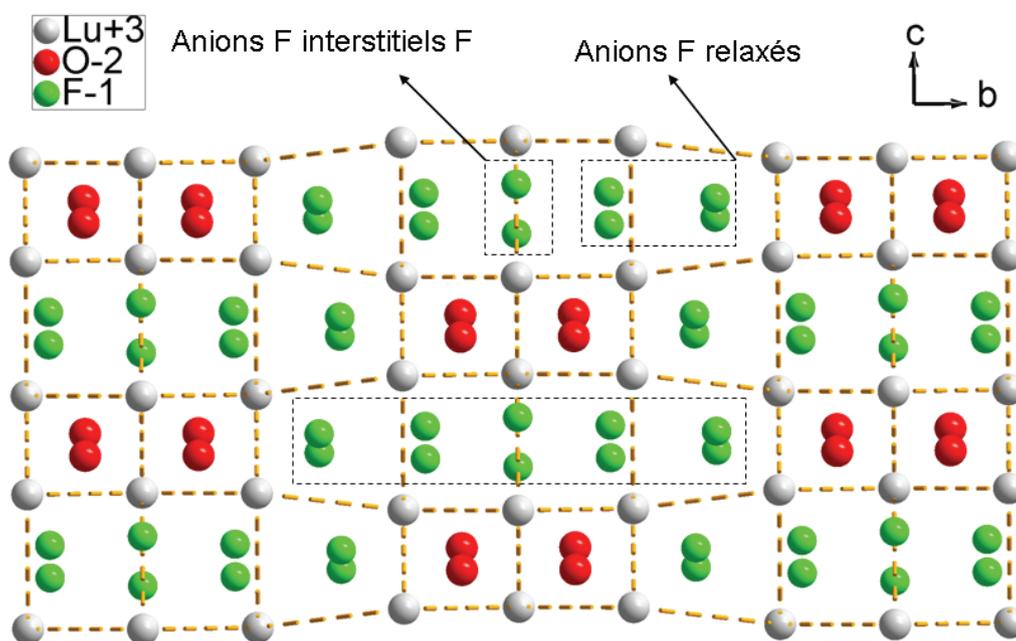


Figure VI-22 : Projection sur le plan (1 0 0) de la structure du composé $\text{Lu}_3\text{O}_2\text{F}_5$.

La structure de $\text{Lu}_3\text{O}_2\text{F}_5$ est plus proche d'une structure fluorine classique que celle de $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ et *a fortiori* celle de $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$ en raison, comme nous l'avons déjà noté, de la distorsion due à l'influence stéréochimique de la paire non engagée E.

Comme pour beaucoup de structures précédentes, on met donc clairement en évidence dans ces oxyfluorures complexes de tellure ou d'antimoine une analogie structurale avec un type classique déjà abondamment décrit : le type fluorine excédentaire en anions.

VI.3. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre nous avons présenté une nouvelle phase très complexe $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$. La caractérisation structurale de $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$ montre que les atomes de tellure sont localisés dans des tunnels délimités par une structure hybride des types *HTB* et *MIn₃F₁₀*. Nous avons envisagé un ordre partiel pour expliquer les taches diffuses observées sur les plans réciproques (h k 0).

Dans le même système nous avons pu caractériser structurellement un nouvel oxyfluorure de tellure (IV), sujet de la deuxième partie de ce chapitre. La structure de ce composé est formée par des colonnes cylindriques connectées entre elles par des liaisons longues Te – F. De ce fait les atomes de fluor sont situés à la périphérie des colonnes cylindriques alors que les atomes d'oxygène occupent leur centre. Une analogie entre le type structural fluorine excédentaire en anions et la structure de $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$ est mise en évidence.

VII. Etude structurale du composé NaIO₂F₂

L'étude structurale des oxyfluoriodates est une extension d'une étude générale concernant les fluorures et les oxyfluorures des cations ayant une paire non engagée E, limitée jusqu'à maintenant aux phases de tellure (IV). Les phases homologues de l'iode (V) sont susceptibles d'avoir des similitudes avec celles du tellure (IV) car ces deux cations ont des rayons ioniques très proches et leurs paires non engagées E ont la même activité stéréochimique [70]. Par contre, les phases contenant de l'iode (V) sont beaucoup moins stables en température et nécessitent de la prudence lors de la synthèse, la décomposition avec dégagement d'iode gazeux pouvant devenir rapide, voire explosive. Les phases formées peuvent également s'avérer photosensibles et doivent être conservées à l'abri de la lumière.

VII.1. Résolution structurale de la phase NaIO₂F₂

VII.1.1. Détermination de la structure

Les conditions d'enregistrement pour le composé NaIO₂F₂ sont indiquées au tableau VII-1. Les coordonnées atomiques affinées ainsi que les paramètres de déplacement thermique sont reportés dans les tableaux VII-2 et VII-3 respectivement. Les valences de liaisons sont données dans le tableau VII-4. Les principales distances interatomiques et les principaux angles de liaisons sont donnés dans le tableau VII-5.

Tableau VII-1 : Conditions d'enregistrement par diffraction des rayons X sur monocrystal et données cristallographiques de la phase NaIO₂F₂.

Formule	NaIO ₂ F ₂
Masse molaire (g mol ⁻¹)	219,89
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Cmcm
Paramètres de maille (Å)	a = 6,9287(10) ; b = 7,2735(13); c = 7,3503(13)
Volume (Å ³)	370,42(11)
Z	4
Densité (calculée) (Mg.m ⁻³)	d _{calc.} = 3,943
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	8,654
Correction d'absorption	Multiscan (SADABS)
F(000)	392
Dimensions du cristal (mm)	0,10 × 0,10 × 0,02
Domaine angulaire (θ)°	4,92 - 29,99
Limites d'enregistrement	-9 ≤ h ≤ 9, -10 ≤ k ≤ 10, -10 ≤ l ≤ 10
Nombre de réflexions mesurées	3335
Nombre de réflexions indépendantes	312 [R(int) = 0,0211]
Méthode d'affinement	Par moindres carrés sur F ²
Données / restrictions / paramètres	312/0/22
Facteur de véracité sur F ²	0,745
R (I > 2σ(I))	R1 = 0,0098, wR2 = 0,023
R (ensemble des données)	R1 = 0,0105, wR2 = 0,0233
Coefficient d'extinction	0,0188(6)
Densité électronique résiduelle et trou (e.Å ⁻³)	0,403 and - 0,571

Tableau VII-2 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope équivalents (Å²) de la phase NaIO₂F₂.

Atome	x	y	z	U _{eq}
I1	0,5	0,03831(3)	0,25	0,0125(1)
Na1	0	0	0	0,0199(3)
O1	0,5	0,1881(2)	0,0612(2)	0,0216(4)
F1	0,2108(2)	0,0372(2)	0,25	0,0296(4)

Tableau VII-3 : Paramètres de déplacement thermique anisotrope (Å²) de la phase NaIO₂F₂.

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I1	0,0167(1)	0,0123(1)	0,0083(1)	0	0	0
Na1	0,0251(7)	0,0171(6)	0,0173(7)	0,0018(5)	0	0
O1	0,0361(10)	0,0156(7)	0,0130(8)	-0,0040(7)	0	0
F1	0,0184(8)	0,0444(11)	0,0261(8)	0	0	-0,0052(7)

Tableau VII-4 : Valences de liaisons des différents atomes de la phase NaIO₂F₂.

Atome	Na1	I1	ν_i
O1	0,253	1,903/0,110	2,27
O1	0,253	1,903/0,110	2,27
F1	2×0,157	0,718	1,07
F1	2×0,157	0,718	1,07
ν_i	1,14	5,46	

Tableau VII-5 : Principales distances interatomiques (Å), angles (°) et opérateurs de symétrie de la phase NaIO₂F₂.

II – O1	1,765(2)	Na1 – O1 ^v	2,312(2)
II – O1 ⁱⁱⁱ	1,765(2)	Na1 – O1 ⁱⁱ	2,312(2)
II – F1	2,004(2)	Na1 – F1	2,363(1)
II – F1 ⁱⁱⁱ	2,004(2)	Na1 – F1 ⁱ	2,363(1)
II – O1 ⁱ	2,819(2)	Na1 – F1 ^{vi}	2,363(1)
II – O1 ^{iv}	2,819(2)	Na1 – F1 ^{vii}	2,363(1)
O1 – II – O1 ⁱⁱⁱ	103,72(12)	O1 ⁱⁱ – Na1 – F1 ^{vi}	87,87(1)
O1 – II – F1	90,14(3)	O1 ⁱⁱ – Na1 – F1	87,77(6)
O1 – II – F1 ⁱⁱⁱ	90,14(3)	O1 ⁱⁱ – Na1 – O1 ^v	180,00(2)
O1 – II – O1 ^{iv}	177,62(6)	O1 ⁱⁱ – Na1 – F1 ⁱ	92,23(6)
O1 – II – O1 ⁱ	73,90(8)	O1 ⁱⁱ – Na1 – F1 ^{vii}	92,23(6)
O1 ⁱⁱⁱ – II – F1	90,14(3)	F1 ^{vi} – Na1 – F1	76,35(7)
O1 ⁱⁱⁱ – II – O1 ^{iv}	73,90(8)	F1 ^{vi} – Na1 – O1 ^v	92,23(6)
O1 ⁱⁱⁱ – II – O1 ⁱ	177,62(6)	F1 ^{vi} – Na1 – F1 ⁱ	180,00
O1 ⁱⁱⁱ – II – F1 ⁱⁱⁱ	90,14(3)	F1 ^{vi} – Na1 – F1 ^{vii}	103,65(7)
F1 – II – O1 ^{iv}	89,87(3)	F1 – Na1 – O1 ^v	92,23(6)
F1 – II – O1 ⁱ	89,87(3)	F1 – Na1 – F1 ⁱ	103,65(7)
F1 – II – F1 ⁱⁱⁱ	179,55(10)	F1 – Na1 – F1 ^{vii}	180,00(9)
O1 ^{iv} – II – O1 ⁱ	108,48(7)	O1 ^v – Na1 – F1 ⁱ	87,77(6)
O1 ^{iv} – II – F1 ⁱⁱⁱ	89,87(3)	O1 ^v – Na1 – F1 ^{vii}	87,77(6)
O1 ⁱ – II – F1 ⁱⁱⁱ	89,87(3)	F1 ⁱ – Na1 – F1 ^{vii}	76,35(7)

$$(i) : x, -y, -z; \quad (ii) : x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z; \quad (iii) : -x + 1, y, -z + 1; \quad (iv) : -x + 1, -y, z + \frac{1}{2};$$

$$(v) : x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z; \quad (vi) : -x, y, -z + \frac{1}{2}; \quad (vii) : -x, -y, z - \frac{1}{2}.$$

VII.1.2. Description de la structure

NaIO₂F₂ est une phase déjà connue [8] mais sa structure n'avait pas été déterminée. Les cristaux que nous avons synthétisés nous ont permis d'étudier cette structure. Dans celle-ci, l'atome de sodium Na1 est en coordinence six. Il est situé au centre d'un octaèdre presque parfait NaO₂F₄. Les quatre atomes de fluor forment la base carrée de l'octaèdre, à des distances de 2,363(1) Å, alors que les deux atomes d'oxygène occupent ses sommets axiaux à une distance de 2,312(2) Å (Fig. VII-1).

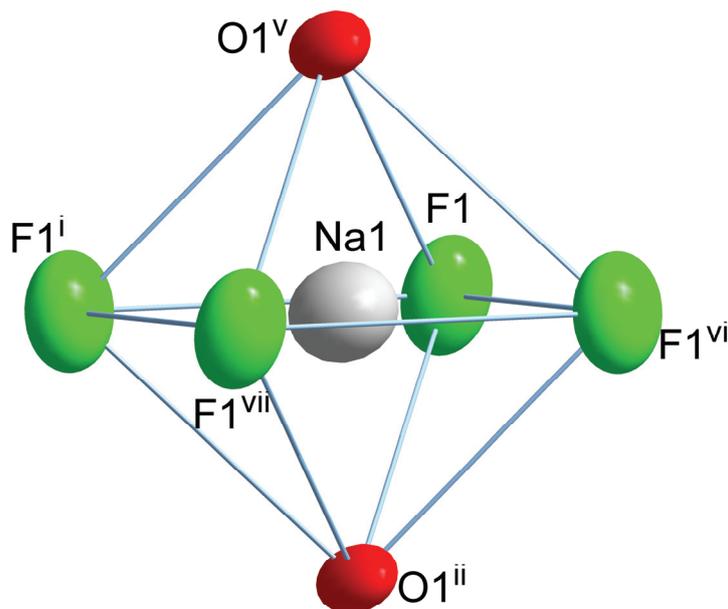


Figure VII-1 : Polyèdre de coordination de l'atome de sodium.

L'atome d'iode I1 est entouré par quatre anions : deux atomes d'oxygène équatoriaux et deux atomes de fluor axiaux à des distances de 1,765(2) et 2,004 (2) Å, respectivement. Le polyèdre correspondant peut être décrit comme étant une bipyramide trigonale IO₂F₂E dont le cinquième sommet est défini par la direction de la paire non engagée E (Fig. VII-2(a)). L'introduction de deux atomes d'oxygène faiblement liés à I1 (I1 – O1 = 2,819(2) Å), transforme la bipyramide trigonale IO₂F₂E en une bipyramide pentagonale IO₄F₂E. Si la paire non engagée E n'est pas considérée comme un anion fictif, le polyèdre anionique de I1⁵⁺ est un octaèdre IO₄F₂ déformé par la répulsion de la paire non engagée E sur les anions O1ⁱ et O1^{iv} et comportant deux anions F en position axiale et quatre anions O en position équatoriale (Fig. VII-2(b)). Le polyèdre IO₂F₂⁻ est essentiellement le même dans les phases KIO₂F₂ [71] et [N(CH₃)₄][IO₂F₂][HF₂] [72]. Des liaisons longues I – O sont aussi présentes dans ces dernières structures.

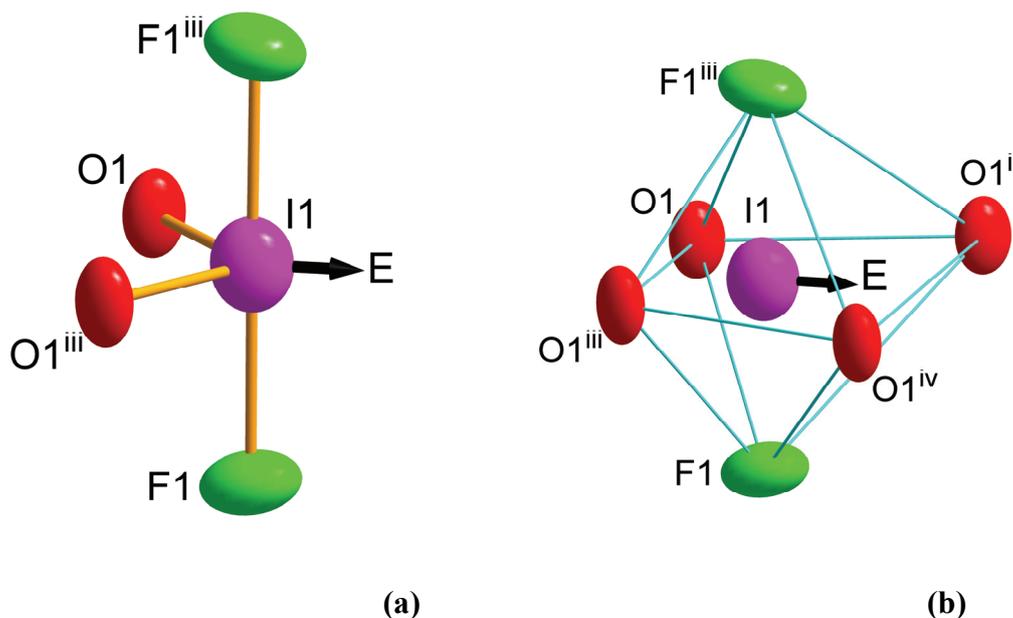


Figure VII-2 : Polyèdre de coordination de l'atome d'iode. La flèche indique la direction vers laquelle pointe la paire non engagée E de l'atome d'iode.

L'enchaînement des bipyramides pentagonales $\text{IO}_4\text{F}_2\text{E}$ (ou des octaèdres distordus IO_4F_2), incorporant les deux longues distances $\text{I1} - \text{O1}$, forme des chaînes $[\text{IO}_2\text{F}_2]_n$ le long de la direction $[0\ 0\ 1]$ en partageant des arêtes ($\text{O1} - \text{O1}$) (Fig. VII-3). Le long de cette même direction, les octaèdres NaO_2F_4 partagent des arêtes ($\text{F1} - \text{F1}$) en formant aussi des chaînes linéaires et parallèles alternant avec celles de l'iode mais décalées de $c/4$. Les chaînes successives contenant I1 et Na1 sont connectées le long de la direction $[1\ 0\ 0]$ par des sommets F1 formant ainsi des feuillets (Fig. VII-4). Le long de la direction $[0\ 1\ 0]$, ces feuillets sont connectés par les sommets O1 des octaèdres NaO_2F_4 (Fig. VII-5). De cette manière la structure peut être décrite comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres NaO_2F_4 et IO_4F_2 liés par des arêtes et des sommets.

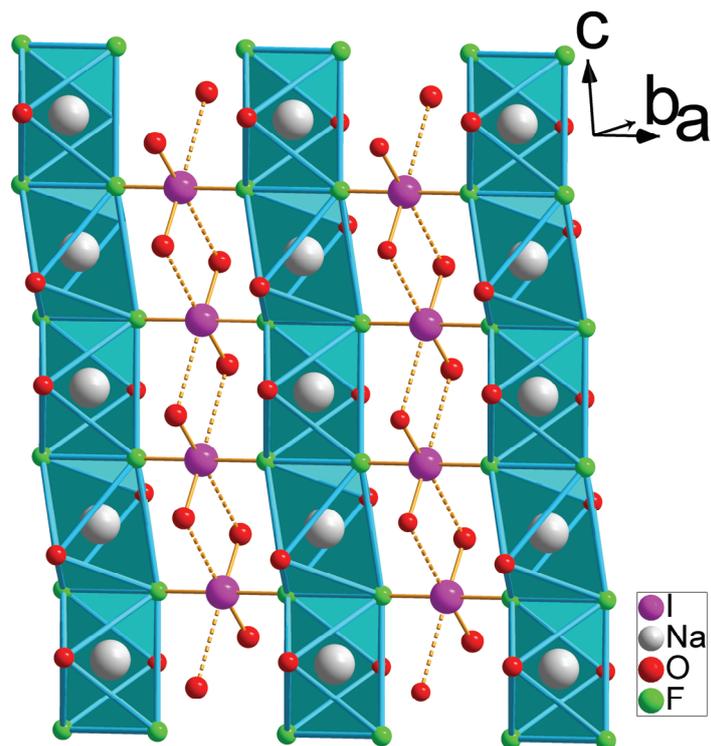


Figure VII-3 : Vue en perspective de la structure NaIO_2F_2 .

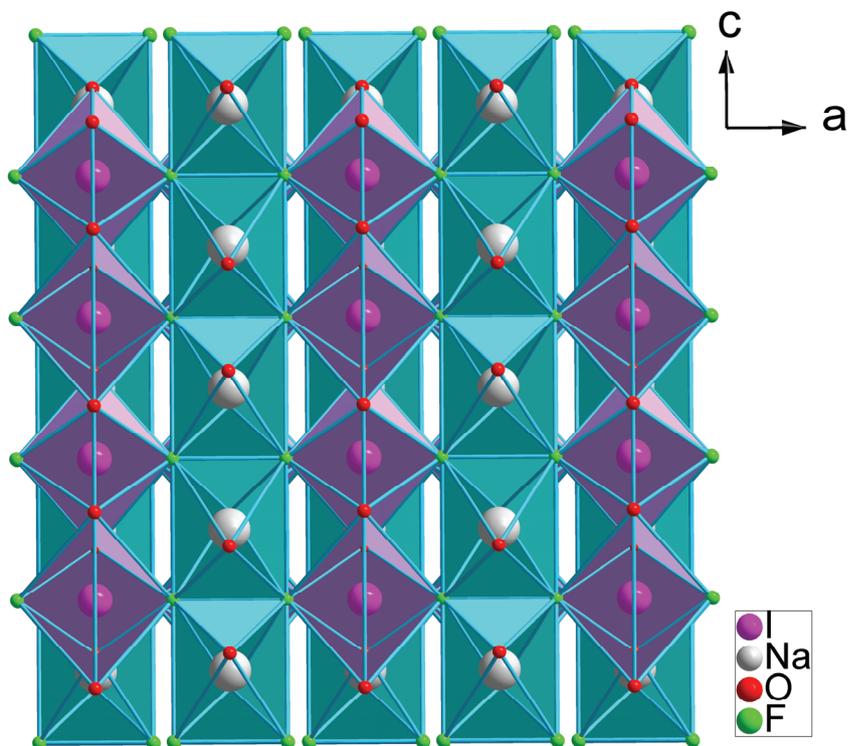


Figure VII-4 : Projection de la structure du composé NaIO_2F_2 sur le plan $(0\ 1\ 0)$, montrant les feuillettes formées par la connexion, *via* l'atome de fluor, des chaînes d'octaèdres NaO_2F_4 et IO_4F_2 .

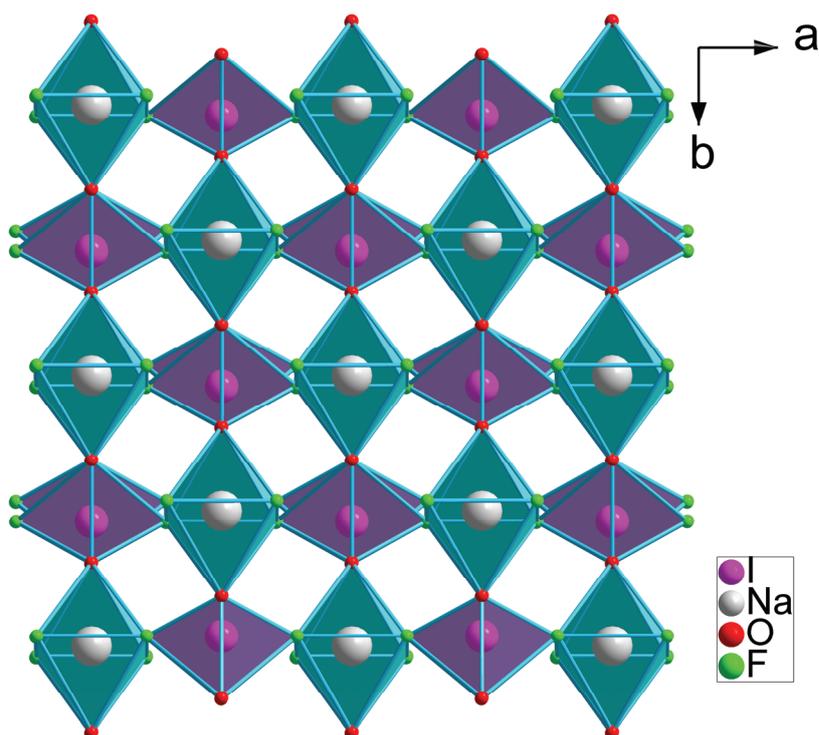


Figure VII-5 : Projection sur le plan (0 0 1) montrant la connexion des feuillets d'octaèdres NaO_2F_4 et IO_4F_2 le long de la direction $[0\ 1\ 0]$ via les atomes d'oxygène.

La structure de NaIO_2F_2 dérive de la structure rutile [73] avec un ordre cationique I1/Na1 tel que $a = a(\text{rutile})\sqrt{2}$, $b = b(\text{rutile})\sqrt{2}$, $c = 2c(\text{rutile})$ (Fig. VII-6). Ce type structural est bien adapté aux cations comportant des paires non engagées E comme Bi^{3+} et Pb^{2+} dans les structures BiOF et PbFCl [23] qui dérivent du type *rutile*. Le plissement des plans hexagonaux compacts anioniques que l'on retrouve dans la structure rutile et dans celle de NaIO_2F_2 accommode dans ce dernier cas la distorsion résultant de l'activité de la paire non engagée E de l'atome d'iode.

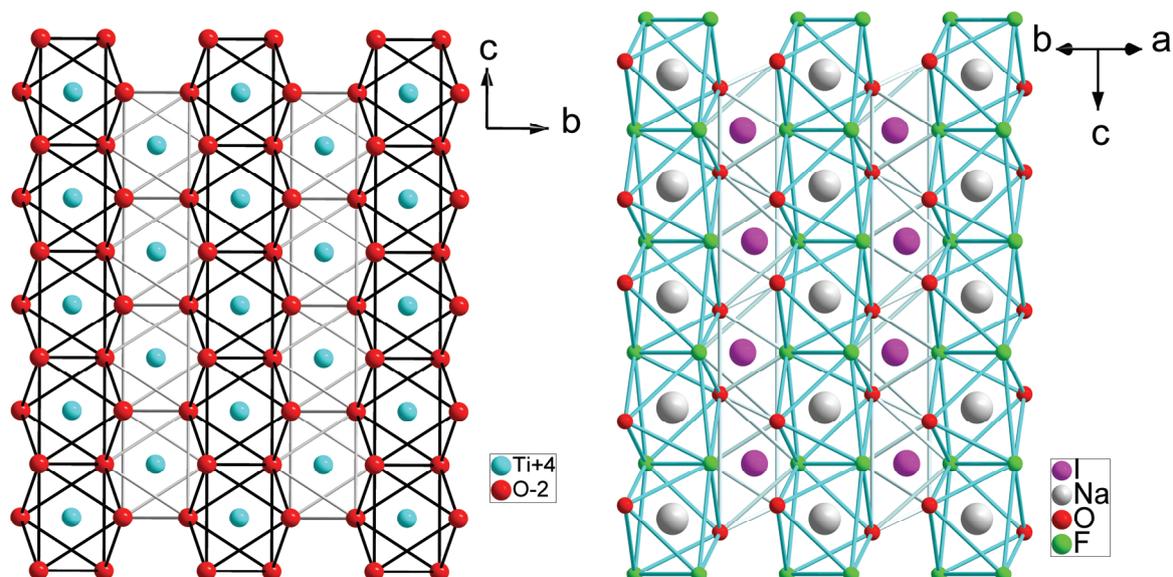


Figure VII-6 : Plans homologues du rutile et de la phase NaIO_2F_2 .

Une projection le long de la direction $[0\ 0\ 1]$ montre que les cations Na^+ et les anions complexes IO_2F_2^- forment aussi une maille dérivant du type CsCl [23]. Le sous-réseau pseudo-cubique de $\text{Na}1$ est, en effet, quadratique avec $a = 5,02\ \text{\AA}$ et $c = 3,68\ \text{\AA}$ et son centre est occupé par l'anion complexe IO_2F_2^- , responsable de la distorsion (Fig. VII-7).

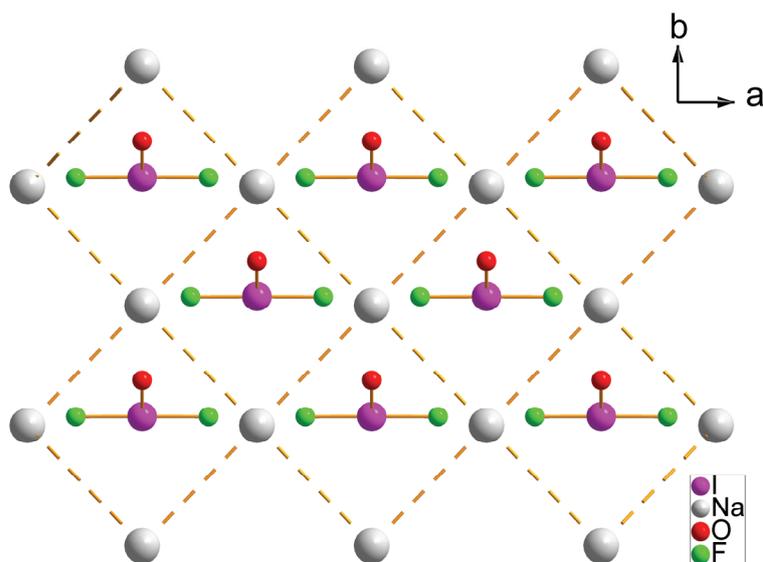
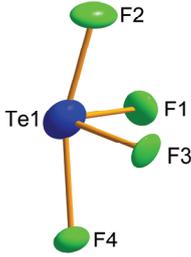
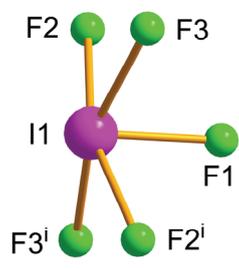
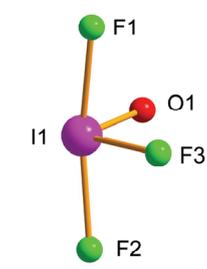
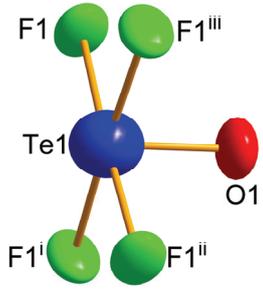


Figure VII-7 : Projection le long de la direction $[0\ 0\ 1]$, montrant le réseau de type CsCl que forment les cations Na^+ et les anions complexes IO_2F_2^- .

VII.1.3. Comparaison de l'anion complexe IO₂F₂⁻ avec d'autres polyèdres isolés

La comparaison entre l'iode (V) et le tellure (IV) est très intéressante parce qu'ils ont la même activité stéréochimique de la paire non partagée. Certains polyèdres isolés tels que : TeOF₄²⁻ dans Cs₂TeOF₄ [74] et K₂TeOF₄ [75], IOF₃ [76], TeF₄ [77] et IF₅ [78], présentant cette activité, peuvent être comparés à IO₂F₂⁻. Le tableau VII-6 résume les angles axiaux, les angles axiaux moyens et les angles équatoriaux de ces polyèdres. Remarquons que selon la distribution des atomes d'oxygène et de fluor dans ces structures, l'effet « parapluie » classique résultant de l'activité stéréochimique de la paire non engagée E est plus ou moins remarquable. Les angles axiaux tendent à s'approcher de 180° en allant de TeF₄ vers TeOF₄²⁻. Ceci est explicable par le fait que la répulsion de la paire non engagée E sur les atomes axiaux est beaucoup plus contrebalancée par la répulsion des atomes équatoriaux quand ces derniers sont des atomes d'oxygène. Le fait d'avoir deux atomes d'oxygène équatoriaux dans IO₂F₂⁻ explique bien que l'angle axial dans ce polyèdre est de 179,55° ce qui fait quasiment disparaître l'effet "parapluie".

Tableau VII-6 : Polyèdres de comparaison.

<p>TeF₄</p> 	<p>Angle axial: F2 – Te1 – F4 = 161,31(19)°</p> <p>Angle équatorial: F1 – Te1 – F3 = 87,59(21)°</p>
<p>IF₅</p> 	<p>Angle axial moyen: F – I1 – F = 162,97°</p>
<p>IOF₃</p> 	<p>Angle axial: F1 – I1 – F2 = 165,92(11)°</p> <p>Angle équatorial: O1 – I1 – F3 = 102,02(13)°</p>
<p>TeOF₄²⁻</p> 	<p>Angle axial moyen: F – Te1 – F = 177,55°</p>

VII.1.4. Comparaison avec la structure de KIO_2F_2

Dans la série MIO_2F_2 , seule la structure de KIO_2F_2 (Fig. VII-8) était connue. Le tableau VII-7 résume les données cristallographiques de cette phase et de NaIO_2F_2 . La structure de KIO_2F_2 dérive aussi du type structural CsCl [23]. Le cation K^+ ($r_{\text{ionique}} = 1,38 \text{ \AA}$) est nettement plus grand que Na^+ ($r_{\text{ionique}} = 1,02 \text{ \AA}$) ce qui conduit à une séparation complète des plans ondulés des polyèdres IO_2F_2^- .

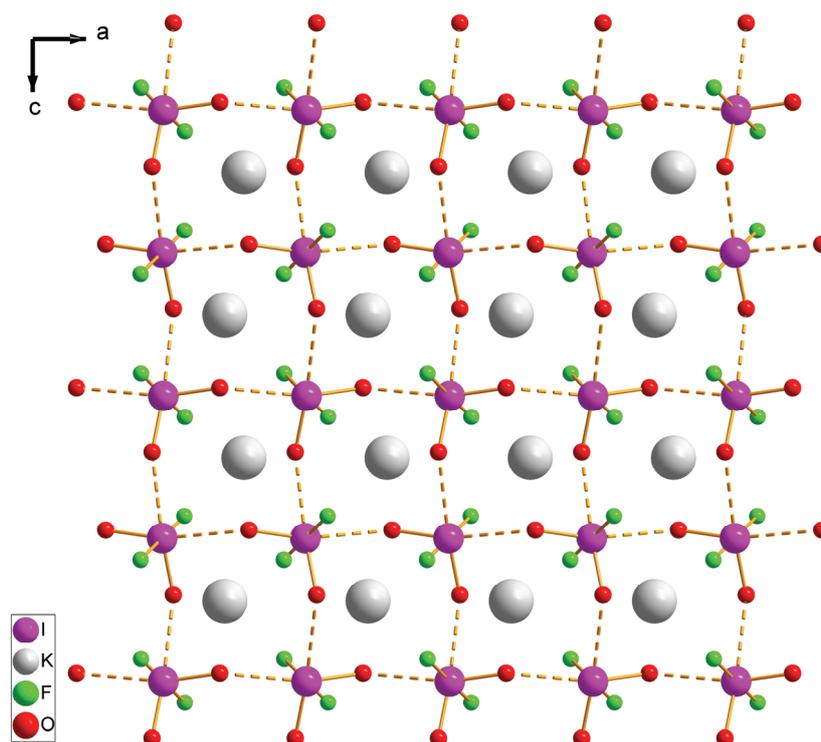


Figure VII-8 : Projection sur le plan (0 1 0) de la structure de KIO_2F_2 .

Tableau VII-7 : Comparaison des données cristallographiques des phases NaIO_2F_2 et KIO_2F_2

	NaIO_2F_2	KIO_2F_2
Paramètres de mailles (\AA)	$a = 6,929(1)$ $b = 7,274(1)$ $c = 7,350(1)$	$a = 8,38(2)$ $b = 5,97(2)$ $c = 8,41(2)$
Système cristallin et groupe d'espace	Orthorhombique, Cmcm	Orthorhombique, $\text{Pca}2_1$
Volume (\AA^3)	370,42	423,95
Z	4	4
Densité calculé (Mg.m^{-3})	3,943	3,7

VII.2. Conclusion

L'étude de l'iode (V) est moins approfondie que celle du tellure (IV) en raison de la faible stabilité en température du réactif I₂O₅. L'étude des réactions de I₂O₅ avec certains éléments monovalents nous a permis de caractériser structurellement la phase NaIO₂F₂. La structure de ce composé est décrite dans un premier temps avec des liaisons courtes I – X puis en considérant les liaisons longues I – X. Dans cette deuxième optique, nous avons pu associer la structure de NaIO₂F₂ au type *rutile*. Nous suggérons ainsi par cet exemple que le rapprochement des structures des tellurates et oxyfluorotellurates avec des types structuraux classiques est également possible pour les phases homologues de l'iode (V).

VIII. Cristallochimie des phases à cation
ayant une paire électronique non engagée E

VIII.1. Point de vue sur la cristallographie des phases à cation ayant une paire électronique non engagée E

Traditionnellement, la description structurale des phases contenant un cation à paire électronique non engagée E s'est surtout focalisée sur la forme particulière des polyèdres de coordination, comme nous l'avons résumé au chapitre II, polyèdres auxquels se rajoute la paire non engagée E. Celle-ci est considérée formellement comme un "anion" supplémentaire localisé à environ 1 Å du cation, d'où la nomenclature, par exemple TeO_3E , rappelant ce postulat.

A l'exception de quelques travaux notoires, la plupart des descriptions structurales négligent voire ignorent complètement les anions "supplémentaires" localisés à une distance supérieure aux longueurs de liaisons fortes habituelles (1,7 à 2 Å pour Te – O ou Te – F par exemple). Il existe généralement des anions à des distances moyennes (typiquement 2,2 à 2,4 Å pour Te – O ou Te – F), et même à des distances longues (2,5 à 2,9 Å) ou plus. En établissant le bilan de valence de liaison électrostatique, on remarque que ces anions sont souvent nécessaires pour rapprocher la valence calculée du cation de sa valeur théorique. De plus, même lorsque ces anions "supplémentaires" sont signalés, il y a peu de tentatives pour les intégrer dans un environnement polyédrique et s'assurer si l'interaction avec le cation est suffisante pour que l'on puisse définir un polyèdre de coordination à peu près cohérent. On se contente de définir des "tunnels", [1D], des espaces interfoliaires (2D) ou lacunaires (3D) vers lesquels s'orientent les doublets électroniques non engagés E.

La prise en compte de ces anions faiblement liés, que ce soit par la description structurale classique ou par des études plus quantitatives (polyèdres de Voronoi-Dirichlet [79 - 80 - 81]), montre que ces anions interagissent suffisamment avec les cations à paire non engagée pour que l'on puisse rattacher très souvent les structures cristallines décrites à des types structuraux plus fondamentaux (empilements compacts hexagonaux ou cubiques, rutile, fluorine, etc...). Nous avons montré lors des descriptions structurales précédentes la pertinence de tels rapprochements et son intérêt. Nous allons dans le paragraphe suivant tenter de généraliser ces apports à d'autres phases, oxydes, fluorures ou oxyfluorures déjà connues pour développer ce type de description et aussi en voir les limites. Nous situerons également les phases originales décrites dans ce manuscrit dans ce cadre plus vaste.

VIII.1.1. Exemple simple : le tétrafluorure de tellure TeF_4

Dans TeF_4 , décrit en 1968 [82], l'atome de tellure est lié à cinq atomes de fluor. Les distances $\text{Te} - \text{F}$ sont comprises entre 1,830 et 2,284 Å. Deux atomes de fluor (en orientation cis dans le plan tétragonal) sont pontants dans cette structure. Ils relient les atomes de tellure pour donner des chaînes dans la direction $[0\ 1\ 0]$. Le long de la direction $[0\ 0\ 1]$ se succèdent deux plans ondulés : un plan mixte qui contient des cations et des anions et le deuxième qui contient uniquement des anions.

Il y a donc une structure parfaitement originale et unique, décrite comme telle dans les ouvrages spécialisés. Et pourtant, si l'on tente de considérer un environnement élargi pour Te^{4+} (les distances $\text{Te} - \text{F}$ atteignent 3,25 Å), on remarque que le polyèdre de l'atome de tellure est un dodécaèdre déformé (Fig. VIII-1), comparable au dodécaèdre plus régulier qui décrit l'environnement de l'atome de zirconium dans $\alpha\text{-ZrF}_4$ [83] (Fig. VIII-2). La déformation du polyèdre autour de l'atome de tellure est certainement due à la répulsion de la paire non engagée E. Cette comparaison nous amène à comparer plus attentivement les structures de TeF_4 et de $\alpha\text{-ZrF}_4$.

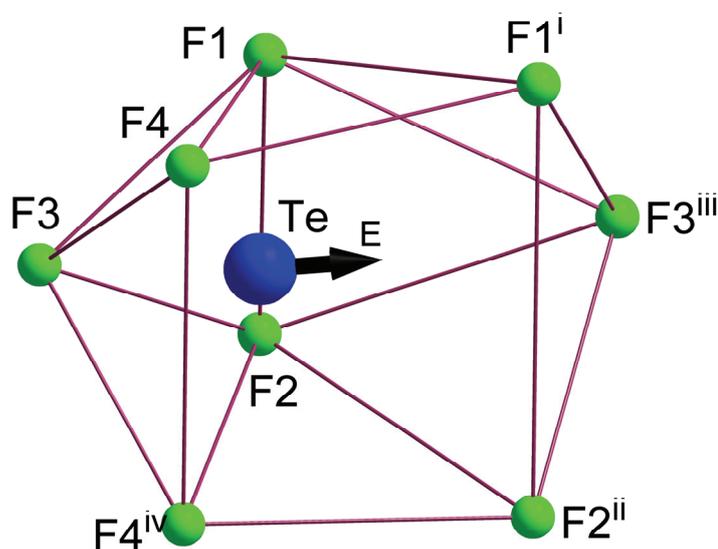


Figure VIII-1 : Dodécaèdre déformé autour de l'atome de tellure dans la structure du composé TeF_4 . La flèche indique la direction vers laquelle pointe la paire non engagée E de l'atome de tellure, codes de symétrie :

$$(i) : x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z; (ii) : x + \frac{1}{2}, -y - \frac{1}{2}, -z; (iii) : -x + \frac{1}{2}, -y, z - \frac{1}{2};$$

$$(iv) : -x + 1, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}.$$

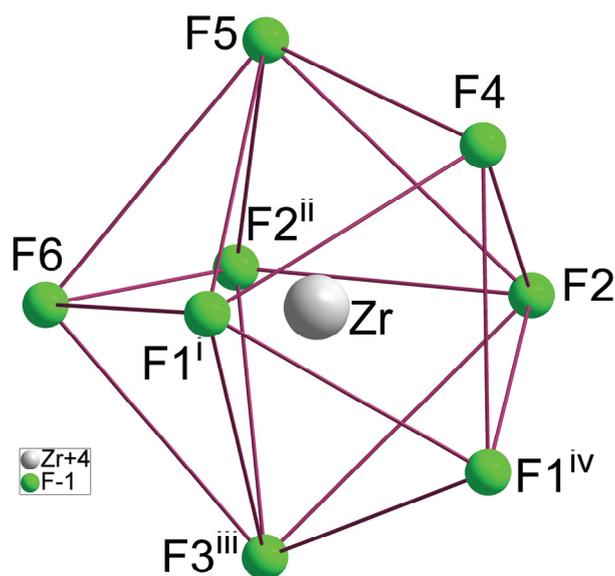


Figure VIII-2 : Polyèdre de coordination autour de l'atome de zirconium dans α -ZrF₄: dodécaèdre presque idéal, codes de symétrie :

$$(i) : -x + 1, -y + 1, z; (ii) : -y, x, -z + \frac{1}{2}; (iii) : y, -x + 1, z + \frac{1}{2};$$

$$(iv) : y, -x + 1, -z + \frac{1}{2}.$$

La structure représentée à la Figure VIII-3 est à rapprocher de celle de la figure VIII-4 correspondant à la variété α de ZrF₄, variété haute température, métastable, mais stabilisée par un peu d'oxygène sous forme de solution solide ZrF_{4-x}O_{x/2} [84]. Comme pour les descriptions structurales précédentes, on remarque très bien la distorsion résultant de l'effet répulsif de la paire E sur les anions F1ⁱ, F2ⁱⁱ et F3ⁱⁱⁱ. Toutefois, il est clair que cette répulsion ne détruit pas la structure aristotype " α -ZrF₄", ce qui met en évidence une filiation structurale jusqu'alors complètement occultée : le type TeF₄ dérive directement du type α -ZrF₄. Cela est en parfaite cohérence avec les observations précédentes faites [3, 7] sur les solutions solides de type *fluorine* M_{1-x}Te_x(O,F)_{2+nx} (M = Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺) dans lesquelles le cation Te⁴⁺ se comportait structurellement comme un cation beaucoup plus gros que son rayon ionique classique ($r_{\text{ioniqueTe}^{4+}} = 0,70 \text{ \AA}$ en coordinence six) le laissait apparaître. Il pouvait en fait se classer parmi les plus gros cations tétravalents, comparable à Zr⁴⁺, U⁴⁺ et Th⁴⁺, avec un rayon ionique « statistique », intégrant le doublet E, pouvant atteindre 1,10 Å en coordinence huit dans ces solutions solides *fluorine*. Cet exemple simple prouve l'intérêt d'étendre la description structurale en y intégrant les liaisons faibles Te – F. D'autres exemples de la même démarche, certains déjà bien connus, d'autres encore inédits, sont décrits par la suite.

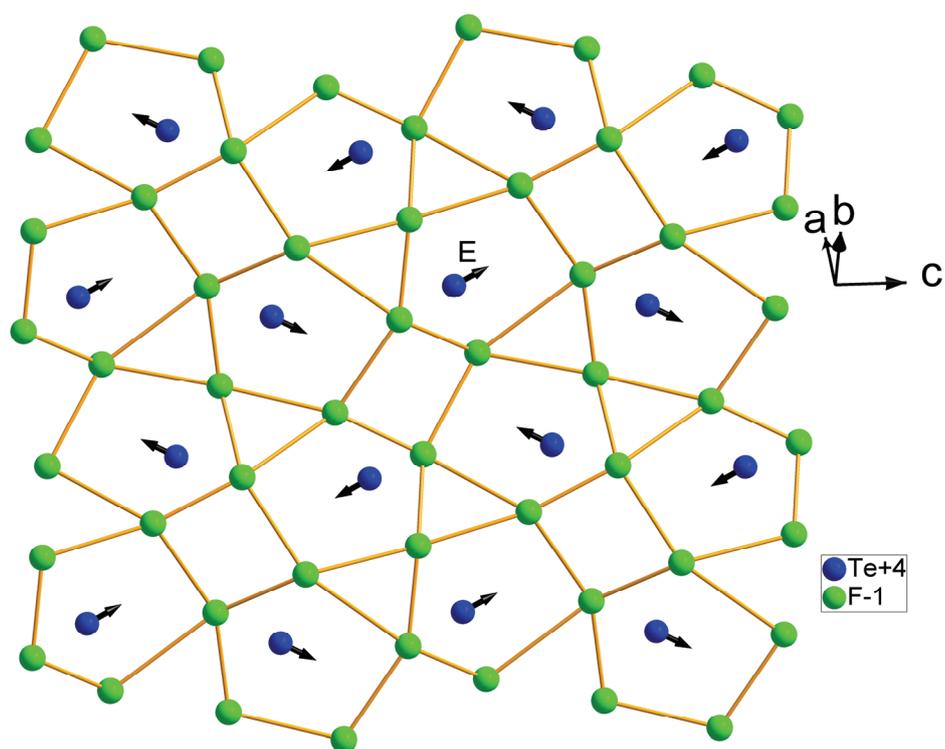


Figure VIII-3 : Représentation d'un plan mixte cations-anions du composé TeF_4 .

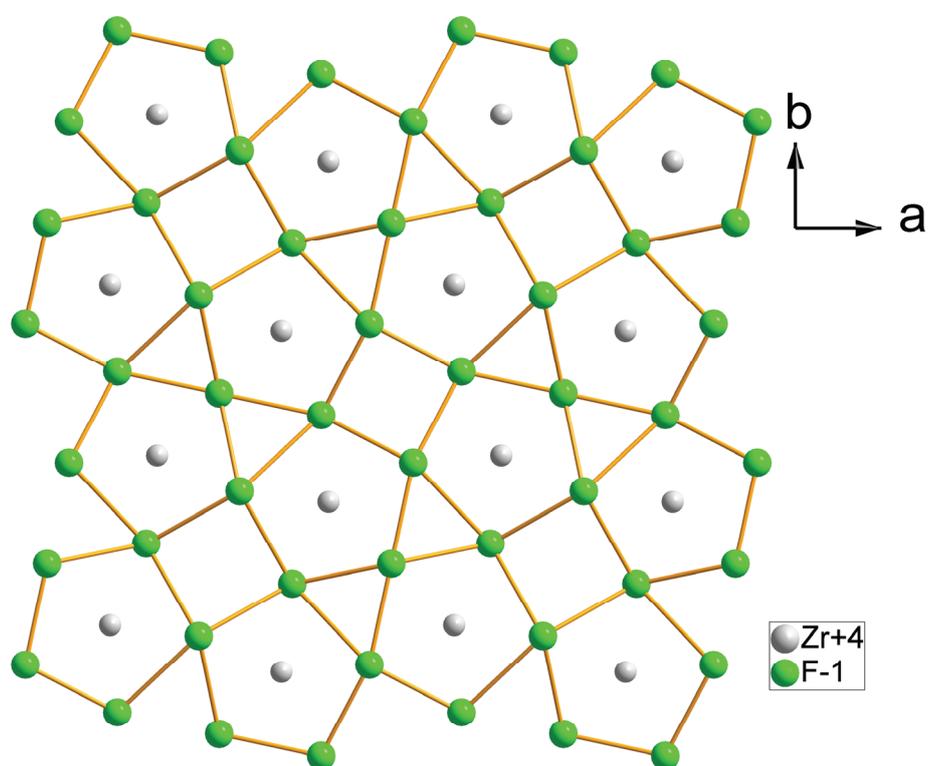


Figure VIII-4 : Représentation du même plan mixte de la phase $\alpha\text{-ZrF}_4$.

VIII.1.2. Comparaison des variétés α , β et γ de TeO_2

La variété α - TeO_2 (paratellurite) cristallise dans le système tétragonal (groupe d'espace $P4_12_12$ ou $P4_32_12$, $a = 4,808 \text{ \AA}$; $c = 7,612 \text{ \AA}$; $Z = 4$) [85, 86]. La description traditionnelle, qui ne tient compte que des distances courtes ($\text{Te} - \text{O}$), note que cette phase est constituée par des unités TeO_4 . Par la mise en commun de sommets, ces unités constituent des chaînes hélicoïdales infinies, s'enroulant autour de l'axe 4_3 . Ces chaînes hélicoïdales sont interconnectées pour donner un réseau tridimensionnel. Si l'on considère les distances $\text{Te} - \text{O}$ allant jusqu'à 3 \AA , le polyèdre de coordination de l'atome de tellure peut être considéré comme un octaèdre déformé. Dans ce cas la structure de α - TeO_2 (Fig. VIII-5(a)) est considérée de type rutile (Fig. VIII-5(b)).

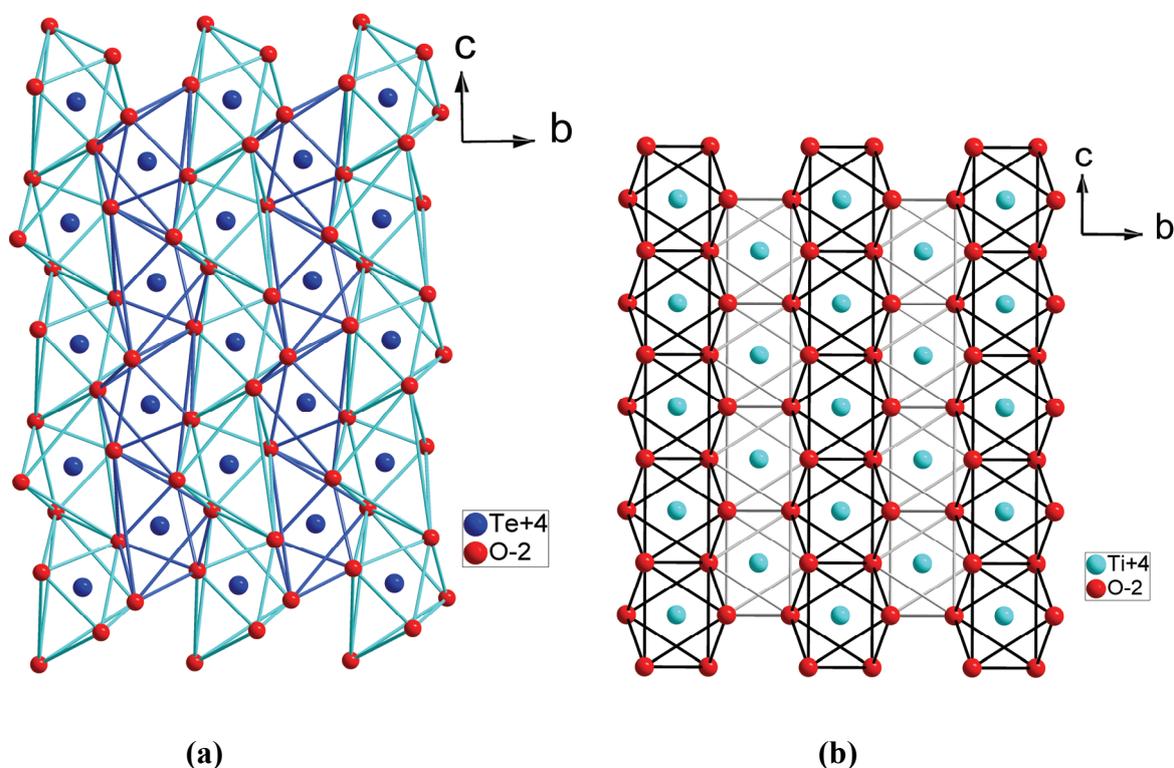


Figure VIII-5 : Projection sur le plan (1 0 0) de la structure de α - TeO_2 (a) montrant l'analogie avec le type rutile (b).

Si on élargit encore les distances $\text{Te} - \text{O}$ admises jusqu'à $3,5 \text{ \AA}$, le polyèdre de coordination de l'atome de tellure peut même être considéré comme un dodécaèdre déformé (Fig. VIII-6).

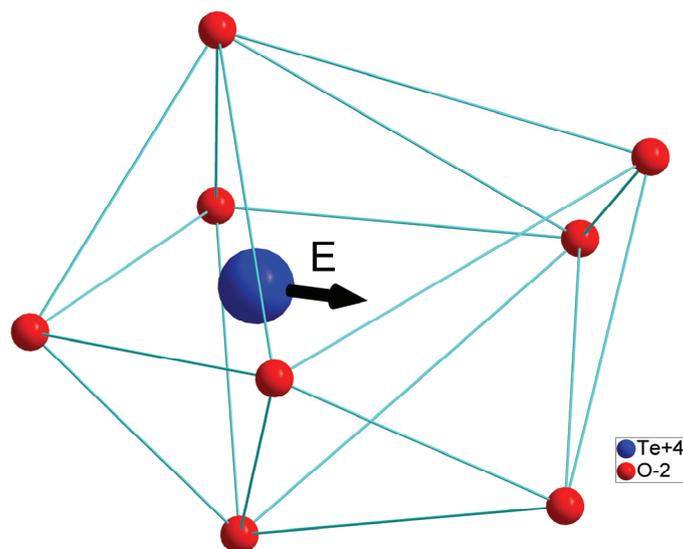


Figure VIII-6 : Dodécaèdre déformé autour de l'atome de tellure.

Ce polyèdre est analogue à celui de l'atome de zirconium dans ZrF_4 , mais le plan mixte (Fig. VIII-4) n'a pas d'équivalent dans la structure de la phase α - TeO_2 .

La variété β - TeO_2 [87], phase haute pression de la paratellurite, cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace $P2_12_12_1$, $a = 4,605 \text{ \AA}$; $b = 4,856 \text{ \AA}$; $c = 7,612 \text{ \AA}$; $Z = 4$). Cette variété dérive aussi du type rutile.

La variété γ - TeO_2 [26], cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace $P2_12_12_1$, $a = 4,898 \text{ \AA}$; $b = 8,576 \text{ \AA}$; $c = 4,351 \text{ \AA}$; $Z = 4$). L'atome de tellure dans cette phase est relié à quatre atomes d'oxygène formant ainsi l'unité de base TeO_4E . Si on élargit les distances $Te - O$ admises à $3,8 \text{ \AA}$, la coordinence de l'atome de tellure devient neuf, comparable à celle du plomb dans $PbCl_2$ (Figs. VIII-7(a) et VIII-(b)).

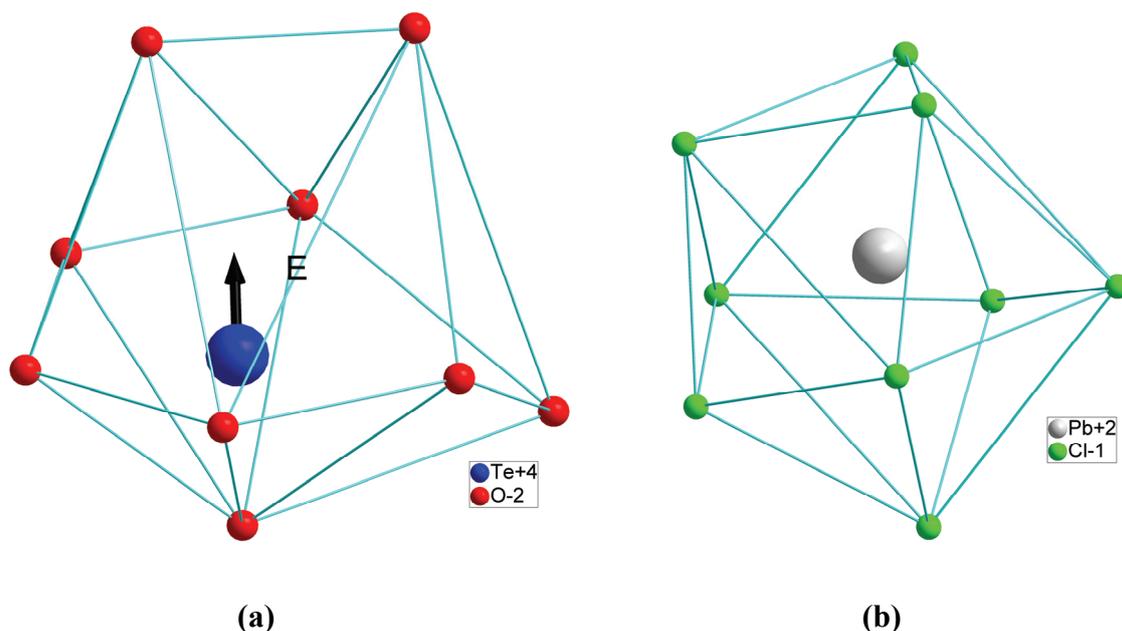


Figure VIII-7 : Rapprochement entre la coordination de Te^{4+} dans $\gamma\text{-TeO}_2$ et celle de Pb^{2+} dans PbCl_2 .

VIII.1.3. Les "fluorines excédentaires en anions" de la série $M\text{TeF}_5$

L. Guillet dans sa thèse [7] a décrit l'évolution structurale de la série de phases $M\text{TeF}_5$ ($M = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{TI}^+, \text{NH}_4^+$) et montré l'homogénéité de cette série pouvant être considérée comme dérivant de la structure fluorine. Un ordre cationique M/Te est présent dans cette série de phases. Il évolue continûment en fonction de la taille croissante du cation M vers une coordination de plus en plus grande de ce cation et une diminution parallèle du volume disponible pour le cation Te^{4+} .

On remarque sur les figures VIII-8 et VIII-9 :

- la délocalisation du cation Te^{4+} du centre de son volume de coordination vers l'une des faces carrées de ce volume, portant à quatre + quatre sa coordination au lieu de huit ;
- la présence systématique d'un anion "excédentaire" au centre de la lacune "cubique" de la structure fluorine "idéale", portant la coordination de l'atome de tellure à cinq + quatre et la formule globale de MF_2 (fluorine) à $\text{MF}_{2,5}$ ou $M_{0,5}\text{Te}_{0,5}\text{F}_{2,5}$ ($M\text{TeF}_5$).

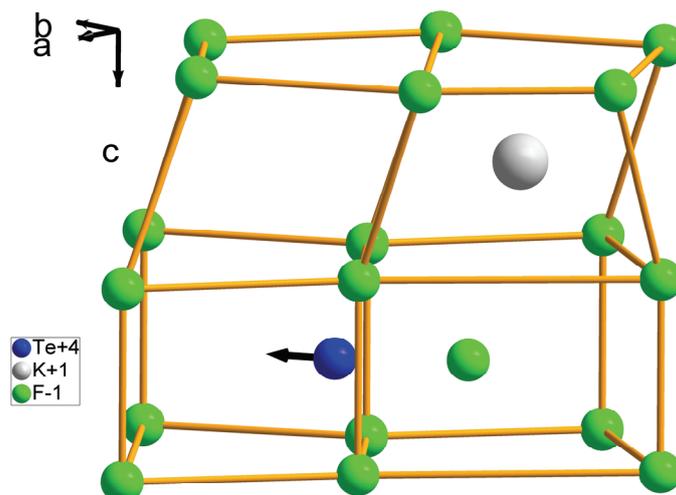


Figure VIII-8 : Vue en perspective rapprochant le réseau de la phase KTeF_5 de celui de la fluorine.

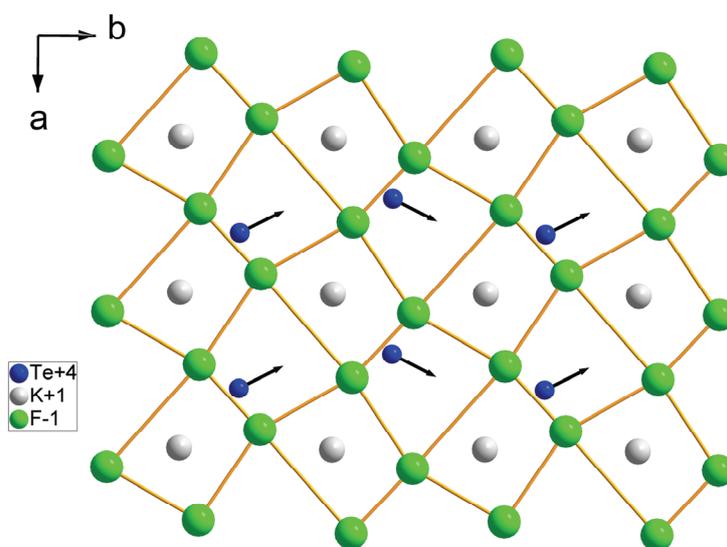


Figure VIII-9 : Projection sur le plan (0 0 1) de la structure de KTeF_5 montrant la déformation du réseau anionique par rapport à celui de la fluorine idéale.

A partir de ce modèle de surstructure "ordonnée" de la fluorine, on peut rationaliser l'environnement du cation Te^{4+} dans les solutions solides "désordonnées" de type *fluorine* "excédentaire en anions" $(\text{MTe})(\text{O},\text{F})_{2+n\text{x}}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Cd}, \dots$) :

- déplacement du cation Te^{4+} du centre du "cube" fluorine TeF_8 vers une de ses faces carrées (coordination quatre + quatre).

- présence éventuelle d'un anion "excédentaire", dans la lacune cubique voisine venant augmenter la coordination du tellure en cinq + quatre.

- définition d'une paire $\text{Te} - \text{F}$ ou $\text{Te} - \text{O}$ insécable, "portant" l'excédent anionique dans ces solutions solides.

L'"adaptabilité" de la structure MTeF_5 à des cations M de taille extrêmement différente (de Na à Cs), tout en préservant la structure fluorine de base plus ou moins déformée explique que les solutions solides *fluorine* contenant des cations à paires non engagées E peuvent aussi être stables avec des cations de taille très variée mais compatibles avec une coordination globale oscillant autour de huit, valeur propre de la fluorine "idéale", jusqu'à des valeurs extrêmes allant de six à onze. Le modèle d'accommodation des anions excédentaires dans la série MTeF_5 se retrouve dans l'oxyfluorure $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$ décrit précédemment, mais avec des anions O^{2-} au lieu des anions F^- (cf Fig. VII-20(a)).

Des coordinences assez variées sont également observées dans les phases de structure dérivant de la *fluorine* comme PbF_2 [88], SnF_2 [89], PbSnF_4 [90], Pb_2RhF_7 [91] : Rh^{3+} [coordination 6]; Pb_2InF_7 : In^{3+} [coordination 7] ; $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$ [92] : Zr^{4+} [coordination 8].

VIII.1.4. Verres fluorés et comparaison fluorotellurates IV - fluorozirconates

De nombreuses phases fluorées du zirconium et du tellure IV ont été décrites structurellement. Elles s'avèrent, sinon isostructurales, du moins très analogues du point de vue des formules et du type d'assemblage structural qu'elles présentent : ($\text{BaTe}_2\text{F}_{10}$ [93] et $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$ [94] ; KTe_2F_9 [95] et NaZr_2F_9 ; TeF_4 et $\alpha\text{-ZrF}_4$).

Depuis 1970, de nombreux domaines de verres fluorés de zirconium ont été découverts et présentent des propriétés optiques intéressantes (fenêtres infra rouge...).

On y distingue, comme dans les verres classiques la notion de formateur de réseau, le tétrafluorure de zirconium, et de modificateur de réseau (alcalins, alcalino terreux..).

Les eutectiques les plus profonds se situent, dans les verres simples, autour de 2/3 environ de ZrF_4 et 1/3 d'autres éléments (exemple : verres $BaF_2 - ZrF_4$).

Nous avons pu montrer précédemment [3] que, outre les verres classiques basés sur l'oxyde de tellure dopé (alcalins, thallium, élément de transition...), au moins deux systèmes présentaient un domaine de verre analogue aux verres de fluorozirconates : le mieux défini est présent dans le système $KF - TeF_4$ qui a été étudié par ATD (Analyse Thermique Différentielle), calorimétrie et analyse structurale. Il s'étend approximativement de 68% à 86% TeF_4 (Fig. VIII-10).

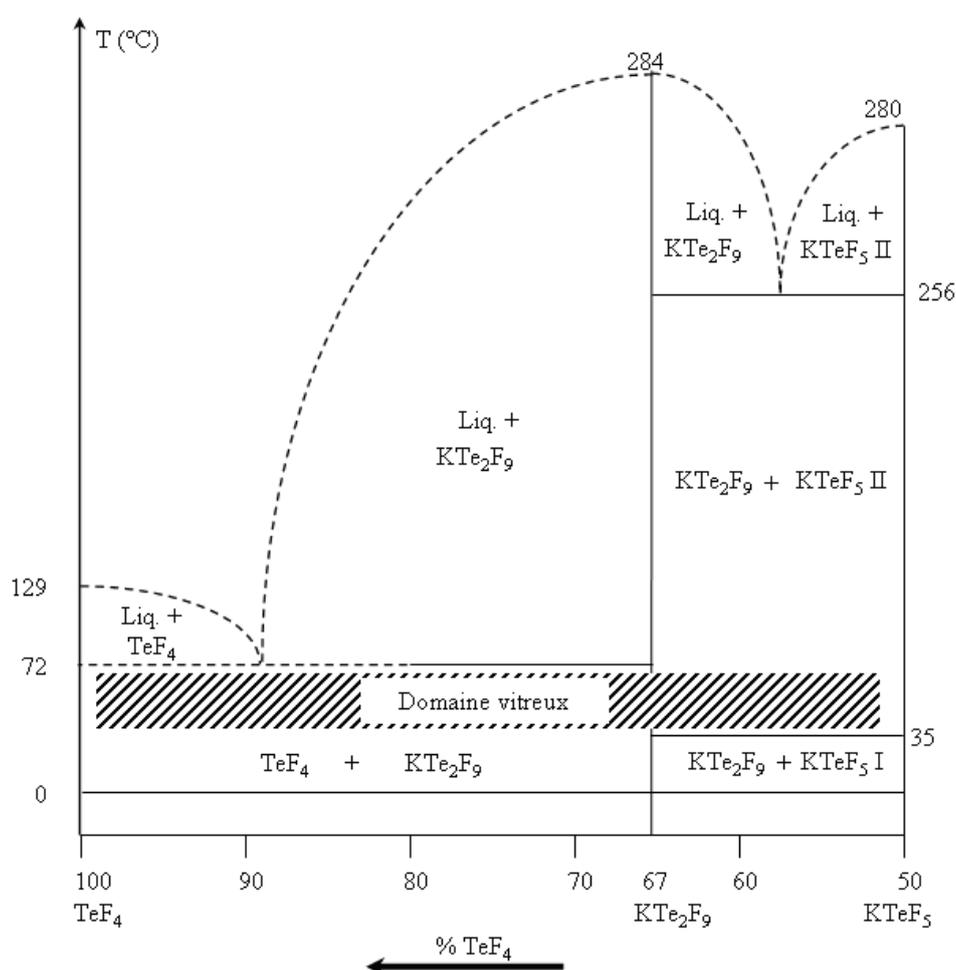


Figure VIII-10 : Diagramme de phases KTeF₅ - TeF₄

Un autre domaine étendu de verre, plus original, est inclus dans le système $\text{TeO}_2 - \text{TeF}_4$ mais est très certainement basé lui aussi sur le formateur TeF_4 et non sur TeO_2 car il se situe dans un domaine de composition riche en fluor (90 à 50%), mais il peut à température plus élevée inclure quasiment les 2/3 du domaine de composition entre TeF_4 et TeO_2 .

Nous avons donc montré que l'analogie structurale des composés fluorés des cations Te^{4+} et Zr^{4+} s'étend à de nombreux composés mais aussi permet de prévoir (puis de vérifier) l'existence de phases d'intérêt technologique évident comme les verres fluorés.

La limite actuelle de ces travaux est liée à la très grande hygroscopicité de ces verres de fluoro ou oxyfluorotellurates, à leur très grande agressivité chimique et à leur très bas point de transition vitreuse (parfois -50°C). Ces inconvénients pourraient par ailleurs constituer des atouts pour d'autres applications. Le rapprochement structural des fluorotellurates et des fluorozirconates vitreux permet aussi d'envisager des verres mixtes plus stables et présentant les mêmes qualités de transparence infra rouge que les verres de fluorozirconates avec des points de fusion plus bas et donc une plus grande facilité de synthèse.

Dans les oxyfluorures de tellure, outre les verres oxyfluorés du système $\text{TeF}_4 - \text{TeO}_2$, de nombreux verres sont connus par ajout de fluorure alcalin ou alcalinoterreux à TeO_2 . Ces verres sont très vraisemblablement des verres à architecture TeO_2 , modifiée par ces fluorures et donc de structures très différentes des précédents. Beaucoup sont de compositions proches et dérivent probablement du type fluorine. Ils sont donc justifiables des considérations structurales que nous avons énoncées sur les phases de structure *fluorine* comportant des éléments à paire non partagée comme Te^{4+} .

Un des apports que nous pouvons faire à leur connaissance consiste à examiner le rôle structural spécifique joué par le fluor dans les structures d'oxyfluorotellurates de manière à extrapoler son influence sur les types structuraux afin d'induire des propriétés intéressantes (optiques ou magnétiques par exemple) ou de favoriser des effets structuraux désirables (polymérisation, coupures de liaisons, etc...).

Le tableau VIII-1 résume les principaux rapprochements que nous avons établi entre les structures de composés oxydes, oxyfluorures et fluorures d'éléments à doublets non engagés E avec les types structuraux classiques.

Tableau VIII-1 : Récapitulatif des rapprochements de certaines phases avec des types structuraux connus.

Type structural classique	Phases d'éléments à paires non engagées E
<i>Empilement de type hexagonal compact</i>	
<ul style="list-style-type: none"> • Rutile • α-PbO₂ 	<p>NaIO₂F₂, α-TeO₂, β-TeO₂,.....</p> <p>MTeO₃F (M = Fe³⁺, Ga³⁺, Cr³⁺, In³⁺), V₂Te₂O₇F₂,.....</p>
<i>Phases à octaèdres liés par sommets</i>	
<ul style="list-style-type: none"> • ReO₃ et SnF₄ 	ScTeO ₃ F, TiTeO ₃ F ₂ ,.....
<i>Fluorine</i>	
<ul style="list-style-type: none"> • Fluorine stœchiométrique • Fluorine excédentaire en anions : M₃X₇, M₂X₅ 	<p>MF₂ – TeO₂, SnF₂, PbSnF₄,.....</p> <p>Sb₃O₂F₅, Te₃O₅F₂, MTeF₅,.....</p>
<i>Autres types</i>	
<ul style="list-style-type: none"> • α-ZrF₄ • YF₃ 	<p>TeF₄</p> <p>SbF₃, BiF₃,.....</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Verres de fluorozirconates 	Verres de fluorotellurates (IV)
<ul style="list-style-type: none"> • Bronze de tungstène 	Bronze de tellure et bronze d'antimoine.

VIII.2. Etude de l'ordre anionique O/F dans les oxyfluorures d'éléments à paire électronique non partagée

Dans les oxyfluorures simples de cations présentant une coordinence octaédrique, ou plus élevée, un désordre anionique complet se rencontre fréquemment. Ainsi TiOF_2 [96], TaO_2F [97] et $\text{ZrO}_{0,67}\text{F}_{2,67}$ [98], de structure ReO_3 [23], comportent un ou deux sites anioniques indifférenciés.

Un ordre partiel sur plusieurs sites peut s'établir comme par exemple dans NbOF_3 [99] et TaOF_3 [99], de structure type SnF_4 [24].

Par contre un ordre O/F strict a été établi dans WOF_4 [100], InOF [101], ScOF [102] (de type ZrO_2 *baddeleyite*), LnOF [103] (soit de type *baddeleyite*, soit de type *fluorine*).

Les oxyfluorures doubles ont les mêmes caractéristiques mais les phénomènes de mise en ordre sont plus fréquents. Ainsi $\text{Ba}_2\text{ScO}_3\text{F}$ [104] est partiellement ordonné (un site O et un site O+F) mais des structures comme $\text{K}_2\text{VO}_2\text{F}_3$ [105], KVOF_4 [106], $\text{GeV}_2\text{O}_4\text{F}_2$ [107], RbVOF_3 [45] et $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ [108] (de type K_2NiF_4 [109]) sont parfaitement ordonnées.

On peut considérer que lorsque le type structural présente des sites anioniques de coordinence identique ou peu différente, le désordre O/F est de règle, en particulier pour les variétés hautes températures (exemple : types *ReO}_3*, *fluorine*, *perovskite*, *pyrochlore*, etc....).

Par contre lorsque la structure comprend des sites bien différenciés, de coordinence différente (2 et 3) avec des liaisons, soit par sommets, soit par arêtes entre polyèdres anioniques, un ordre O/F partiel ou total s'établit (exemple ScOF [102], de type ZrO_2 *baddeleyite* [110]).

Cela rend la cristallographie des oxyfluorures assez riche et différente de celles des oxydes. En particulier, l'espoir d'obtenir des solutions solides continues entre oxydes et fluorures est souvent resté vain. C'est le cas par exemple des supraconducteurs hautes températures de type YBaCuO pour lesquels la substitution d'oxygène par du fluor, en vue d'améliorer les propriétés attendues d'augmentation de la température critique, s'est révélée très complexe et difficile, ce qui n'a pas permis d'obtenir les résultats escomptés.

Dans le cas des phases oxyfluorées de cations à paire électronique non partagée, ces considérations pouvaient déjà laisser entendre que l'ordre O/F serait la norme en raison de la forte anisotropie structurale des phases attendues. C'est effectivement le cas : les oxyfluorures présentent de manière générale un ordre O/F et de nombreux types nouveaux d'oxyfluorures, de structure différente des oxydes, ont été décrits dans ce travail ainsi que dans les précédents. Toutefois des rapprochements avec des types structuraux bien connus dans les oxydes ont été effectués.

Nous allons tenter de généraliser les principales caractéristiques de l'ordre O/F dans ces phases, de montrer en quoi elles diffèrent de celles des oxyfluorures classiques et enfin de déterminer dans quelle proportion les propriétés physiques recherchées sur les oxydes de ces éléments pouvaient être modifiées voire améliorées dans les oxyfluorures.

Le caractère assez peu symétrique des polyèdres anioniques de beaucoup de composés d'éléments à paire non engagée comme Te^{4+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} devrait *a priori* favoriser la présence d'un ordre O/F dans les oxyfluorures de ces éléments. C'est effectivement ce que l'on observe généralement dans les oxyfluorures connus comme dans TeOF_2 [4] et $\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_2$ [5]. En effet, dans ces phases, le fluor joue un rôle particulier par rapport à l'oxygène. Dans la structure de TeOF_2 (Fig. VIII-11), alors que les atomes d'oxygène assurent les connections intra-chaînes, les atomes de fluor sont quasiment terminaux, assurant seulement des liaisons faibles avec les chaînes adjacentes. Dans les deux structures le fluor joue un rôle de séparateur en isolant les chaînes $[\text{Te} - \text{O} - \text{Te}]_n$, ce qui pourrait s'avérer utile pour étudier l'influence de la nature de ces chaînes sur les propriétés optiques non linéaires des tellurates (IV).

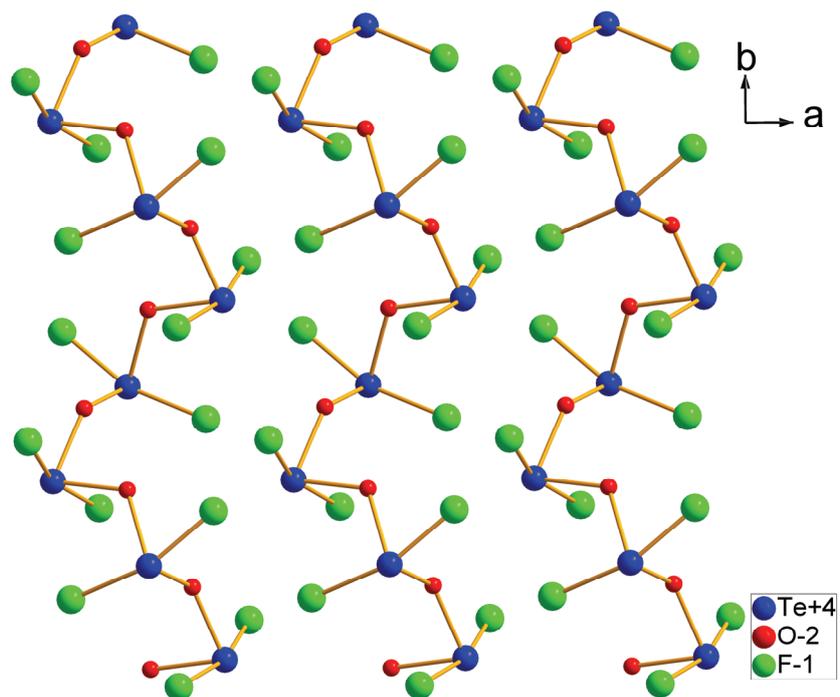


Figure VIII-11 : Projection sur (0 0 1) de la structure de TeOF_2 .

De même, dans la structure de $\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_2$ (Fig. VIII-12), tous les atomes de fluor sont terminaux et les atomes d'oxygène assurent les connexions entre les polyèdres anioniques soit par sommets, soit par arêtes communes.

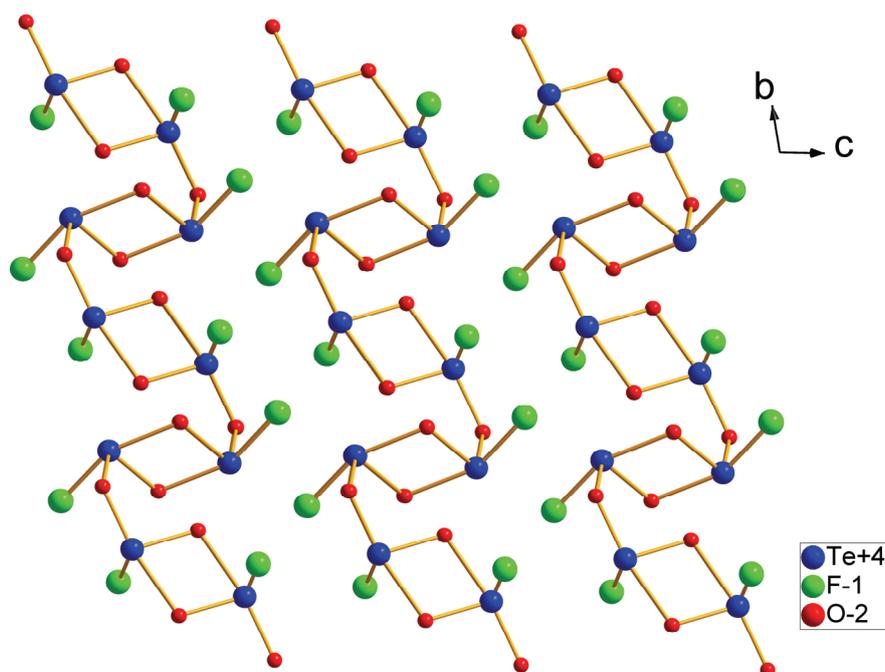


Figure VIII-12 : Projection sur (1 0 0) de la structure de $\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_2$.

Dans la structure de $\text{KTe}_3\text{O}_6\text{F}$ [27], l'ordre O/F est tel que l'on peut considérer qu'il y a un réseau de TeO_2 dans lequel viennent s'insérer des molécules de KF (Fig. VIII-13).

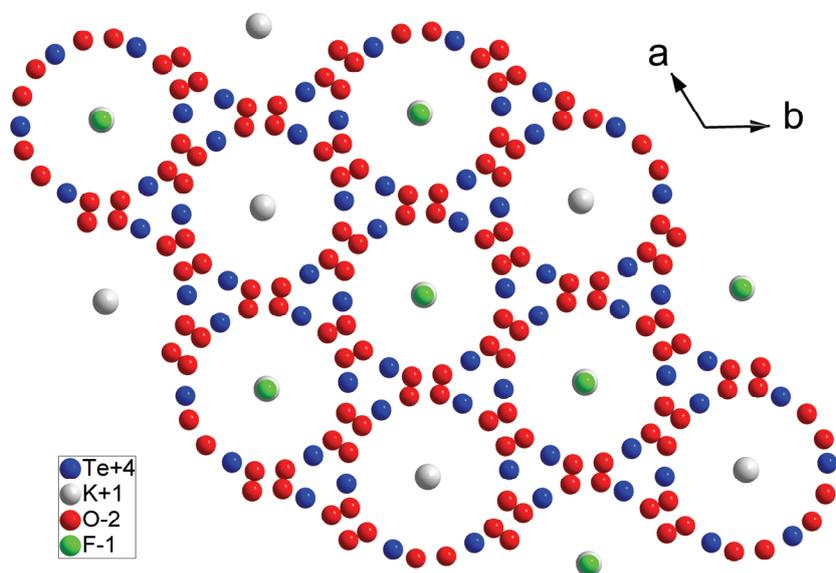


Figure VIII-13 : Projection sur le plan (0 0 1) de la structure de $\text{KTe}_3\text{O}_6\text{F}$.

Dans la structure de $\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_4$ [111] l'ordre O/F est également présent; en effet les atomes d'oxygène assurent les liaisons entre les atomes de tellure ainsi qu'avec les atomes d'hydrogène, alors que les atomes de fluor sont terminaux (Fig. VIII-14).

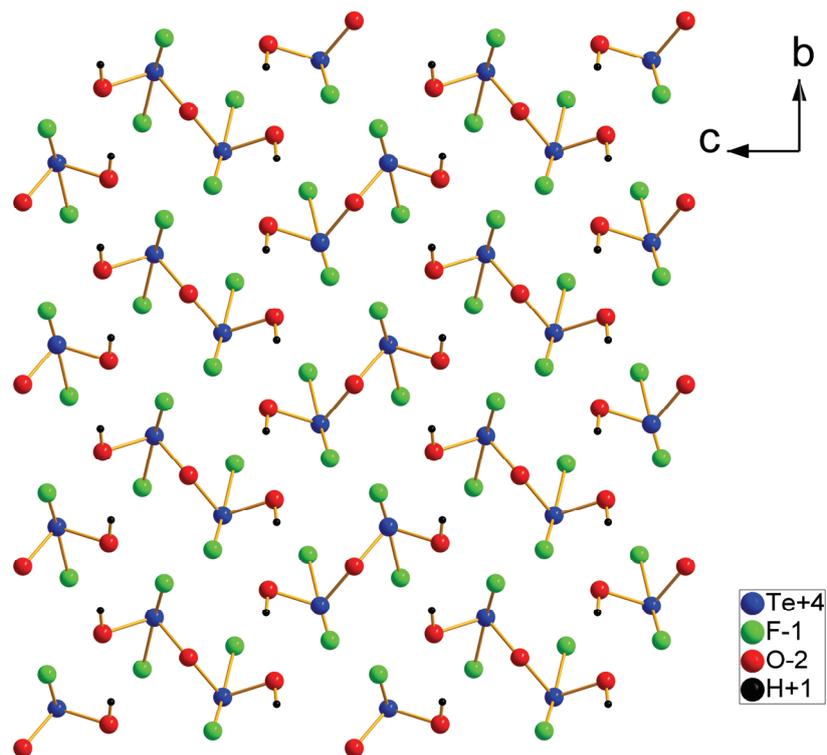


Figure VIII-14 : Projection sur le plan (1 0 0) de la structure de $\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_4$.

Enfin, KTeOF_3 [112] est constitué de polyèdres indépendants TeOF_3 , qui forment des couches alternant avec des couches d'atomes de potassium (Fig. VIII-15). Ces polyèdres TeOF_3 (Fig. VIII-16) peuvent être décrits comme des bipyramides à base triangulaire dont l'un des sommets équatoriaux est occupé par la paire E non engagée.

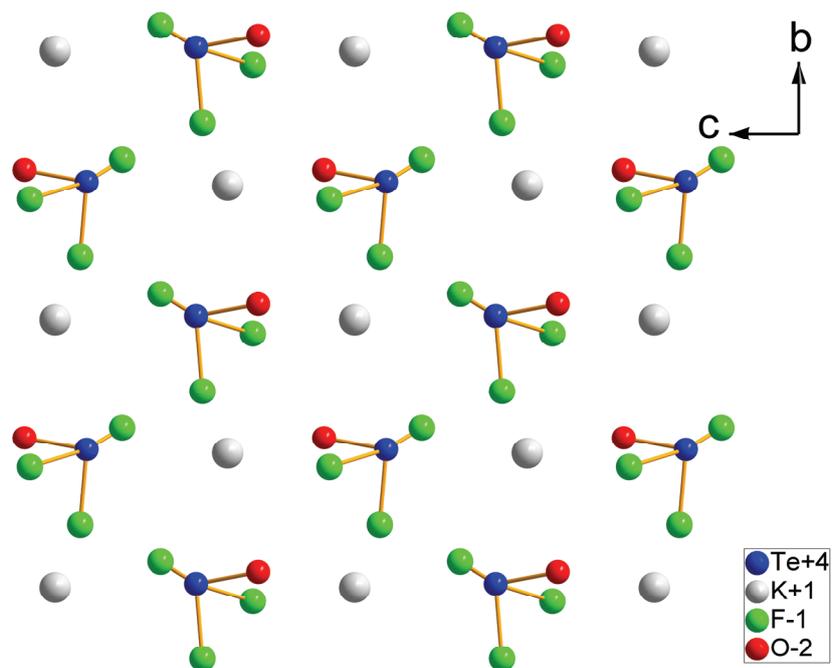


Figure VIII-15 : Projection sur le plan (1 0 0) de la structure de KTeOF_3 .

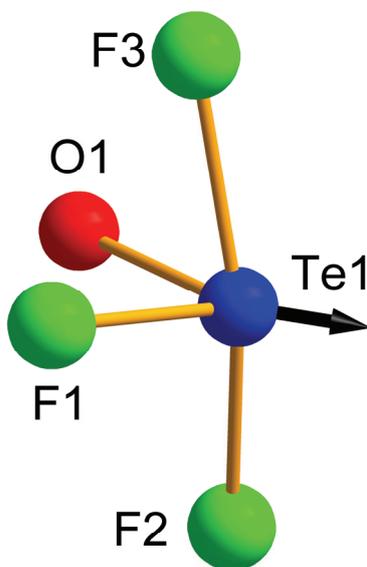


Figure VIII-16 : Représentation du polyèdre TeOF_3 de la structure de KTeOF_3 .

Comme nous l'avons observé dans les autres oxyfluorures, l'atome d'oxygène se place préférentiellement en position équatoriale, mais, on remarque dans ce cas, que les deux positions équatoriales O1 et F1 sont quasiment équivalentes car en effet leurs plus proches voisins et les longueurs des liaisons correspondantes sont quasiment les mêmes :

Tableau VIII-2 : Valences de liaisons des atomes de la phase KTeOF₃.

$d_{\text{liaison}} (\text{Å})$	F1	V_{ij}	O1	V_{ij}	F3	V_{ij}	F2	V_{ij}
Te	1,898	1,238	1,889	1,269	2,007	0,691	1,950	0,806
							3,451	0,014
K	3,146	0,042	3,356	0,024	2,751	0,092	3,280	0,022
	2,850	0,094	2,802	0,108				
V_{ij}		1,374		1,401		0,783		0,842

Remarque: les valences de F1 et O1 ont été calculées en considérant qu'il s'agissait d'atomes d'oxygène, pour pouvoir être comparées.

En calculant les valences de liaison de chaque site il paraît difficile de localiser strictement l'oxygène sur le seul site proposé par les auteurs, et il semble plus vraisemblable qu'il y ait une distribution statistique de l'oxygène et du fluor sur les deux sites équatoriaux à raison d'une occupation moitié-moitié, les deux autres sites étant occupés uniquement par du fluor. Ainsi l'exemple de KTeOF₃ (ou de KIO₂F₂ [71] qui présente le même désordre) confirme bien que, pour qu'il s'établisse un ordre O/F strict, il faut que les atomes d'oxygène et de fluor puissent se localiser sur des sites suffisamment différents. La structure publiée précédemment paraît donc à réexaminer.

Devant le peu d'exemples encore connus d'oxyfluorures de tellure IV, nous avons étendu cette étude à quelques oxyfluorures simples d'éléments à paire inerte: Sb³⁺, Sn²⁺, Bi³⁺.

La plupart des oxyfluorures de ces éléments comportent également un ordre anionique strict. Dans les deux variétés de SbOF, L [113] et M [114], les unités SbO_3F constituent par mise en commun d'arêtes O-O respectivement des chaînes et des couches plissées. Les deux types d'anions jouent un rôle différent. En effet, les atomes d'oxygène assurent les connexions fortes à l'intérieur des couches ou des chaînes et les atomes de fluor sont essentiellement des anions terminaux assurant néanmoins des connexions faibles interchaînes ($d_{\text{Sb-F}} = 2,8 \text{ à } 3,2 \text{ \AA}$) comme nous l'avons observé dans TeOF_2 . L'oxyfluorure $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ [61], que nous avons précédemment comparé à $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$, montre, comme ce dernier, une évolution très intéressante du rôle des anions O et F. Cette structure est formée de couches complexes dans lesquelles les atomes d'oxygène assurent là aussi les connexions intra-couches avec formation de polyèdres entièrement oxygénés SbO_4 . En s'éloignant du centre de ces couches, les polyèdres sont de plus en plus fluorés, et on a successivement des polyèdres SbO_3F et SbOF_3 entre lesquels certains anions F assurent une connexion, d'autres étant terminaux. Enfin ces couches complexes sont reliées entre elles par des polyèdres SbF_4 comprenant deux atomes de fluor terminaux. On a donc de manière surprenante une gradation complète des divers polyèdres d'antimoine dans la même structure avec l'atome d'oxygène assurant l'ossature forte au centre de ces couches et progressivement une structure de plus en plus lâche avec de plus en plus de fluor en s'écartant du centre de ces couches. Cela illustre bien le rôle différent des atomes d'oxygène et de fluor dans ces oxyfluorures ordonnés. Un ordre O/F parfait avec présence d'un réseau oxygéné covalent fort et d'un réseau d'atomes de fluor plus lâche existe également dans BiOF [115], Sn_2OF_2 [116] et Sn_4OF_6 [117]. Des oxyfluorures comportant un caractère moléculaire comme SeOF_2 [118] et XeO_2F_2 [119] présentent également un ordre O/F strict avec des liaisons M-O nettement plus courtes que les liaisons M-F.

Brown [120], étudiant les caractéristiques des polyèdres MX_3E , MX_4E et MX_5E dans des oxydes et des oxyfluorures mixtes d'iode et de xénon, notait déjà que l'oxygène occupe préférentiellement dans IOF_4^- la position axiale fortement liée à I^{5+} et que dans KXeO_3F [121] on observait la présence de trois liaisons Xe-O formant une unité forte XeO_3 , les anions F^- assurant par des liaisons faibles un pontage entre ces unités fortes pour former un polyion infini : $-\text{[F-XeO}_3\text{-F}^-\text{-XeO}_3\text{-F]}^-$.

En résumé, dans les oxyfluorures d'éléments à paire électronique non engagée, il existe généralement un ordre strict O/F, particulièrement lorsque ces anions sont susceptibles de jouer un rôle structural différent, dépendant de leur charge. C'est le cas dans la majeure partie de ces phases qui comportent, de par la formation d'unités fortes (couches ou chaînes résultant de la distribution spatiale des paires E), une partie bien structurée, assez covalente et une partie périphérique plus lâche. Tout naturellement, les atomes oxygène assurent les liaisons fortes centrales et les atomes de fluor les liaisons périphériques plus faibles.

Dans quelques rares cas, le rôle des anions est moins différencié, particulièrement dans des structures à polyèdres isolés, et l'existence d'un ordre O/F strict n'est pas assuré à longue distance, ce qui ne veut pas dire qu'un ordre à courte distance dans chaque polyèdre n'existe pas. Au contraire, les répulsions électrostatiques au niveau d'un polyèdre anionique imposent vraisemblablement un ordre local O/F qui ne se répercute pas nécessairement à plus longue distance en l'absence de contraintes spécifiques.

Conclusion générale

Ce travail, inscrit dans le cadre général de l'étude de la cristallographie des cations à valence non engagée E en milieu fluoré ou oxyfluoré, a été consacré aux phases oxyfluorées du tellure (IV) et de l'iode (V).

Par réaction avec des oxydes ou fluorures d'éléments de transition, en milieu HF ou directement à l'état solide, nous avons pu caractériser structuralement plusieurs nouveaux types de phases comportant ces éléments sous formes de cations trivalents ou tétravalents.

Nous avons présenté tout d'abord une série de phases homogènes $M\text{TeO}_3\text{F}$ ($M = \text{Cr}^{3+}$, Ga^{3+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} , In^{3+}). L'étude structurale de cette série donne naissance à trois types structuraux originaux, les composés CrTeO_3F , GaTeO_3F et FeTeO_3F étant isostructuraux.

La structure de $M\text{TeO}_3\text{F}$ ($M = \text{Cr}^{3+}$, Ga^{3+} et Fe^{3+}) résulte de la connexion, via des unités TeO_3 , de chaînes en "zig-zag" d'octaèdres MO_4F_2 . L'environnement élargi des atomes de tellure peut être considéré comme un octaèdre déformé. Dans ce cas la structure de $M\text{TeO}_3\text{F}$ ($M = \text{Cr}^{3+}$, Ga^{3+} et Fe^{3+}) dérive du type structural $\alpha\text{-PbO}_2$.

La phase ScTeO_3F comporte une structure complètement différente. Elle consiste en l'intercroissance de deux couches de polyèdres de scandium connectées via des unités TeO_3 . La première couche de scandium est constituée par des chaînes d'octaèdres ScIO_6 similaires à celles de MoOCl_3 , connectées entre elle *via* des ponts O – Te – O. La deuxième couche est constituée par des octaèdres $\text{Sc}_2\text{O}_2\text{F}_4$ connectés *via* des sommets. Elle dérive du type SnF_4 .

La phase InTeO_3F a été caractérisée dans le système $\text{InF}_3 - \text{TeO}_2$. Sa structure est différente des deux autres. Elle comprend des feuillettes formés par des chaînes d'octaèdres InO_5F , partageant des sommets, et interconnectés via des polyèdres TeO_3F . Elle peut également être rapprochée du type $\alpha\text{-PbO}_2$.

Avec les éléments trivalents présentant aussi un état tétravalent stable ($M = \text{Ti}^{3+}$, V^{3+}), malgré l'usage d'une boîte à gants sous atmosphère sèche d'azote, on observe une oxydation des cations M^{3+} en M^{4+} et la formation de deux nouvelles phases originales TiTeO_3F_2 et $\text{V}_2\text{Te}_2\text{O}_7\text{F}_2$ qui ont été caractérisées.

Dans ces deux phases, les atomes de tellure s'associent en partageant un sommet oxygène pour donner des unités Te_2O_5 . Dans la structure de TiTeO_3F_2 , l'environnement élargi des atomes de tellure peut être décrit comme un octaèdre. Ces octaèdres forment des doubles chaînes en se partageant des sommets et des arêtes. Les octaèdres TiO_3F_3 forment eux aussi des doubles chaînes en se partageant des sommets. Les deux types de doubles chaînes alternent pour donner un réseau tridimensionnel. La structure de $\text{V}_2\text{Te}_2\text{O}_7\text{F}_2$ est constituée par des chaînes d'octaèdres $\text{V}_2\text{O}_4\text{F}_2$ partageant une arête, interconnectées *via* des unités Te_2O_5 .

L'obtention de nouvelles phases avec des éléments tétravalents nous a conduits à la caractérisation structurale d'un oxyde GeTe_2O_6 . Sa structure est basée sur l'association d'octaèdres GeO_6 et d'unités TeO_3 partageant des sommets entre eux.

Une exploitation plus approfondie du système In – Te – O– F a abouti à la caractérisation structurale de deux nouveaux oxyfluorotellurates (IV), $\text{InTe}_2\text{O}_5\text{F}$ et $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$, et d'un oxyfluorure inédit, $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$.

La structure de $\text{InTe}_2\text{O}_5\text{F}$ est constituée par des chaînes hélicoïdales d'octaèdres InO_4F_2 connectées entre elles *via* des unités Te_2O_5 .

La structure de $\text{In}_3\text{TeO}_3\text{F}_7$ est plus complexe. Elle consiste en l'empilement de couches identiques à base de polyèdres d'indium en coordinence six et sept. La couche de base est l'intercroissance de deux types structuraux : $M\text{In}_3\text{F}_{10}$ et *HTB* (bronze de tungstène hexagonal). Les atomes de tellure ainsi qu'un atome de fluor sont logés dans des tunnels de section hexagonale. Nous avons pu établir un ordre partiel pour ces atomes.

La structure de $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$ est encore plus complexe. Elle est formée par des colonnes cylindriques constituées d'atomes de tellure et uniquement d'atomes d'oxygène. Tous les anions F⁻ sont repoussés dans l'espace "intercolonnaire" en position "terminale", c'est-à-dire liés uniquement à un atome Te^{4+} .

Une comparaison fructueuse a été effectuée avec un autre oxyfluorure complexe $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ et avec la structure fluorine. Un type de «défaut étendu» déjà décrit comme accommodant l'excédent anionique dans certaines structures dérivant de la fluorine et excédentaires en anions a pu être retrouvé plus déformé dans ces dernières phases.

Cela ouvre la porte à la compréhension des mécanismes de non-stoechiométrie dans les solutions solides de type fluorine comprenant des cations à paire électronique non partagée comme par exemple Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} et Te^{4+} , mécanismes encore inconnus à ce jour.

Les phases CrTeO_3F et FeTeO_3F sont le sujet d'une collaboration en cours avec l'ILL Grenoble pour l'étude de leurs propriétés magnétiques. Les phases non centrosymétriques $\text{InTe}_2\text{O}_5\text{F}$ et $\text{Te}_3\text{O}_5\text{F}_2$ font l'objet d'une étude détaillée de leurs propriétés optiques non linéaires. Des études préliminaires sur la phase $\text{InTe}_2\text{O}_5\text{F}$ montrent qu'elle génère une seconde harmonique.

L'étude des composés oxyfluorés de l'iode V, encore à peine ébauchée, a permis de caractériser structurellement la phase NaIO_2F_2 . Les cations Na^+ dans cette structure sont insérés dans des octaèdres NaO_2F_4 partageant des arêtes. Ces chaînes sont connectées via des entités IO_2F_2 . Si nous considérons l'environnement élargi des atomes d'iode, nous pouvons dire qu'ils forment aussi des chaînes linéaires et parallèles alternant avec celles du sodium. Cela permet de rapprocher cette structure du type rutile dont dérive également la variété α - TeO_2 .

Nous montrons ainsi, d'ores et déjà, l'analogie structurale prévisible des composés des deux cations I^{5+} et Te^{4+} et la pertinence de poursuivre une étude conjointe de leur cristallographie et de leurs propriétés physiques.

Bibliographie

- [1] : J. Carré, P. Claudy, M. Kollmansberger, J. Bousquet, E. Garnier et P. Barberi, *J. Fluor. Chem.*, **11(6)**, (1978), 613.
- [2] : J. Carré, P. Germain, J. Thourey et G. Perachon, *J. Fluor. Chem.*, **31(3)**, (1986), 241.
- [3] : A. Ider, *thèse de Doctorat de Chimie, Chimie Physique*, Limoges (France), (1994), N° d'ordre : 43-1994.
- [4] : L. Guillet, A. Ider, J. P. Laval et B. Frit, *J. Fluor. Chem.*, **93(1)**, (1999), 33.
- [5] : A. Ider, J. P. Laval, B. Frit, J. Carré et J. P. Bastide, *J. Solid State Chem.*, **123(1)**, (1996), 68.
- [6] : A. Ider, *thèse de Doctorat ès Sciences Physiques*, Oujda (Maroc), (1999).
- [7] : L. Guillet, *thèse de Doctorat en Sciences des Matériaux Céramiques et Traitements de Surface*, Limoges (France), (1999) N° d'ordre : 13-1999.
- [8] : O. Nikolaeva, O. Smetannikova, L. Andrianova et T. Balicheva, *Vestn. Leningr. Univ., Fiz., Khim.*, **3**, (1988), 108.
- [9] : PDF 4+ Intern. Centre for Diffraction Data , Newtown Square, USA, (2008).
- [10]: Nonius, COLLECT. *Nonius BV, Delft*, The Netherlands, (1998).
- [11]: Bruker, SADABS. *Bruker AXS Inc., Madison*, Wisconsin, USA, (2001).
- [12]:G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **A64**, (2008), 112.
- [13]: L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, (1947), 542.

- [14]: I. D. Brown, *Structure and bonding in crystals*, Eds: M. O'Keeffe et A NAVROTSKY, New-York, Academic Press, (1981).
- [15]: M. O'Keeffe, *Structure and Bonding*, Springer – Verlag, New York, **17**, (1972), 773.
- [16] : G. Donnay et R. Allmann, *Amer. Mineralogist*, **55**, (1970), 1003.
- [17]: W. H. Zachariasen, *J. Less-Common Metals*, **62**, (1978), 1.
- [18]: Yu. A. Pyatenko, *Kristallografiya.*, **17**, (1972), 773.
- [19]: I. D. Brown et D. Altermatt, *Acta Cryst.*, **B41**, (1985), 244.
- [20] : N. E. Brese et M. O'Keefe, *Acta Cryst.*, **B47**, (1991), 192.
- [21]: J. Laugier et B. Bochu, *CHEKCELL*. I.N.P Grenoble, France (2000).
- [22] : G. Meunier, J. Darriet, J. Galy, *J. Solid State Chem.*, **5**, (1972), 314.
- [23]: B. G. Hyde et S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, Eds: Wiely – Interscience, New York, (1989).
- [24]: A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Eds: Clarendon Press, Oxford, (1975).
- [25] : M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Philos. Trans. R. Soc. London*, Series A **295 (1417)**, (1980), 553.
- [26]:J. C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, P. Thomas, A. Mirdorodsky, T. Merle-Mejean, B. Frit, *J. Phys. Chem. Solid.*, **61**, (2000), 1499.
- [27]: J. P. Laval, L. Guillet et B. Frit, *Solid State Sci.*, **4**, (2002), 549.
- [28] :G. Gospodinov, Dept. Inorg. Chem. Bourgas Prof., Assen Zlatarov Univ. Bulgaria, private communication (1999).
- [29]: Y. Liu, X. L. Yang, J. Zhang, Y. Z. Li, Y. Song, H. B. Du, X. Z. You, *Chem. Comm.*, (2008), 3145.

- [30] : M. A. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, C. Cascales, J. A. Campá, *Chem. Mater.*, **12(7)**, 1926.
- [31] : C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, C. Ruí-Valero, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37(1,2)**, 129.
- [32] : Y. Xu, M. Ogura, T. Okubo, *Microporous Mesoporous Mater.* **70**, (2004), 1.
- [33] : J.P. Laval, N. Jennene-Boukharrata et P. Thomas, *Acta Cryst.*, **C64**, (2008), i12.
- [34] : N. Jennene-Boukharrata, J.P. Laval et P. Thomas, *Acta Cryst.*, **C64**, (2008), i57.
- [35] : K. Krishnan, K.D.S. Mudher, V. Venugopal, *J. Alloys Compds.*, **307**, (2000), 114.
- [36] : M.L. Lopez, M.L.Veiga, A. Jerez, C.Pico, *J. Less-Common Met.*, **175**, (1991), 235.
- [37] : D. Phanon, B. Bentría, E. Jeanneau, D. Benbental, A. Mosset, I. Gautier-Luneau, *Z. Kristallogr.* **221(9)**, (2006), 635.
- [38]: K. Hanke, V. Kupcik, O. Lindqvist, *Acta Cryst. B*, **29**, (1973), 963.
- [39]: M. Dutreilh, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, *Solid State Sci.*, **3**, (2001), 423.
- [40] : S. Y. Mao, M. R. Li, Y. X. Huang, J. X. Mi, H. H. Chen, Z. B. Wie, J. T. Zhao, *J. Solid State Chem.*, **165**, (2002), 209.
- [41] : J. A. Hriljac, C. P. Grey, A. K. Cheetham, P. D. Vernooy, C. C. Torardi, *J. Solid State Chem.* **123**, (1996), 243.
- [42] : P. G. Nagorny, A. A. Kapshuk, N. V. Stus, N. S. Slobodyanik, *Zh. Neorg. Khim.*, **34**, (1989), 3030.
- [43] : J. Hou, C. Huang, H. Zhang, C. Tu, R. Sun, Q. Yang, *J. Mol. Struct.*, **785**, (2006), 37.

- [44] : M. P. Crosnier-Lopez, H. Duroy et J. L. Fourquet, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620(2)**, (1994), 309.
- [45]: D. W. Aldous, R. J. Goff, J. P. Attfield et P. Lightfoot, *Inorg. Chem.* **46(4)**, (2007), 1277.
- [46]: M. P. Crosnier-Lopez, H. Duroy, J. L. Fourquet et M. Abrabri, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **31(10)**, (1994), 957.
- [47]: P. Höss, G. Starkulla et T. Schleid, *Acta Cryst.*, **E61**, (2005), i 113.
- [48]: A. Castro, R. R. Enjalbert, D. Lloyd, I. Rasines et J. Galy, *J. Solid State Chem.* **85**, (1990), 100.
- [49] : F. A. Weber, S. F. Meier, et Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**, (2001), 2225.
- [50] : I. Ijjaali, C. Flaschenriem et J. A. Ibers, *J. Alloys Compd.*, **354**, (2003), 115.
- [51] : S. F. Meier et Th. Schleid, *Z. Naturforsch., Teil B*, **59**, (2004), 881.
- [52]: Y. L. Shen, J. G. Mao, *J. Alloys Compd.*, **385**, (2004), 86.
- [53] : S. Aleonard, Y. Le Fur, J. C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit et M. Th. Roux, *J. Solid State Chem.* **46**, (1983), 87.
- [54] : A. De Kozak, N. Dupont, P. Gredin, D. Riou, *Solid State Sci.* **1**, (1999), 409.
- [55]: M. H. Kettani, D. Avignant, J. Metin, *Acta Cryst.* **C51**, (1995), 2207.
- [56]: U. Müller, in: J. Wiley & Sons (Ed.), *Inorganic Structural Chemistry*, England, 1992, p. 163.
- [57] : S. T. Triantafyllou, P. C. Christidis, Ch. B. Lioutas, *J. Solid State Chem.*, **134**, (1997), 344.
- [58] : P. Forestier, M. Goreaud, *C. R. Acad. Sci., Paris, Serie II* **312**, (1991), 1141.

- [59] : M. Parmentier, C. Gleitzer, A. Courtois, J. Protas, *Acta Cryst.* **B35** (1979) 1963-1967.
- [60]: P. A. Thomas, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**, (1988), 4611.
- [61] : A. A. Udovenko, L. M. Volkova, R. L. Davidovich, L. A. Zemnukhova, E. S. Panin, *Coord. Chem. (USSR)*, **11**, (1985), 1132.
- [62]S.E Ness, D.J.M. Bevan, H.J. Rossell, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **25**, (1988), 509.
- [63]: S. Kacim, J. C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, *Rev. Chim. Miner.*, **19(3)**, (1982), 199.
- [64]: L. Grosse, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 552, (1987), 123.
- [65]: P. Jolibois, *Compt. Rend.*, **224**, (1947), 1395.
- [66]: J. P. Laval, B. Frit, *Mat. Res.Bull.*, 14(12), (1979), 1517.
- [67]: B. T. M. Willis, *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **9**, (1964), 1.
- [68]: J.P. Laval, A. Taoudi, A. Abaouz, B. Frit, *J. Solid State Chem.*, **119**, (1995), 125.
- [69]: D. J. M. Bevan, J. Mohyla, B. F. Hoskins, R. J. Steen, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **27**, (1990), 451.
- [70]: J. Galy, G. Meunier, S. Andersson et A. Åström, *J. Solid State Chem.*, **13**, (1975), 142.
- [71] : S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **64**, (1976), 3254.
- [72]: M. Gerken, J. P. Mack, J. S. Gray et J. S. Reijo, *J. Fluor. Chem.*, **125(11)**, (2004), 1663.
- [73] : J. C. Bailar, H. J. Emeléus, S. R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Ed. 1 by Pergamon Press, (1973), 375.
- [74]:M. Jansen, U. Kessler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**, (2001), 151.

- [75]: U. Kessler, K. Friese, C. Paulmann, M. Jansen, *J. Solid State Sci.*, **5**, (2003), 249.
- [76]: A. J Edwards et P. Taylor, *J. Fluor. Chem.*, **4**, (1974), 173.
- [77]: R. Kniep, L. Krote, R. Kryschi et W. Poll, *Angewandte Chem. (German Edition)*, **96(5)**, (1984), 351.
- [78]: R. D. Burbank et G. R. Jones, *Inorg. Chem.*, **13**, (1974), 1071.
- [79]: N. W. Thomas, *Acta Cryst. B*, **52**, (1996), 939.
- [80]: G. Voronoi, *Grell's J.*, **133**, (1908), 97.
- [81]: G. Dirichlet, *Grell's J.*, **40**, (1850), 209.
- [82]: A. J. Edwards, F. I. Hewaidy, *J. Chem. Soc.*, **A**, (1968), 2977.
- [83] : R. Papiernik, D. Mercurio, B. Frit, *Acta Cryst.*, **B38(9)**, (1982), 2347.
- [84] : R. Papiernik, B. Frit, *Mat. Res. Bull.*, **19**, (1984), 509.
- [85]: O. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.*, **22**, (1968), 977.
- [86]: P. A. Thomas, *J. Phys. C*, **21**, (1988), 4611.
- [87] : T. G. Worlton, R. A. Beyerlein, *Phys. Rev. Serie 3. B – Solid State* (1, 1970-17, 1977), **12**, (1975), 1899.
- [88]:N.H. Kolderup, *Mineralogical Abstracts*, **3**, (1924), 340.
- [89]:G. Denes, J. Pannetier, J. Lucas, J.Y. Le Marouille, *J. Solid State Chem.*, **30**, (1979), 335.
- [90]: S.Vilminot, G. Perez, W. Granier, L .Cot, *Solid State Ionics*, **2**, (1981), 87.
- [91]: R. Domesle, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **501**, (1983), 102.
- [92]: J. P. Laval, B. Frit, *Mat. Res. Bull.* **14**, (1979), 1517.
- [93]: J. P. Laval, B. Frit, A. Ider, M. El Farissi, *J. Fluor. Chem.* **77**, (1996), 15.

- [94] : J. P. Laval, B. Frit, J. Lucas, *J. Solid State Chem.*, **72**, (1988), 181.
- [95]: L. Guillet, J. P. Laval, B. Frit, *J. Fluor. Chem.* **85**, (1997), 177.
- [96]: K. Vorres, J. Donohue, *Acta Cryst.* **A, 8**, (1955), 25.
- [97]: L. K. Frevel, H. W. Rinn, *Acta Cryst.*, **A, 9**, (1956), 626.
- [98]: R. Papiernik, B. Frit, *Mat. Res. Bull.*, **9**, (1984), 509.
- [99] : J. Koehler, A. Simon, L. Van Wuellen, S. Cordier, T. Roisnel, M. Poulain, M. Somer, *Z. Anorg. Allg Chem.*, **628**, (2002), 2683.
- [100]: A. J. Edwards, G. R. Jones, *J. Chem. Soc. A: Inorg. Phys. Theor.*, **1967**, (1967), 462.
- [101] : M. Vlasse, J. C. Massies, B. L. Chamberland, *Acta Cryst.* **B, 29**, (1973), 627.
- [102] : B. Holmberg, *Acta Chem. Scand.*, **20**, (1966), 1082.
- [103]: *FIZ/NIST*. (2008). Inorganic Crystal Structure Database version 1.4.5, Fachinformationszentrum Karlsruhe, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.
- [104]: R. L. Needs, M. T. Weller, U. Scheler, R. K. Harris, *J. Mat. Chem.*, **6(7)**, (1996), 1219.
- [105]: R. R. Ryan, S. H. Mastin, M. J. Reisfeld, *Acta Cryst.* **B, 27**, (1971), 1270.
- [106]: H. Rieskamp, R. Mattes, *Z. Anorg. Allg Chem.*, **401**, (1973), 158.
- [107] : S. N. Achary, A. K. Tyagi, J. Koehler, *J. Solid State Chem.*, **165(1)**, (2002), 74.
- [108]: R. L. Needs, M. T. Weller, *J. Chem. Soc.*, **1995**, (1995), 353.
- [109]: D. Babel, E. Herdtweck, *Z. Anorg. Allg Chem.*, **487**, (1982), 75.
- [110]: D. K. Smith, H. W. Newkirk, *Acta Cryst.*, **18**, (1965), 983.
- [111] : J. C. Jumas, M. Maurin et E. Philippot, *J. Fluor. Chem.*, **8**, (1976), 329.

- [112]: M. Jansen, U. Kessler, *J. Fluor. Chem.* **110**, (2001), 89.
- [113] : A. Astroem, S. Andersson, *J. Solid State Chem.*, **6**, (1973), 191.
- [114] : A. Astroem, *Acta Chem. Scand.*, **26**, (1972), 3849.
- [115] : B. Aurivillius, *Acta Chem. Scand.*, **18**, (1964), 1823.
- [116]: B. Darriet, J. Galy, *Acta Cryst.*, **33**, (1977), 1489.
- [117] : I. Abrahams, S.J. Clark, J.D. Donaldson, Z.I. Khan, J.T. Southern, *J. Chem. Soc. Dalton Trans, Inorg. Chem.* (**1972 – 1994**), (1994), 2581.
- [118]: J.C. Dewan, A.J. Edwards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans., Inorganic Chemistry*, (1976), 2433.
- [119]: S.W. Peterson, R.D. Willett, J.L. Huston, *J. Chem. Phys.*, **59**, (1973), 453.
- [120]: I. D. Brown, *J. Solid State Chem.*, **11**, (1974), 214.
- [121]: D.J. Hodgson, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **8**, (1969), 326.