

N° d'ordre : 624

50376
1985
129

50376
1985
129

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

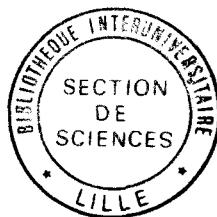
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre CONFLANT

Docteur 3ème Cycle

Maître Assistant à l'E.N.S.C.L.



CORRELATIONS PROPRIETES-STRUCTURE DANS DES CONDUCTEURS PAR IONS OXYGENE DERIVES DE L'OXYDE DE BISMUTH

Soutenue le 25 Septembre 1985 devant la Commission d'Examen

MM.	B.C.H. STEELE	Président et Rapporteur
	M. FIGLARZ	Rapporteur
	D. THOMAS	Rapporteur
	J.C. BOIVIN	Examineur
	J.P. BONNELLE	Examineur
	G. NOWOGROCKI	Examineur

DOYENS HONORAIRES DE L'ANGIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, L'HOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CCEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PRUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et electrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. SONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. SOUQUELET Stéphanie	Chimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertziennne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertziennne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Michéline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Généralité mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertziennne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean-Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire
M. MAIZIFRES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUÏEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphane	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie Inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis
M. WARTEL Michel
M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN Justin Nicole

Spectrochimie Infrarouge et Raman
Chimie inorganique
Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

A la mémoire de Monsieur et Madame KINDT

Mes Parrain et Marraine

A Ma Mère

A Ma Femme

A Martine, Jean-Pierre et Isabelle

En témoignage de ma profonde affection

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide (U.A 452) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur Daniel THOMAS, Professeur à l'Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis.

Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici ma gratitude pour l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné et le soutien constant qu'il n'a cessé de m'apporter dans la réalisation de ce travail.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur Brian C.H. STEELE, Professeur à l'Imperial College de Londres, pour m'avoir fait le grand honneur de présider ce jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Jean-Claude BOIVIN, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, pour m'avoir, pendant toutes ces années, fait profiter de ses conseils et de son soutien actif. Qu'il me permette de l'assurer de mon amitié.

Je suis très sensible à l'honneur que me font Monsieur le Professeur Michel FIGLARZ de l'Université de Picardie et Monsieur le Professeur Jean-Pierre BONNELLE de l'Université de Lille I en acceptant de participer à mon jury.

Je voudrais aussi remercier Monsieur Guy NOWOGROCKI, Professeur à l'Université de Picardie, pour l'intérêt qu'il m'a toujours manifesté. Dans un climat d'amicale collaboration, sa haute compétence et sa constante disponibilité ont permis la résolution des très nombreux problèmes qui sont apparus au cours de ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur BEAUDOIN, du Laboratoire de réactivité du Solide de l'Université de Picardie, pour l'aide qu'il m'a apportée en réalisant les clichés de diffraction électronique.

Que tous ceux qui, de façon directe ou indirecte, m'ont aidé dans ce travail, en particulier Messieurs René GUILLERMO, Philippe DEMONCHY et Gérard POUILLARD, ainsi que tous mes camarades de laboratoire, soient ici remerciés et trouvent mention du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux.

Je remercie très sincèrement Madame SONDAG, dont la patience a parfois été mise à rude épreuve, Mesdames RATAJCZAK et BURYLO ainsi que Monsieur GASPARD qui ont assuré avec gentillesse et efficacité la préparation matérielle de ce mémoire.

Je ne saurais terminer sans une pensée émue à l'égard de notre camarade Monsieur Jacques TREHOUX qui nous a quitté prématurément et dont l'humour et la bonne humeur nous font souvent défaut à l'heure des "réunions quotidiennes" du Laboratoire.

PLAN

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : Etude des diagrammes des phases solides des systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ (M= Ca, Sr, Ba)	9
I.1. Partie expérimentale	11
I.2. Le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$	11
I.3. Le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$	20
I.4. Le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO}$	27
I.5. Conclusion	30
Chapitre II : Etude Structurale	35
II.1. Etude structurale de la phase rhomboédrique $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{1,5-x/2}$ ($x=0,235$)	39
II.2. Etude de l'évolution de la structure en fonction de la composition et de la nature de l'ion alcalino-terreux	55
II.3. Conclusion	63
Chapitre III : Etude de la conductivité	69
III.1. Introduction	71
III.2. Mesure de la conductivité ionique	72
III.3. Résultats	81
III.4. Mise en évidence du caractère bidimensionnel de la conductivité ionique	106
III.5. Détermination du nombre de transport des ions O^{2-}	108
Chapitre IV : Etude structurale en fonction de la température	115
IV.1. Introduction	117
IV.2. Partie expérimentale	117
IV.3. Résultats structuraux et discussion	120

Chapitre V	: Etude des phénomènes de surstructure	129
V.1.	Etude par diffraction X	132
V.2.	Etude par diffraction électronique	136
V.3.	Interprétation	139
Chapitre VI	: Discussion générale et conclusions	147

INTRODUCTION

Alors que les conducteurs ioniques où le transport de charges est dû au mouvement des cations, sont de découverte relativement récente (1957 pour l'alumine β conductrice par ions Na^+ (1); 1966 pour RbAg_4I_5 conducteur par ions Ag^+ (2)), la première manifestation d'un phénomène de conduction par anions date de la fin du siècle dernier : c'est en effet en 1899 que Nernst (3) remarqua l'augmentation spectaculaire de la conductivité d'une céramique à base d'oxydes de zirconium et d'yttrium. L'interprétation du phénomène fut fournie un demi siècle plus tard par Wagner (4). Depuis, les matériaux dérivés de la zircone n'ont cessé de susciter l'intérêt des expérimentateurs comme des théoriciens, en grande partie à cause de la simplicité du type structural adopté par ces oxydes, isotypes de la fluorine CaF_2 .

On retrouve ce type structural dans la variété haute température de l'oxyde de bismuth : la structure fluorine est alors fortement déficitaire puisqu'un quart des positions oxygénées est vacant, conformément à la formulation Bi_2O_3 []. Une telle stoechiométrie ne peut rester sans conséquences sur les propriétés de transport du matériau.

L'attention sur les propriétés de conduction ionique de l'oxyde de bismuth et de ses dérivés a été attirée pour la première fois par les travaux de Takahashi, Iwahara et Nagaï (5,6). Ces auteurs mettent en évidence, dans Bi_2O_3 , l'existence d'un transport ionique pratiquement exempt d'intervention électronique dans la phase δ de type fluorine et un phénomène analogue dans les oxydes mixtes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$. Dans ce dernier cas, ils identifient, à l'aide des résultats obtenus par Sillen et Aurivillius (7) au cours de l'étude du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$, la phase rhomboédrique comme étant à l'origine des propriétés de transport ionique. La présence d'un saut de conductivité, d'amplitude variable, sur la courbe $\sigma = f(1/T)$ est notée mais ne peut être interprétée.

La découverte de Takahashi et coll. est particulièrement intéressante car elle met en évidence pour la première fois des matériaux conducteurs ioniques oxygénés manifestant des conductivités élevées à des températures beaucoup plus faibles que le matériau traditionnellement utilisé, la zircone stabilisée par l'oxyde de calcium (CSZ) ou l'yttrium (YSZ). En effet, l'abaissement de la température d'emploi du matériau entraîne un allègement des contraintes technologiques et l'obtention de conductivités élevées peut déboucher sur une série d'applications intéressantes dès lors que l'on recherche une forte densité de courant.

Nous avons déjà souligné le fait que les conducteurs par ions oxygène dérivés de la zircone ont suscité un très grand nombre de travaux; la compréhension des phénomènes mis en jeu dans le transport ionique s'affine chaque jour d'avantage. Il devrait en être de même en ce qui concerne les conducteurs dérivés de l'oxyde de bismuth, ne serait-ce que pour comprendre l'origine de l'amélioration des performances par rapport à la zircone. Ils présentent même l'avantage sur les précédents de présenter des domaines de non stoechiométrie très étendus, permettant de différencier éventuellement les comportements "dilués" et "concentrés".

Après les premiers résultats présentés par Takahashi et coll., un certain nombre d'études ont vu le jour : sur l'oxyde lui-même, sous forme de mesures structurales (8), de conductivités (9), de pouvoir thermoélectrique (10) ; des études similaires ont été effectuées sur les phases fluorines stabilisées par addition d'un oxyde de terre rare Ln_2O_3 , en particulier par des équipes de chercheurs des Pays-Bas (11).

Il nous a semblé utile d'apporter notre contribution à la collecte des données concernant les phases dérivées de l'oxyde de bismuth, en nous intéressant en particulier aux phases rhomboédriques qui n'ont pas fait l'objet, à notre connaissance, de travaux précis depuis l'article de Takahashi et coll. Nous nous sommes appuyés sur les résultats acquis antérieurement au laboratoire au cours de l'établissement des diagrammes de phases solides des systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ou SrO , résultats que nous rappellerons brièvement. Ils ont été complétés par une étude identique consacrée au système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO}$.

La préparation de monocristaux de bonne qualité, l'acquisition de données expérimentales de diffraction X aussi soignées que possible, en particulier grâce à l'emploi de corrections d'absorption rigoureuses, ont permis non seulement d'affiner le modèle structural suggéré par Sillen et Aurivillius mais aussi de fournir des éléments susceptibles d'intervenir dans la compréhension des phénomènes électriques.

La mise en évidence éventuelle de relations entre les caractéristiques structurales et les propriétés de conduction ionique nécessitait que les mesures soient, dans les deux cas, de très bonne qualité. Cela nous a amené à étudier, de manière systématique, l'évolution de la conductivité des diverses phases rhomboédriques en fonction de la température. La méthode de mesure retenue, dite des impédances complexes, est celle qui, de l'avis unanime, fournit les résultats les plus fiables. Ceux que nous avons obtenus ont été étudiés à la lumière des données structurales. De cette confrontation est née la nécessité de compléter ces dernières, d'une part, par une étude sur monocristal en fonction de la température, d'autre part par des examens par microdiffraction électronique.

L'ensemble des résultats nous conduit à proposer un schéma susceptible de rendre compte des propriétés de transport ionique de ces matériaux dérivés de l'oxyde de bismuth par addition d'un oxyde divalent.

Références bibliographiques

- 1- Y.F.D. YAO et J.T. KUMMER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 2453 (1967)
- 2- B.B. OWENS et G.R. ARGUE, *Science* 157, 308 (1967)
- 3- W. NERNST, *Z. Electrochem.* 6, 41 (1899)
- 4- C. WAGNER, *Naturwiss.* 31, 365 (1943)
- 5- T. TAKAHASHI, H. IWAHARA et Y. NAGAI, *J. Electrochem. Soc.* 117, 244C (1970)
- 6- T. TAKAHASHI, H. IWAHARA et Y. NAGAI, *J. Appl. Electrochem.* 2, 97 (1972)
- 7- L.G. SILLEN et B. AURIVILLIUS, *Z. Krist.* 101, 483 (1939)
- 8- H.A. HARWIG, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 444, 151 (1978)
- 9- H.A. HARWIG et A.G. GERARDS, *J. Solid State Chem.* 26, 265 (1978)
- 10- A. HONDERS et J.H.W. De WIT, *J. Appl. Electrochem.* 10, 8 (1980)
- 11- M.J. VERKERK et A.J. BURGGRAAF, *J. Electrochem. Soc.* 128, 75 (1981)

CHAPITRE I

ETUDES DES DIAGRAMMES DES PHASES SOLIDES DES SYSTEMES

$\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MO}$ (M = Ca, Sr, Ba)

I.1. PARTIE EXPERIMENTALE

Les mélanges, définis par leur fraction molaire n , en oxyde MO , sont réalisés par broyage intime d'oxyde de bismuth et de carbonate alcalino-terreux ("Specpure" Johnson Matthey). Les expériences sont effectuées en nacelles d'or ou, dans le cas de la diffraction X à haute température, sur grille d'or. L'agressivité de l'oxyde de bismuth à haute température est en effet telle qu'il réagit avec la plupart des corps, y compris le platine. Elles sont menées à l'atmosphère ambiante : la possibilité d'une intervention significative de l'oxygène atmosphérique a pu être écartée dans la plupart des cas par analyse chimique (dosage de Bi(V) par iodométrie) (1) et par préparation des phases isolées en tubes d'or scellés. Cependant, un phénomène d'oxydation a pu être mis en évidence dans le cas du strontium et du baryum pour les mélanges les plus riches en alcalino-terreux.

Les diagrammes d'équilibre sont établis essentiellement à partir de l'examen des diagrammes de diffraction X à haute température. Afin d'atteindre les conditions d'équilibre, les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de l'ordre de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$. Les résultats obtenus sont confirmés par ceux de l'étude isotherme lorsque les phases peuvent être stabilisées à température ambiante par trempé à l'air ou dans l'azote liquide. Enfin, les températures de formation, de décomposition ou de transition des phases sont précisées par l'analyse thermique différentielle.

I.2. LE SYSTEME $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

I.2.1. Le diagramme d'équilibre des phases solides

L'exploitation des résultats obtenus par les diverses méthodes d'investigation permet de proposer une représentation du diagramme d'équilibre des phases solides (fig.I-1) qui met en évidence l'existence de quatre composés définis et de quatre solutions solides.

I.2.2. Solution solide α_1

Signalée par Levin et Roth (2), elle est isotype de la variété cubique à faces centrées δ de Bi_2O_3 , de structure fluorine déficitaire en anions. Elle résulte d'une transformation eutectoïde : le point singulier se situe à 680°C et $n = 0,11$. Son domaine d'existen-

ce qui couvre, à 730°C, la zone $0 < n < 0,14$ se prolonge jusqu'en $n = 0,45$ à 840°C. Son paramètre, mesuré à haute température, subit peu d'évolution pour $n < 0,20$ ($a = 5,63\text{Å}$ à 770°C) en raison sans doute de la proximité des rayons ioniques de Bi^{3+} et Ca^{2+} ; il diminue ensuite sensiblement lorsque le taux de lacunes devient important ($a = 5,57\text{Å}$ à 840°C pour $n = 0,40$).

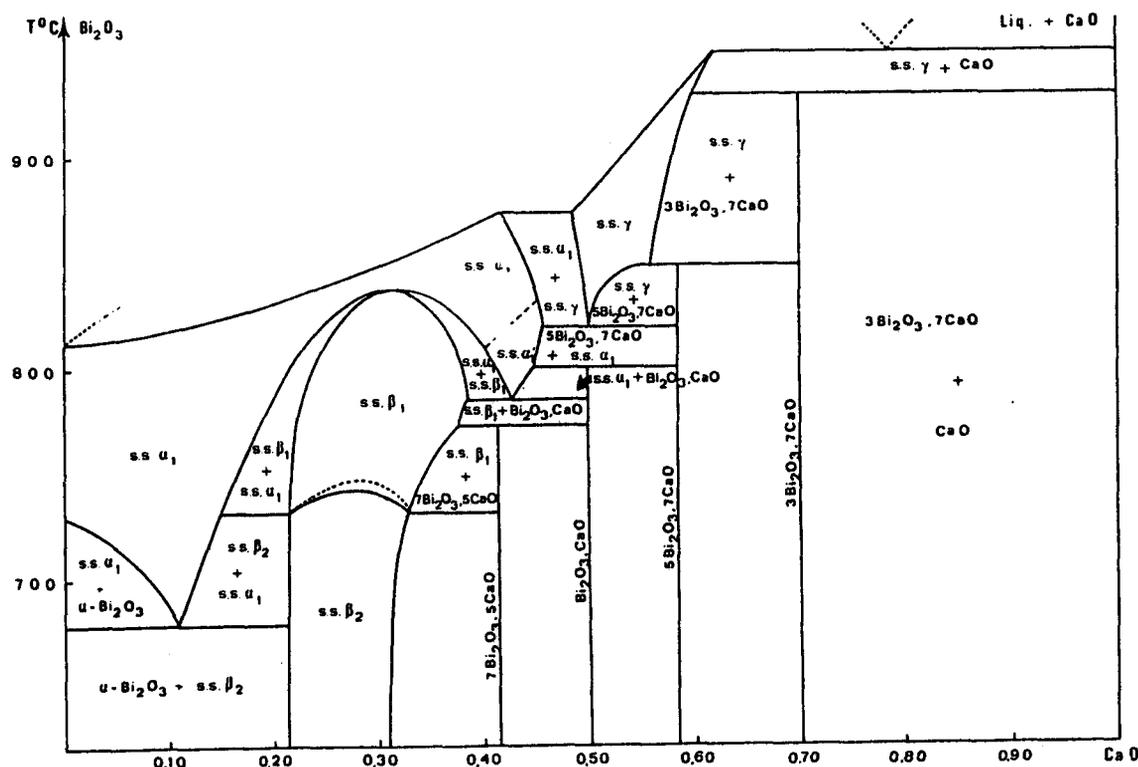


Figure I-1. Diagramme Bi_2O_3 - CaO

I.2.3. Solution solide β_2

Elle s'obtient facilement par chauffage, de 600°C jusqu'au voisinage de 740°C, des mélanges de composition $0,22 < n < 0,31$. Dès $n = 0,01$, la solution solide limite coexiste avec α - Bi_2O_3 monoclinique, ce qui exclut la présence d'un domaine significatif de solution solide CaO dans α - Bi_2O_3 .

Il s'agit de la phase obtenue par Aurivillius (3) lors de trempes effectuées à partir de mélanges fondus et pour laquelle il propose, par analogie avec le système Bi_2O_3 - SrO , une maille rhomboédrique et un modèle structural.

Les paramètres mesurés sur des échantillons trempés, varient peu dans la zone $0,22 < n < 0,31$ (fig. I-2a).

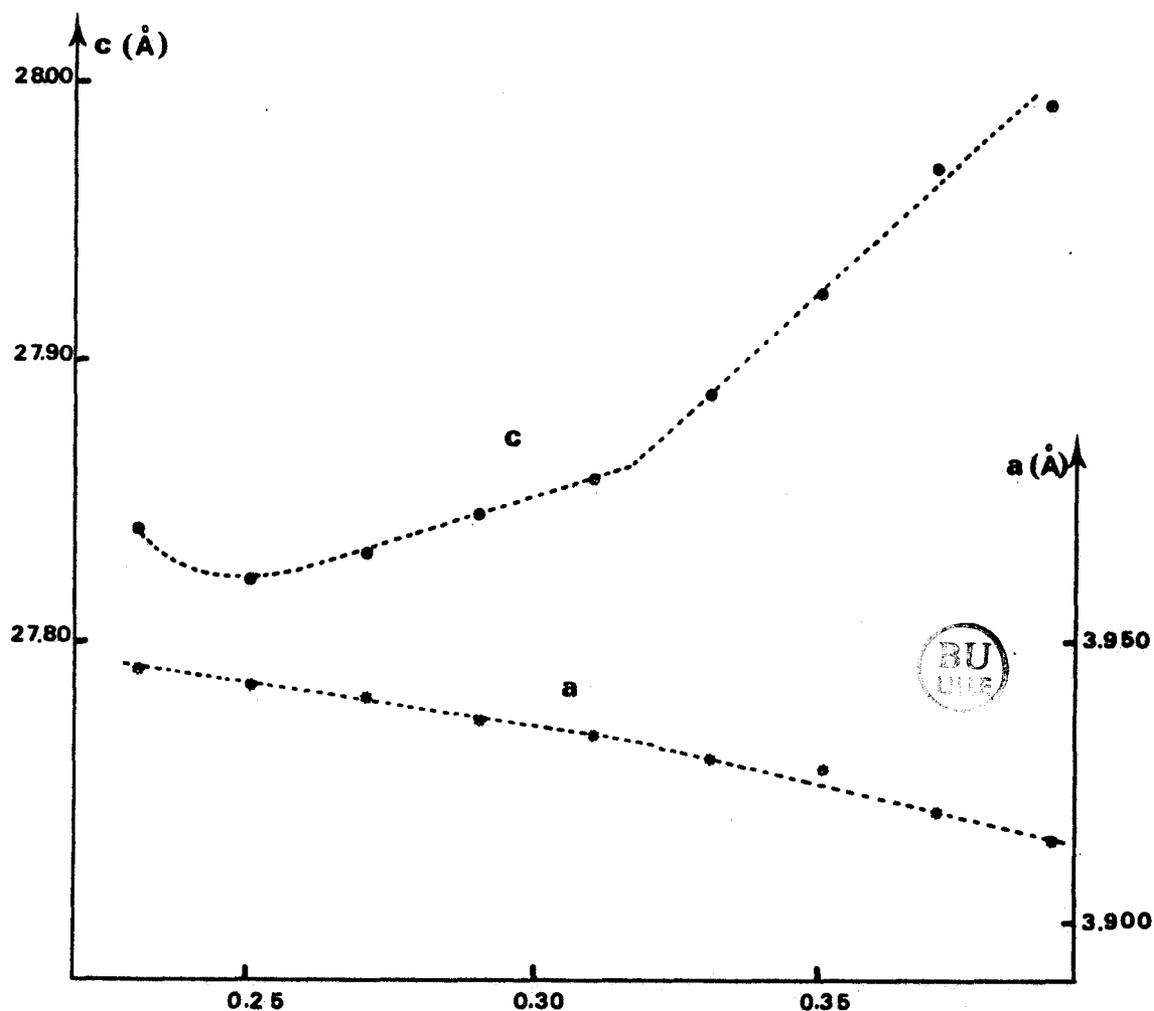
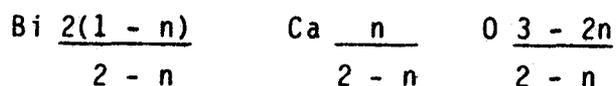


Figure I-2a. Evolution des paramètres de β_2 en fonction de la composition
 $(0,23 < n < 0,31 : \text{trempe à } 705^\circ\text{C} (\beta_2))$
 $(0,33 < n < 0,39 : \text{trempe à } 760^\circ\text{C} (\beta_2 \text{ métastable}))$

La densité expérimentale (fig. I-2b), mesurée suivant la technique décrite par Barker (4), est en accord avec le modèle de solution solide proposé par Sillen et Aurivillius (5) pour $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$: la maille hexagonale contient neuf groupements formulaires



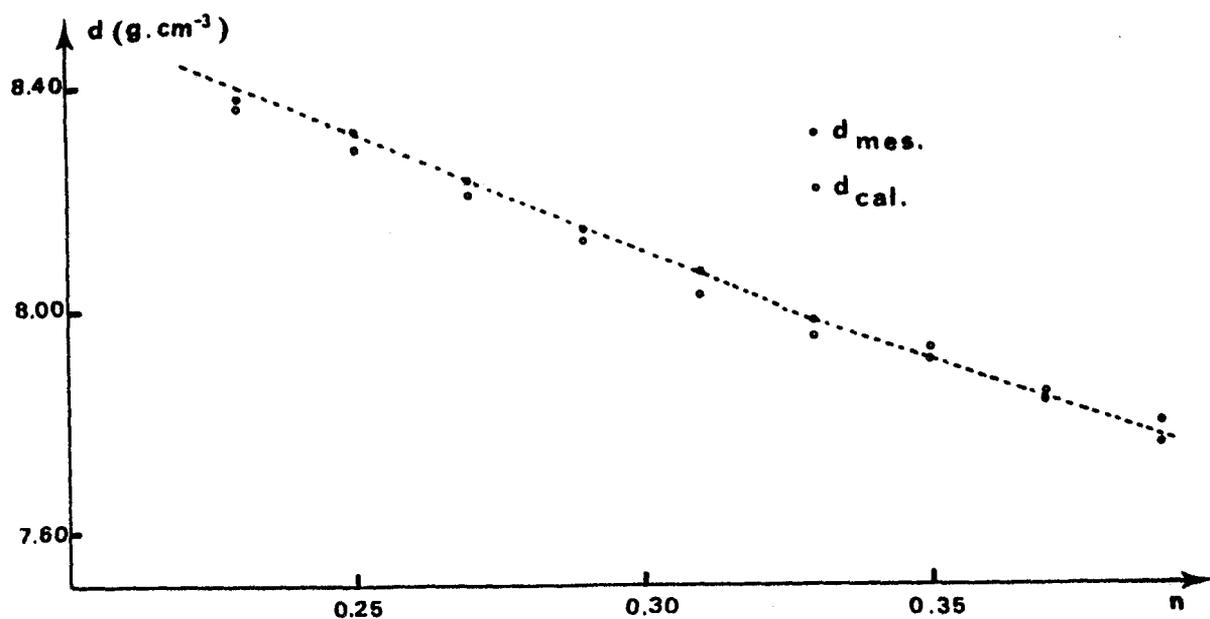


Figure I-2b. Evolution de la densité de β_2 .

I.2.4. Solution solide β_1

La transformation de $\beta_2 \rightarrow \beta_1$, vers $735-740^\circ\text{C}$, se traduit sur la courbe d'A.T.D. par un accident endothermique très marqué; l'évolution de la température de transition (mesurée au sommet du pic) et la représentation de l'effet thermique (par unité de masse) en fonction de la composition présentent toutes deux un maximum aux environs de $n = 0,28$, comme le montre la figure I-3. Certaines réflexions du diagramme de poudre subissent un déplacement important mais l'ensemble du spectre de β_1 peut toujours être indexé sur la base d'une maille de symétrie rhomboédrique : l'évolution des paramètres a et c (notation hexagonale) en fonction de la température pour la composition $n = 0,25$ (fig. I-4) montre un accroissement des paramètres lors de la transition. L'absence de variation significative des intensités des réflexions correspondantes de β_1 et β_2 indique que la transformation n'affecte pas fondamentalement l'empilement cationique mais qu'elle traduit essentiellement une évolution du réseau oxygéné lacunaire. Cependant, une réserve s'impose : si le sous-réseau cationique ne subit qu'une transformation ordre \rightarrow désordre, cela n'entraînera pas d'évolution des réflexions les plus intenses, qui sont seules recueillies sur un diagramme de poudre.

Néanmoins, l'importance de la variation des paramètres et, nous le montrerons ultérieurement, l'évolution d'une propriété physique comme la conductivité indiquent que le réseau oxygéné est de toute façon mis en cause.

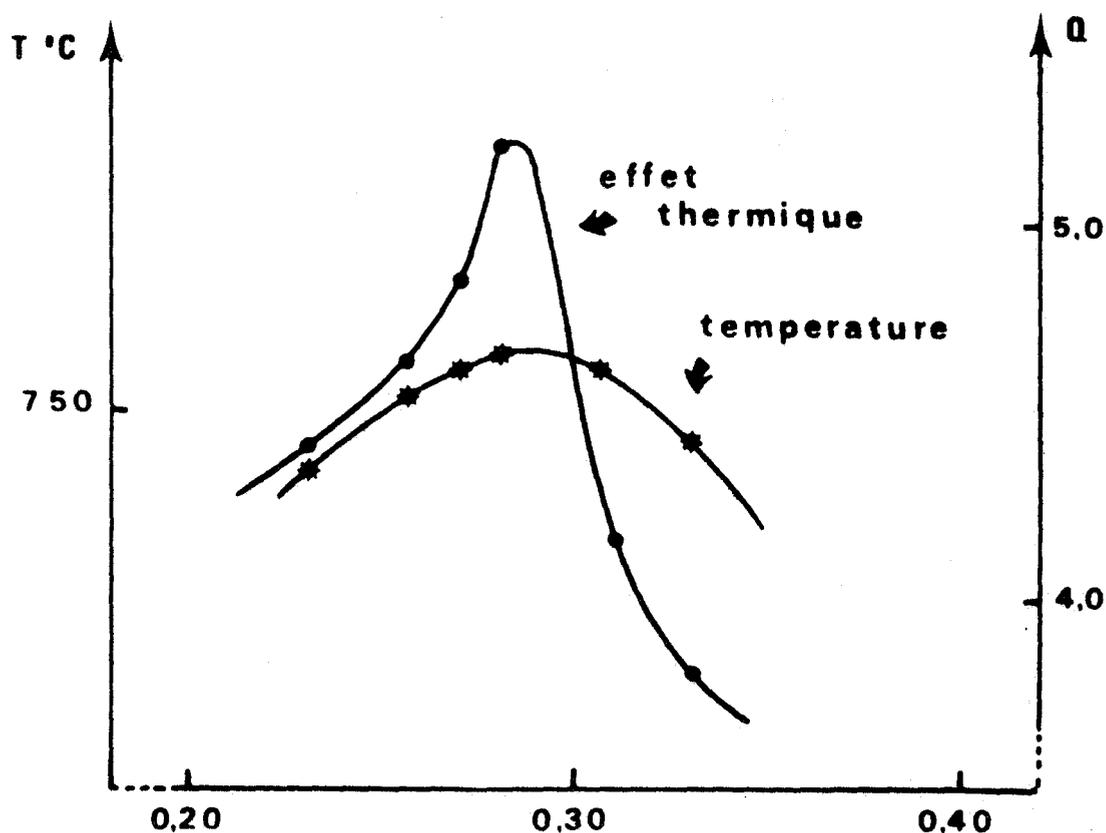


Figure I-3. Evolution de la température et de l'enthalpie de transition en fonction de la composition

β_1 ne peut être stabilisée au dessous de 735°C : toutes les trempes fournissent la variété de basse température β_2 . Ceci est facilement vérifié en suivant l'évolution de la phase trempée au cours d'un second cycle de chauffage : la transition $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ est observée à la fois par A.T.D. et diffraction X à haute température. Dans la zone $0,33 < n < 0,39$, la trempe fournit une variété métastable de β_1 ; la densité mesurée (fig. I-2b) montre qu'il s'agit d'une solution solide de même type que β_2 stable.

L'ensemble du domaine de β_2 ainsi mis en évidence ($0,22 < n < 0,39$) est en bon accord avec les valeurs obtenues par Aurivillius (3) par trempe à 900°C ($0,18 < n < 0,40$).

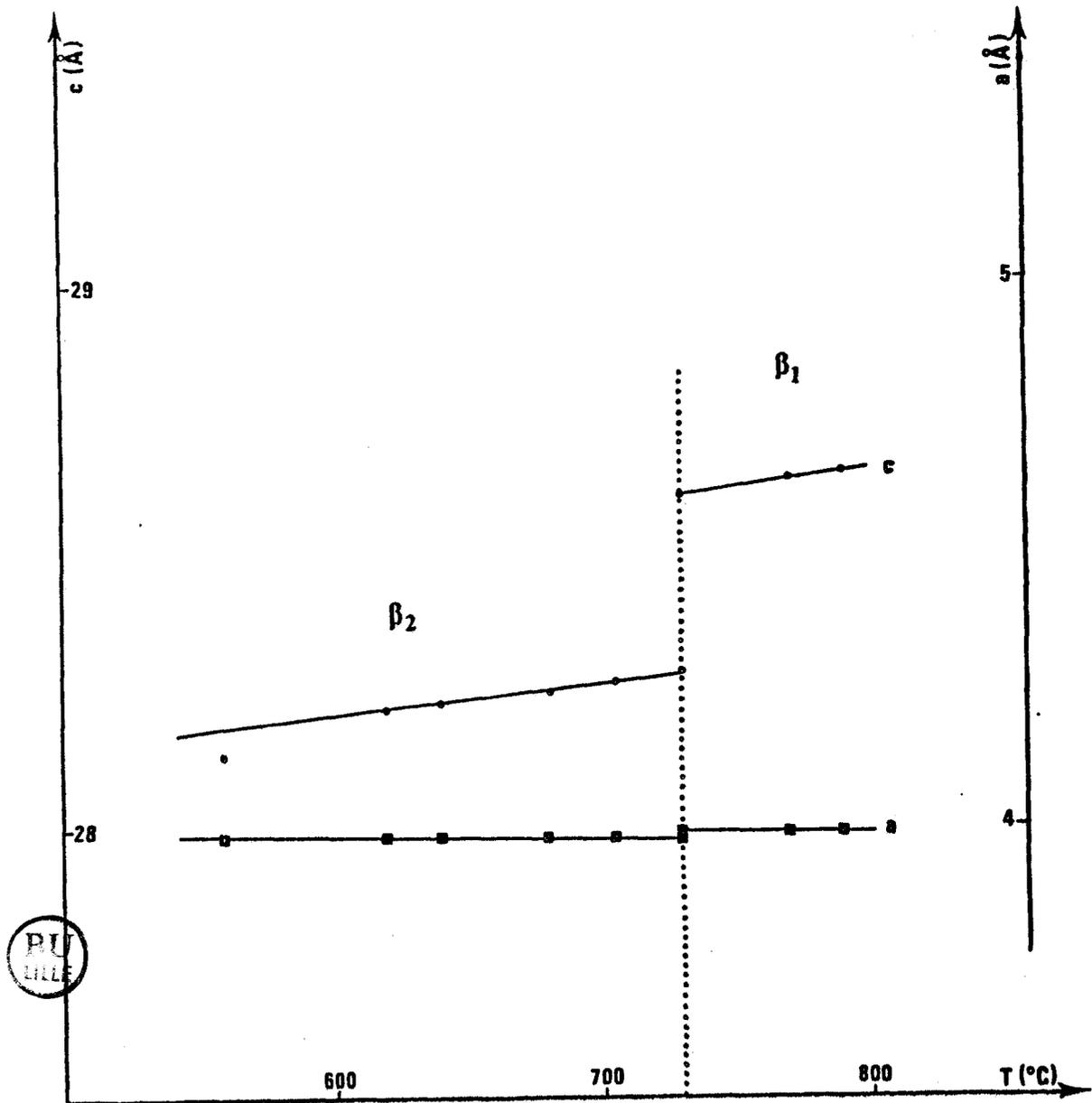


Figure I-4. Evolution des paramètres de la solution solide rhomboédrique ($n = 0,25$) en fonction de la température.

1.2.5. Solution solide γ

Elle se manifeste à partir de 820°C. Son domaine, très restreint jusqu'à 850°C, s'accroît nettement à partir de cette température. Le spectre de poudre indique que la maille est cubique centrée. La densité mesurée ($7,35 \text{ g.cm}^{-3}$) sur un échantillon trempé à 870°C ($a = 4,262(1) \text{ \AA}$) montre qu'il s'agit, comme pour les solutions solides précédentes, d'un modèle de substitution à lacunes anioniques ($d_{\text{cal}} = 7,40 \text{ g.cm}^{-3}$). γ est vraisemblablement isotype de la solution décrite par Sillen et Sillen (6) dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdO}$ et de celle mise en évidence dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ (7).

I.2.6. Composés définis

Quatre composés définis, à fusion non congruente, ont été mis en évidence :

- $\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$ ($7\text{Bi}_2\text{O}_3-5\text{CaO}$), stable jusque 775°C , se décompose ensuite en un mélange de β_1 et du composé Bi_2CaO_4 .
- Bi_2CaO_4 ($\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CaO}$) est stable jusque 800°C . Au-delà il se transforme en α_1 et $\text{Bi}_{10}\text{Ca}_7\text{O}_{22}$.
- $\text{Bi}_{10}\text{Ca}_7\text{O}_{22}$ ($5\text{Bi}_2\text{O}_3-7\text{CaO}$), stable jusque 850°C , évolue ensuite en un mélange de solution solide γ et du composé $\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$.
- $\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$ ($3\text{Bi}_2\text{O}_3-7\text{CaO}$) est stable jusque 930°C ; sa décomposition conduit à un mélange biphasé de solution solide γ et de CaO .

Aucun de ces composés n'a pu être, jusqu'ici, isolé sous forme monocristalline, vraisemblablement en raison de leur fusion non congruente : leurs caractéristiques cristallographiques n'ont pu être déterminées par suite de la complexité de leur spectre de poudre.

I.2.7. Les phases métastables

La partie riche en oxyde de bismuth est caractérisée par l'existence à haute température d'un domaine continu de solution solide α_1 . L'analyse radiocristallographique des produits trempés à partir d'échantillons préalablement portés dans ce domaine montre que la nature des phases obtenues est conditionnée par la vitesse de refroidissement. Plusieurs phases métastables sont ainsi mises en évidence.

a) Trempe énergiques

Elles sont effectuées par immersion dans l'azote liquide d'une petite quantité de produit déposé sur une fine feuille d'or.

- Domaine $0 < n < 0,05$: la trempe conduit à un mélange de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ monoclinique et d'une solution solide Q apparaissant dès $n = 0,01$.

- Domaine $0,05 < n < 0,11$: la solution solide Q est obtenue pure. L'indexation du diagramme de poudre montre qu'elle est de symétrie quadratique. Les paramètres varient peu jusqu'à $n = 0,08$, puis évoluent plus nettement (fig. I-5)

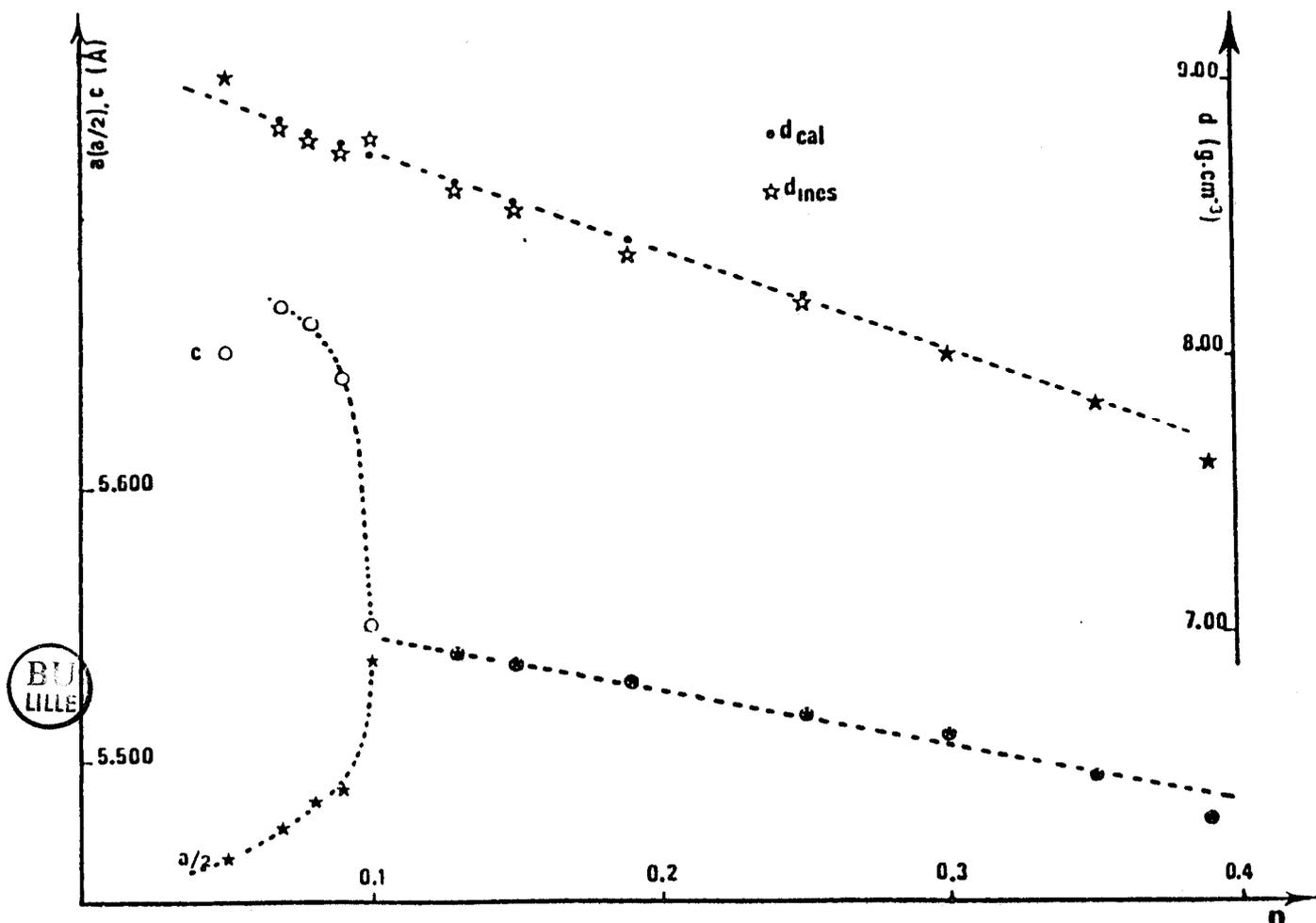
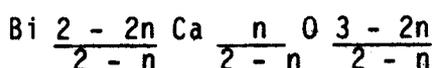


Figure I-5. Evolution des paramètres et de la densité des phases métastables obtenues à partir de α_1

Température de trempe: $0,04 < n < 0,21$: 800°C

$0,25 < n < 0,44$: 845°C

La variation de la densité mesurée est en accord avec le modèle de solution solide à nombre de cations constants : la maille contient 16 groupements formulaires



Il s'agit d'une forme structurale dérivant de la variété métastable B de Bi_2O_3 .

- Domaine $0,11 < n < 0,45$: l'évolution en sens inverse des paramètres a et c de la phase quadratique est telle qu'à partir de $n = 0,11$, le réseau devient cubique à faces centrées (fig. I-5). Il y a donc

vraisemblablement stabilisation de la forme de haute température. Le même modèle permet d'interpréter l'évolution de la densité mesurée. La symétrie cubique à faces centrées subsiste jusqu'en $n = 0,21$ à 800°C et $n = 0,45$ à 835°C . Les résultats confirment l'étude radiocristallographique à haute température.

- Domaine $0,45 < n < 1$: les phases d'équilibre sont stabilisées à température ambiante.

b) Trempes à l'air

Elles conduisent généralement aux phases stables à température ambiante. Ainsi, pour $0,22 < n < 0,39$, c'est la solution solide rhomboédrique β_2 , isolée par Aurivillius, qui est obtenue. Il faut néanmoins noter que dans le domaine $0 < n < 0,05$ apparaît une solution solide M de spectre identique à celui de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ de symétrie monoclinique. Aucune variation des paramètres de la maille n'est décelable dans le domaine où elle se manifeste. Son existence est authentifiée par un recuit à 600°C qui provoque l'expulsion d'oxyde de calcium et l'apparition des réflexions dues à β_2 . Ainsi le calcium, qui ne peut être incorporé directement dans le réseau de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, peut néanmoins s'y trouver bloqué lors de la transition cubique à faces centrées ---> monoclinique.

c) Refroidissement lents

Le refroidissement lent de α_1 , suivi par diffraction X à haute température (donc sur une faible quantité de produit), permet également de caractériser une autre forme métastable : il s'agit d'une solution solide cubique centrée qui n'existe pure que dans un étroit domaine de composition : $0 < n < 0,015$. Au-delà, elle est accompagnée de β_2 . La même expérience, conduite sur des quantités d'échantillons plus importantes, fournit invariablement des mélanges triphasés (contenant β_2). La valeur du paramètre ($a = 10,248(4)\text{\AA}$ pour $n = 0,01$) indique cependant qu'il s'agit d'une phase de type Sillenite rencontrée dans de nombreux systèmes et souvent identifiée à la variété γ de Bi_2O_3 . C'est ainsi qu'elle se manifeste dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ où elle possède une zone de stabilité beaucoup plus étendue (7).

Enfin, il a été vérifié que le recuit à 650°C des différentes formes métastables conduisait bien aux phases d'équilibre à cette température.

1.3. LE SYSTEME $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$

Une étude de ce système avait déjà été réalisée au laboratoire (8). Au cours de ce travail, elle a été reprise, complétée et précisée.

1.3.1. Le Diagramme d'Equilibre des Phases Solides

La figure I-6 représente le diagramme d'équilibre des phases solides du système tel qu'il peut être élaboré à partir des résultats obtenus ; les limites de certains domaines, qui n'ont pu être établies de façon précise, sont représentées en pointillés.

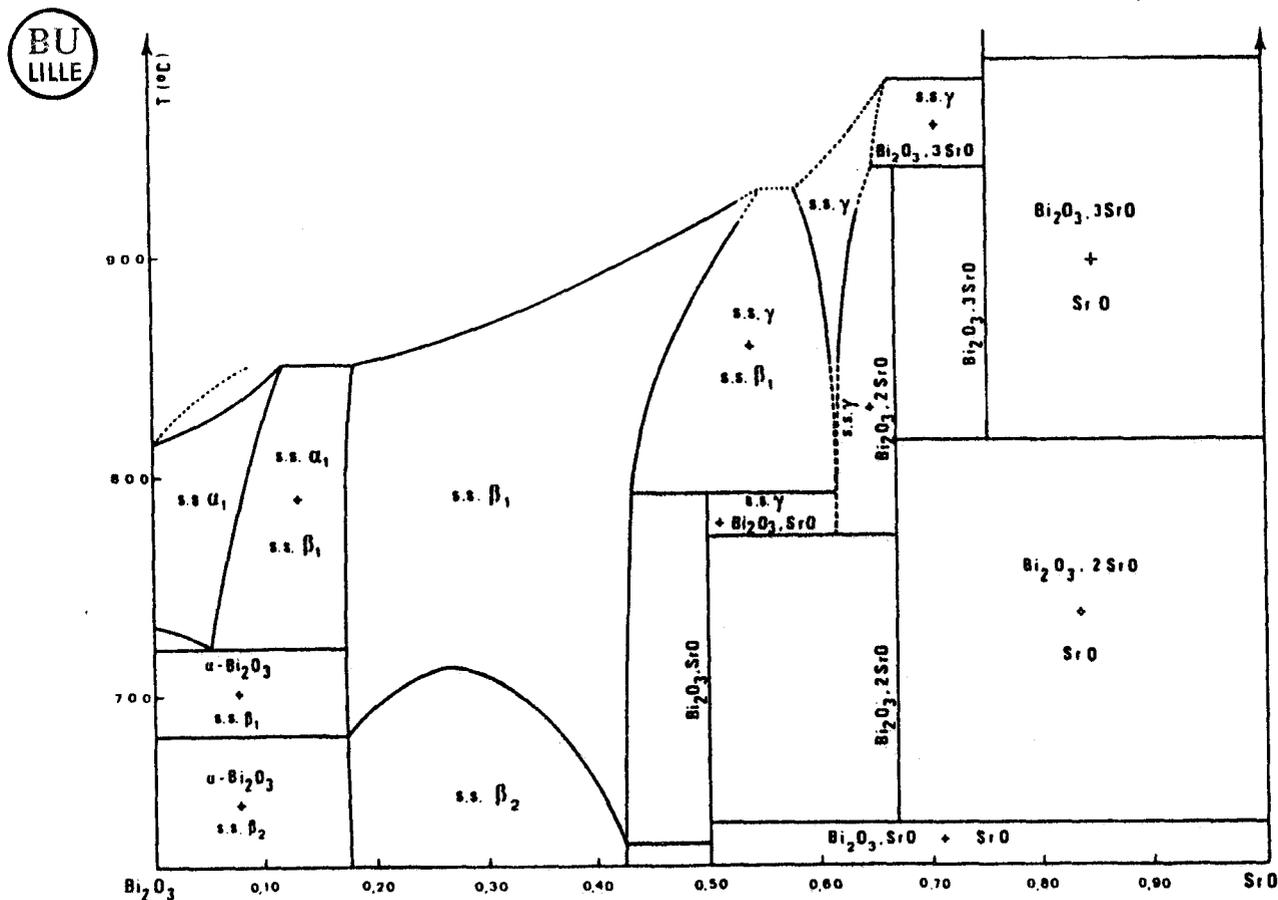
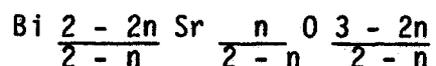


Figure I-6. Diagramme $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$

Les mesures de densité et les résultats de l'étude cristallographique permettent de conclure que les solutions solides isolées possèdent, comme dans le cas de $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, des lacunes anioniques et répondent à une formule du type



- α_1 est de symétrie cubique à faces centrées : son paramètre, mesuré à 770°C , varie peu avec la composition : $a = 5,67(1) \text{ \AA}$ pour $n = 0,05$ et $a = 5,66(1) \text{ \AA}$ pour $n = 0,08$. Son domaine subit un rétrécissement significatif par rapport à celui observé avec le calcium et on note une élévation de la température de l'eutectoïde (720°C au lieu de 680°C).

- β_2 , dont la structure a été examinée par Sillen et Aurivillius (5), est de symétrie rhomboédrique ; dans son domaine d'existence ($0,18 < n < 0,43$), qui est beaucoup plus important que dans le cas de l'oxyde de calcium, ses paramètres demeurent d'abord constants, puis augmentent légèrement quand la quantité de strontium substitué s'accroît (tab. I.1), indiquant alors que l'effet de la substitution du bismuth par un ion plus volumineux l'emporte sur l'augmentation du nombre de lacunes.

Tableau I.1

n	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	d _{cal.}	d _{mes.}
0,19	3,971(1)	28,16(1)	384,5	8,52	8,49
0,28	3,971(1)	28,18(1)	384,8	8,23	8,13
0,38	3,979(1)	28,51(1)	391	7,75	7,73

- β_1 , déjà identifiée dans $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ (9), est également de symétrie rhomboédrique ; elle apparaît vers $680-715^\circ\text{C}$, selon la composition : la température de transition est maximale pour $n \approx 0,26$ comme

le montre la figure I-7 sur laquelle nous avons également fait figurer l'évolution de l'effet thermique de la transformation en fonction de la composition ; la variation des paramètres de la maille, qui caractérise son apparition, est un peu moins accentuée (fig. I-8a et I-8b).

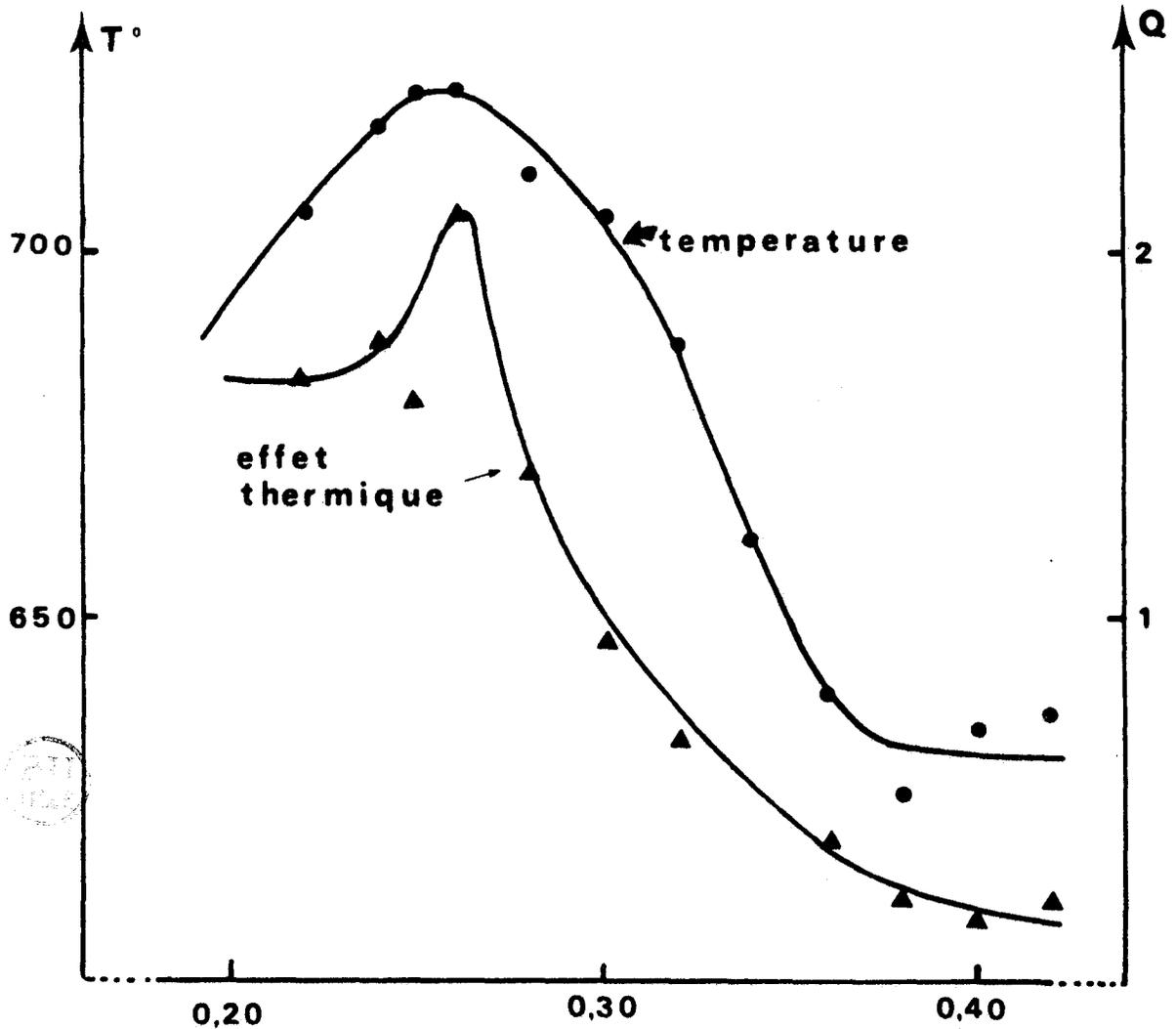
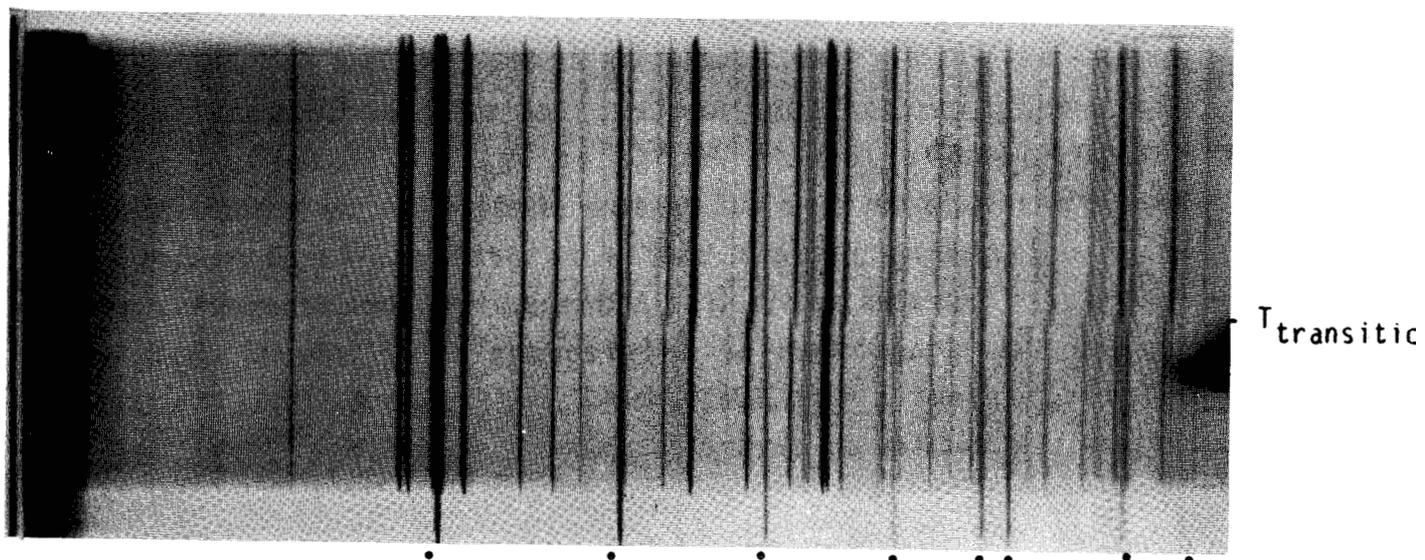


Figure I-7. Variation de la température et de l'enthalpie de transition en fonction de la composition

L'hypothèse, formulée précédemment pour interpréter un phénomène semblable dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, d'un réarrangement du réseau oxygène lacunaire peut à nouveau être avancée, avec la même réserve.



• KCl étalon

Figure I-8a. Spectre de diffraction X haute température de la solution solide rhomboédrique ($n = 0,28$)

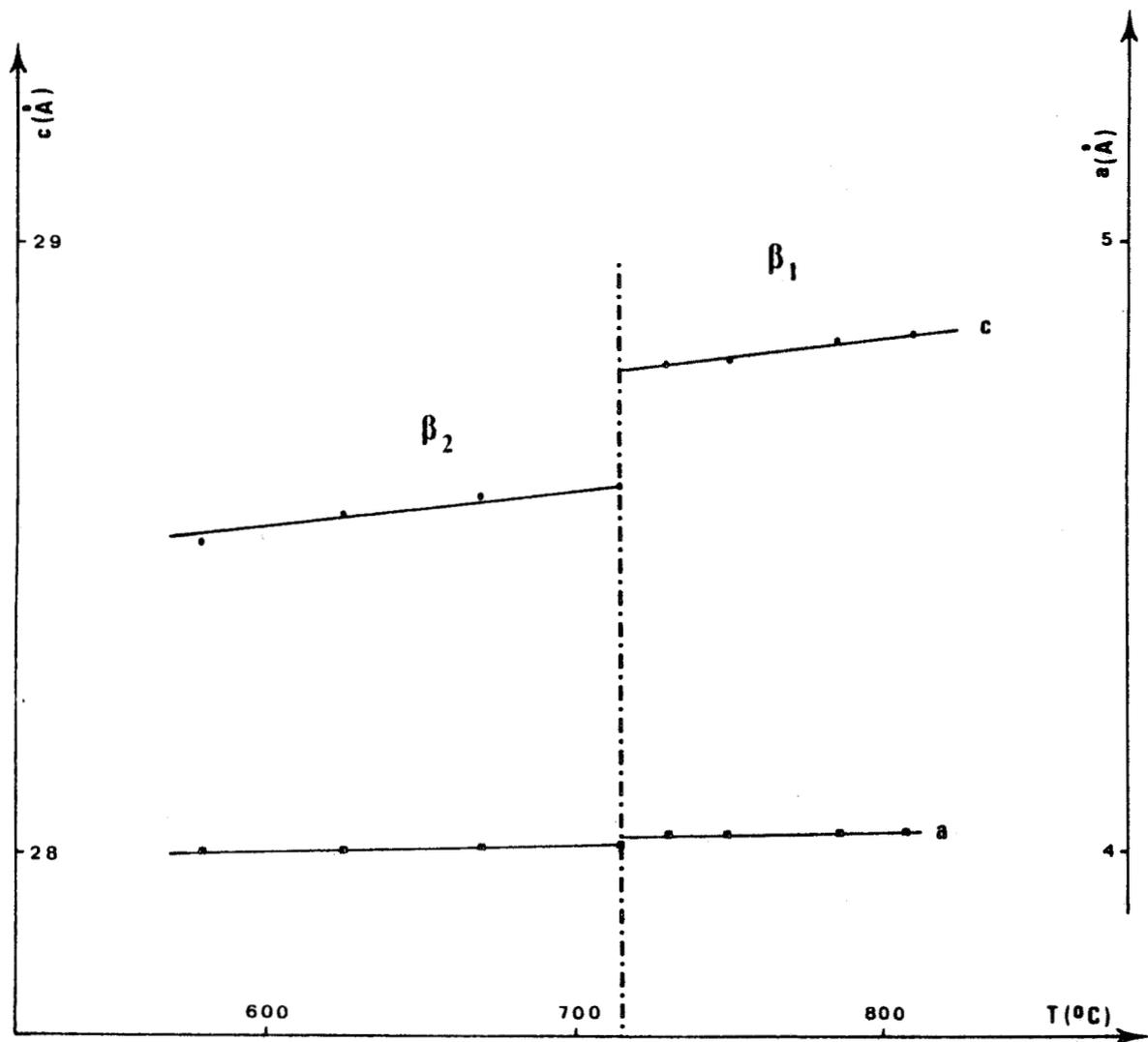


Figure I-8b. Evolution des paramètres de la solution solide rhomboédrique en fonction de la température ($n = 0,28$).

- Au delà de $n = 0,42$, l'addition de SrO stabilise des composés définis à fusion non congruente : les mailles cristallines de SrBi_2O_4 (stable jusqu'à 780°C) et $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ (stable à partir de 770°C jusqu'à 985°C) n'ont pu être identifiées. Des monocristaux de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ (stable jusqu'à 940°C) ont été isolés et étudiés : ce sont des plaquettes de symétrie orthorhombique. Les paramètres, mesurés sur les diagrammes de Weissenberg et affinés sur chambre de Guinier, valent $a = 14,293(2)$, $b = 7,651(2)$, $c = 6,172(1)$ Å et permettent l'indexation du spectre de poudre (tab. I.2).

Tableau I.2
Diagramme de poudre de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ ($\lambda \text{CuK}\alpha$)

4θ	d mes.	d calc.	h k l	4θ	d mes.	d calc.	h k l
24,71	7,164	7,146	2 0 0	99,09	1,840	1,839	5 2 2
37,94	4,678	4,671	2 0 1	101,36	1,801	1,801	7 2 0
48,13	3,698	3,695	1 2 0	101,56	1,798	1,798	1 2 3
56,24	3,173	3,171	1 2 1	102,25	1,787	1,787	8 0 0
57,74	3,092	3,092	4 0 1	102,46	1,783	1,783	4 0 3
59,88	2,984	2,983	3 2 0	105,84	1,730	1,729	7 2 1
63,13	2,834	2,833	2 0 2	108,25	1,694	1,694	3 2 3
66,67	2,688	2,686	3 2 1	113,13	1,627	1,627	4 4 1
75,91	2,371	2,369	1 2 2	116,28	1,587	1,585	2 4 2
78,62	2,292	2,290	5 2 0	118,74	1,557	1,556	7 2 2
84,15	2,147	2,147	5 2 1	119,57	1,547	1,546	8 0 2
91,77	1,978	1,977	2 0 3	119,83	1,544	1,543	7 3 1
94,98	1,914	1,914	2 1 3	120,93	1,531	1,530	5 2 3
96,45	1,887	1,886	6 0 2				

La masse volumique mesurée ($d = 6,52\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) indique la présence de 4 unités formulaires par maille ($d_{\text{th}} = 6,62\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) ; le groupe d'espace est $\text{Pc}2\text{m}$, $\text{Pcm}2_1$ ou Pcmm .

Remarque

Dans le domaine riche en SrO, l'influence de l'oxygène de l'air entraîne la formation d'un composé dans lequel le bismuth est à un degré d'oxydation supérieur. C'est ainsi que nous avons caractérisé, pour $n=0,666$ et dès 700°C , un composé de couleur jaune, contenant du bismuth au degré V, de formule probable $\text{Sr}_3\text{BiO}_{5,5}$.

I.3.2. Phase γ

Sa nature et son domaine d'existence sont particulièrement difficiles à mettre en évidence en raison de la faible vitesse de réaction entre SrBi_2O_4 et $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ qui se traduit par la présence de mélanges triphasés. Cependant, il est possible de la stabiliser à température ordinaire après un maintien de plusieurs heures à haute température, suivi d'une trempe énergique. Par exemple, une trempe effectuée à 930°C permet de l'obtenir pure dans l'intervalle $n = 0,58-0,64$. L'étude par diffraction X à haute température, reprise sur ces produits trempés, permet alors de préciser les limites de son domaine. En effet, après décomposition, vers 640°C , la formation de γ à partir de SrBi_2O_4 et $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ est plus rapide et complète, sans doute en raison de la présence de germes non décomposés.

L'étude d'un monocristal ($n = 0,615$), issu d'une trempe à 924°C , montre que la maille est quadratique : $a = 13,239(2)$, $c = 4,257(1) \text{ \AA}$; le groupe d'espace est $I4$, $I\bar{4}$ ou $I4/m$. Ces paramètres permettent l'indexation du diagramme de poudre (tab. I.3).

L'augmentation du paramètre a avec n est presque compensée par la diminution de c : ceci se vérifie aussi bien à haute température (950°C) :

$$\begin{aligned} a &= 13,42(2), c = 4,341(6) \text{ \AA}, V = 782 \text{ \AA}^3 \text{ pour } n = 0,58 \\ \text{et } a &= 13,48(2), c = 4,329(5) \text{ \AA}, V = 786 \text{ \AA}^3 \text{ pour } n = 0,64, \end{aligned}$$

que sur les produits trempés à 924°C :

$$\begin{aligned} a &= 13,207(4), c = 4,269(1) \text{ \AA}, V = 745,5 \text{ \AA}^3 \text{ pour } n = 0,60 \\ \text{et } a &= 13,241(5), c = 4,254(1) \text{ \AA}, V = 745,8 \text{ \AA}^3 \text{ pour } n = 0,62. \end{aligned}$$

Dans ce dernier cas, les densités mesurées pour $n = 0,60$ ($7,08 \text{ g.cm}^{-3}$) et $n = 0,62$ ($6,92 \text{ g.cm}^{-3}$) sont en accord avec le modèle de solution

solide à nombre de cations constant : la maille contient 18 unités répondant à la formule donnée précédemment ($d_{\text{cal.}} = 7,12$ et $7,00 \text{ g.cm}^{-3}$) respectivement.

Tableau I.3

Diagramme de poudre de la solution solide γ
 $n = 0,615$ (trempée à 924°C) ($\lambda \text{ CuK}\alpha$)

4 θ	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	h k l	4 θ	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	h k l
19,03	9,29	9,36	1 1 0	95,93	1,897	1,897	3 1 2
26,79	6,610	6,619	2 0 0	97,32	1,871	1,872	5 5 0
38,01	4,669	4,681	2 2 0	98,04	1,858	1,960	5 4 1
42,50	4,181	4,186	3 1 0	99,41	1,834	1,836	6 4 0
43,93	4,046	4,053	1 0 1	102,07	1,789	1,790	6 3 1
51,59	3,454	3,456	2 1 1	104,06	1,758	1,758	3 3 2
53,93	3,306	3,310	4 0 0	105,37	1,737	1,738	7 3 0
57,28	3,117	3,120	3 3 0	106,04	1,727	1,728	4 2 2
58,34	3,061	3,064	3 0 1	109,91	1,671	1,672	7 2 1
60,45	2,957	2,960	4 2 0	111,81	1,645	1,646	5 1 2
64,42	2,779	2,780	3 2 1	114,88	1,604	1,605	8 2 0
69,16	2,594	2,596	5 1 0	118,46	1,560	1,560	6 6 0
70,11	2,560	2,563	4 1 1	120,86	1,532	1,532	8 1 1
80,29	2,246	2,248	5 0 1	124,23	1,494	1,492	6 2 2
81,84	2,205	2,206	6 0 0	125,68	1,479	1,480	8 4 0
84,96	2,128	2,129	0 0 2	127,32	1,462	1,462	9 1 0
86,48	2,092	2,093	6 2 0	134,16	1,395	1,395	9 3 0
93,80	1,937	1,938	2 2 2	134,76	1,390	1,390	6 4 2

Enfin, la diffraction X à haute température montre que γ se transforme au voisinage de la fusion, en une phase cubique centrée dont le paramètre $a = 4,41 \text{ \AA}$ à 930°C est relié de manière simple

aux paramètres de γ : il s'agit de la forme désordonnée de cette solution solide. Son domaine n'a pu être établi avec précision en raison de son exigüité et de phénomènes d'orientation préférentielle qui rendent son observation difficile ; il est néanmoins possible d'affirmer qu'elle apparaît pour $0,58 < n < 0,62$ entre 900 et 930°C. Elle est isotype de celle observée dans le cas du calcium pour des fractions molaires plus faibles et de la phase β mise en évidence par Boivin (7) dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$.

I.3.3. Les Phases Métastables

Quatre variétés métastables issues de α_1 , identiques à celles obtenues dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, ont été isolées dans les mêmes conditions expérimentales avec cependant une très importante réduction de l'intervalle de composition dans lequel il est possible de les tremper :

- Une solution solide quadratique ($a = 10,970(5)$, $c = 5,679(3)$ Å pour $n = 0,05$), pure dans la zone $0,05 < n < 0,07$.
- Une solution solide cubique à faces centrées pure pour $n = 0,08 - 0,09$ ($a = 5,568(3)$ Å pour $n = 0,08$) ; les densités mesurées ($9,04$ et $8,75 \text{ g.cm}^{-3}$ respectivement) sont en accord avec le modèle de substitution déjà évoqué ($d_{\text{cal.}} = 8,93$ et $8,75 \text{ g.cm}^{-3}$).
- Une trempe à l'air conduit à une solution solide monoclinique pure dans le domaine $0 < n < 0,04$ ($a = 5,846(5)$, $b = 8,144(6)$, $c = 7,494(7)$ Å, $\beta = 112,93(3)^\circ$ pour $n = 0,02$) : un recuit effectué à 600°C permet de revenir aux phases d'équilibre à cette température.
- Enfin, un refroidissement lent conduit à une phase de symétrie cubique centrée ($a = 10,259(4)$ Å) possédant un domaine d'existence très restreint au voisinage de Bi_2O_3 .

I.4. LE SYSTEME $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$

Dans le cas particulier du baryum, nous nous sommes limités à l'étude de la partie riche en Bi_2O_3 du système ($n < 0,40$). En effet, les investigations effectuées à l'air conduisent très rapidement à des phases contenant du bismuth pentavalent qui est facilement mis en évidence et dosé par iodométrie. Les résultats des analyses mon-

trent qu'il apparaît à partir de $n = 0,40$; au-delà de cette valeur, on observe une augmentation rapide du rapport $\text{Bi}^{\text{V}}/\text{Bi}_{\text{total}}$. Des tentatives pour étendre l'étude du système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$ au-delà de $n = 0,40$ en imposant au-dessus des échantillons une atmosphère inerte n'ont pas abouti : on observe, dans ce cas, l'apparition de Bi métallique provenant de la réduction de l'oxyde.

La figure (I-9) représente le diagramme d'équilibre des phases solides du système tel qu'il peut être déduit des résultats obtenus. Il est caractérisé par l'existence de 3 solutions solides.

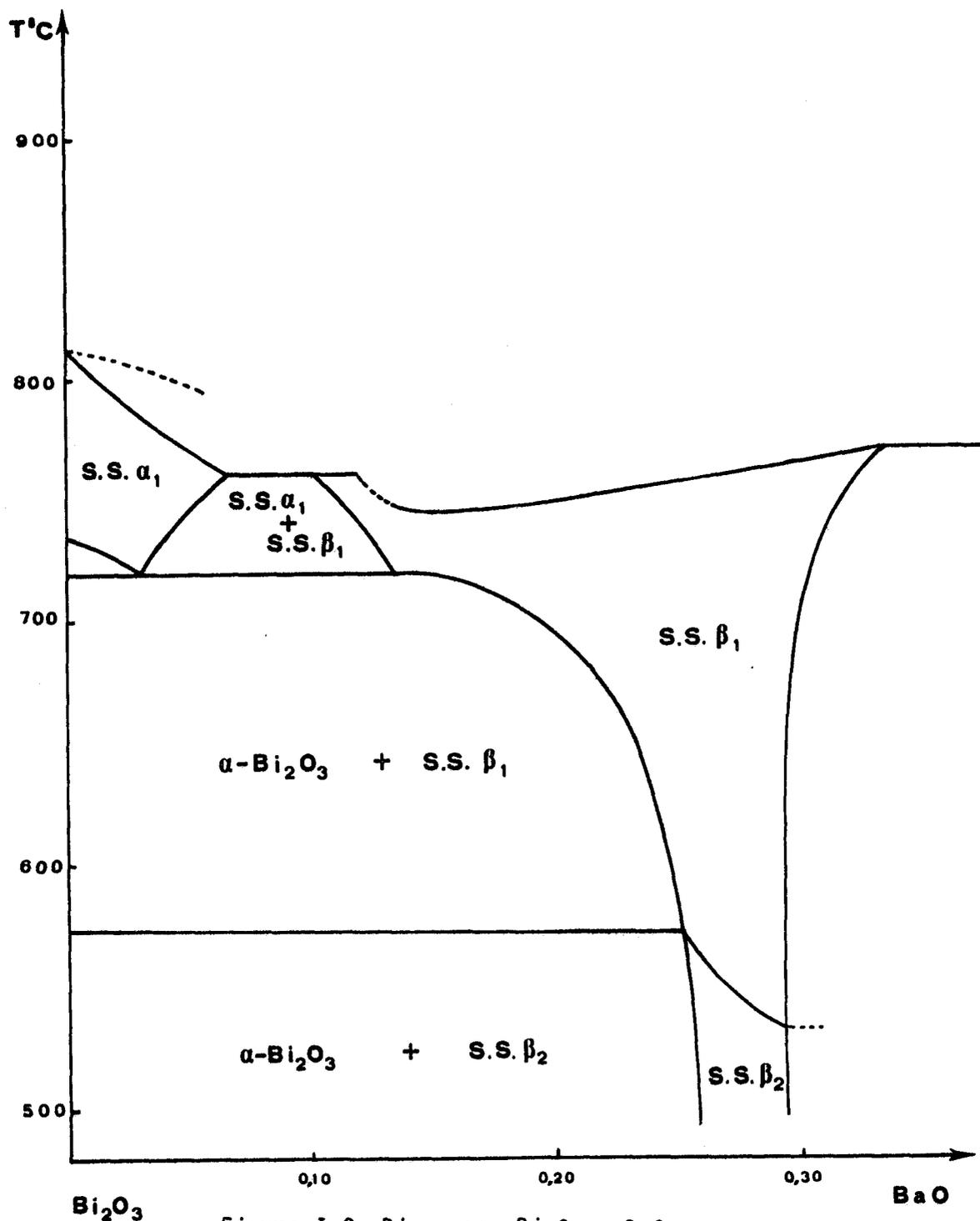


Figure I-9. Diagramme $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$

- α_1 , de symétrie cubique à faces centrées, apparaît dès 720°C. Son domaine d'existence couvre à 760°C la zone $0 < n < 0,07$. Elle résulte d'une transformation eutectoïde, dont le point singulier se situe à $n = 0,03$ et 720°C. Son paramètre, mesuré à 770°C, vaut 5,67Å pour $n = 0,03$. Elle n'a pu être trempée.

- β_2 , de symétrie rhomboédrique, a un domaine d'existence très restreint ($0,26 < n < 0,29$) à 560°C. Il augmente sensiblement avec la température pour couvrir la zone $0,12 < n < 0,31$ à 740°C.

- La transformation $\beta_2 \rightarrow \beta_1$, déjà identifiée dans les systèmes précédents, se produit à 570°C, température nettement inférieure à celles observées dans le cas du calcium et du strontium. De même, les variations de paramètres, qui caractérisent son apparition, sont beaucoup moins marquées (fig. I-10).

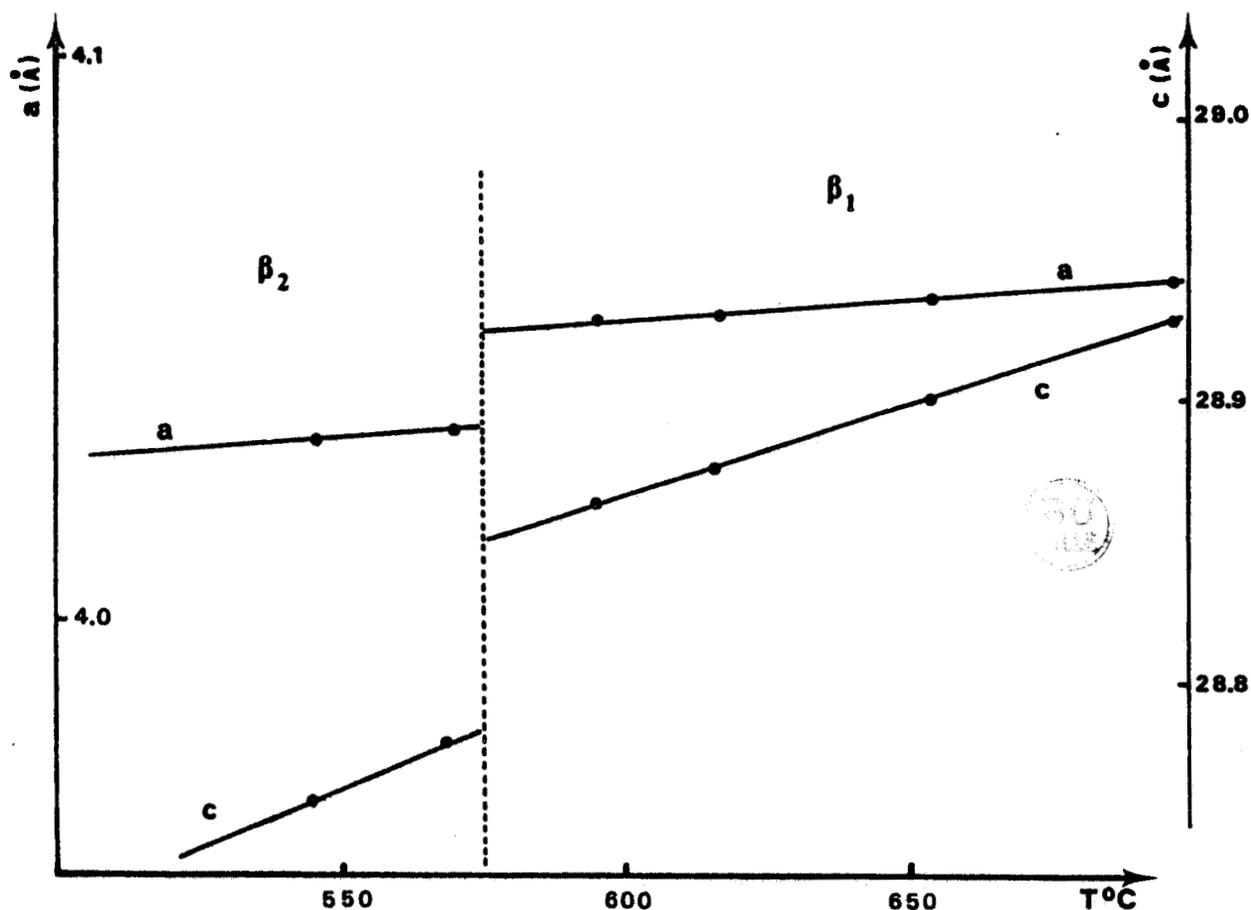


Figure I-10. Evolution des paramètres de la solution solide rhomboédrique ($n = 0,27$) en fonction de la température

Elle se traduit sur la courbe d' A.T.D. par un événement endothermique bien caractérisé et réversible. Comme précédemment, β_1 ne peut être stabilisée sous sa forme haute température : toutes les trempes conduisent à la variété de basse température β_2 . Toutefois, ces trempes permettent d'étendre le domaine de β_2 jusqu'aux limites de celui de β_1 : par exemple, la solution solide β_2 peut être obtenue pure dans la zone $0,12 < n < 0,31$ par trempe à partir de 740°C . Un recuit pratiqué à 550°C conduit aux phases d'équilibre.

Contrairement à ce que l'on observait dans les autres systèmes, il devient impossible avec le baryum d'obtenir l'une quelconque des variétés métastables de la forme α_1 , que ce soit sous la forme quadratique ou sous la forme cubique faces centrées.

Enfin, un refroidissement lent conduit à une phase cubique centrée ($a = 10,276 \text{ \AA}$) qui n'apparaît pure que dans un domaine très restreint ($n < 0,01$) puisque, pour cette valeur, on observe déjà sur les clichés de diffraction les réflexions dues à β_2 .

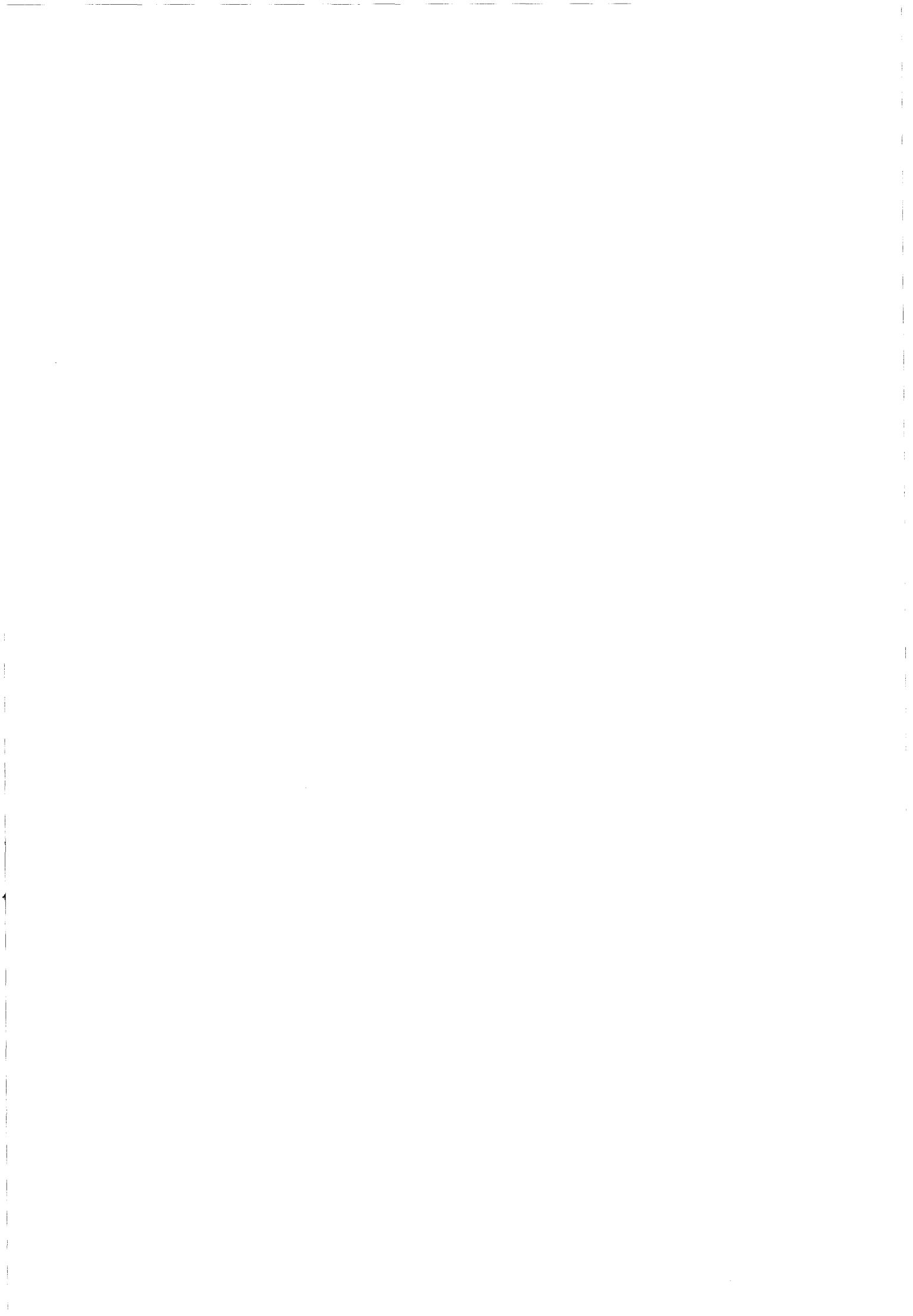
I.5. CONCLUSION

Les systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$ sont qualitativement très proches. Ils présentent tous trois des solutions solides lacunaires en anions dans un domaine couvrant, à haute température, environ le tiers du diagramme. Cependant la substitution de Bi^{+3} par Ba^{2+} ou Sr^{2+} , plus volumineux que Ca^{2+} entraîne un rétrécissement significatif du domaine de la solution solide α_1 : la stabilité plus faible de la structure fluorine se traduit en particulier par l'élévation de la température de l'eutectoïde (720°C pour Sr et Ba au lieu de 680°C pour Ca) et par la réduction de l'intervalle de composition dans lequel il est possible de tremper α_1 (qui devient nul dans le cas du Ba).

A l'inverse, la forme β_2 de la solution solide rhomboédrique paraît stabilisée par la présence de Sr^{2+} , mais son domaine est extrêmement réduit ($\Delta n \approx 0,03$) à 550°C dans le cas du baryum. La composition $n = 0,28$ semble jouer un rôle particulier puisque, dans les trois systèmes, elle correspond au maximum de stabilité : c'est en effet pour cette valeur de n que la température de la transition $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ est la plus élevée et que le saut de paramètre correspondant est le plus important : elle correspond d'ailleurs à une formule du type $\text{Bi}_5\text{SrO}_{8,5}$ dont nous verrons dans le chapitre II la particularité qu'elle présente au niveau structural.

L'influence d'une atmosphère oxydante, qui se traduit par l'apparition du bismuth pentavalent, semble également être reliée à la taille du cation et à son électro-positivité. L'oxydation se manifeste pour des concentrations en alcalino-terreux d'autant plus faibles que l'ion est plus gros.

Enfin, la solution solide γ , présente dans les deux premiers systèmes, se manifeste dans le cas du strontium, pour des fractions molaires plus élevées. La proximité des rayons ioniques de Bi^{3+} et Ca^{2+} permet d'expliquer la stabilité de la solution solide de symétrie cubique centrée, alors que, dans le cas du strontium, on observe une diminution de la symétrie, la forme désordonnée cubique centrée ne subsistant que dans un étroit domaine de composition et de température.



Références bibliographiques

- 1- J. TREHOUX, Thèse d'état, Lille (1981)
- 2- E.M. LEVIN et R.S. ROTH, J. Res. Nat. Bur. Stand. Phys. Chem. 68 A, 2, 197 (1964)
- 3- B. AURIVILLIUS, Ark. Kemi Mineral. Geol. 16 A (17), 1 (1943)
- 4- W.W. BARKER, J. Appl. Cryst. 5, 433 (1972)
- 5- L.G. SILLEN et B. AURIVILLIUS, Z. Krist. 101, 483 (1939)
- 6- L.G. SILLEN et B. SILLEN, Z. Phys. Chem. 49 B, 27 (1944)
- 7- J.C. BOIVIN, Thèse d'état, Lille (1975)
- 8- R. GUILLERMO, P. CONFLANT, J.C. BOIVIN et D. THOMAS, Rev. Chim. Minér. 15, 153 (1978)
- 9- P. CONFLANT, J.C. BOIVIN et D. THOMAS, J. Solid State Chem. 18, 133 (1976)

CHAPITRE II

ETUDE STRUCTURALE



Si l'on excepte les études structurales effectuées sur les solutions solides de zircone stabilisées par un oxyde étranger, les conducteurs par transport d'ions O^{2-} ont été peu étudiés.

Pour obtenir des valeurs intéressantes de la conductivité ionique, il faut faire appel à des matériaux dont la structure est "aérée". A cet égard, la structure fluorine CaF_2 , susceptible de supporter un nombre important de lacunes, est particulièrement favorable. L'oxyde de bismuth Bi_2O_3 , dans sa variété δ de haute température ($t > 730^\circ C$), est un exemple d'oxyde de ce type puisqu'on y compte 25% de lacunes oxygénées. La conductivité de cette variété a été étudiée par Takahashi et coll. (1) puis récemment analysée par Harwig et Gerards (2) qui mettent en évidence son caractère ionique et la valeur intéressante de sa conductivité. Ce matériau présente cependant un inconvénient : la forme δ ne peut être stabilisée à température inférieure à $730^\circ C$; elle se transforme au cours du refroidissement en une variété monoclinique dont la conductivité, selon Harwig et Gerards (2) et Takahashi et coll. (1), est d'origine électronique. Ce dernier point limite sérieusement l'emploi de Bi_2O_3 comme électrolyte solide.

Une manière de lever l'obstacle et de bénéficier de ses propriétés de conduction ionique réside dans les tentatives effectuées par les équipes néerlandaises (3,4) de stabiliser la forme cubique à faces centrées à température ambiante tout en préservant les propriétés de conduction ionique.

Une autre façon d'aborder le problème consiste à s'adresser à des phases de structure différente mais potentiellement aussi intéressantes du point de vue de la conduction. De telles phases peuvent être obtenues par addition d'oxydes étrangers à Bi_2O_3 .

Les résultats du chapitre précédent montrent que les additions d'ions alcalino-terreux conduisent à stabiliser des solutions solides lacunaires en anions, ce caractère étant renforcé par le fait que les cations sont de valence inférieure à 3. Dans les systèmes que nous avons étudiés, peu de phases sont stables au-dessous de 600°C ; une seule phase non stoechiométrique est présente jusqu'à température ambiante : c'est la solution solide de symétrie rhomboédrique. Sa présence dans les trois systèmes (fig. II-1) donnera la possibilité de suivre un certain nombre d'évolutions : pour un même système en fonction de la composition et pour une même composition en fonction de la nature du cation substituant.

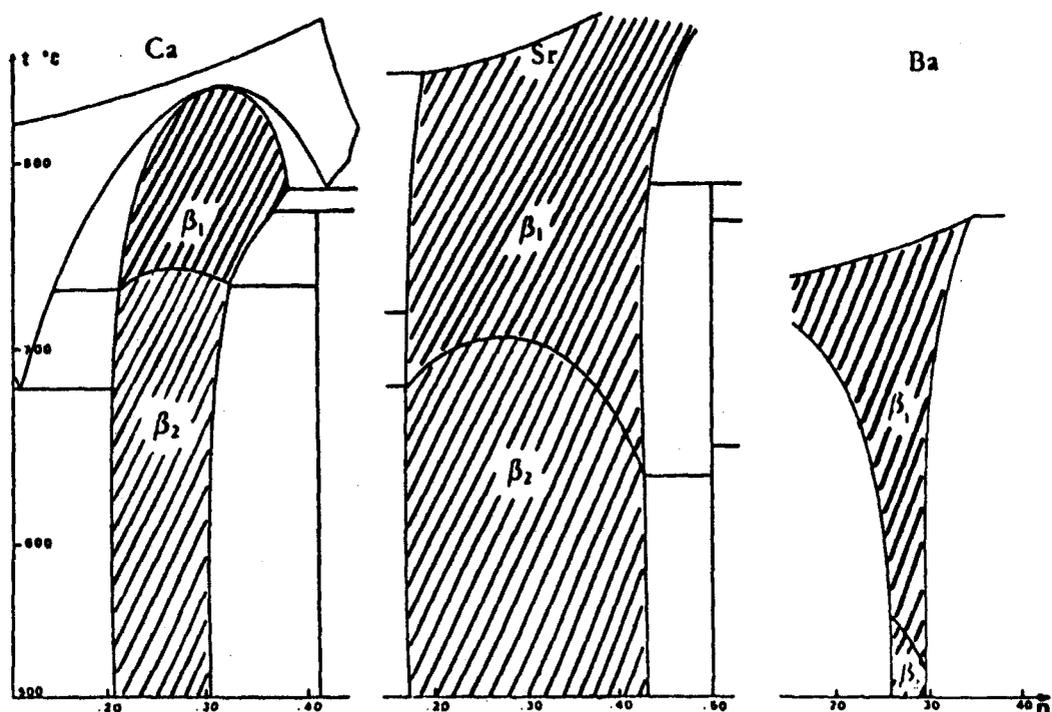


Figure II-1. Limites de stabilité du domaine de symétrie rhomboédrique dans les systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

Déjà, Takahashi, au cours de l'étude de la conductivité ionique de mélanges frittés d'oxyde de bismuth et d'oxydes alcalino-terreux (1,5), a mis en évidence des performances intéressantes pour certains mélanges dont le spectre de diffraction révèle la présence d'une phase de symétrie rhomboédrique. Les auteurs remarquent la présence d'un saut brutal de conductivité, de plus d'un ordre de grandeur, sans pouvoir mettre en évidence de changement structural. Or, nous avons

noté, dans le chapitre précédent, la présence, sur les diagrammes de diffraction X en fonction de la température, d'un accident brutal à une température voisine de celle où Takahashi et coll. observent le saut de conductivité. C'est ce phénomène qui nous a incité à invoquer la présence d'une transition à l'intérieur de la phase rhomboédrique entre les deux variétés β_2 et β_1 . Cette transition s'accompagnant d'une variation importante d'une propriété physique, la conductivité ionique, il nous a semblé intéressant d'en étudier les caractéristiques structurales, afin d'y rechercher les raisons du saut de conductivité.

Au cours de la première phase de l'étude, la structure de la variété β_2 de basse température a été déterminée.

II.1. ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE RHOMBOEDRIQUE $(1-n)\text{Bi}_2\text{O}_3-n\text{SrO}$ ($n = 0,38$) ou $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{1,5-x/2}$ ($x = 0,235$).

II.1.1. INTRODUCTION

L'étude structurale d'une phase de ce type, de composition $x = 0,26$, a été abordée par Sillen et Aurivillius (6) qui ont localisé les cations à partir de l'estimation des intensités du spectre de poudre et proposé, à l'aide de considérations sur les distances cation-anion, la répartition de l'oxygène sur trois sites du groupe d'espace $R\bar{3}m$; selon ces auteurs, la stabilité du réseau appelle une répartition statistique des lacunes oxygénées sur ces trois sites.

Cette approche qualitative de la structure de la phase rhomboédrique n'est évidemment pas suffisante pour aborder la question des relations entre la structure et les propriétés de conduction. Pour espérer mener à bien notre projet, il convenait de disposer de données expérimentales rigoureuses, afin de préciser, dans toute la mesure du possible, la position des ions susceptibles de contribuer au phénomène de transport.

Dans le cas présent, les conditions sont, a priori, peu favorables puisqu'il s'agit de localiser un atome léger, l'oxygène, en présence d'atomes lourd, le strontium, ou très lourd, le bismuth.

De plus, les cristaux se présentent, pour des raisons structurales qui deviendront évidentes par la suite, sous forme de plaquettes. Différents essais ont montré que seuls les cristaux transparents de faible épaisseur ($< 10\mu$) donnaient des réflexions d'une qualité compatible avec le but recherché. Il s'est donc avéré indispensable de procéder à des corrections d'absorption sur les intensités diffractées par un échantillon de forme très anisotrope. La méthode analytique de Tompa et de Meulenaer (7), déjà utilisée au laboratoire dans le cas de cristaux absorbants, a été retenue ; trois unités asymétriques ont été explorées afin d'évaluer, sur des réflexions équivalentes (six dans le cas général), la qualité des corrections effectuées. La valeur finale de l'indice d'agrément paraît indiquer que le but recherché a été atteint.

II.1.2. PARTIE EXPERIMENTALE

II.1.2.1. Préparation et choix de l'échantillon

Le cristal étudié a été isolé dans une préparation de fraction molaire égale à 0,38, portée à la fusion en nacelle d'or à 950°C et refroidie à la vitesse de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$.

C'est pour cette composition que nous avons obtenu pour la première fois des monocristaux de la phase rhomboédrique. Cette valeur est particulièrement intéressante dans la mesure où elle se situe à l'extrémité du domaine de β_2 la plus déficitaire en oxygène.

Le matériau se présente sous forme de larges plaquettes bleu-noir à l'éclat métallique, facilement clivables. Le diagramme de poudre confirme la seule présence de la phase rhomboédrique, avec toutefois par rapport aux échantillons préparés dans l'état solide à température constante, une augmentation de la largeur des raies due sans doute à de légères variations de composition.

L'affinement des paramètres, mené sur les dix réflexions les plus intenses, conduit aux valeurs suivantes (en notation hexagonale) $a = 3,971(1)$ et $c = 28,41(1)$ Å en bon accord avec les résultats antérieurs (Chap. I). La concordance avec les paramètres déterminés par

le diffractomètre au moment de la mesure des intensités $a = 3,971$ et $c = 28,42 \text{ \AA}$ indique que la composition du cristal choisi est voisine de la composition nominale de la préparation. La masse volumique mesurée ($7,73 \text{ g.cm}^{-3}$) indique la présence de neuf unités de formule $\text{Bi}_{0,765}\text{Sr}_{0,235}\text{O}_{1,383}$ (masse volumique calculée $7,75 \text{ g.cm}^{-3}$).

Le cristal sélectionné peut être assimilé à un parallélépipède limité par les plans (100), (010) et (001) ; ces derniers, selon lesquels les cristaux se clivent très facilement, correspondent aux faces les plus développées. Les dimensions, dans les directions perpendiculaires à ces plans, sont les suivantes : $0,046 \times 0,014 \times 0,00068 \text{ cm}^3$.

II.1.2.2. Etude photographique

L'examen des diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg montre que les axes cristallographiques \vec{a} et \vec{b} directs se situent dans le plan de la plaquette, l'axe \vec{c} étant perpendiculaire à ce plan. La reconstruction du réseau réciproque des strates $0\ k\ 1$, $1\ k\ 1$ et $2\ k\ 1$ confirme la présence du groupe de Laue $\bar{3}m$; en dehors des extinctions dues à l'utilisation d'une maille hexagonale ($-h + k + l \neq 3n$), aucune condition n'affecte l'existence des réflexions. Les groupes d'espace $R32$, $R\bar{3}m$ et $R3m$ sont donc également possibles.

Les diagrammes de cristal tournant effectués autour de l'un des axes \vec{a} ou \vec{b} révèlent l'existence d'une surstructure observée quelle que soit la nature du cation étranger et la composition. Elle apparaît dans des conditions d'autant plus nettes que le cation alcalino-terreux est plus léger, ce qui indique qu'elle pourrait être due à l'apparition d'un ordre entre le bismuth et l'alcalino-terreux. D'ailleurs, ce phénomène a été observé récemment par Tilley (8) au cours de l'observation au microscope électronique d'échantillons de la solution solide rhomboédrique $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$. Ce point sera discuté dans le chapitre V. L'étude structurale a, d'abord, été effectuée sans prendre en compte l'existence de la surstructure.

II.1.2.3. Collecte des données

Les intensités des réflexions ont été mesurées à l'aide du diffractomètre automatique Philips PW 1100 (rayonnement MoK α isolé par un monochromateur au graphite) du Centre Commun de Mesures de l'Université des Sciences et Techniques de Lille. Un demi-espace réciproque a été exploré ($\theta < 40^\circ$) ; 4597 réflexions ont ainsi été mesurées en balayage θ - 2θ , 1268 ont une intensité jugée significative car supérieure à trois fois l'écart type.

Les valeurs des facteurs de transmission sont comprises entre 0,018 et 0,57 pour un coefficient d'absorption linéaire $\mu = 809 \text{ cm}^{-1}$. Le calcul des moyennes sur les plans équivalents conduit à 302 réflexions indépendantes. Les facteurs de diffusion, corrigés de la dispersion anormale, de Bi $^{3+}$ et Sr $^{2+}$ sont ceux de Cromer et Waber (9) et pour O $^{2-}$ ceux de Tokonami (10). La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd, au moyen de synthèses de Fourier différence et d'affinement par moindres carrés successifs.

II.1.3. DETERMINATION DE LA STRUCTURE

Elle a été conduite, la première fois, dans la maille rhomboédrique ($a = 9,75 \text{ \AA}$, $\alpha = 23^\circ 49'$). L'analyse de la fonction de Patterson montre la présence de deux maximums de même intensité, de coordonnées u, u, u avec $u = 0,22$ et $0,44$; ces résultats sont compatibles avec l'occupation par les ions métalliques des positions 1a et 2c des groupes R32 et R3m. Ce dernier, retenu dans la suite, a permis de résoudre la structure.

Les trois ions métalliques (2,295 Bi et 0,705 Sr) ont été répartis dans les sites 1a et 2c (x, x, x avec $x \neq 0,22$) selon les deux schémas limites du tableau II.1.

La comparaison des facteurs d'agitation thermique isotrope et les valeurs prises pour chaque hypothèse par l'indice de fiabilité :

$$R = \frac{\sum |F_{\text{obs}} - F_{\text{cal}}|}{\sum F_{\text{obs}}} \quad \text{en fin d'affinement conduisent à retenir sans}$$

équivoque l'hypothèse B. Cela revient donc à avoir un site mixte contenant la totalité du strontium et du bismuth en position 0, 0, 0 et une position de multiplicité double x, x, x uniquement occupée par du bismuth.

Tableau II.1. Hypothèses sur la répartition des cations

	1a	2c	x_{2c}	B_{1a}	B_{2c}	R
A	1 Bi	0,705 Sr + 1,295 Bi	0,2241(1)	4,1(1)	1,33(5)	0,16
B	0,705 Sr + 0,295 Bi	2 Bi	0,2240(1)	1,85(5)	1,81(3)	0,095

L'utilisation de coefficients d'agitation thermique anisotrope permet d'abaisser la valeur de R à 0,048. Une série différence met alors en évidence deux positions oxygénées du type 2c : O(1) en $x = 0,30$ et O(2) en $x = 0,10$ dont les densités électroniques sont sensiblement dans le rapport 3/1.

L'introduction dans l'affinement de la coordonnée x et du coefficient B de ces deux positions, supposées occupées totalement, conduit à $R = 0,031$; le coefficient B de O(1) atteint alors une valeur raisonnable ($3,52 \text{ \AA}^2$) compatible avec une occupation totale.

Dans le cas du site O(2) il est difficile de se prononcer sur la signification exacte de la valeur élevée du coefficient B ($13,5 \text{ \AA}^2$). Il pourrait indiquer que le site n'est que partiellement occupé. L'affinement simultané du facteur d'occupation et du facteur B n'a pu être réalisé à cause d'un coefficient de corrélation élevé.

L'affinement du facteur B en fixant différents taux d'occupation partiels conduit aux valeurs rassemblées dans le tableau II.2, sans entraîner de variation significative du facteur de reliabilité. Dans l'hypothèse d'une agitation thermique du même ordre que celle des atomes d'oxygène du site O(1), le taux d'occupation serait proche de 0,33.

Tableau II.2
Evolution du facteur d'agitation thermique isotrope
en fonction de l'occupation du site O(2)

Taux d'occupation	x	Biso	R
1/3	0,100(2)	3,2(9)	0,032
1/2	0,099(2)	5,3(10)	0,032
2/3	0,099(1)	7,8(11)	0,031
1	0,098(1)	13,5(14)	0,031

Une nouvelle synthèse de Fourier ne permet pas de mettre en évidence de nouvelles positions oxygénées. Les résidus de densité électronique, sont situés dans des positions physiquement incompatibles avec la présence d'un atome.

Le tableau II.3 rassemble les résultats obtenus à l'issue de l'affinement en prenant en compte une agitation thermique anisotrope pour l'ensemble des atomes (R = 0,030).

Tableau II.3
Coordonnées atomiques
et Coefficients d'agitation thermique anisotrope

	x(=y=z)	$\beta_{11}=\beta_{23}=\beta_{33}$	$\beta_{12}=\beta_{13}=\beta_{23}$	Beq(Å ²)
Bi,Sr	0	0,0239(5)	-0,0103(3)	1,91(6)
Bi	0,22397(2)	0,0404(3)	-0,0194(2)	1,78(4)
O(1)	0,2946(5)	0,10(1)	-0,050(6)	3,8(3)
O(2)*	0,099(1)	0,18(4)	-0,09(2)	7,6(11)

(*) pour un taux d'occupation de 0,66



Le tableau II.4 fournit les distances les plus significatives.

Tableau II.4
Bi_{0,765}Sr_{0,235}O_{1,283} : Distances interatomiques (Å)

M-M(i)	3,971(1)	Bi-O(1)	2,008(9)
M-Bi(ii)	3,8630(3)	Bi-O(2)(iii)	2,311(4)
Bi-Bi(i)	3,971(1)	Bi-O(2)	3,551(4)*
Bi-Bi(iii)	3,9833(6)*	O(1)-O(1)(i)	3,971(1)
M-O(1)(ii)	2,543(4)	O(1)-O(1)(iv)	3,18(1)
M-O(2)	2,82(2)	O(1)-O(2)(iii)	2,86(1)

M = Bi, Sr

* : atomes situés dans des feuillets différents

(i) : $\bar{x}, y, z - 1$

(iii) : $\bar{x}, \bar{y}, 1 - z$

(ii) : \bar{x}, y, z

(iv) : $\bar{x}, 1 - y, 1 - z$

II.1.4. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

En ce qui concerne les atomes métalliques, les résultats obtenus confirment les conclusions avancées par Sillen et Aurivillius (6) d'après l'estimation de l'intensité des raies de poudre : seul le site 1a possède une occupation mixte. C'est vraisemblablement l'existence d'un ordre parmi les cations de ce site qui est responsable de l'observation d'une surstructure.

Par contre, le désaccord est important en ce qui concerne la description du réseau oxygéné, ces auteurs ne pouvant soupçonner l'existence de distances cation-anion peu communes comme Bi-O(1) (2,01 Å) ou anion-anion souvent largement supérieures au double du rayon ionique de l'oxygène.

La répartition proposée des cations entre les deux sites est confirmée par les types d'environnement observés pour chacun d'eux : la position 1a, qui contient en majorité du strontium, possède un environnement oxygéné cubique déformé (fig. II-2) fréquemment rencontré pour ce cation; la distance M-O(1)(ii) (2,543 Å) est en bon accord avec la moyenne pondérée (2,57 Å) obtenue à l'aide des rayons ioniques de Sr^{2+} et O^{2-} proposés par Shannon (11) ($\text{Sr-O}=2,65\text{Å}$) et en utilisant la valeur 2,37 Å proposée par Abrahams et coll. (12) pour la moyenne des distances Bi-O. La longueur de la liaison M-O(2) (2,82 Å) est très supérieure à la moyenne pondérée. Elle traduit la faiblesse de cette liaison et indique que les oxygènes de ce site doivent pouvoir jouer un rôle dans le processus de conduction.

L'environnement du site 2c est compatible avec la présence du bismuth : les atomes d'oxygène (trois O(2) et un O(1)) forment un tétraèdre aplati selon l'axe $\bar{3}$ (fig. II-3), l'atome métallique étant situé légèrement à l'extérieur de la face définie par les O(2). Une telle situation implique que si le doublet $6s^2$ du bismuth a une activité stéréochimique, il est dirigé suivant l'axe $\bar{3}$, à l'opposé de O(2), dans la direction d'un autre atome O(2) distant de 3,55Å. Ceci paraît peu probable car une telle activité irait à l'encontre des résultats antérieurs obtenus sur les éléments comportant des paires non liées, dont le doublet non liant se trouve généralement dans le plan équatorial (13).

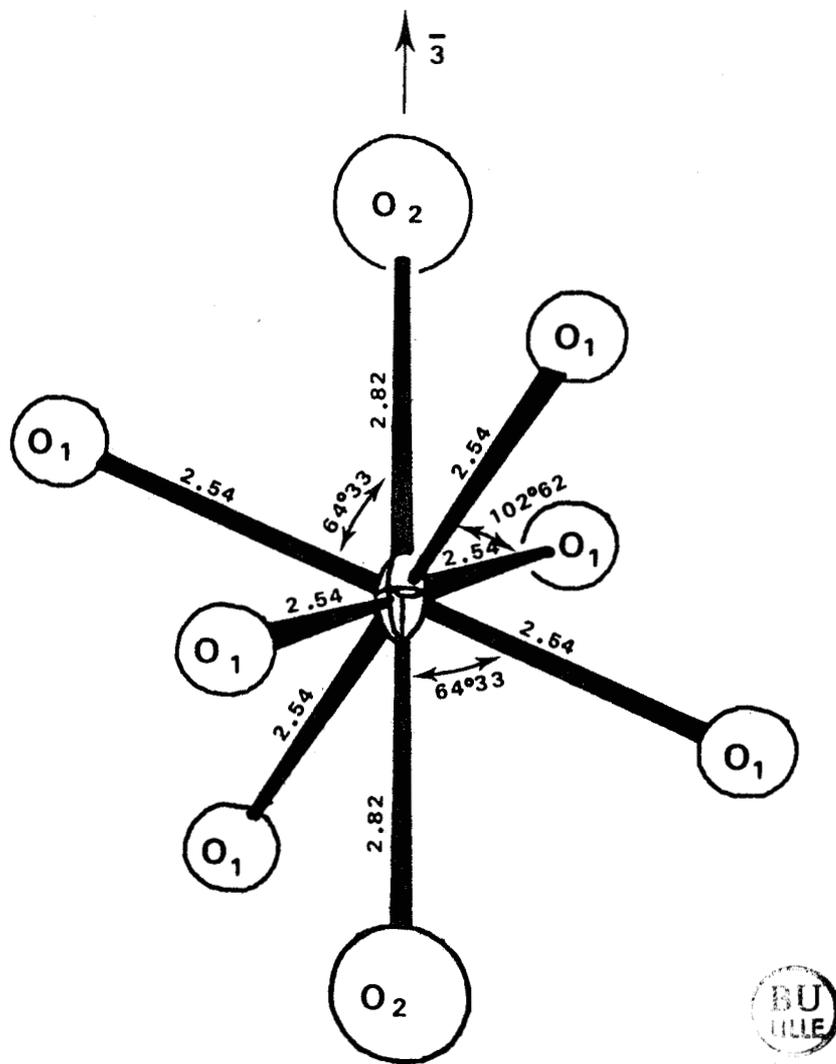


Figure II-2. Environnement des cations de la couche mixte (site 1a)

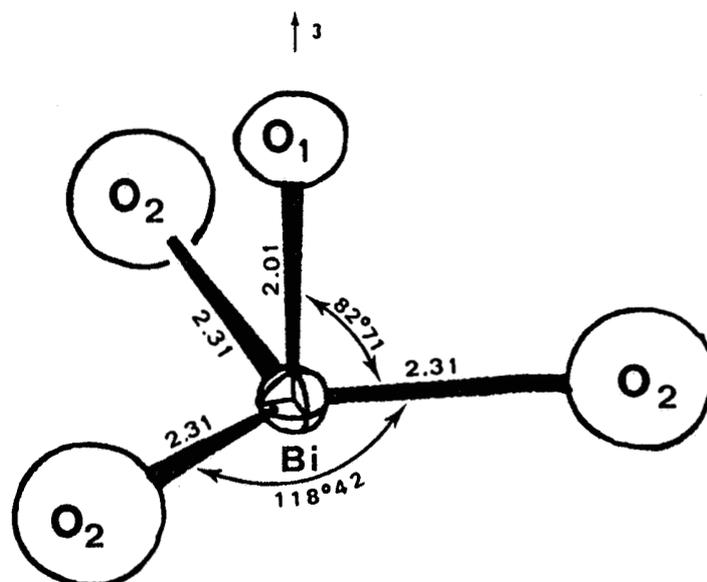


Figure II-3. Environnement oxygéné du bismuth (site 2c)

Enfin, la distance Bi-O(1) (2,01 Å) est une des plus courtes jamais observée, impliquant, pour la liaison correspondante, un caractère covalent marqué.

Etant donnée la nature de l'ion mobile, l'examen de l'environnement cationique des anions est intéressant : la coordination est tétraédrique dans les deux cas (fig. II-4 et II-5).

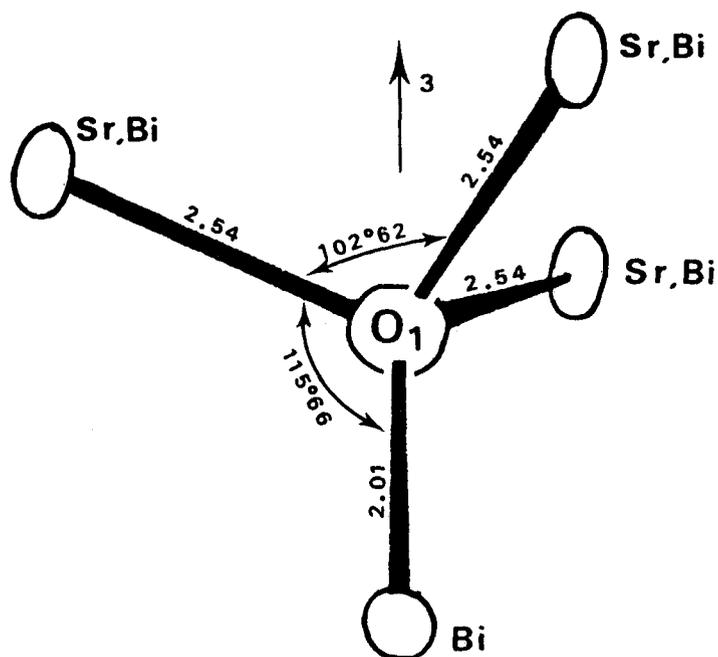


Figure II-4. Environnement cationique des anions O(1)

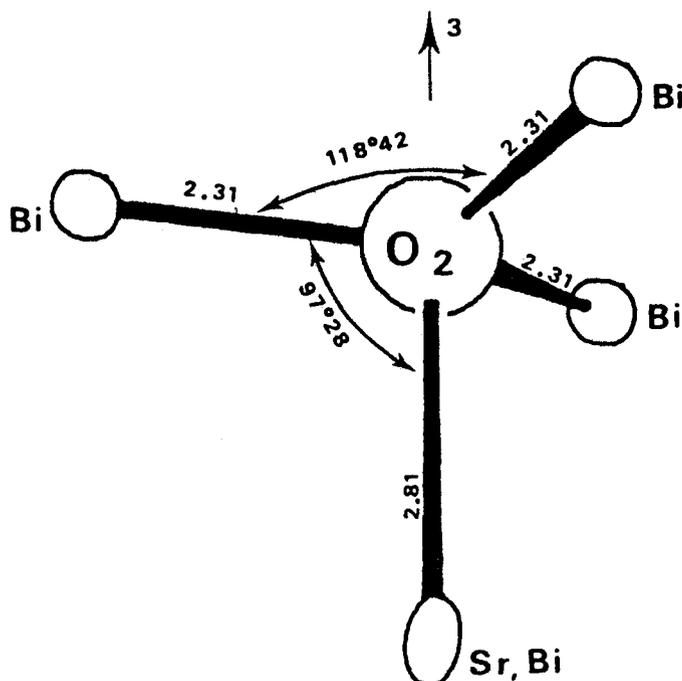


Figure II-5. Environnement cationique des anions O(2)

O(1) est proche du centre du tétraèdre alors que O(2) est voisin (0,20 Å) de la face définie par les atomes de bismuth.

Une projection selon l'axe 3 d'une partie de la structure est représentée sur la figure II-6.

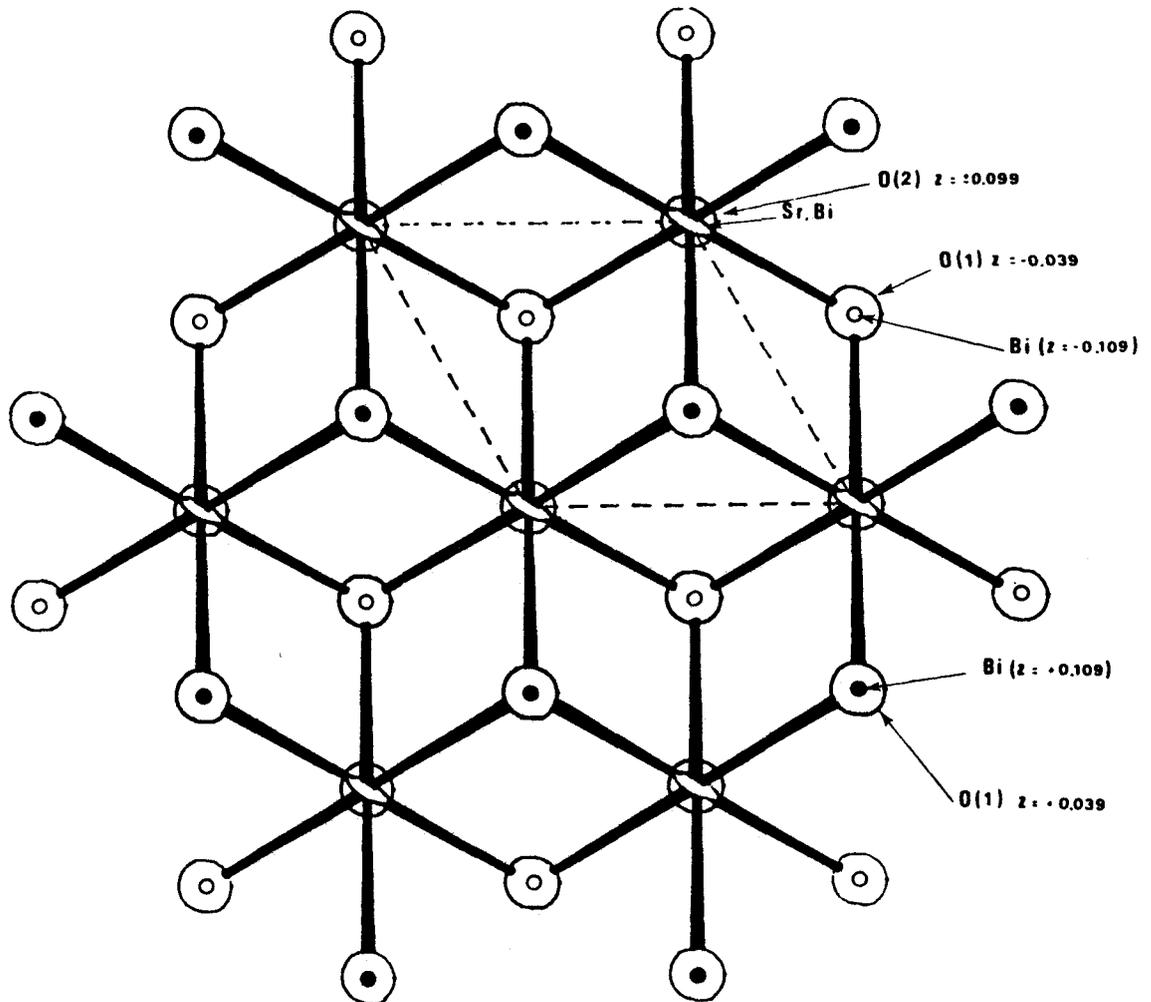


Figure II-6. Projection d'un feuillet de la structure selon l'axe 3 ($-0,109 < z < +0,109$)

La structure tridimensionnelle peut être décrite sous la forme d'une succession de couches hexagonales d'ions métalliques (fig. II-7 et II-8) de séquence ... CAB ABC BCA ... se succédant à intervalles pratiquement réguliers (3,1 - 3,2 Å) le long de l'axe 3. Chaque ensemble de 3 couches (CAB par exemple) est formé d'octaèdres légèrement écrasés le long de l'axe 3, partageant des sommets dans le plan perpendiculaire à l'axe et des faces dans le direction de cet axe.

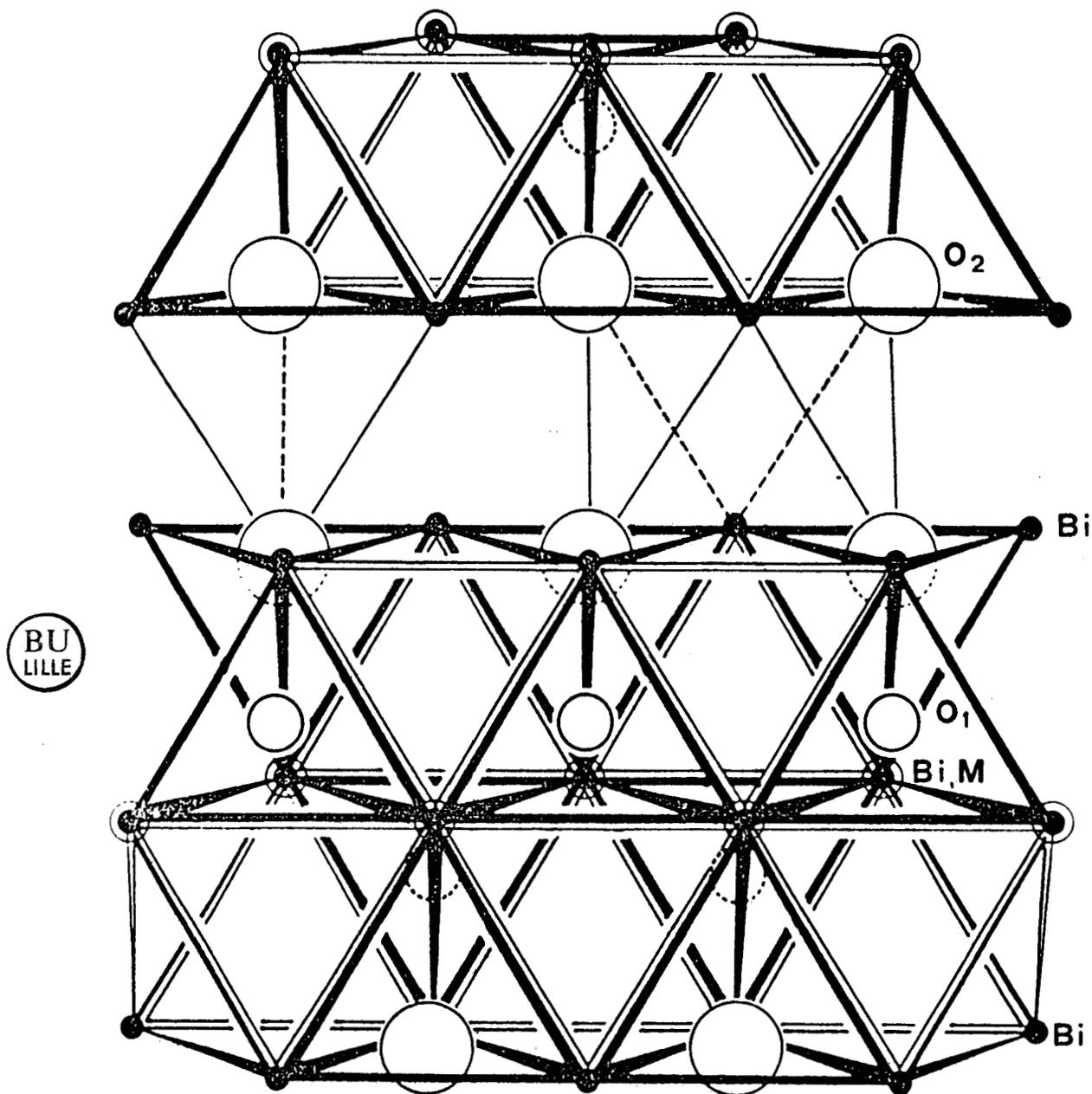


Figure II-7. Vue perspective d'une partie de la structure

Seules sont occupées dans cet arrangement hexagonal les cavités tétraédriques à arêtes communes : par O(1) (entre les couches C et A) et par O(2) (entre les couches A et B), l'ensemble formant un feuillet représenté sur la figure II-7. Il convient de remarquer que, la distance entre les centres de ces tétraèdres étant de l'ordre de $2,8 \text{ \AA}$, donc compatible avec un contact O-O, ce n'est pas la présence de O(1) pratiquement au centre de son tétraèdre qui provoque le déplacement de O(2) vers la face située à l'extérieur du feuillet.

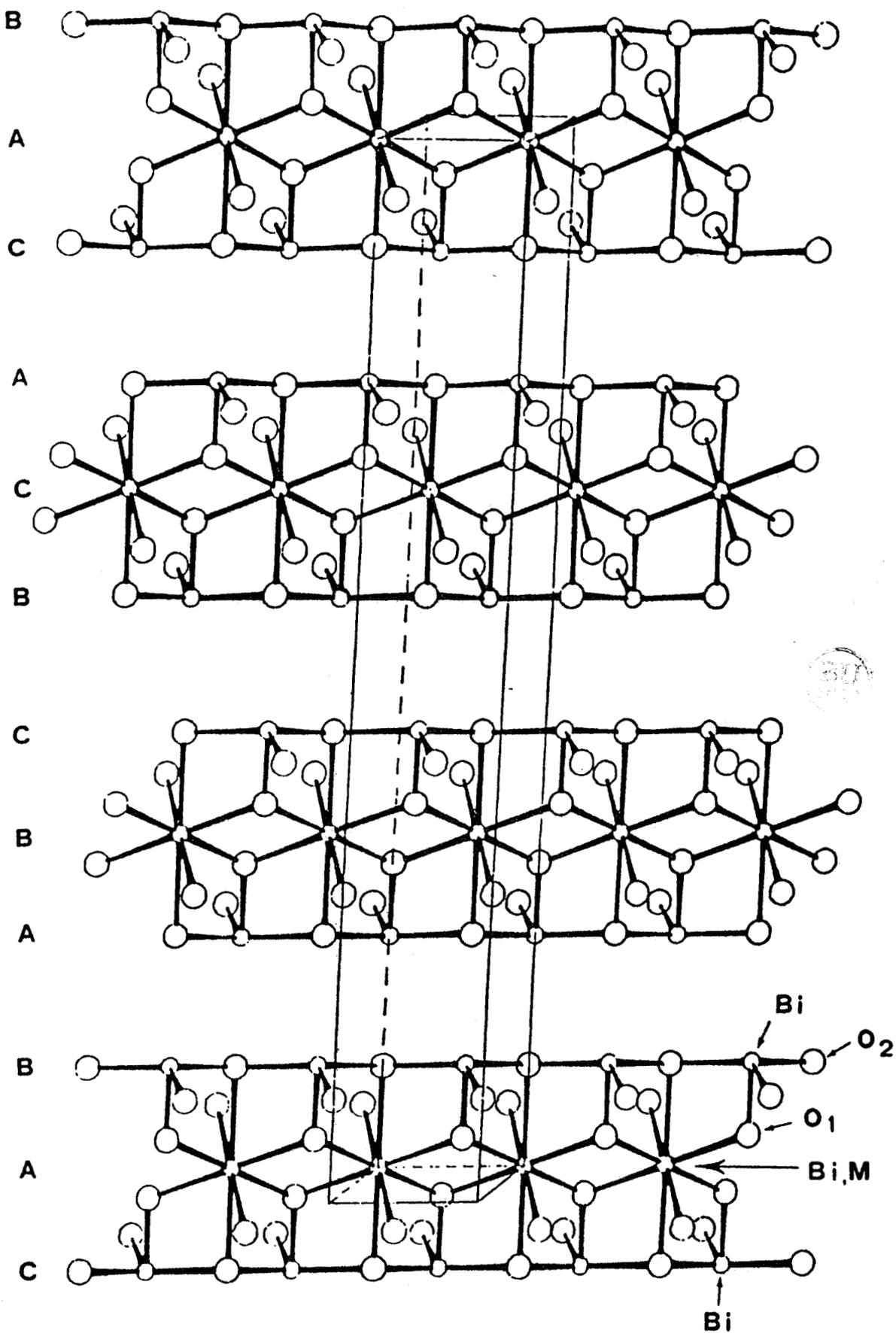


Figure II-8. Disposition de la maille hexagonale par rapport à l'empilement cationique

II.1.5. DISCUSSION

Si l'on retient l'hypothèse de l'existence de coefficients d'agitation thermique voisins pour les atomes O(1) et O(2), l'affinement ne permet de localiser qu'environ 2,7 anions. Le complément, soit environ 1,5 anions par maille rhomboédrique, doit être situé dans les polyèdres non occupés : il s'agit soit des octaèdres de l'intérieur d'un feuillet, soit des tétraèdres et octaèdres de l'espace interfeuillet.

En ce qui concerne les octaèdres du feuillet, aucune densité électronique significative n'y a été relevée ; ceci n'est pas surprenant car la distance entre leur centre et les atomes O(1) n'est que de 2,32 Å, distance trop courte pour un contact O-O. Cette valeur pourrait être augmentée en s'éloignant du centre mais cette optimisation s'effectuerait aux dépens de la symétrie de l'environnement de l'anion.

Dans l'espace interfeuillet, les tétraèdres disponibles forment avec les tétraèdres des feuillets adjacents contenant O(2), des paires ayant une face commune dans le plan des couches. La présence d'un oxygène O(2) à proximité de cette face (0,3 Å) interdit l'occupation du tétraèdre en vis-à-vis. Seuls sont donc accessibles aux anions non localisés les octaèdres de l'espace interfeuillet. Une faible occupation du site O(2) impliquerait donc la présence d'une proportion d'anion non négligeable dans les cavités disponibles. Une telle occupation devrait se manifester par la présence d'une densité électronique significative dans les octaèdres. Or, l'ultime série-différence montre que ce n'est pas le cas : l'hypothèse d'une agitation thermique identique de O(1) et O(2) est, sans doute, erronée et le taux d'occupation des sites O(2) est largement supérieur à 0,33.

Dans l'hypothèse d'une occupation totale du site O(2) et compte tenu de sa situation dans le tétraèdre, un coefficient d'agitation thermique élevée ne paraît pas physiquement déraisonnable. L'espace interfeuillet n'aurait alors à accueillir qu'une petite fraction d'anions (environ 0,15 par maille rhomboédrique et pour la composition étudiée), ce qui rendrait compte de l'absence de résidu de densité électronique dans cet espace. Il est en outre certain que, dans

ce cas, leur coefficient d'agitation devrait être au moins équivalent à celui déjà élevé des oxygènes O(2). Ceci aurait pour effet d'atténuer encore leur contribution au facteur de structure.

Il faut donc, de toute façon, admettre la présence d'oxygène dans les octaèdres de l'espace interfeuille, vraisemblablement dans des positions excentrées afin d'optimiser les distances Bi-O(3).

II.1.6. CONCLUSION

Cette étude structurale implique donc l'existence dans la forme de basse température de la solution solide $\text{Bi}_{0,765}\text{Sr}_{0,235}\text{O}_{1,383}$ d'une structure en feuillets accueillant trois types d'anions :

- Les atomes O(1), dans des tétraèdres situés dans l'épaisseur du feuillet, échangeant avec les cations du site mixte des liaisons à caractère ionique prépondérant et avec les atomes de bismuth de la surface du feuillet une liaison fortement covalente ; leur contribution à la stabilité du réseau est sans doute décisive.

- Les atomes O(2), dans des tétraèdres situés à la périphérie du feuillet, échangeant avec les cations du site mixte une liaison très "lâche", qui permet une agitation thermique élevée et s'accompagne sans doute d'une occupation partielle.

- Des anions O(3), non localisés par diffraction X et répartis, au moins partiellement, dans les cavités octaédriques de l'espace entre les feuillets. Cette situation n'est pas sans rappeler celle des cations dans les plans de conduction de l'alumine β . Ces anions contribuent vraisemblablement très peu à la stabilité de la structure (clivage très facile suivant (001)).

Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, même sous sa forme de basse température, la conduction anionique de la solution solide est déjà significative ; il est vraisemblable que les trois catégories d'anions définies ci-dessus participent de manière très différente aux phénomènes de conduction et que cette participation croît de O(1) à O(2) puis O(3) c'est à dire à mesure que le site oxygène s'écarte du centre du feuillet.

La faiblesse de l'interaction entre les feuillets permet aussi de suggérer un mécanisme simple pour la transition de la phase rhomboédrique \longrightarrow cubique faces centrées mise en évidence dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (fig. II-1). Cette transformation qui s'effectue également sans destruction du caractère monocristallin des échantillons implique que l'essentiel des traits structuraux soit commun aux deux variétés polymorphiques. La figure II-10 montre que le passage de l'une à l'autre peut s'opérer par simple glissement relatif des feuillets covalents. La faiblesse de l'interaction entre ces feuillets permet aisément ce réarrangement. Le paramètre de la maille cubique théorique calculé à partir des caractéristiques de la maille hexagonale vaut $5,52(1) \text{ \AA}$. Il est en très bon accord avec la valeur mesurée sur les clichés de poudre à haute température ($a = 5,518(2) \text{ \AA}$).

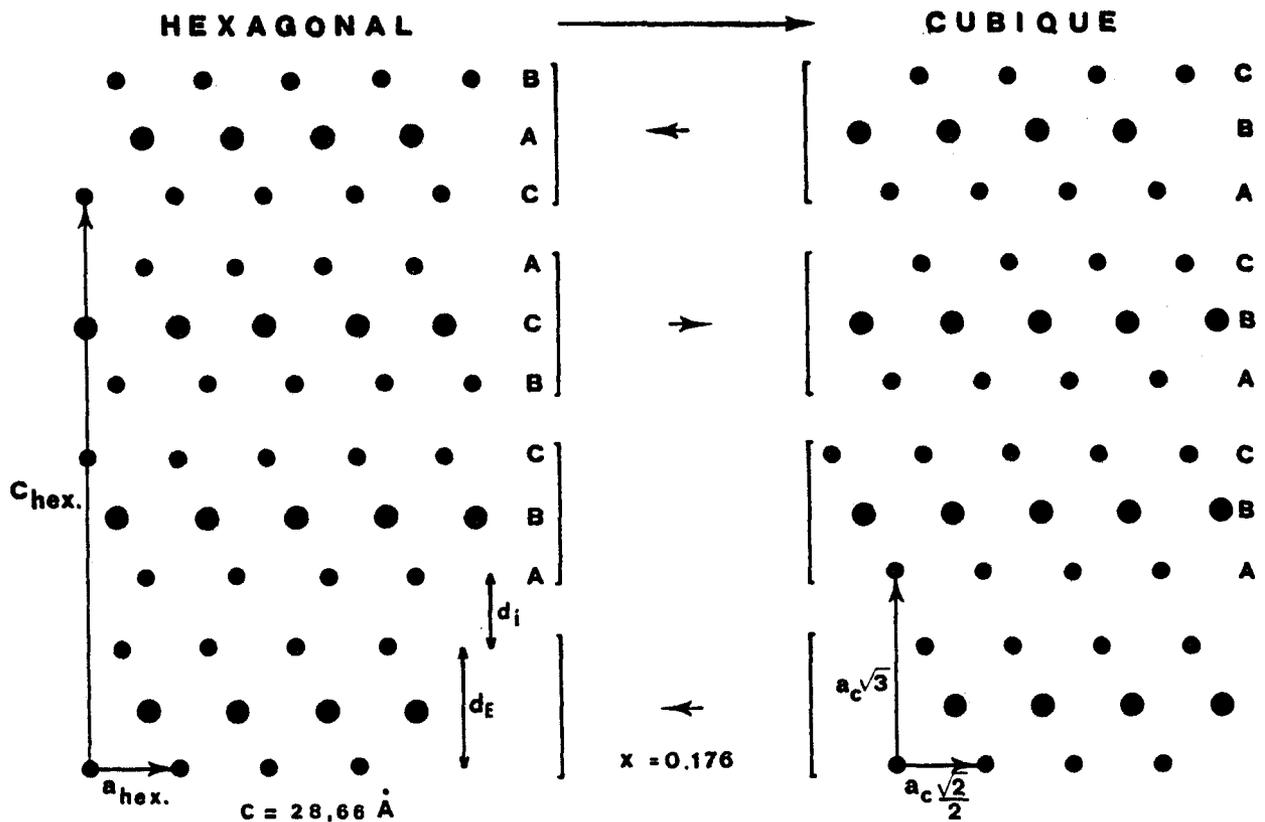


Figure II-10. Relation entre les réseaux cationiques dans les structures rhomboédrique et fluorine

II.2. ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA STRUCTURE EN FONCTION DE LA COMPOSITION ET DE LA NATURE DE L'ION ALCALINO-TERREUX

Comme nous l'avons signalé dans l'étude précédente, la localisation précise des sites O(3) n'a pu être réalisée sans doute à cause des effets cumulés d'un faible taux d'occupation et d'une agitation thermique importante. La composition du cristal étudié se situant près de l'extrémité riche en SrO de la solution solide, le premier effet pourrait être déterminant. Pour répondre à cette question, il était intéressant d'étudier la structure d'autres solutions solides moins déficitaires en oxygène.

L'existence d'un domaine rhomboédrique dans les trois diagrammes binaires Bi_2O_3 -CaO, SrO et BaO nous a permis d'entreprendre une étude comparative afin notamment d'observer l'influence de la variation de la proportion d'anions, au moins dans le cas des substituants Ca et Sr. Une comparaison de l'influence des substituants eux-mêmes (Ca, Sr, Ba) pour une fraction molaire identique a également été réalisée.

II.2.1. EVOLUTION DE LA STRUCTURE EN FONCTION DE LA COMPOSITION

II.2.1.1. Cas du strontium -----

Comme nous venons de l'indiquer, la première étude réalisée pour $x = 0,235$ correspond à un taux de lacunes oxygénées maximal. Ceci est donc peu propice à la mise en évidence des éventuels sites oxygénés situés dans l'espace interfeuillet. Des études similaires ont été réalisées pour les valeurs de $x = 0,1236$; $0,1364$; $0,1494$ plus favorables. Elles ont été conduites, pour des raisons de simplicité, dans la maille hexagonale.

Les résultats obtenus en fin d'affinement sont rassemblés dans les tableaux II.5a et II.5b. Ils montrent que les traits principaux de la structure demeurent à travers tout le domaine exploré. Ils confirment notamment :

- l'existence d'un site métallique occupé exclusivement par Bi^{3+}
- la présence d'un site métallique mixte accueillant le complément des ions Bi^{3+} et les ions Sr^{2+} (désigné par M dans les tableaux).

Tableau II.5a

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{1,5-x/2}$: Evolution des paramètres structuraux
en fonction de x

x	0,1236	0,1364	0,1494	0,2346
n	0,22	0,24	0,26	0,38
a(Å)	3,957(1)	3,970(1)	3,967(1)	3,971(1)
c(Å)	28,16(1)	28,22(1)	28,21(1)	28,42(1)
M=Bi,Sr(3a)	0,0,0	0,0,0	0,0,0	0,0,0
Beq.	2,33(6)	2,63(7)	2,26(7)	1,96(7)
Bi(6c)z	0,22350(5)	0,22364(5)	0,22366(3)	0,22396(2)
B eq	2,07(3)	2,00(4)	1,79(3)	1,84(4)
O(1)(6c)z	0,297(1)	0,294(1)	0,295(1)	0,2946(6)
Biso	5,3(8)	5,5(9)	3,8(4)	3,5(3)
O(2)(6c)z	0,101(3)	0,102(3)	0,103(1)	0,097(1)
Biso	13(1)	14(2)	11(2)	14(1)
R	0,046	0,052	0,043	0,031

Les résultats obtenus pour les ions O^{2-} sont également confirmés. Deux sites sont mis en évidence, le premier O(1) correspondant à des ions fortement liés, le second O(2) manifestant un comportement identique à celui enregistré dans la première structure étudiée. Il est caractérisé par l'existence d'une interaction faible avec les cations, se traduisant par une longueur de liaison importante et un facteur d'agitation thermique élevé, quelque soit la composition. Ceci est un bon argument pour étayer l'hypothèse d'un taux d'occupation voisin de l'unité puisque insensible à la variation du nombre d'anions présents dans la structure.

Par contre, même dans le cas de la solution solide la plus riche en anions ($x = 0,1236$), nous n'avons pu mettre en évidence de densité électronique significative dans l'espace interfeuillet. Ce résultat négatif peut s'expliquer par le fait que, même dans ce cas favorable, le nombre d'anions à placer n'est, malgré tout, que de l'ordre de 0,94 par maille hexagonale si le site O(2) est totalement occupé. A cela peut s'ajouter une distribution statistique sur des positions dispersées autour du centre des octaèdres.

Tableau II.5b
Evolution des distances interatomiques
et des principales caractéristiques géométriques (Å)
en fonction de x

x	0,1236	0,1364	0,1494	0,2346
n	0,22	0,24	0,26	0,38
Bi-M(i)	3,845(1)	3,852(1)	3,850(1)	3,862(1)
Bi-O(1)	2,08(4)	1,99(4)	2,02(2)	2,01(1)
Bi-O(2)(i)	2,298(3)	2,301(7)	2,297(4)	2,32(1)
M-O(1)(i)	2,50(2)	2,54(2)	2,53(1)	2,54(1)
M-O(2)	2,84(9)	2,89(7)	2,91(5)	2,77(4)
$\Delta[O(2)]$	0,25(8)	0,21(9)	0,19(3)	0,35(2)
d_I	3,200(3)	3,216(3)	3,216(2)	3,257(2)
d_E	6,185(3)	6,191(3)	6,188(1)	6,217(1)
Bi-Bi (i)	3,932(2)	3,949(2)	3,948(1)	3,982(1)
R_{F-I}	2,285(1)	2,292(1)	2,290(1)	2,293(1)
R_{I-I}	2,275(1)	2,284(1)	2,283(1)	2,297(1)



(i) $\bar{x} + 2/3, \bar{y} + 1/3, \bar{z} + 1/3$

- d_E : Epaisseur d'un feuillet
- d_I : Epaisseur de l'interfeuillet
- $\Delta[O(2)]$: Distances entre O(2) et le plan constituant l'interface feuillet - interfeuillet
- R_{F-I} : Rayon de la fenêtre de passage du feuillet vers l'interfeuillet = $a/\sqrt{3}$
- R_{I-I} : Rayon de la fenêtre de migration dans l'interfeuillet
= $d_u^2/2(d_u^2 - a^2/4)^{1/2}$ (Bi-Bi(i) = u)

Il est très intéressant de comparer l'évolution des caractéristiques géométriques globales du feuillet et de l'interfeuillet. En effet, ces valeurs sont calculées à partir des coordonnées cationiques et donc empreintes d'une très bonne précision. Elles sont, par contre, obligatoirement influencées par la présence des anions et permettent indirectement d'en déduire certaines évolutions.

L'épaisseur du feuillet d_E n'est pratiquement pas affectée par la variation de la composition ; seule une très légère dilatation se manifeste (0,5% lorsque x passe de 0,124 à 0,235), traduisant l'effet de la substitution du cation Bi^{3+} par Sr^{2+} , un peu plus volumineux.

L'épaisseur de l'interfeuillet d_I est, par contre, plus sensible à l'évolution de la composition. Une dilatation de l'ordre de 2% se manifeste lorsque x passe de 0,124 à 0,235. L'étude structurale montre que la substitution de Bi par Sr n'affecte que les sites cationiques situés au centre des feuillets et donc reste sans incidence sur les couches cationiques situées à la périphérie du feuillet. Par contre, lorsque x augmente, la charge globale des feuillets diminue (remplacement de charges +3 par des charges +2). Ceci devrait entraîner une diminution de l'épaisseur de l'interfeuillet par affaiblissement de l'effet de répulsion électrostatique. Or, c'est le contraire qui est observé. Il faut donc que la diminution de charge globale positive soit compensée par l'atténuation de l'effet d'écran constitué par des charges négatives dans l'interfeuillet. Ceci ne peut être obtenu que si ce dernier accueille effectivement les anions autres que ceux des types O(1) et O(2) : leur nombre diminuant lors que x augmente, l'effet d'écran se fait moins sentir. L'effet observé est donc en bon accord avec la localisation des ions O(3) dans l'interfeuillet.

II.2.1.2. Cas du calcium

Un travail analogue a été effectué pour quatre valeurs différentes de x appartenant au domaine de la solution solide rhomboédrique Bi_2O_3-CaO . Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux II.6a et II.6b.

D'une manière générale, les valeurs du facteur de reliabilité en fin d'affinement sont moins satisfaisantes que dans le cas du strontium, ce qui se répercute essentiellement sur la précision des coordonnées des atomes légers. Quoiqu'il en soit, les différents paramètres de la structure sont très proches de ceux déterminés lors de l'étude précédente.

Tableau II.6a

$\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{1,5-x/2}$: Evolution des paramètres structuraux
en fonction de x

x	0,13	0,163	0,198	0,242
n	0,23	0,28	0,33	0,39
a(Å)	3,950(1)	3,935(1)	3,933(1)	3,916(1)
c(Å)	27,87(1)	27,81(1)	27,88(1)	28,01(1)
Bi, Ca (3a)	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
Beq	2,69(6)	2,92(8)	2,80(9)	3,06(9)
Bi (6c) z	0,22505(4)	0,22546(7)	0,22561(5)	0,22584(5)
Beq	2,10(3)	2,39(4)	2,27(3)	2,57(3)
O(1) (6c) z	0,299(1)	0,308(3)	0,297(1)	0,296(1)
Biso	4,6(7)	10(1)	3,9(6)	1,8(6)
O(2) (6c) z	0,083(3)	0,108(4)	0,087(3)	0,079(3)
Biso	17(3)	14(4)	13(3)	10(3)
R	0,062	0,084	0,074	0,059



Tableau II.6b

Evolution des distances interatomiques (Å)
et des caractéristiques géométriques en fonction de x

x	0,13	0,163	0,198	0,242
n	0,23	0,28	0,33	0,39
d_I	3,254(2)	3,271(3)	3,286(2)	3,315(2)
d_E	6,035(3)	6,001(5)	6,006(3)	6,021(3)
M-Bi(i)	3,783(1)	3,763(1)	3,764(1)	3,765(1)
M-O(1)(i)	2,47(1)	2,37(2)	2,48(1)	2,49(1)
M-O(2)	2,32(8)	3,02(11)	2,42(7)	2,21(10)
Bi-O(1)	2,06(3)	2,31(9)	1,98(3)	1,97(4)
Bi-O(2)(i)	2,38(2)	2,272(1)	2,34(1)	2,40(3)
$\Delta [O(2)]$	0,69(8)	0,00(9)	0,58(8)	0,80(8)
Bi-Bi(i)	3,974(2)	3,982(3)	3,995(2)	4,012(2)
R_{F-I}	2,28(1)	2,27(1)	2,27(1)	2,26(1)
R_{I-I}	2,290(2)	2,290(3)	2,295(2)	2,298(2)

(i) $\bar{x} + 2/3, \bar{y} + 1/3, \bar{z} + 1/3$

La comparaison de l'évolution des caractéristiques géométriques du feuillet et de l'interfeuillet, en fonction de x , permet de conforter les déductions faites pour les composés du strontium. Le rayon ionique du calcium en coordination VI est de l'ordre de 1,00 Å, celui du bismuth, lorsque l'élément ne manifeste pas d'activité stéréochimique due au doublet $6s^2$ est, d'après Shannon légèrement inférieur à celui du lanthane qui vaut lui-même 1,05 Å. Les rayons ioniques de Bi^{3+} et Ca^{2+} sont donc vraisemblablement très proches dans le site mixte puisqu'on peut admettre que compte tenu de son environnement le bismuth n'y présente pas d'activité stéréochimique.

Il en résulte que l'épaisseur du feuillet d_E , plus faible que dans le cas du strontium, demeure pratiquement constante quand x varie. La valeur de d_E est elle-même toujours plus petite que dans le cas du strontium ce qui est logique compte tenu de la valeur plus faible du rayon ionique du calcium. Ceci a pour effet d'augmenter légèrement la densité de la charge du feuillet et d'accroître la répulsion entre feuillets. Ceci est confirmé par la valeur de d_I plus importante. La variation de cette dernière valeur, en fonction de x , qui doit traduire, comme il a été montré antérieurement, l'effet d'accommodation des ions O^{2-} , est strictement identique (diminution de 0,06 Å lorsque x diminue de 0,11), prouvant que c'est un schéma identique qui préside à la substitution.

II.2.1.3 Cas du Baryum

En raison de l'exiguïté, à température ambiante, du domaine d'existence de la phase rhomboédrique du baryum, nous n'avons pu réaliser l'étude structurale que pour une seule composition : $\text{Bi}_{0,844}\text{Ba}_{0,156}\text{O}_{1,422}$. Les résultats figurent dans le tableau II.7. L'indice d'agrément, particulièrement bon, permet de confirmer une nouvelle fois les résultats antérieurs.

Au cours de cette dernière étude, s'est manifesté un phénomène que nous avons déjà observé, avec une moindre amplitude, dans certaines déterminations précédentes : à l'issue de la série différence calculée après introduction des atomes métalliques, nous avons remarqué la présence de résidus de densité électronique au voisinage de ces derniers. Ils peuvent être pris en compte en "éclatant" la posi-

tion 6c en une position 18h (x, 2x, z avec x voisin de 0), occupée à 33%. On observe alors une petite diminution de l'indice d'agrément, mais comme le montre le tableau II.7, la coordonnée z n'est pas affectée par l'éclatement de la position. Il est difficile d'apprécier la réalité physique de ce léger déplacement des cations hors de leur site. Quoiqu'il en soit, celui-ci demeure extrêmement limité. Aussi les calculs de distance ont-ils été réalisés sur la base des coordonnées du site non éclaté.

Tableau II.7

$\text{Bi}_{0,844}\text{Ba}_{0,156}\text{O}_{1,422}$: Comparaison des paramètres structuraux en fonction des positions affinées

Position		Position	
1,53 Bi + 1,47 Ba (3a)	0,0,0	1,53 Bi + 1,47 Ba (3a)	0,0,0
B eq.	1,57(4)	B eq.	1,59(5)
6Bi (18h) x,z	0,019(1) 0,22247(2)	6Bi(6c) z	0,22244(2)
B eq.	1,38(4)	B eq.	1,91(3)
60(1) (18h) x,z	-0,047(2) 0,2937(4)	60(1) (6c) z	0,2936(7)
Biso	1,9(3)	Biso	4,7(4)
60(2) (18h) x,z	0,069(7) 0,104(1)	60(2) (6c) z	0,104(1)
Biso	9(1)	Biso	15(2)
R	0,025	R	0,034

II.2.2. EVOLUTION DE LA STRUCTURE EN FONCTION DE LA NATURE DE L'ION ALCALINO-TERREUX

Nous avons sélectionné pour les comparer trois échantillons de composition voisine correspondant à des substituants différents (Ca : x = 0,28 ; Sr : x = 0,26 ; Ba : x = 0,27). Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.8. Comme cela était prévisible, le volume de la maille élémentaire augmente parallèlement à l'accroissement de la taille du cation en passant du calcium, au strontium puis au baryum. Toutefois les caractéristiques géométriques respectives du feuillet d_E et de l'interfeuillet d_I sont affectées très différemment puisqu'elles évoluent en sens inverse. Le feuillet, caractérisé par l'existence de liaisons courtes, M-O(1) et surtout Bi-O(1), voit

son épaisseur augmenter très nettement (6,001 à 6,339 Å). La "dilution" de charge qui en résulte provoque une diminution de la répulsion électrostatique des feuillets, ce qui entraîne leur rapprochement. Ceci est d'autant plus facile que l'espace interfeuillelet demeure très "aéré" et peut facilement s'accommoder de cette légère compression (3,271 à 3,188 Å).

Tableau II.8

$\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1,5-x/2}$: Evolution des paramètres structuraux en fonction de la nature de l'alcalino-terreux

	Ca (n=0,28) $\text{Bi}_{0,837}\text{Ca}_{0,163}\text{O}_{2,419}$	Sr (n=0,26) $\text{Bi}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{O}_{1,425}$	Ba (n=0,27) $\text{Bi}_{0,844}\text{Ba}_{0,156}\text{O}_{1,422}$
a(Å)	3,935(1)	3,967(1)	4,006(1)
c(Å)	27,81(1)	28,21(1)	28,58(1)
Bi,M (3a)	1,53 Bi + 1,47 Ca	1,65 Bi + 1,35 Sr	1,6 Bi + 1,4 Ba
Beq.	2,92(8)	2,26(7)	1,59(5)
Bi (6c)z	0,22546(7)	0,22366(3)	0,22244(2)
Beq.	2,39(4)	1,79(3)	1,91(3)
O(1) (6c)z	0,308(3)	0,295(1)	0,294(1)
Biso	10(2)	3,8(4)	4,7(4)
O(2) (6c)z	0,108(4)	0,103(1)	0,104(1)
Biso	14(4)	11(2)	15(2)
R	0,084	0,043	0,034
d_I	3,271(3)	3,216(2)	3,188(1)
d_E	6,001(5)	6,188(1)	6,339(1)
M-Bi(i)	3,763(1)	3,850(1)	3,924(1)
M-O(1)(i)	2,37(2)	2,53(1)	2,577(8)
M-O(2)	3,0(1)	2,91(5)	2,99(4)
Bi-O(1)	2,31(9)	2,02(2)	2,03(2)
Bi-O(2)(i)	2,272(1)	2,297(4)	2,319(3)
[O(2)]	0,00(9)	0,19(3)	0,20(2)
Bi-Bi(i)	3,982(3)*	3,948(1)*	3,939(1)*

(i) $\bar{x} + 2/3, \bar{y} + 1/3, \bar{z} + 1/3$

* : atomes situés dans des feuillets différents

Les longueurs des liaisons Bi-O(1) n'évoluent que très légèrement et demeurent très fortes dans les trois cas. Les liaisons (Bi,M) - O(1) sont naturellement beaucoup plus sensibles à la nature du substituant. Elles restent proches de la somme des rayons ioniques pondérés.

Le tableau II.9 présente également l'évolution des dimensions des fenêtres de passage possibles des anions dans l'espace interfeuillelet d'une part et du feuillelet vers l'interfeuillelet d'autre part.

Tableau II.9

$\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1,5-x/2}$: Evolution des caractéristiques géométriques (Å) en fonction de la nature de M

	Ca (n=0,28)	Sr (n=0,26)	Ba (n=0,27)
R_{F-I}	2,27(1)	2,29(1)	2,31(1)
R_{I-I}	2,290(3)	2,283(1)	2,287(1)

Dans l'espace interfeuillelet, les caractéristiques géométriques demeurent pratiquement constantes (diamètre voisin de 2,29 Å). Par contre, la facilité de passage du feuillelet vers l'interfeuillelet croît nettement dans l'ordre calcium, strontium, baryum. Cette constatation peut être rapprochée de l'évolution de la température à laquelle se produit la transition observée par diffraction X, A.T.D., et sur les courbes de conductivité (chapitre III).

Dans le domaine rhomboédrique, cette température est d'autant plus faible (735°C pour le calcium, 575°C pour le baryum) que le diamètre de la fenêtre est plus important.

II.3. CONCLUSION

L'ensemble des déterminations structurales montrent la présence, dans les phases rhomboédriques, d'une structure en feuillelets constitués de trois couches cationiques (fig. II-8). La cohésion, au sein de chaque feuillelet est assurée : d'une part, par une liaison à

caractère ionique prépondérante entre les atomes de la couche centrale (qui accueille la totalité des ions alcalino-terreux) et les atomes d'oxygène O(1), d'autre part par une liaison à caractère covalent marqué entre les atomes O(1) et les atomes de bismuth des couches périphériques du feuillet.

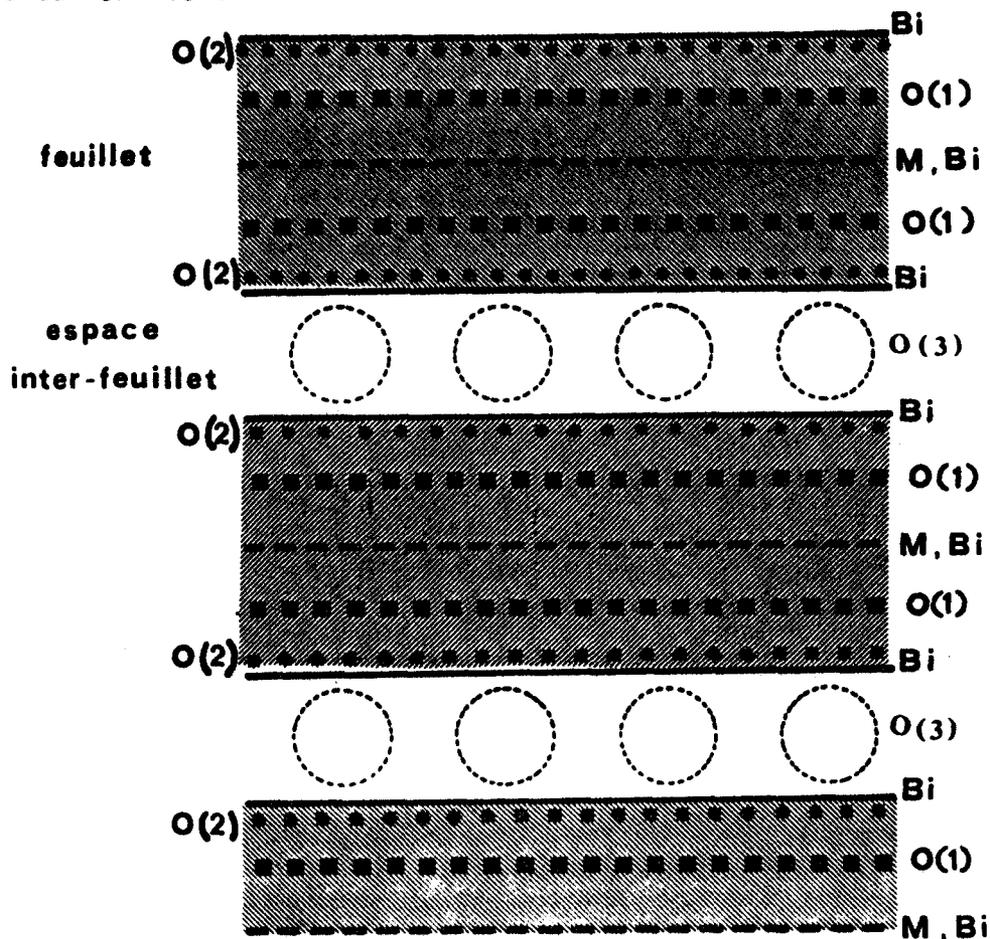


Figure II-8. Représentation schématique de la structure

Le reste des anions est constitué par les atomes O(2) situés près de la frontière à l'intérieur du feuillet, et par des atomes O(3) non détectés par diffraction X : des considérations géométriques et l'évolution de la structure lorsque x varie, conduisent à les situer dans l'espace entre les feuillets où leur présence entraîne l'apparition de forces coulombiennes d'attraction assurant la cohésion entre les feuillets.

Leur localisation précise demeure indéterminée : l'espace interfeuillet est constitué d'une couche d'octaèdres cationiques assemblés par groupe de trois autour d'un tétraèdre (fig. II-9).

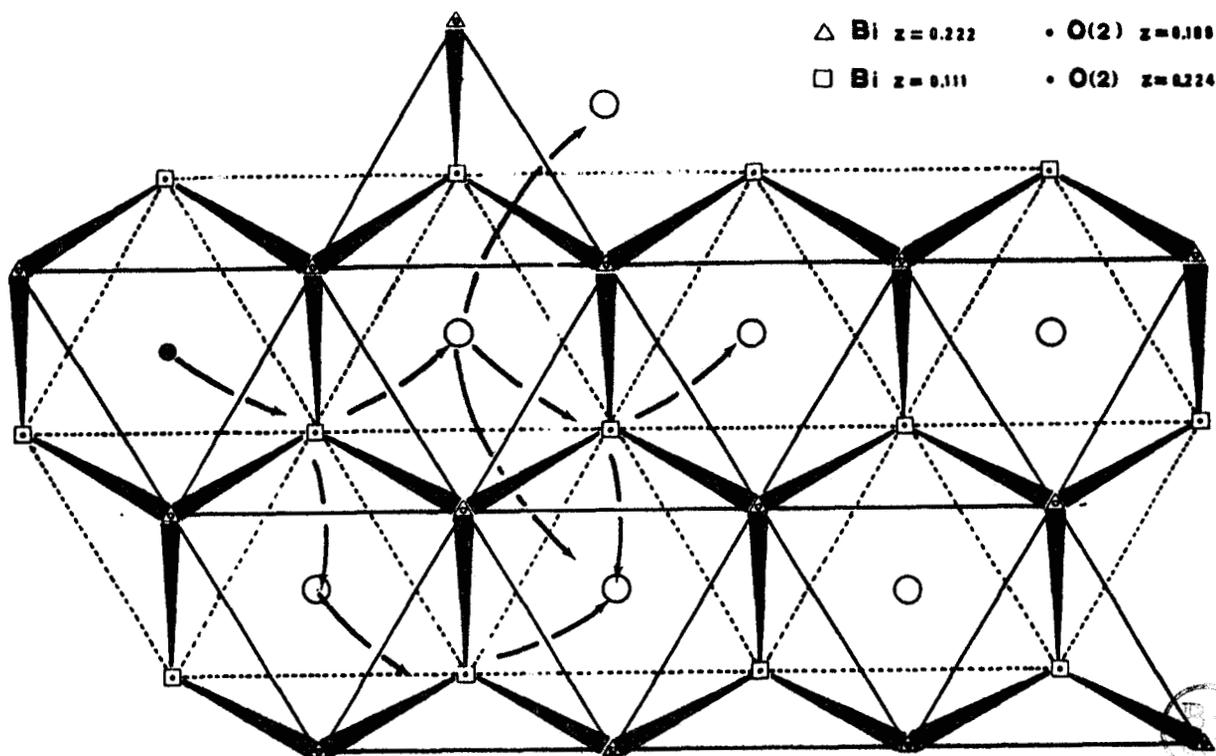


Figure II-9. Projection de l'espace interfeuillelet mettant en évidence différentes possibilités de migration des ions O(3).

L'occupation de ce dernier n'est possible que si l'oxygène O(2) occupant normalement le tétraèdre, en vis-à-vis dans le feuillelet, est manquant. Restent les octaèdres dont les centres correspondent à une position 3b du groupe $R\bar{3}m$. Ils offrent de nombreux sites d'accueil possibles aux anions de l'espace interfeuillelet.

Il nous a été impossible, compte tenu de leur faible pouvoir diffractant aux rayons X, de définir plus précisément les sites occupés. Même leur nombre exact reste indéterminé puisqu'il dépend d'une éventuelle occupation partielle des sites O(2). Si ce dernier est de 100%, les octaèdres de l'espace interfeuillelet accueillent $(0,166-x/2)$ ions pour une formule $Bi_{1-x}M_xO_{1,5-x/2}$. L'occupation maximale est obtenue pour les produits les moins substitués vers $x=0,11$, soit 1,00 ion par maille. Un oxyde de bismuth hypothétique, possédant cette structure, verrait ses octaèdres occupés à 50%. Le caractère fortement lacunaire de l'espace interfeuillelet doit jouer un rôle déterminant dans les propriétés de conduction du matériau.



Références bibliographiques

- 1- T. TAKAHASHI, H. IWAHARA et Y. NAGAI, *J. Appl. Electrochem.* 2, 97 (1972)
- 2- H.A. HARWIG et A.G. GERARDS, *J. Solid State Chem.* 26, 265 (1978)
- 3- M.J. VERKERK, K. KEIZER, A.J. BURGGRAAF, *J. Appl. Electrochem.* 10, 81 (1980)
- 4- M. VERKERK, *Thèse, Technische Hogeschool TWENTE* (1982)
- 5- T. TAKAHASHI, T. ESAKA, H. IWAHARA, *J. Solid State Chem.* 16, 317 (1976)
- 6- L.G. SILLEN et B. AURIVILLIUS, *Z. Krist.* 101, 483 (1939)
- 7- S. DE MEULENAER et M. TOMPA, *Acta Crystallogr.* 19, 1014 (1965)
- 8- R.J.D. TILLEY, *J. Solid State Chem.* 41, 233 (1982)
- 9- D.T. CROMER et J.B. WABER, *Acta Crystallogr.* 18, 104 (1965)
- 10- M. TOKONAMI, *Acta Crystallogr.* 19, 486 (1965)
- 11- R.D. SHANNON, *Acta Crystallogr.* A32, 751 (1976)
- 12- S.C. ABRAHAMS, P.B. JAMIESON et J.L. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.* 47, 4034 (1967)
- 13- J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSON et A. ASTROM, *J. Solid State Chem.* 13, 142 (1975)

CHAPITRE III

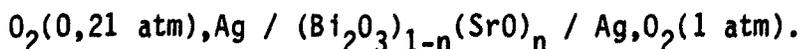
ETUDE DE LA CONDUCTIVITE



III.1. INTRODUCTION

Nous avons déjà signalé que la mise en évidence des propriétés de transport de l'ion oxygène, dans l'oxyde de bismuth et ses dérivés, est due à Takahashi et ses collaborateurs (1). Les premiers résultats présentés par ces auteurs ont trait précisément aux mélanges frittés $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$, et, plus partiellement, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.

L'aspect le plus significatif de ce travail est la mesure du nombre de transport d'une série d'oxydes mixtes en fonction de la température, à l'aide d'une pile de concentration :



Les résultats obtenus montrent clairement l'existence d'un nombre de transport relatif à l'oxygène voisin de l'unité pour l'oxyde de bismuth pur ($n=0$) et pour les oxydes mixtes correspondant aux compositions $n = 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5$, dans l'intervalle de température exploré entre 500 et 800°C.

La comparaison de ces résultats avec ceux des mesures de conductivité réalisées par les mêmes auteurs en courant alternatif, à la fréquence de 5kHz, montre que l'oxyde de bismuth est un conducteur ionique particulièrement attractif ($\sigma > 1 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$) dans sa variété δ de haute température au delà de 730°C. Malheureusement, l'impossibilité de tremper cette phase diminue quelque peu l'intérêt que l'on peut lui porter. Il en est de même pour les oxydes mixtes de composition $n = 0,2 ; 0,3 ; 0,4$ et $0,5$ appartenant au domaine de la phase rhomboédrique identifiée par Sillen (2) au cours d'une étude partielle du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$. L'attention de Takahashi et coll. est attirée par le fait que, bien que le nombre de transport ionique ne varie pas significativement entre 500 et 800°C, la conductivité dans cette zone de composition est marquée par un saut d'environ un ordre de grandeur à une température comprise entre 650 et 700°C, selon la composition. Selon les mêmes auteurs, le phénomène est accompagné d'un accident endothermique mais aucune transformation n'est visible sur les spectres de diffraction X réalisés à 450°C et 750°C.

En réalité, nous avons vu dans le premier chapitre que l'accident endothermique est bien accompagné d'un brusque changement structural qui ne se traduit que par une modification des paramètres sans changement de symétrie.

L'importance de l'intervalle de température séparant les spectres examinés par Takahashi et coll. ne permettait pas de déceler le phénomène, le glissement des raies observé pouvant être attribué à la seule dilatation thermique du réseau.

L'ensemble de ces observations montre que les phases de symétrie rhomboédrique présentent un intérêt particulier du point de vue du transport par ions oxygène et posent aussi un problème intéressant dû à l'existence d'un accroissement significatif de conductivité lié à un changement structural.

Compte tenu de nos résultats concernant les oxydes mixtes bismuth-alcalino-terreux en général et la structure de la phase rhomboédrique en particulier, tels qu'ils ont été exposés dans les deux chapitres précédents, il nous a paru intéressant d'examiner de manière précise les propriétés électriques de ces phases en fonction de la température en faisant varier la composition et la nature du cation. La description et la discussion des résultats que nous avons obtenus font l'objet du présent chapitre.

III.2. MESURE DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE

III.2.1. CHOIX DE LA METHODE

Takahashi et coll. (1) ayant montré que le nombre de transport ionique est voisin de l'unité, toute mesure de la conductivité fournit une valeur plus ou moins fiable de la conductivité ionique. Les résultats antérieurs, même s'ils donnent un bon ordre de grandeur de σ et de son évolution, ne sauraient suffire si l'on désire discuter de l'évolution de la conductivité avec la température ou de l'énergie d'activation avec la composition ou la nature du cation.

En effet, en raison des phénomènes de polarisation aux électrodes qui apparaissent lorsque ces dernières ne sont pas partiellement bloquantes (ce qui est le cas des électrodes métalliques en présence d'un transport par ion oxygène), la conductivité varie avec la fréquence. Toute mesure effectuée à une fréquence fixe est donc entachée d'une erreur variable avec la température dans la mesure où celle-ci modifie la réponse du matériau et des électrodes : il y a alors modification non seulement de σ mais aussi de l'énergie d'activation du phénomène.

Pour pallier cet inconvénient et obtenir des résultats précis, deux techniques sont possibles :

- Une technique utilisant un courant continu, dite des 4 pointes : un échantillon de forme généralement parallélépipédique est parcouru longitudinalement par un courant ; la chute de tension ohmique est mesurée à l'aide de deux contacts auxiliaires situés entre les arrivées de courant et d'un millivoltmètre de grande impédance. De cette façon, l'influence des résistances de contact est éliminée. Dans le cas des conducteurs par ions oxygène, les températures atteintes ($> 600^\circ\text{C}$) et la nature du matériau ne permettent évidemment pas d'utiliser des contacts scellés ou soudés. Nous utilisons au laboratoire un montage destiné à l'étude des conducteurs métalliques ou des semi-conducteurs : le courant et la tension sont relevés au moyen de quatre fils de platine équidistants pressés contre le matériau (3).

La méthode donne d'excellents résultats comparables à ceux de la méthode décrite ci-dessous, comme en témoigne le travail de F. HONNART et Coll.(4) consacré à $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$. Néanmoins, nous ne l'avons pas employée en raison des difficultés technologiques liées à la nécessité d'atteindre dans certains cas des températures élevées de l'ordre de 900°C .

- Une technique utilisant un courant alternatif, dite des impédances (ou admittances) complexes.

C'est Bauerle (5) qui, le premier, a proposé d'étendre au cas des électrolytes solides l'emploi d'une méthode qui avait été utilisée avec succès pour l'étude des phénomènes de polarisation en solution aqueuse. Il s'agit de considérer un matériau fritté, conducteur ionique, muni de deux électrodes métalliques déposées sur deux faces opposées parallèles, comme un circuit composé essentiellement d'élé-

ments R et C en parallèle ou en série. Dans ce cas, la mesure de l'impédance de l'échantillon en fonction de la fréquence et l'analyse des résultats dans le plan complexe sont susceptibles de fournir des renseignements quantitatifs sur les éléments du circuit. L'analyse dans une large gamme de fréquences (10^{-3} - 10^6 Hz) permet en général de séparer les phénomènes dus à l'électrolyte lui-même de ceux qui se produisent aux électrodes. Un cas fréquemment rencontré est illustré sur la figure III-1. Elle représente la variation de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle, à différentes fréquences

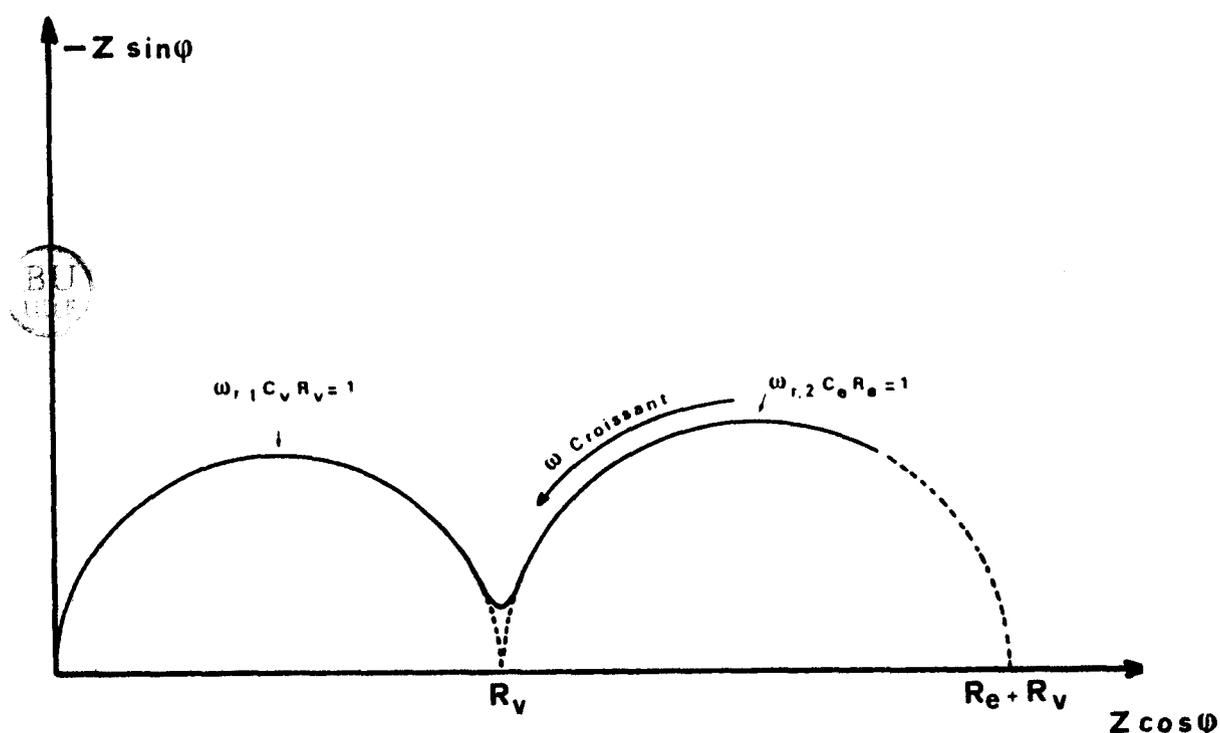


Figure III-1

Le circuit équivalent le plus simple rendant compte de cette évolution est représenté sur la figure III-2 : il s'agit de la combinaison en série de deux circuits R-C parallèles.

Chaque arc de cercle, caractéristique de l'impédance d'un circuit R-C, est représentatif des phénomènes se produisant dans la masse de l'électrolyte d'une part et à l'interface électrolyte solide-électrode d'autre part.

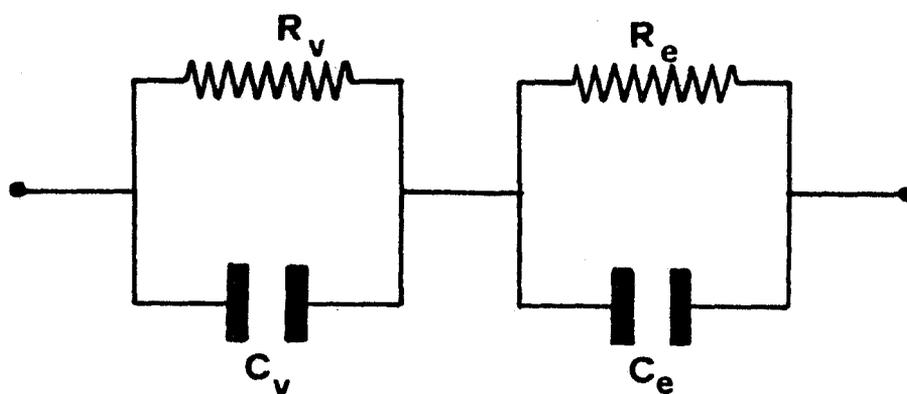


Figure III-2

L'identification des arcs de cercles aux différentes parties du circuit ne peut, en toute rigueur, se faire que de façon empirique : par exemple, une variation de l'épaisseur de l'échantillon entraînera une variation de la taille du cercle dû à l'électrolyte, sans affecter pour autant le cercle dû aux phénomènes d'électrodes. Même si la séparation des phénomènes n'est pas aussi nette que dans l'exemple présenté (ce qui dépend en particulier des ordres de grandeurs relatifs des valeurs des éléments résistifs et capacitifs), la méthode permet généralement la détermination de ces valeurs avec une bonne précision : l'extrapolation de chaque arc de cercle fournit les résistances R_v de l'électrolyte et R_e de l'électrode ; la connaissance de la fréquence de résonance pour chaque cercle permet de déterminer les capacités correspondantes C_v et C_e grâce à la relation $\omega_r CR=1$. C'est la raison qui nous a incité à utiliser cette méthode.

Lorsque l'échantillon est un solide fritté, la résistance R_v résulte en réalité de deux contributions : la résistance intragranulaire R_i et la résistance intergranulaire R_g . Lorsque ce dernier phénomène est particulièrement important (par exemple en raison de la précipitation aux joints de grains d'une phase peu conductrice) il peut apparaître un demi-cercle dû à cet effet. Nous ne l'avons jamais observé au cours de notre étude ; cependant, certaines déformations du cercle de l'électrolyte apparaissant au voisinage du cercle de l'électrode pourraient être dues à un phénomène de joints de grains. Lorsqu'elles sont visibles leur incidence sur la valeur de la résistance est suffisamment faible pour que nous n'ayons pas tenté de l'estimer. Les valeurs indiquées contiennent donc les contributions intra et intergranulaires.

III.2.2. REALISATION PRATIQUE

a) La cellule de mesure

Elle est représentée sur les figures III-3a et III-3b.

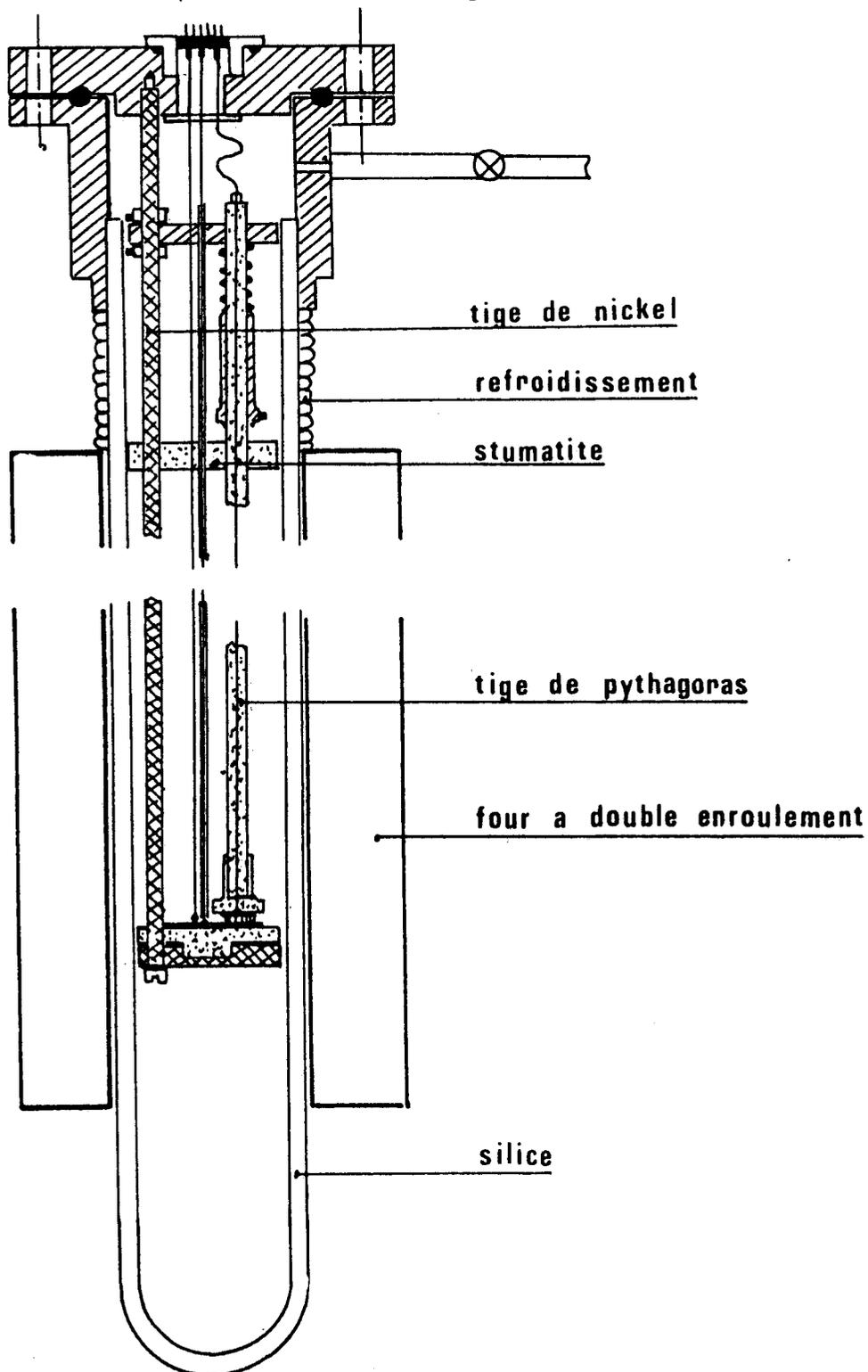


Figure III-3a. Schéma de la cellule de mesure

L'échantillon fritté, recouvert par évaporation de deux électrodes d'or, est placé entre deux plaques contre-électrodes en or. Une grille d'or facilite le contact entre la surface métallique et l'électrode. La cellule peut accueillir trois échantillons disposés à 120° l'un de l'autre. Le retour de courant est alors assuré par une contre-électrode unique qui repose sur un disque de stumatite. L'ensemble est placé dans un four à double enroulement dont la température (mesurée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel préalablement étalonné et situé à la hauteur des échantillons) est réglée par un programmeur Herrmann-Moritz.

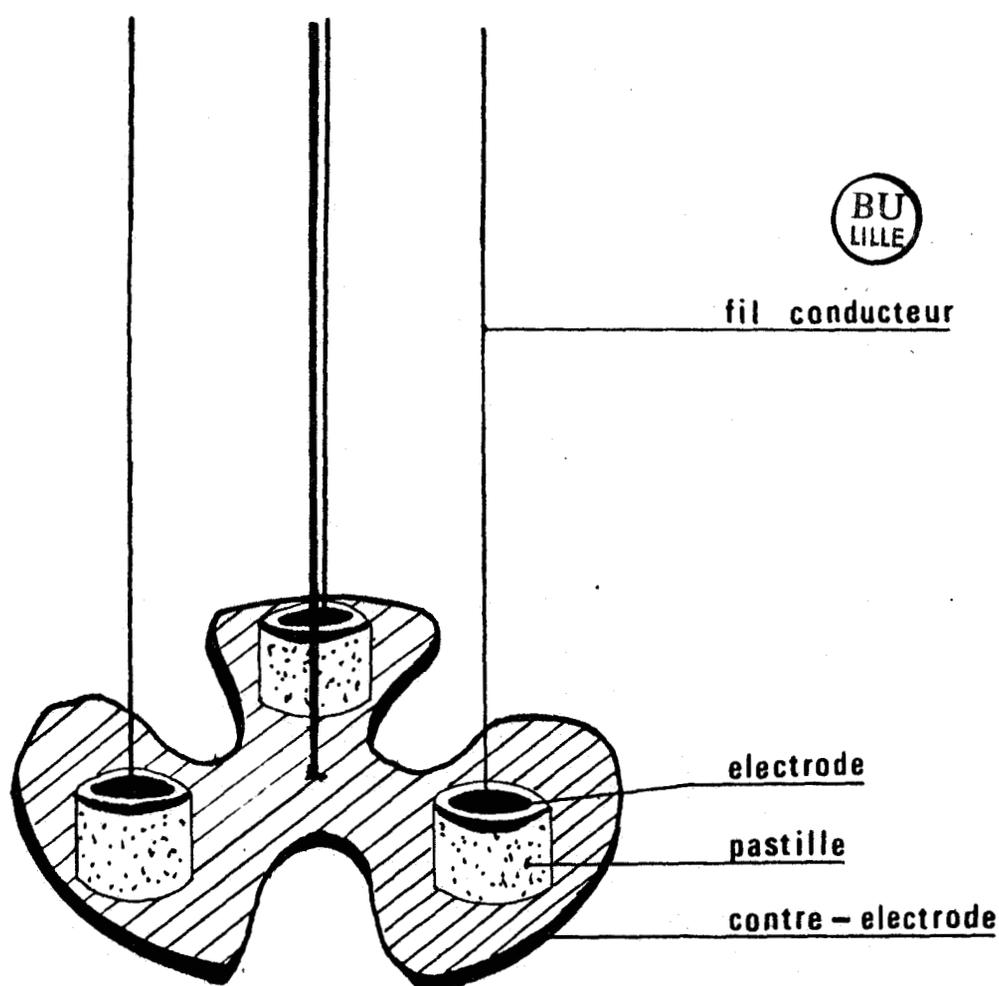


Figure III-3b. Schéma du dispositif à trois échantillons

b) Les échantillons

Ils sont de forme cylindrique et obtenus par la compression, à froid, sous une faible pression qui facilite le démoulage, d'une pou-

dre tamisée ($< 40 \mu$). Afin que les résistances des arrivées de courant constituées par du fil d'or demeurent négligeables vis-à-vis de l'échantillon, même à haute température où la conductivité devient forte, le rapport e/S est choisi aussi grand que possible : épaisseur de 5-8 mm, diamètre de 5mm. Le frittage est ensuite effectué à l'air, dans une nacelle d'or, à une température située à 20 ou 30°C sous le point de fusion pendant 12h. Les compacités obtenues sont comprises entre 0,79 et 0,90.

c) Les électrodes

La réactivité de l'oxyde de bismuth à l'égard des oxydes étrangers (matérialisée par l'existence de nombreuses phases sillénites) interdit, sous peine de pollution de l'échantillon, l'utilisation de peintures ou de laques. C'est donc la technique d'évaporation sous vide secondaire qui a été retenue.

Le seul métal non oxydable ne réagissant pas avec l'oxyde de bismuth est l'or (le platine donne, à l'air, une phase sillénite). Une couche d'or d'épaisseur environ 1μ est donc déposée sur les deux faces planes de l'échantillon : le dépôt obtenu est alors homogène et adhérent.

d) L'appareillage de mesure

Deux types d'appareils de mesure de l'impédance complexe ont été successivement utilisés.

Les premières mesures d'impédance ont été réalisées à l'aide d'un ensemble comprenant

- un générateur de fonction (type F 41 I.E.C.) fournissant au système un signal d'excitation sinusoïdal

- un détecteur synchrone et un déphaseur (Tekelec TE 9822 et TE 9821) constituant le système analyseur

- une série de résistances étalon (de 10Ω à $10 M\Omega$) qui sont des éléments purement résistifs commerciaux dans la gamme de fréquence étudié (1Hz-1MHz). Le circuit de mesure est schématisé sur la figure III-4 : l'analyseur compare la tension aux bornes de la résistance étalon ou de l'échantillon à celle délivrée par le générateur.

Une fois collectés, les résultats sont affinés à l'aide d'un programme fonctionnant sur un calculateur HP 9825 qui fournit le centre

du cercle représentatif de Z en fonction de la fréquence et l'extrapolation basse fréquence qui constitue, aux réserves faites ci-dessus près, la résistance ohmique du matériau.

Le temps de mesure est important car la gamme de fréquence est balayée manuellement; à chaque fréquence, il faut relever l'amplitude et la phase du signal.

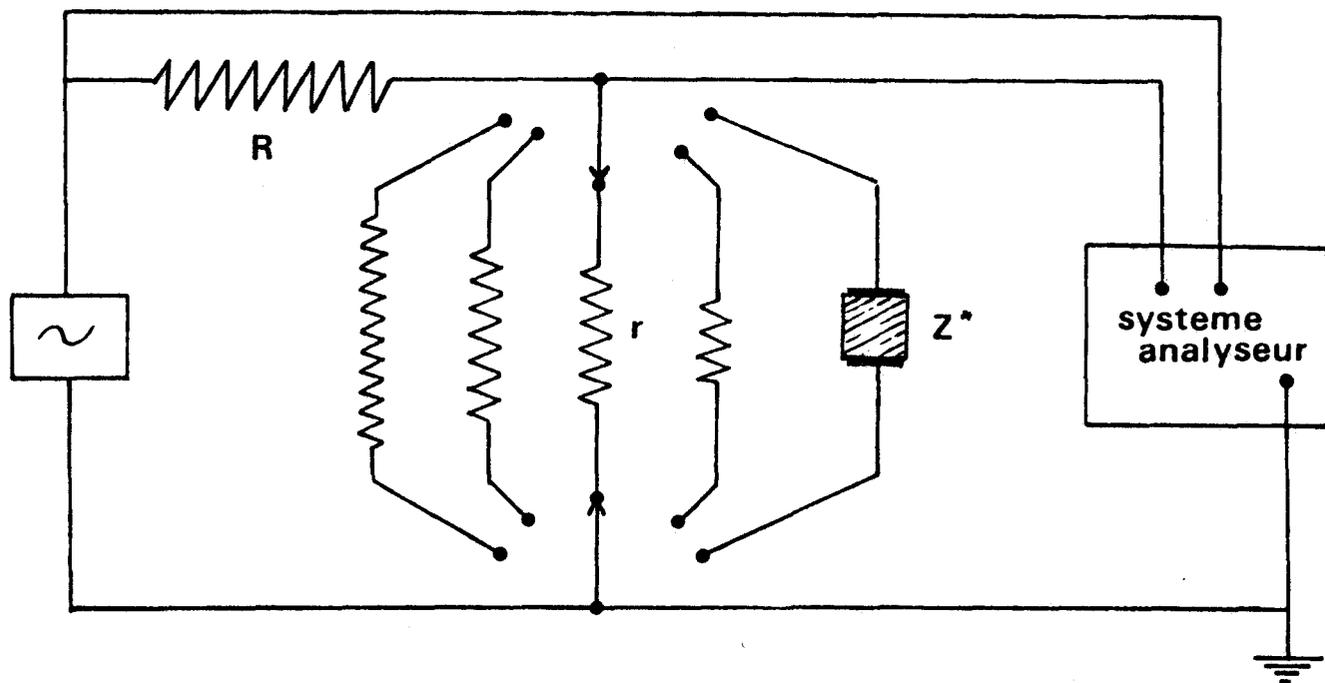


Figure III-4. Schéma de principe du circuit de mesure

L'acquisition d'un analyseur de fonctions de transfert de type SOLARTRON 1170 a sensiblement modifié les conditions des mesures d'impédance.

Il s'agit, en effet, d'un appareil entièrement automatique : la gamme de fréquence est balayée, en général pendant un temps extrêmement court puisque le temps consacré à chaque mesure est généralement choisi égal à dix périodes. Dans la gamme de fréquences la plus intéressante, de 1 à 10 KHz, cela donne des temps de l'ordre du 1/100 ou du 1/1000 de seconde.

L'appareil est piloté par une calculateur HP 85 grâce auquel sont introduits les divers paramètres de l'expérience et qui enregistre les mesures. L'interconnexion et le programme de travail ont été réalisés au laboratoire par Honnart et seront décrits par ailleurs.

Le système et le circuit de mesure sont schématisés sur les figures III-5a et III-5b ; on notera qu'à la différence de la figure III-4 où l'impédance est mesurée indépendamment des résistances étalons, c'est l'impédance totale (échantillon et résistance étalon R_e) qui est mesurée.

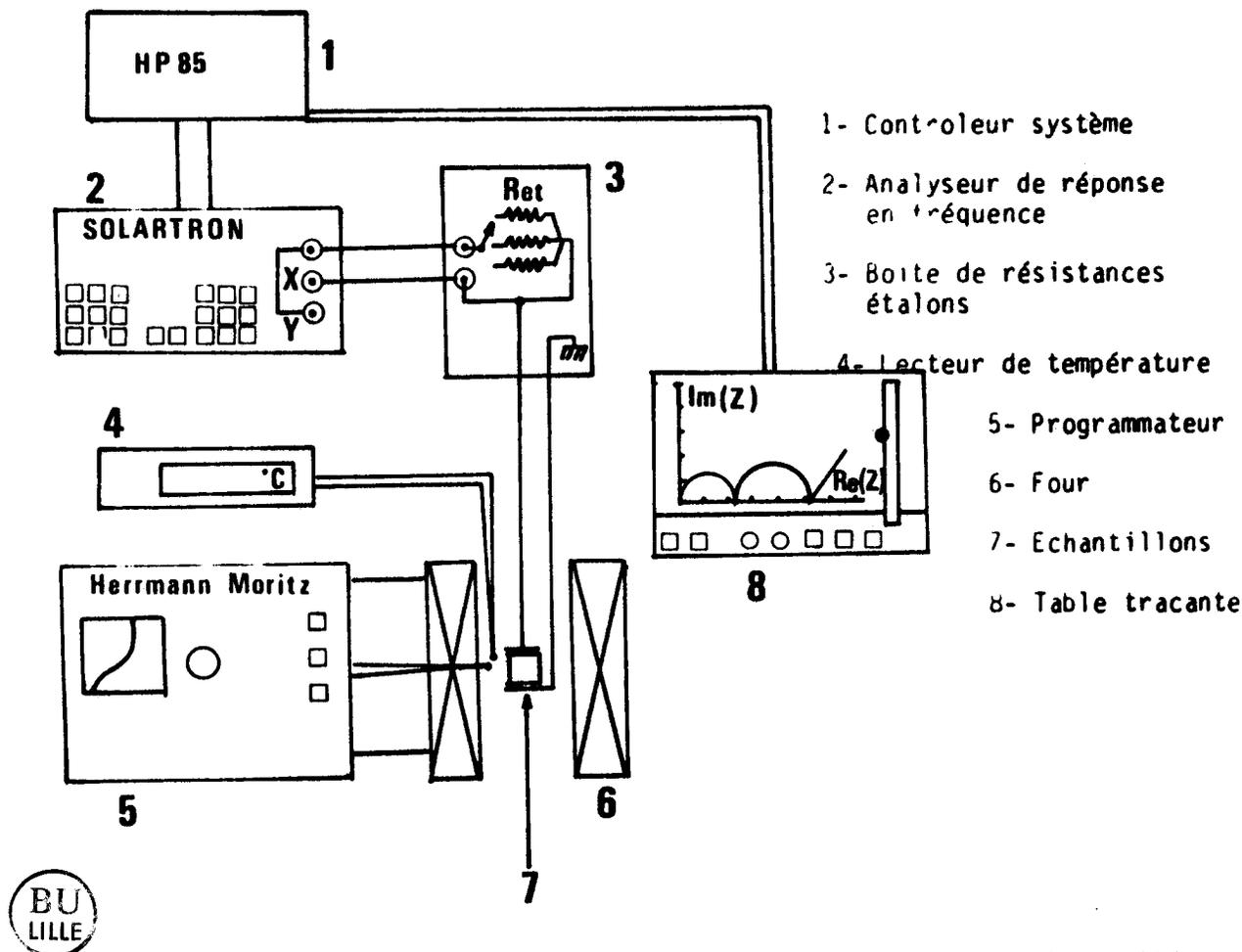
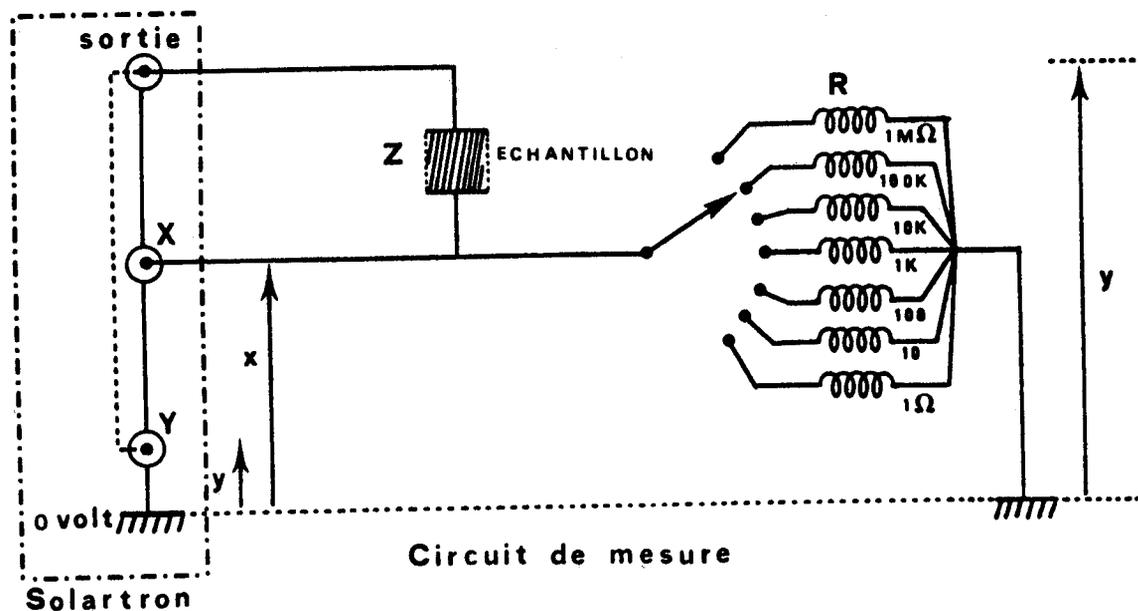


Figure III-5a. Système semi-automatique des mesures de conductivité



$$x = Ri \text{ et } y = (R+Z)i \text{ d'où } Z = (y/x - 1)R$$

Le solartron mesure les parties réelles et imaginaires de y/x ; on en déduit les composantes complexes de l'échantillon.

Figure III-5b. Schéma du circuit de mesure du Solartron

Toute imprécision sur cette dernière a donc un effet fâcheux sur la valeur de la première. On limite facilement cet inconvénient en choisissant une résistance étalon de 10 à 100 fois plus faible que la résistance de l'échantillon. Cela n'est toutefois pas réalisable dans le cas où le matériau est très conducteur ($\sigma \sim 1(\Omega.cm)^{-1}$) car il n'a pas été possible d'utiliser des résistances pures inférieures à 1Ω en raison de l'importance des phénomènes d'inductance qui apparaissent alors.

III.3. RESULTATS

III.3.1. MESURES EN REGIME DYNAMIQUE DE MONTEE EN TEMPERATURE

Elles ont été effectuées en collaboration avec Demonchy, qui a réalisé la mise au point de cette méthode. Nous avons déjà souligné le fait que le balayage manuel de la gamme de fréquence et la recherche des deux composantes de l'impédance exigent un temps important pour chaque mesure.

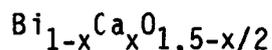
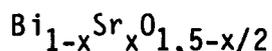
Dans une première étape, il nous a paru intéressant de nous attacher à l'évolution des systèmes en fonction de la température, en particulier en ce qui concerne la mise en évidence du saut de conductivité.

Pour que chaque échantillon soit étudié dans un laps de temps raisonnable, nous avons choisi de suivre σ alors que l'échantillon est soumis à une élévation de température programmée.

La méthode a l'avantage d'éviter la perte de temps nécessitée par la stabilisation de la température dans l'échantillon (voir plus loin); par contre, la mesure est légèrement erronée puisque la température lue est plus élevée que la température réelle de l'échantillon.

Il en résulte une erreur portant sur la valeur absolue de la conductivité et, si la différence entre les températures (ou plutôt leurs inverses) évolue au cours du chauffage, sur l'énergie d'activation.

Cette restriction présente à l'esprit, nous présentons les résultats obtenus lors d'une première montée en température sur des échantillons de la solution solide rhomboédrique



Nous verrons plus loin que le traitement thermique subi par l'échantillon avant la mesure ou pendant la mesure a son importance. Dans le cas de ces premières mesures, l'échantillon est, après frittage, refroidi à l'air, sur une plaque d'or, dans une nacelle réfractaire; certaines expériences s'étalant sur plusieurs jours ont entraîné le maintien de l'échantillon plusieurs heures à température constante.

a) Solution solide $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{1,5-x/2}$

Les premiers résultats (6) portant sur des échantillons de compositions $x = 0,111 ; 0,177 ; 0,205$ et $0,235$ permettent de mettre en évidence :

- le saut de conductivité associé à la transition $\beta_2 \longrightarrow \beta_1$ (fig. III-6a)

- l'évolution des énergies d'activation dans les deux variétés (fig. III-6b), la transition s'accompagnant d'une diminution de E_a d'environ moitié. On note une évolution croissante de $E_a(\beta_2)$ et $E_a(\beta_1)$ avec le taux de substitution.

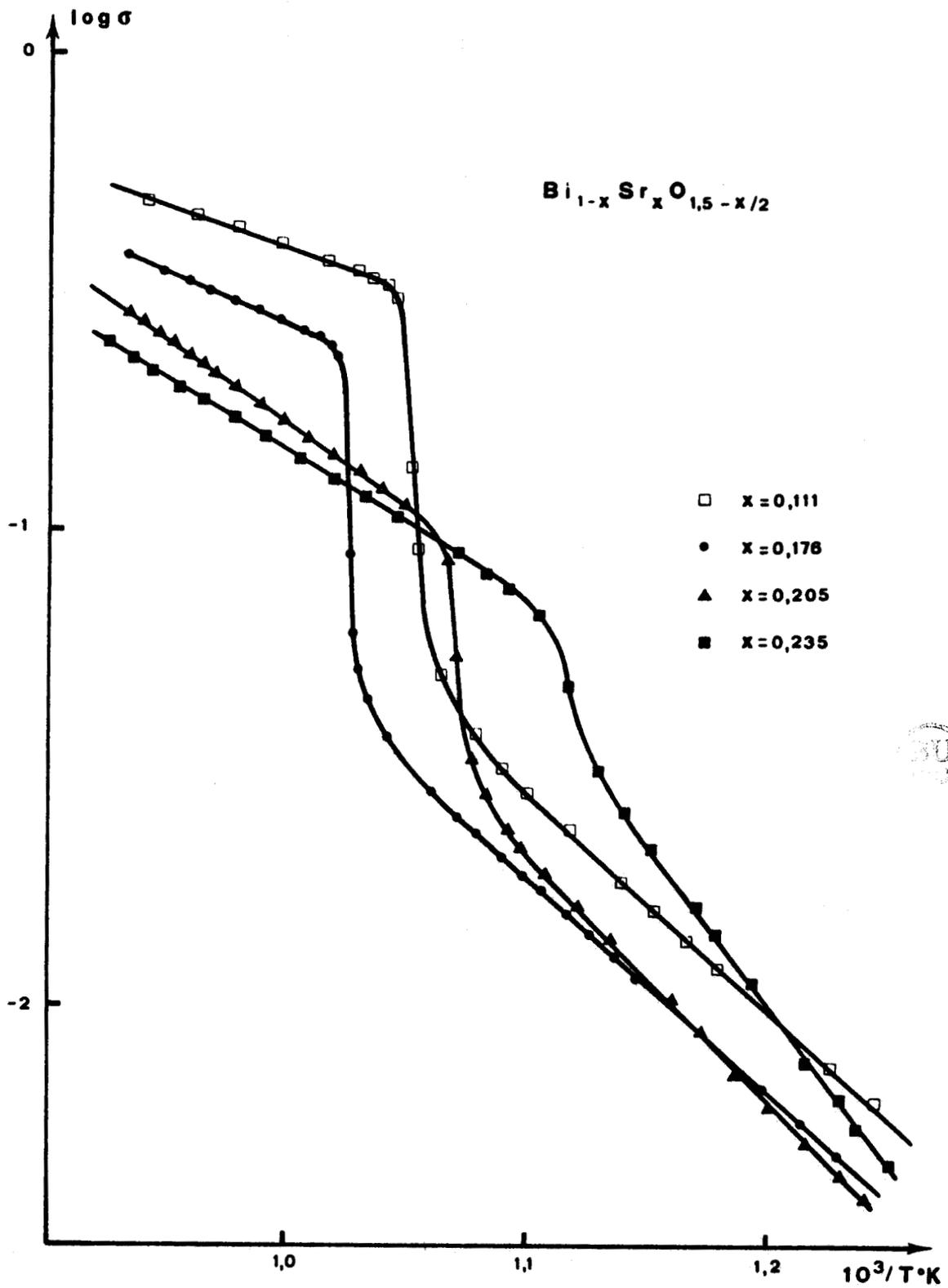


Figure III-6a. Evolution de la conductivité en fonction de la température

Cependant, une analyse plus fine de la courbe de la figure III-6b nécessite l'étude d'échantillons de compositions plus rapprochées

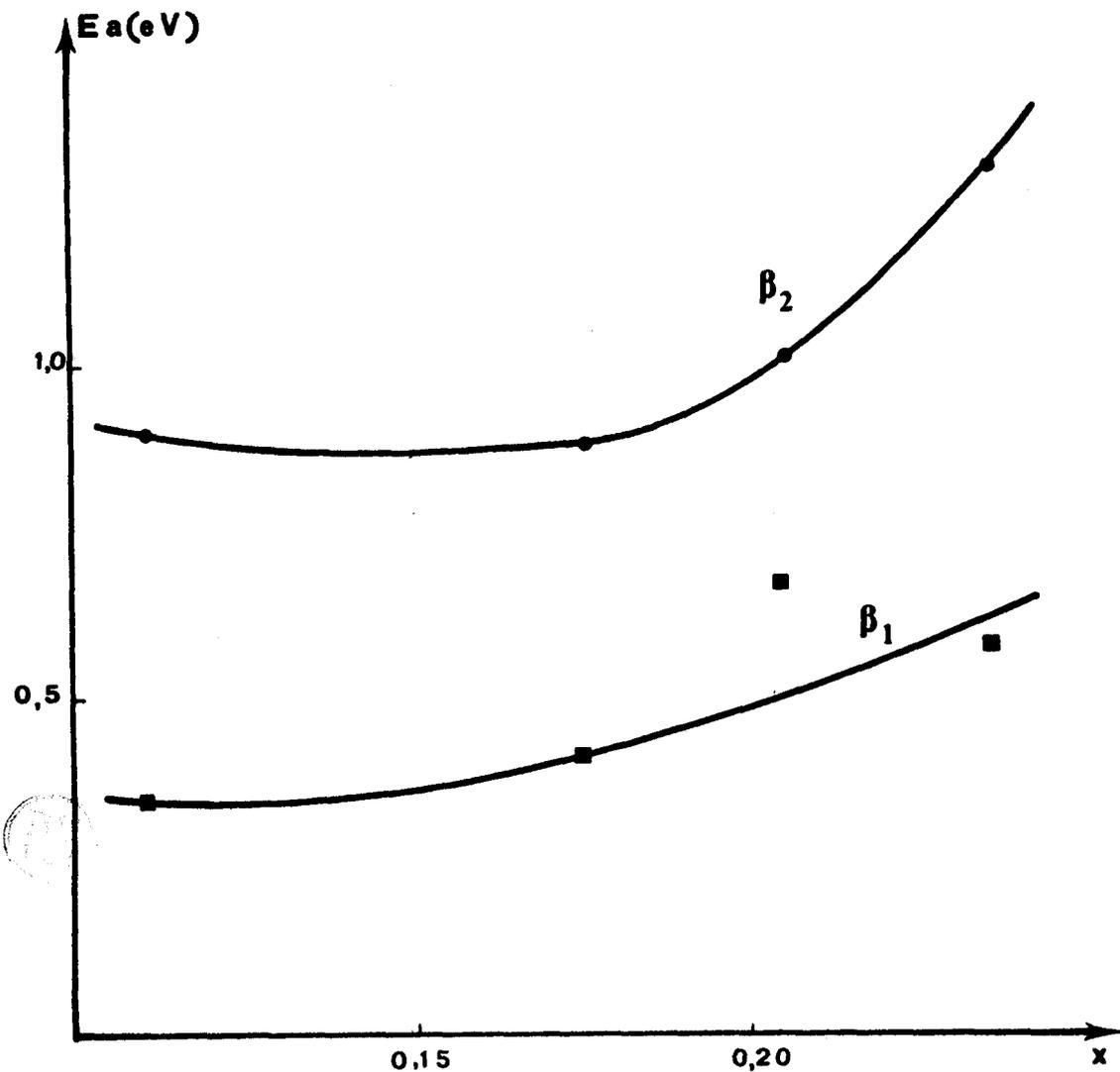


Figure III-6b . Evolution de l'énergie d'activation des formes β_1 et β_2 en fonction de la composition

Les résultats, sous la forme des courbes $\log \sigma = f(1/T)$, sont rassemblés sur la figure III-7a, pour des échantillons de composition comprise entre $x=0,111$ (limite riche en Bi_2O_3) et $x=0,269$ (limite riche en SrO). La figure III-7b donne l'évolution des énergies d'activation de β_2 et β_1 en fonction de x dont les valeurs sont rassemblées dans le tableau III.1. Chaque courbe manifeste la présence d'un saut de conductivité à une température voisine de celle relevée par A.T.D.

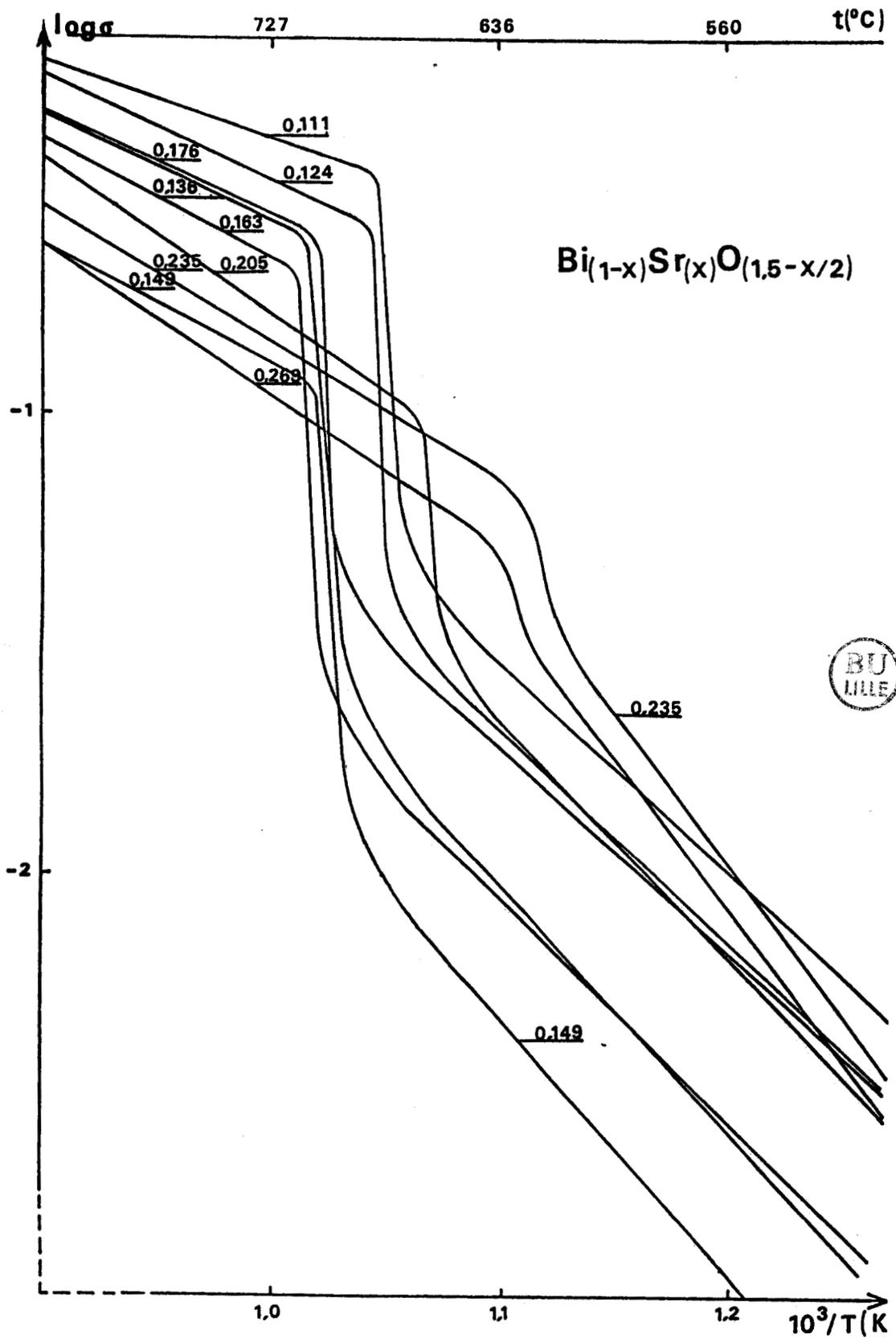


Figure III-7a . Evolution de la conductivité
en fonction de la température

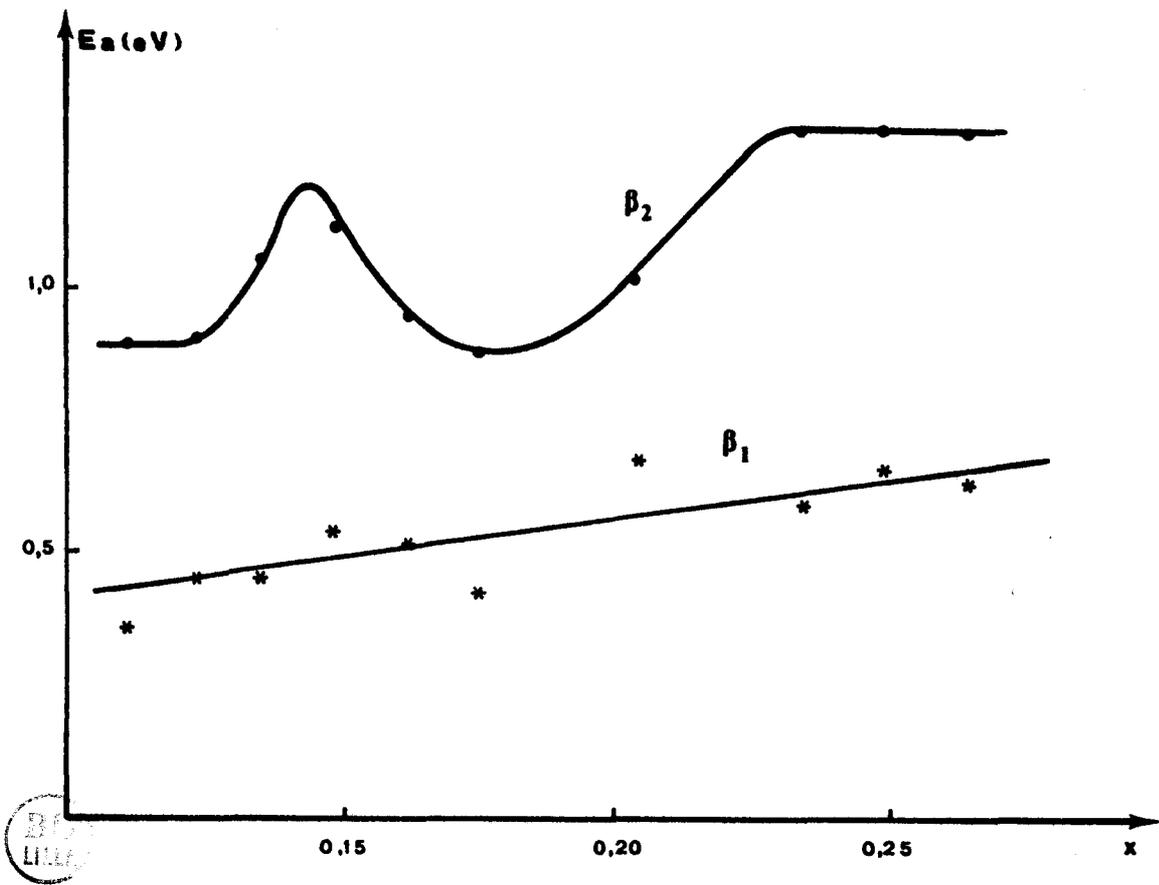


Figure III-7b . Evolution de l'énergie d'activation en fonction de la composition

Tableau III.1
Energie d'activation des solutions solides β_2 et β_1 en fonction de la composition

x	$Ea\beta_2$ (ev)	$Ea\beta_1$ (ev)
0,111	0,90	0,35
0,124	0,91	0,45
0,136	1,06	0,45
0,149	1,11	0,54
0,163	0,95	0,52
0,176	0,89	0,42
0,205	1,01	0,68
0,235	1,31	0,59
0,250	1,30	0,66
0,266	1,29	0,63

L'importance du saut de conductivité varie avec la composition. Les sauts les plus importants, d'environ un ordre de grandeur, sont observés dans le domaine le moins substitué par SrO. Par contre, dans la zone $0,235 < x < 0,269$, la conductivité double à peine à l'occasion du "saut" qui s'apparente plus alors à un changement de pente.

Cette évolution est à rapprocher de celle observée par diffraction X à haute température (figure I-6a). Le décalage brutal des raies vers les petits angles est plus important dans la zone riche en oxyde de bismuth. Nous avons représenté sur la figure (III-8a) l'importance du saut de conductivité en fonction de la composition. Pour minimiser l'influence de la variation de la température de transition sur les conductivités, le rapport $\sigma_{\beta_1} / \sigma_{\beta_2}$ a été estimé par extrapolation pour chaque composition à la température de 650°C (923K). Cela permet une comparaison directe avec la courbe de la figure III-8b donnant l'évolution du saut de paramètre c de la maille hexagonale, mesuré par extrapolation à la même température de 650°C .

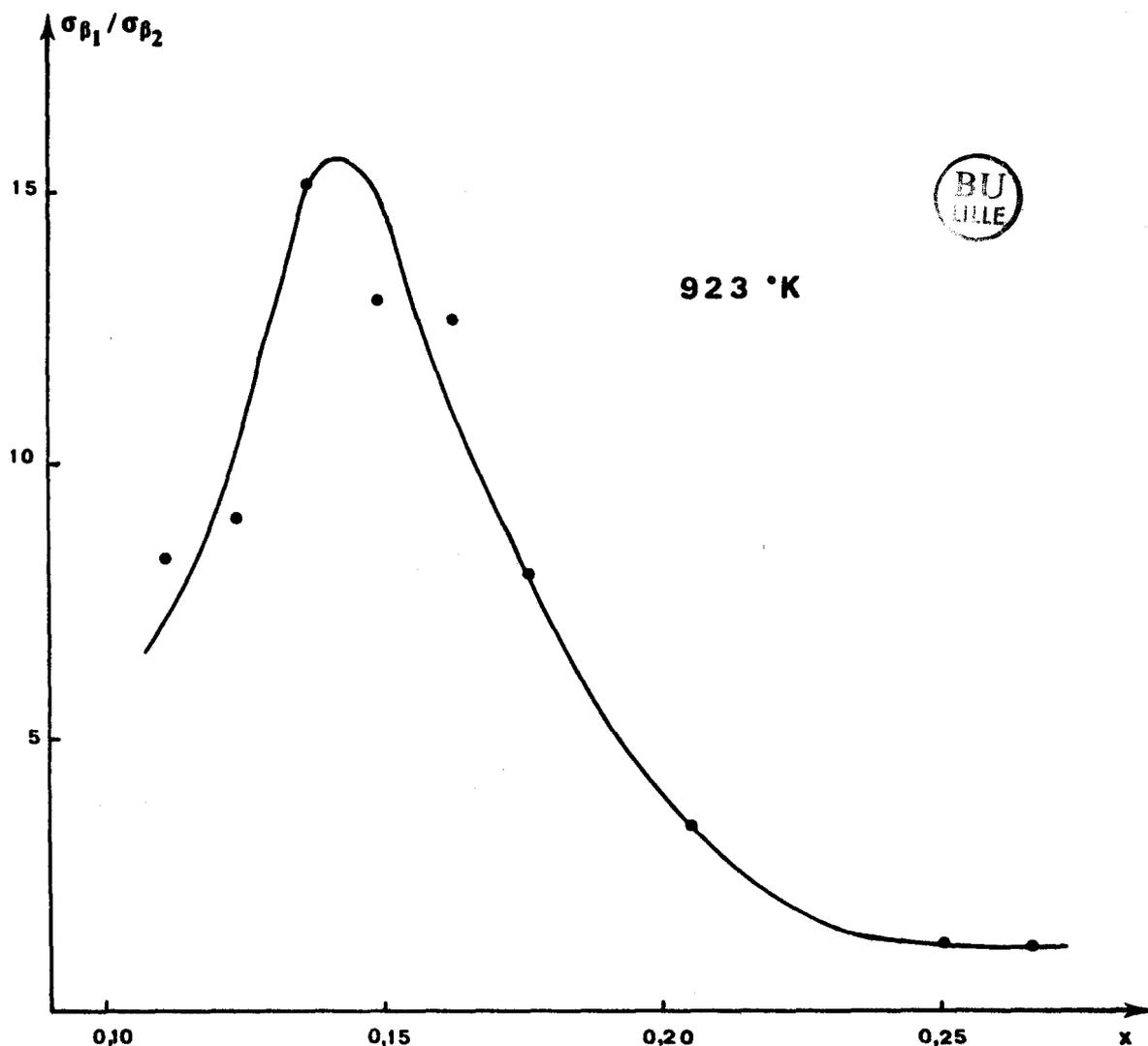


Figure III-8a. Evolution du saut de conductivité en fonction de la composition

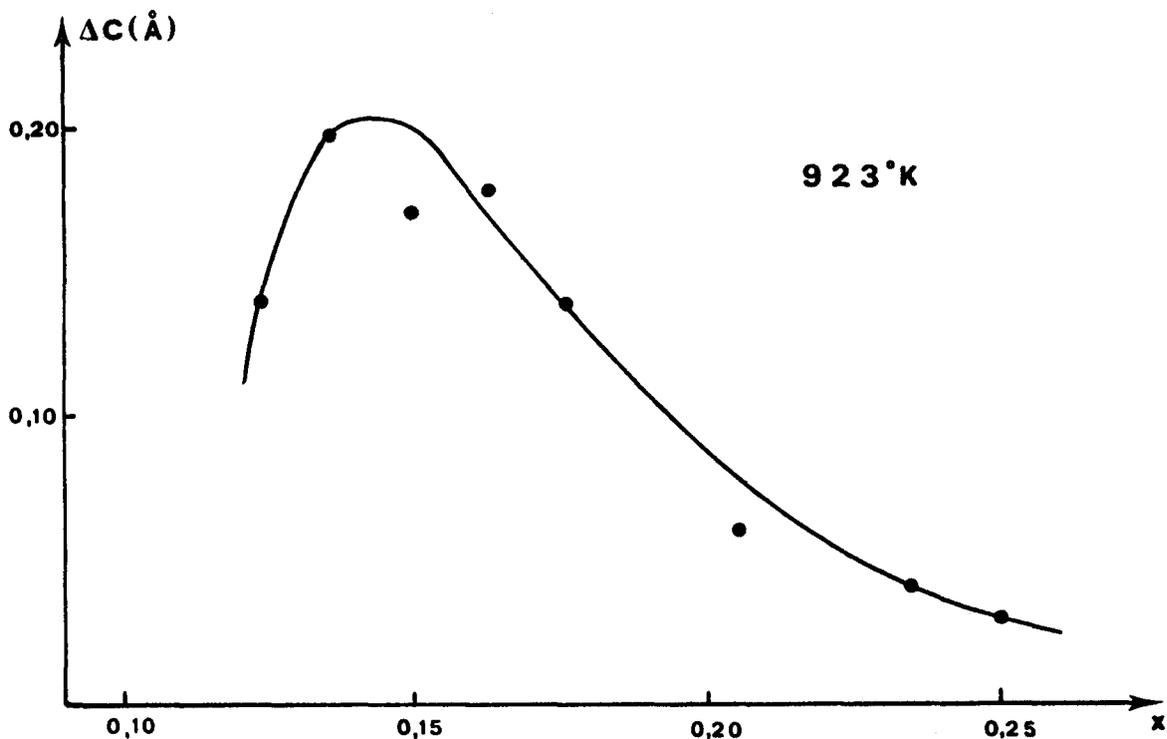


Figure III-8b. Variation du saut de paramètre c de la maille hexagonale en fonction de la composition

Nous constatons que :

- . les deux sauts sont étroitement corrélés
- . les courbes présentent un maximum au voisinage de la composition $x = 0,13-0,14$. Ce maximum était passé inaperçu dans les mesures préliminaires (fig. III-6b) en raison de l'absence de résultats concernant des échantillons ayant une composition proche de 0,14.

Bien que nous soyons, à cette étape de notre travail, dans l'ignorance des changements structuraux qui accompagnent, ou qui se manifestent par la variation brutale de c , nos observations précédentes conduisent à la mise en évidence de l'influence des paramètres structuraux sur la conductivité sans qu'il soit possible pour l'instant d'attribuer cette influence à tel ou tel facteur.

Avant et après le saut, la conductivité suit une loi d'Arrhénius $\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT}$ (fig. III-7a). Cela indique que, dans les deux cas, le terme préexponentiel σ_0 ne varie pas avec la température : c'est presque toujours le cas lorsque la concentration des défauts est importante.

Nous ne discuterons pas l'évolution de ce terme préexponentiel sur ces premiers résultats, mais nous y reviendrons par la suite.

Pour chaque composition, il est possible de déduire des parties linéaires de la courbe, l'énergie d'activation de la conduction.

Nous vérifions que le saut s'accompagne toujours d'un abaissement sensible de l'énergie d'activation (tab. III.1) : l'énergie d'activation de la migration des ions oxydes dans le domaine de β_2 ($E_a(\beta_2)$) est en moyenne supérieure à 1 eV alors que $E_a(\beta_1)$ oscille autour de 0,5 eV. La première valeur est à rapprocher de celle observée dans le cas de la zircone stabilisée (0,9 à 1,1 eV). La seconde, inhabituelle dans les conducteurs par ions oxygène classiques, est du même ordre de grandeur que celle relevée par Harwig et Gerards (7) dans $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (0,4 eV).

L'évolution de $E_a(\beta_2)$ en fonction de la composition (fig. III-7b) révèle comme nous l'avons noté ci-dessus un comportement intéressant : l'existence d'un premier maximum au voisinage de la composition $x = 0,15$ qui tend à reproduire le phénomène déjà observé (fig. III-8a et III-8b) sur l'amplitude des sauts de paramètre et de conductivité.

Cependant, à la différence de ces derniers, on assiste à une remontée de l'énergie d'activation au moment ($x = 0,205$) où l'aspect des courbes évolue sensiblement par suite de l'écrasement du saut. $E_a(\beta_2)$ devient alors très élevée (1,3 eV) et ne varie pratiquement plus avec la composition. Cette dernière évolution est sans doute le résultat d'un changement structural significatif. L'examen des diagrammes de diffraction X en fonction de la température montre que, dans cette zone de composition, la transition $\beta_2 \longrightarrow \beta_1$ est à peine perceptible du point de vue du décalage des raies (fig. III-8b).

De plus, alors que l'on observe, dans le domaine riche en Bi_2O_3 , une diminution de la largeur des raies au moment du passage dans β_1 , un tel effet est pratiquement absent des clichés de diffraction effectués sur un échantillon de composition voisine de 0,40. On peut considérer cette remarque comme une confirmation indirecte d'un comportement différent dans ce domaine, sans que l'on puisse donner d'explications à cette étape du travail.

Les variations de $E_a(\beta_1)$ (fig. III-7b) en fonction de la composition sont beaucoup moins marquées et n'appellent guère de commentaires, sauf pour souligner la différence avec la forme de basse température : le comportement homogène de β_1 implique l'absence de changement qualitatif dans la structure à haute température, quelle que soit la composition.

Les figures III-9 et III-10 représentent les variations en fonction de la composition du terme préexponentielle σ_0 et de la conductivité isotherme de β_1 et β_2 . Il est remarquable de constater que l'évolution de $\sigma_0(\beta_2)$ est identique à celle de $E_a(\beta_2)$: maximum secondaire aigu vers $x \approx 0,143$; valeur élevée et sensiblement constante pour $x > 0,235$.

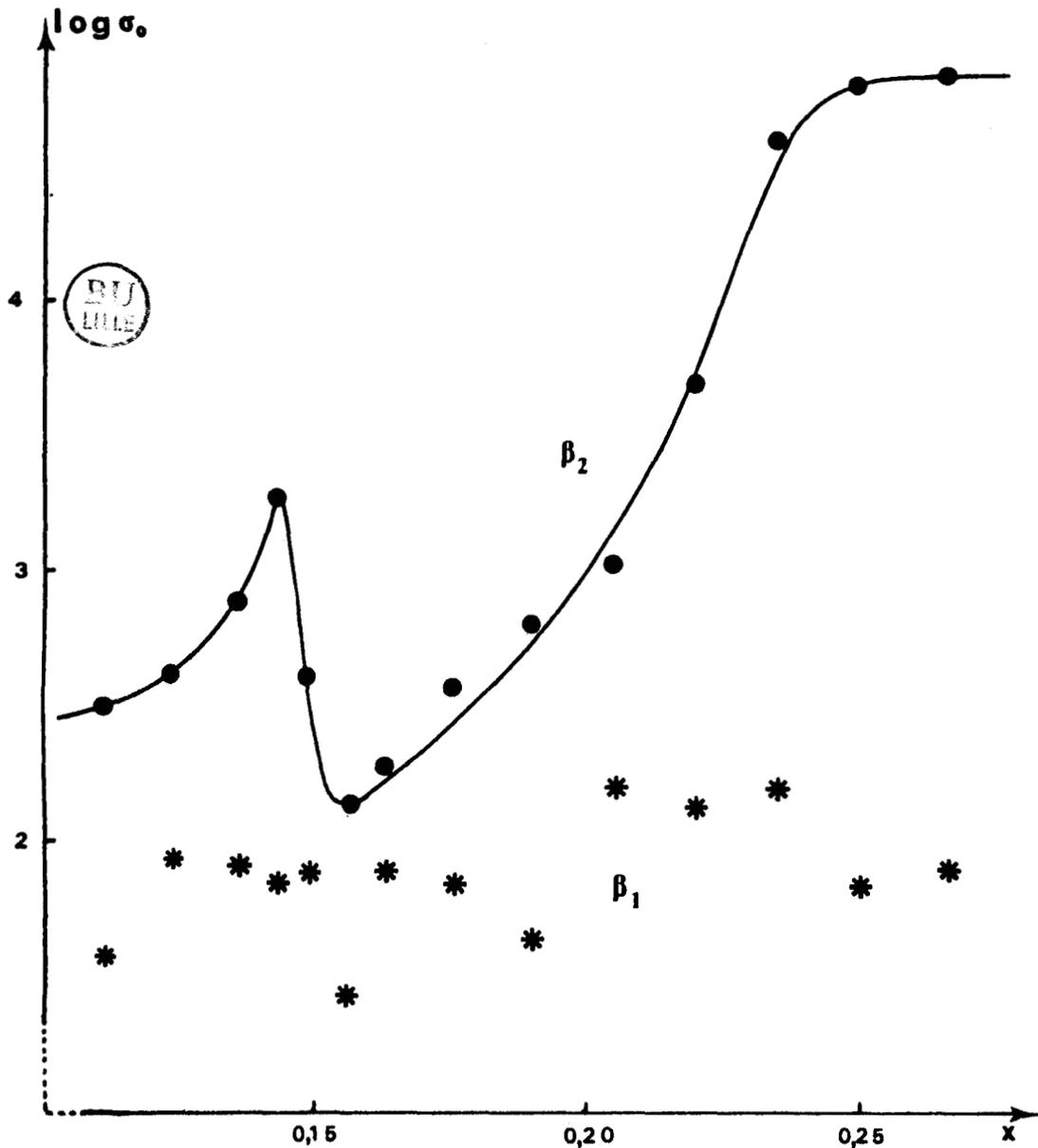


Figure III-9. Evolution du terme préexponentiel en fonction de la composition

L'allure des courbes de conductivité isotherme résulte de ces évolutions voisines et de l'influence de ces paramètres sur σ : leurs effets s'annulent dans la plus grande partie du domaine sauf dans la région proche de $x = 0,15$ où l'emporte l'influence de l'énergie d'activation.

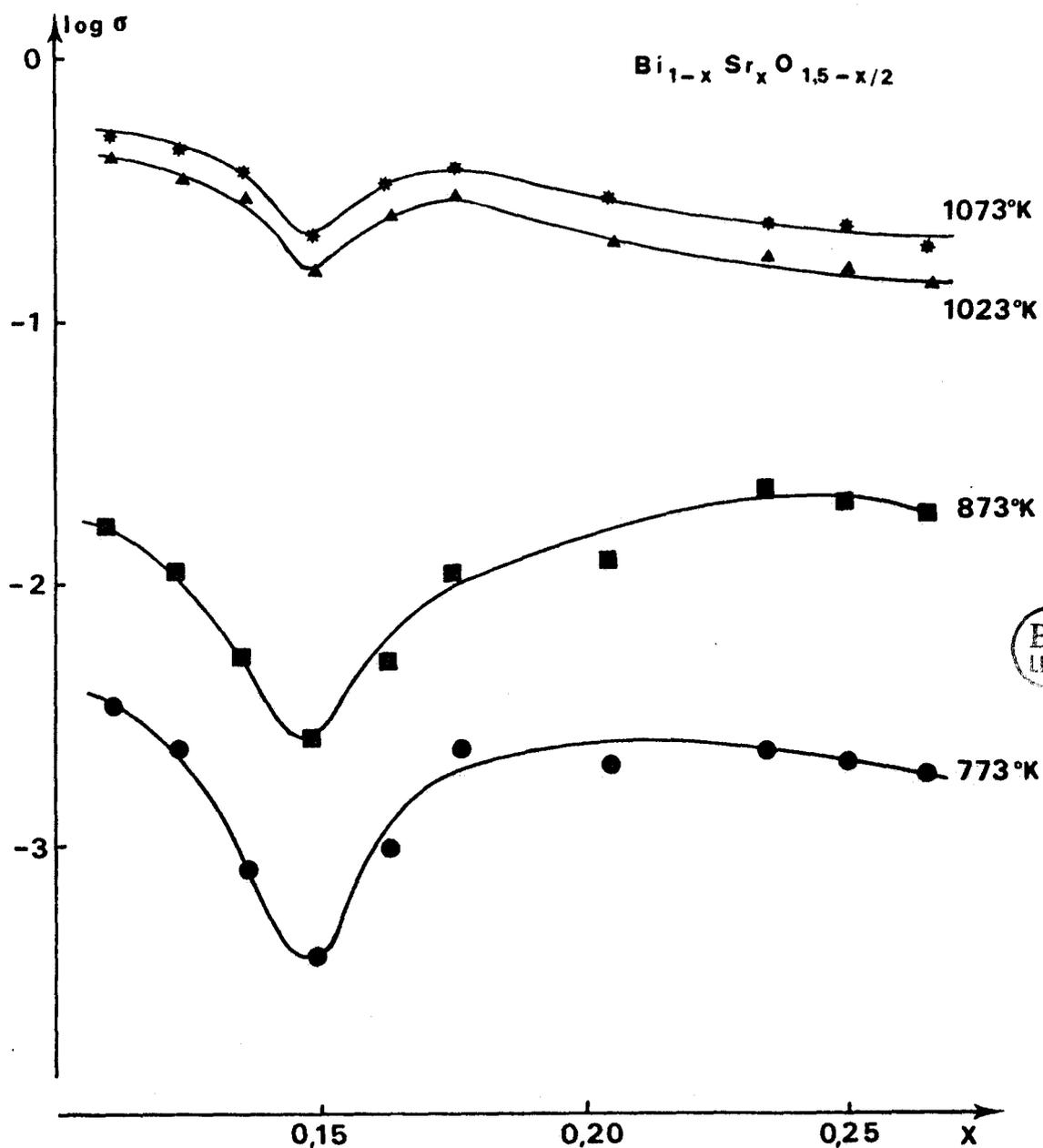


Figure III-10. Isotherme de conductivité de β_2 et β_1 en fonction de la composition

b) Solution solide $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{1,5-x/2}$

Nos conclusions sont confortées par l'examen des courbes $\log \sigma = f(1/T)$ établies pour la solution solide rhomboédrique $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (fig. III-11) dans le domaine en x où elle est stable jusqu'à la température ambiante.

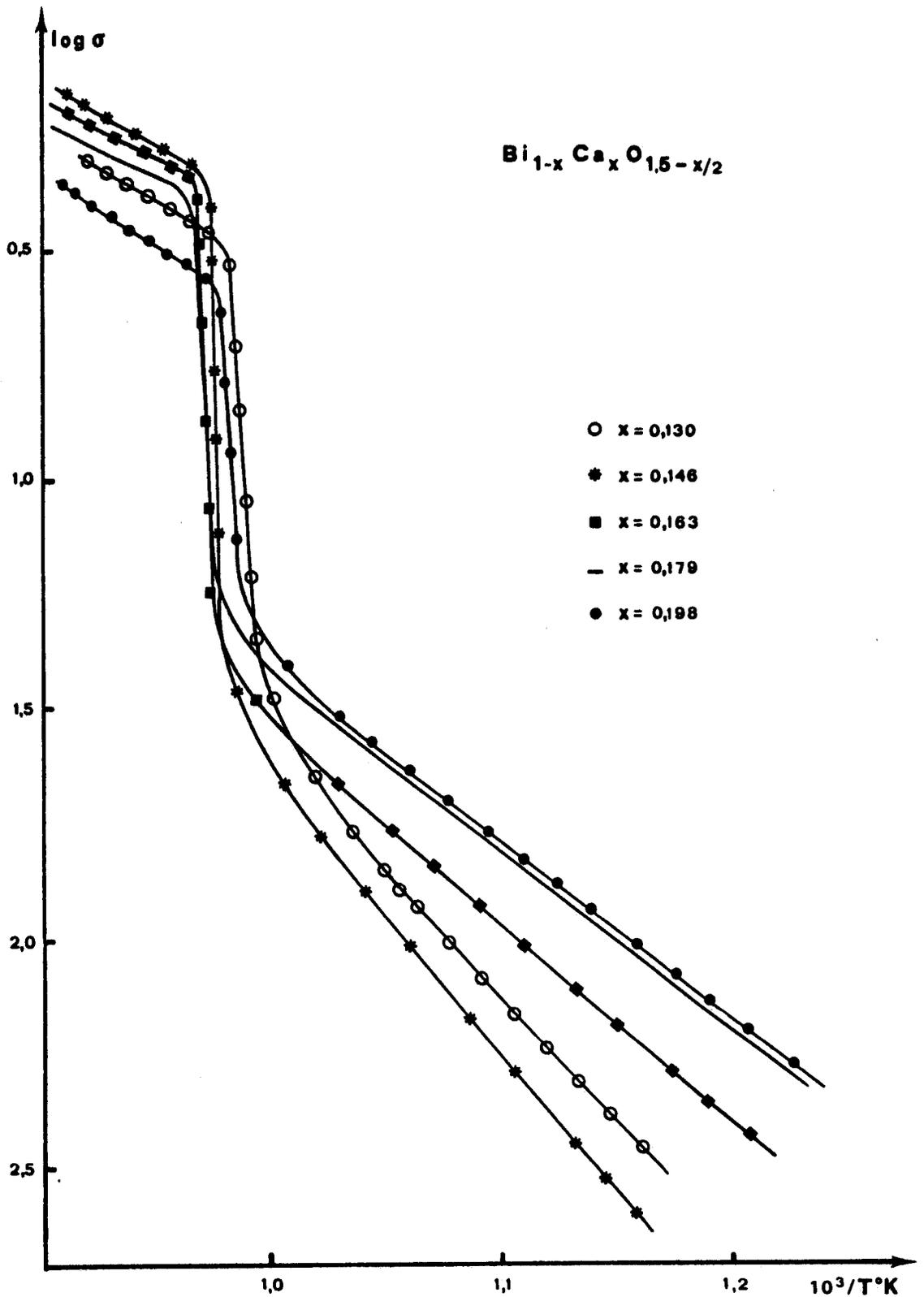


Figure III-11

Le comportement de la conductivité est encore de type Arrhénius, avec, de part et d'autre du saut, des énergies d'activation qui oscillent autour de 1 et 0,5 eV (tab. III.2). Le maximum observé précédemment dans le domaine de β_2 vers $x = 0,15$ est confirmé (fig. III-12). L'absence d'échantillons de composition supérieure à $x = 0,198$ ne permet évidemment pas de confirmer l'existence d'un deuxième maximum dans la zone $x = 0,20 - 0,25$.

Tableau III.2

$\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{1,5-x/2}$: Energie d'activation de β_2 et β_1

n	x	E β_2 (ev)	E β_1 (ev)
0,23	0,130	1,072	0,61
0,255	0,146	1,20	0,576
0,28	0,163	0,856	0,524
0,305	0,1795	0,758	0,498
0,33	0,198	0,757	0,647

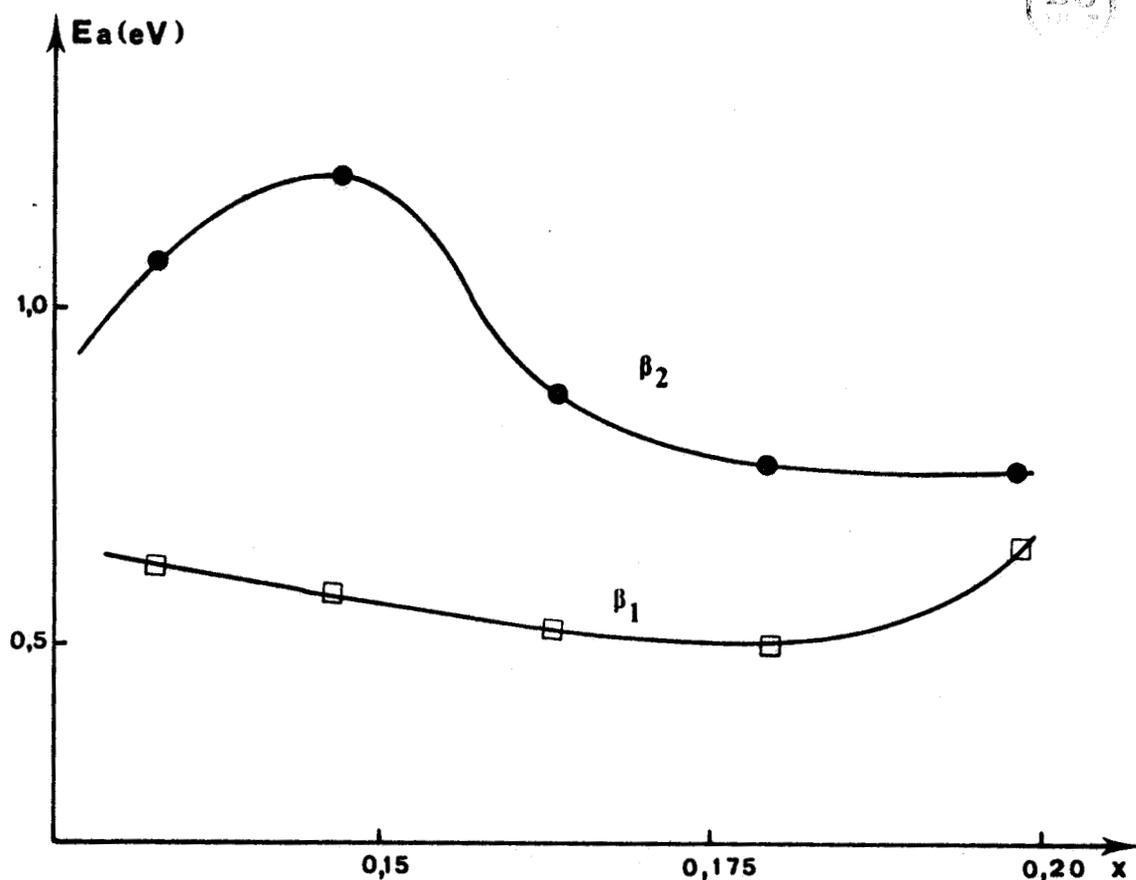


Figure III-12

c) Solution solide $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{O}_{1,5-x/2}$

L'étroitesse de son domaine de stabilité à température ambiante ne permet plus de suivre une évolution en fonction de la composition. La courbe $\log \sigma$ en fonction de $(1/T)$ (fig. III-13), établie pour la composition $x = 0,156$, confirme un comportement de type Arrhénius.

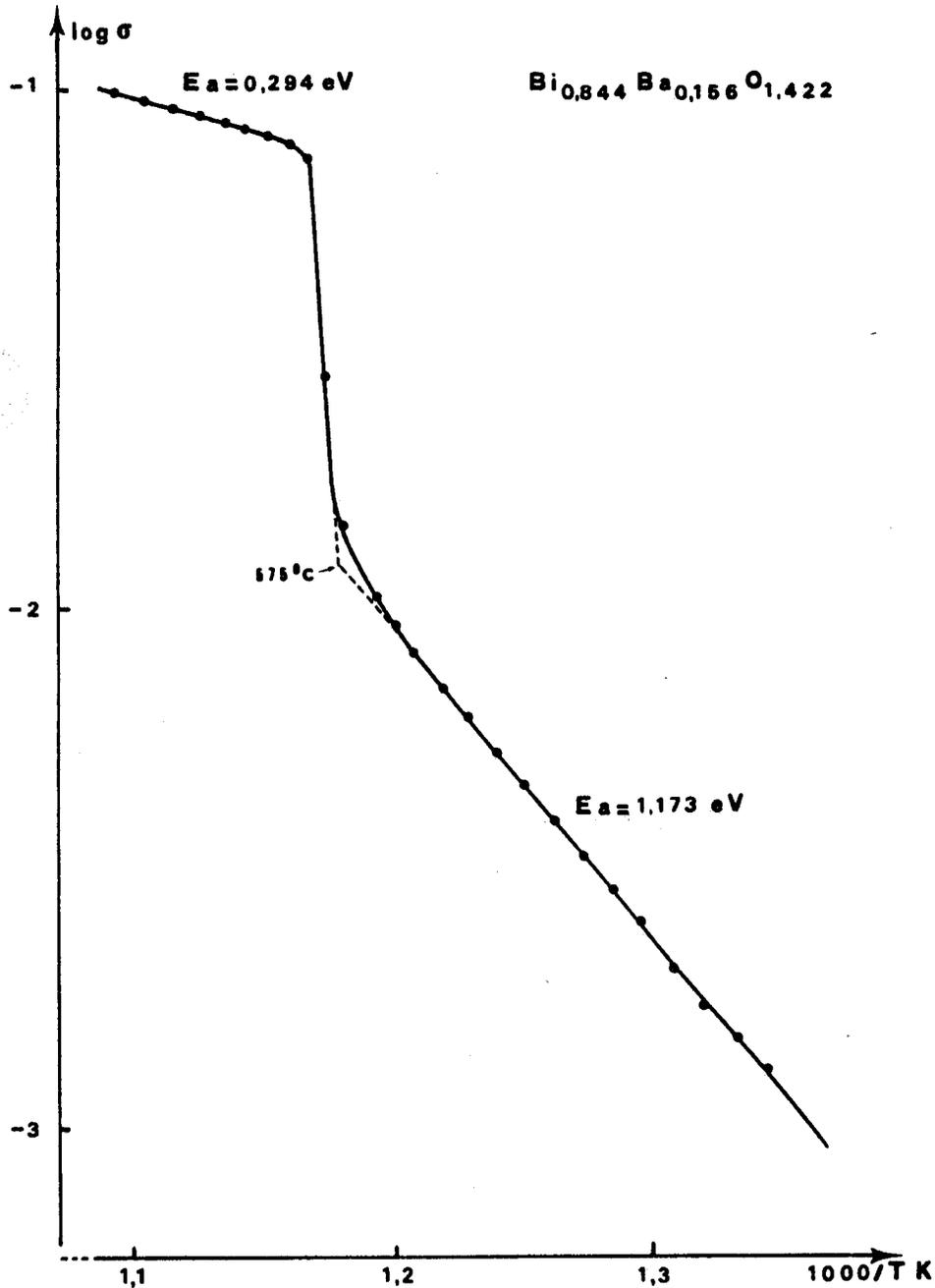


Figure III-13. $\text{Bi}_{0,843}\text{Ba}_{0,156}\text{O}_{1,422}$: Evolution de la conductivité en fonction de la température

La comparaison avec les courbes obtenues dans le cas du strontium et du calcium (fig. III-14) montre que, pour une même composition, la conductivité de la phase β_1 augmente quand la taille de l'ion alcalino-terreux diminue.

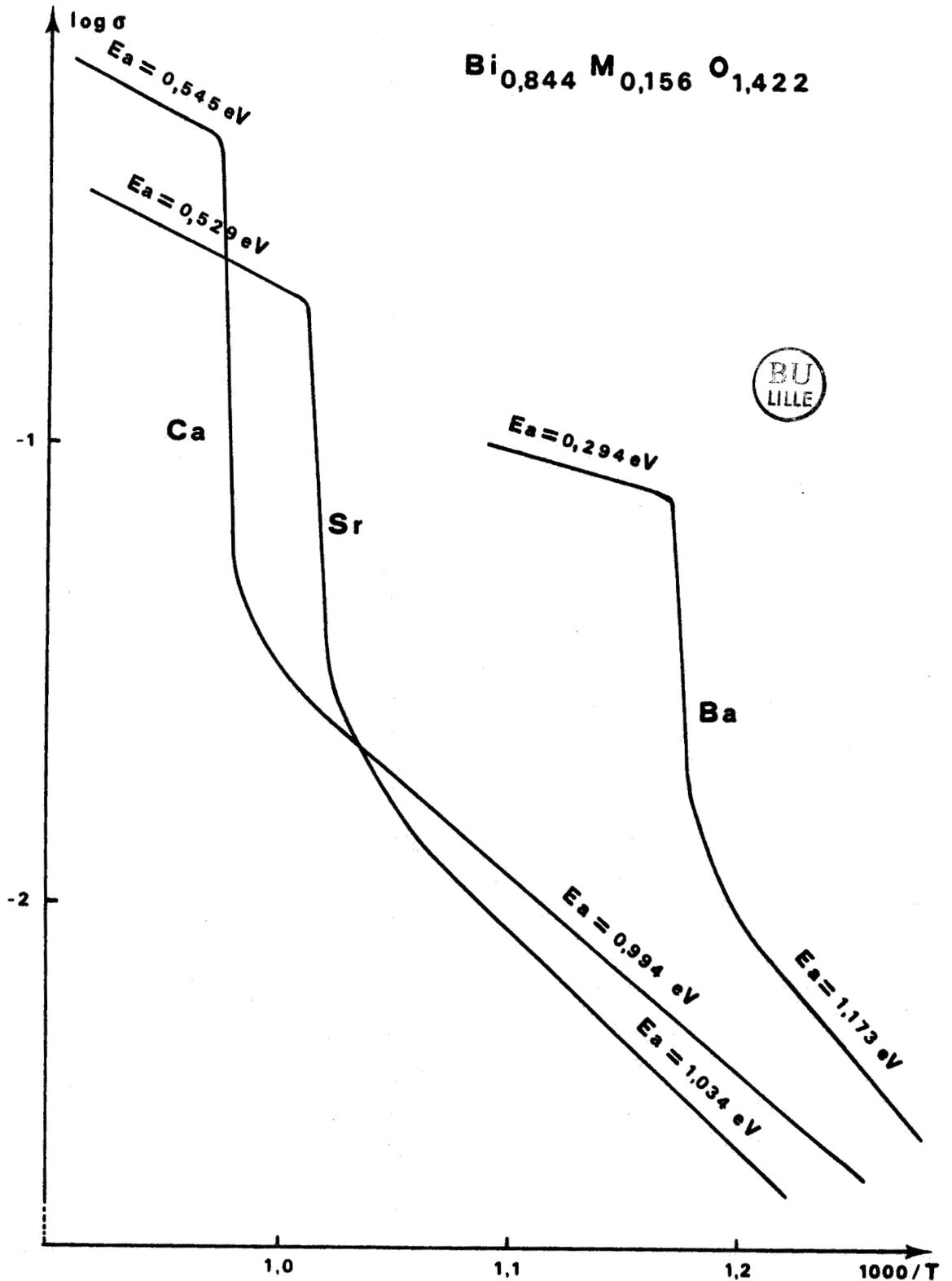


Figure III-14. Evolution de la conductivité en fonction de l'ion alcalino-terreux

CONCLUSION

Les premières mesures de la conductivité des solutions solides rhomboédriques mettent en évidence deux phénomènes intéressants : la présence d'un maximum sur la courbe $Ea(\beta_2) = f(x)$ observé dans le cas du calcium et du strontium pour une composition proche de $x = 0,15$ et une augmentation importante de l'énergie d'activation dans les solutions solides les plus substituées.

III.3.2. MESURES A TEMPERATURE STABILISEE

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'utilisation du Solartron, grâce à une fréquence de balayage automatique très rapide, permet de mesurer les impédances complexes après stabilisation de la température, sans allongement excessif du temps de l'expérience.

Dans un premier temps, nous avons estimé le temps de stabilisation au cours d'une expérience préliminaire : l'échantillon utilisé est constitué par une pastille de solution solide β_2 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ ($x = 0,156$) maintenue à la température de 392°C . L'impédance est alors mesurée, la résistance ohmique estimée par extrapolation : la fréquence correspondant à cette extrapolation est de l'ordre de 1kHz . Une augmentation de température d'une trentaine de degrés est alors provoquée : la stabilisation est observée au bout d'une dizaine de minutes alors que la résistance de la pastille, mesurée à la fréquence de 1kHz ne se stabilise qu'au bout d'une trentaine de minutes (fig. III-15).

Ce résultat ayant été confirmé par d'autres essais, les mesures d'impédance ont été effectuées à l'issue d'une stabilisation de la température d'une demi-heure.

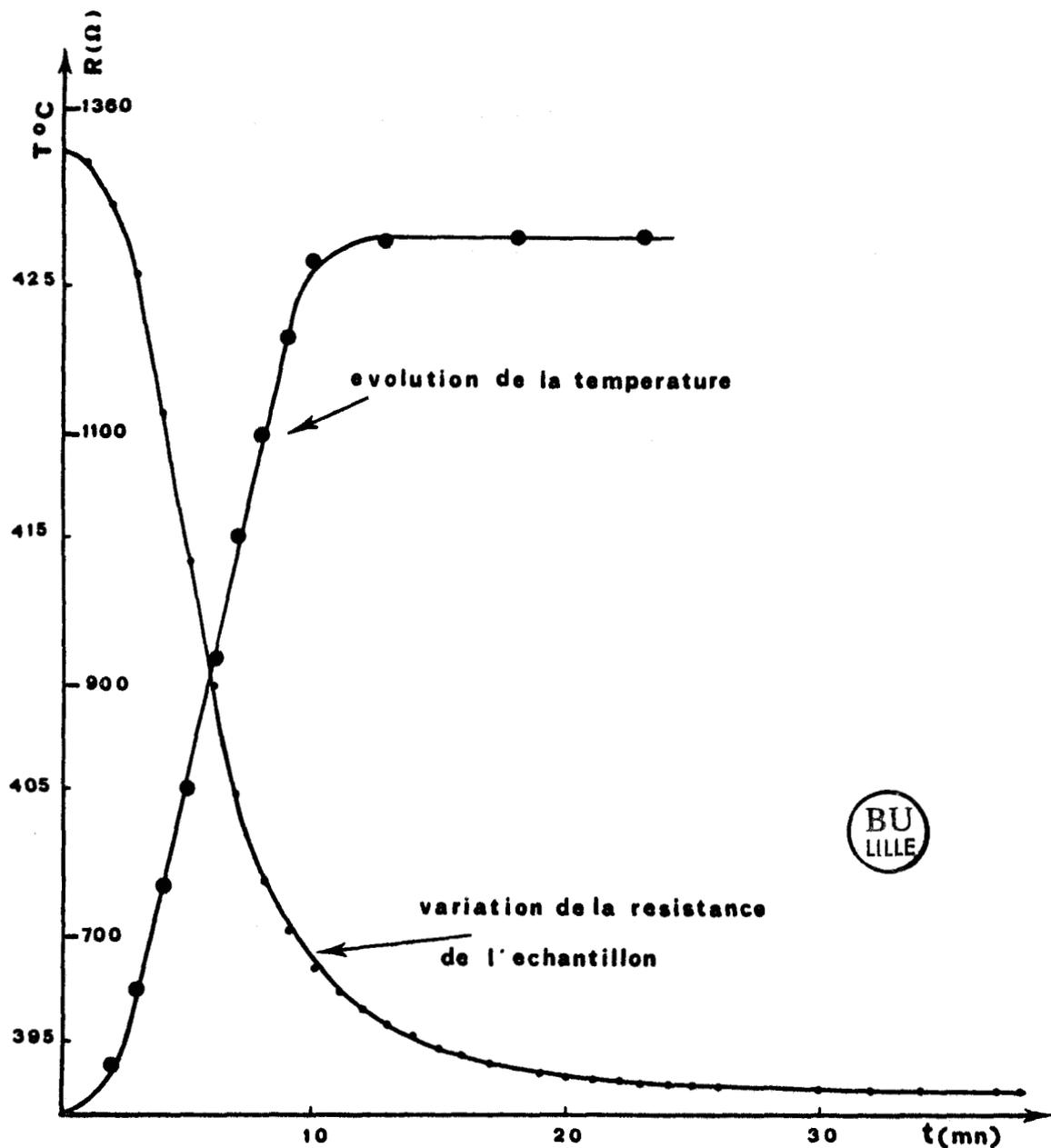


Figure III-15

III.3.2.1. Traitement thermique des échantillons

Au cours de certains des essais exposés dans le paragraphe précédent, nous avons remarqué que, dans la région où β_2 est stable, les valeurs de E_a calculées à partir des données recueillies au cours du chauffage et au cours du refroidissement différaient parfois sensiblement.

En liaison avec les études structurales menées en parallèle, nous avons envisagé la possibilité de l'influence d'un ordre des cations sur la conductivité anionique : l'importance de cet ordre, donc de son influence, est certainement fonction du traitement thermique subi par la pastille avant la mesure. Aussi nous sommes nous ef-

forcés de définir un protocole facilement reproductible et susceptible de mettre en évidence l'éventuelle influence de l'ordre cationique. Pour ce faire, il était nécessaire que le frittage soit suivi d'une trempe de manière à fournir un échantillon aussi désordonné que possible, le premier chauffage provoquant un recuit susceptible de rétablir l'ordre cationique

La trempe à l'air suivant le frittage a donc été réalisée pour chaque échantillon avec le maximum de soins. Le cliché de diffraction X d'une poudre provenant du broyage d'une pastille de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ ($x = 0,156$) frittée à 760°C puis trempée montre un élargissement des raies qui conforte l'hypothèse d'un désordre cationique (d'autant que les réflexions observées sur le diagramme de poudre sont dues pour l'essentiel aux cations).

III.3.2.2. Mesures des conductivités au cours du premier chauffage

Les conductivités de trois échantillons de la solution solide $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ ($x = 0,156$) ont été mesurées simultanément au cours d'une première montée en température. Les pastilles 1, 2 et 3 frittées à 760°C ont subi le traitement thermique préalable suivant :

- 1 : trempe
- 2 : recuit à 550°C
- 3 : refroidissement lent jusqu'à la température ambiante

La figure III-16 donne la variation de $\log \sigma = f(1/T)$ observée au cours du premier chauffage. Les énergies d'activation déduites de ces courbes sont suffisamment différentes pour être significatives: 0,79 ; 1,22 et 1,04 eV, respectivement pour les échantillons 1, 2 et 3.

Ces valeurs vont dans le sens de la présence d'un ordre d'autant mieux établi que le produit a été maintenu plus longtemps à une température (550°C) où la mobilité des cations est suffisante pour permettre une redistribution ordonnée.

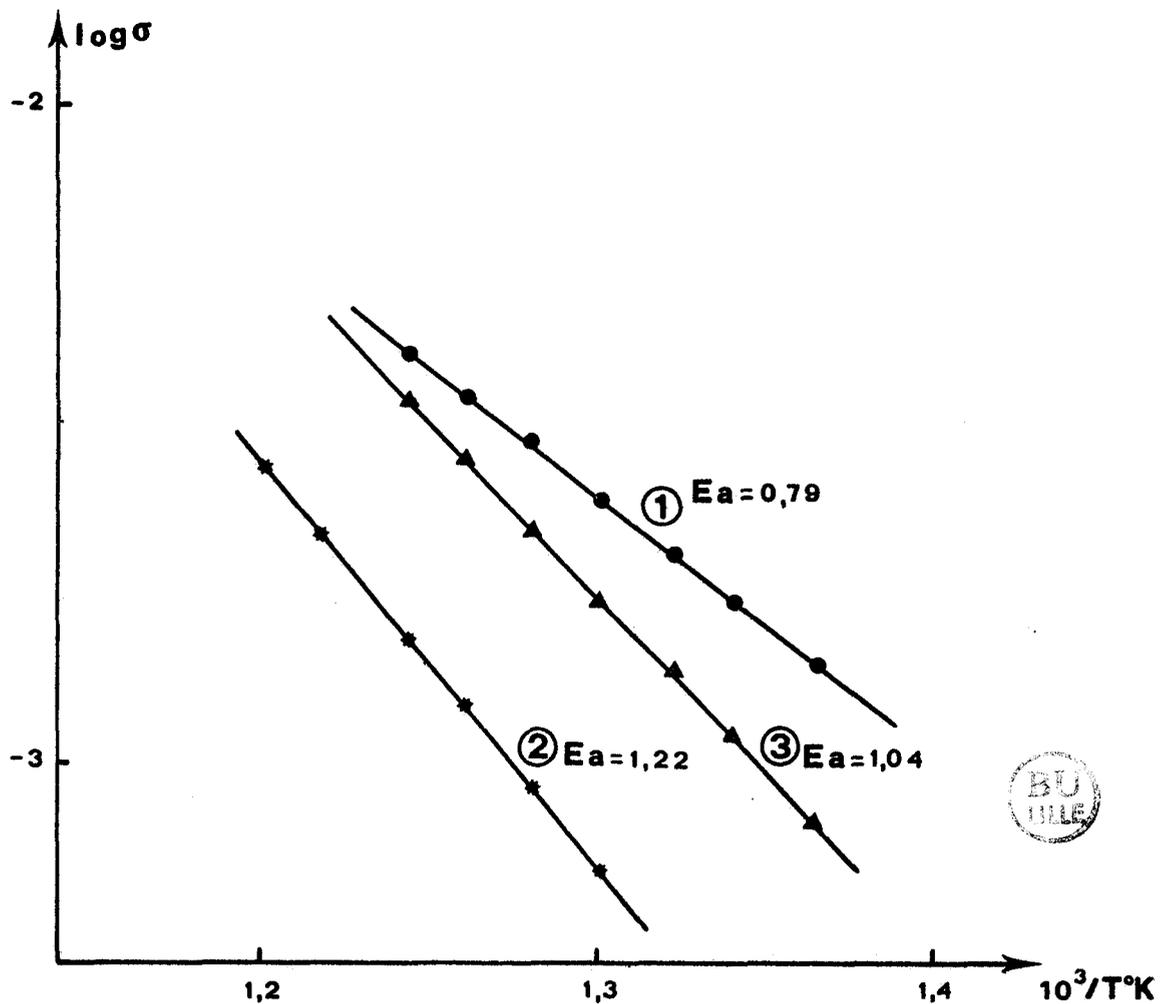


Figure III-16

Variation de $\log \sigma = f(1/T)$ lors du premier chauffage pour des pastilles ayant subi des traitements thermiques différents

Cette observation est confirmée par la mesure de $E_a(\beta_2)$ de l'échantillon trempé 1, après un chauffage jusqu'à 730°C suivi d'un refroidissement (fig. III-17) : $E_a(\beta_2)$ prend alors la valeur 1,1 eV (courbe 4) et cette valeur varie peu (1,05 eV) au cours d'un second chauffage après une nuit de stabilisation à 478°C.

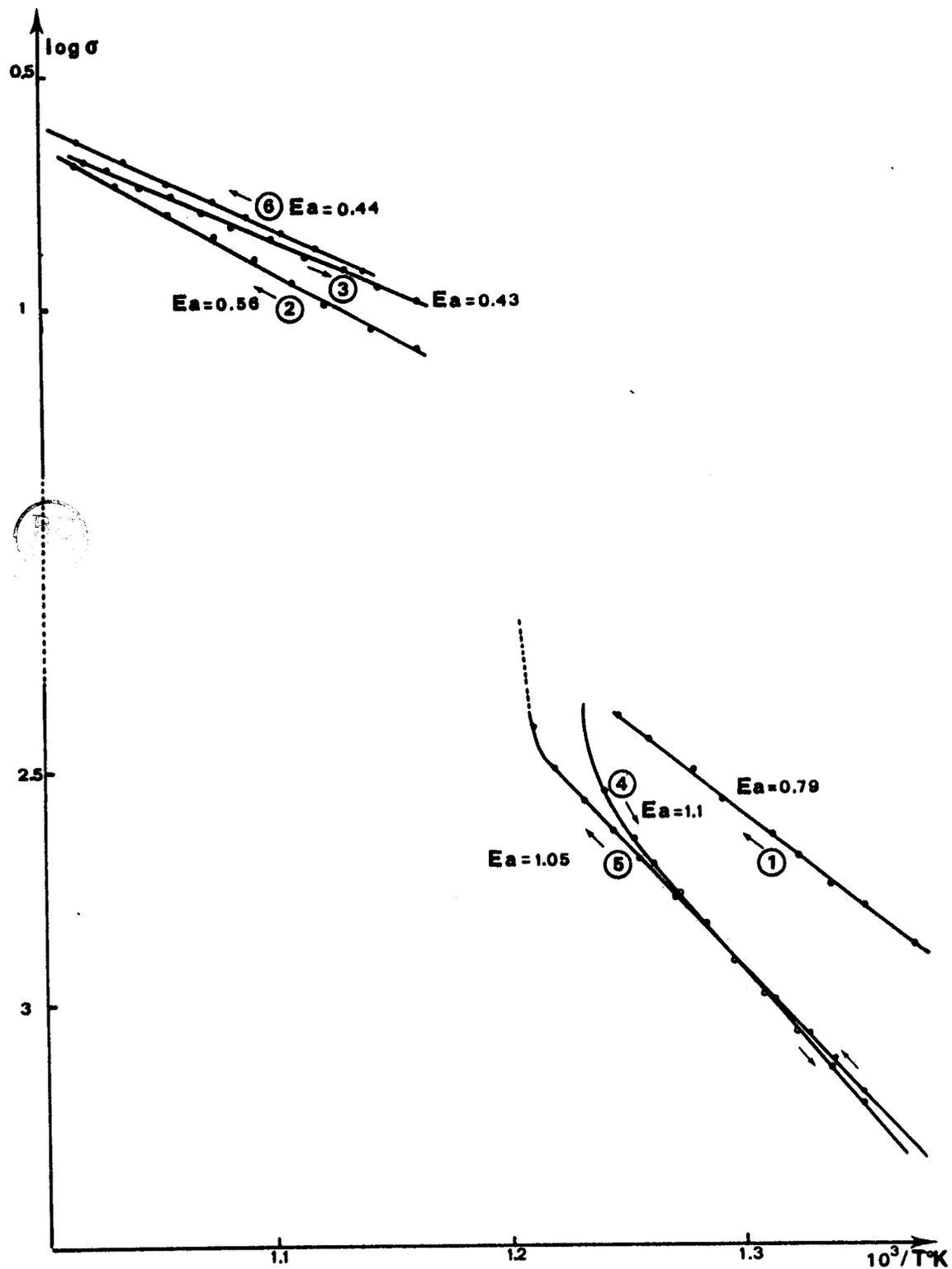


Figure III-17
 Evolution de la conductivité et de l'énergie d'activation
 d'un échantillon trempé
 ayant subi une série de chauffages et de refroidissements

III.3.2.3. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{1,5-x/2}$: Mesures à température stabilisée

L'évolution de $E_a(\beta_2)$ au cours du premier chauffage et au cours du premier refroidissement a été examinée sur des échantillons initialement trempés des solutions solides $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ ($x = 0,111$; $0,124$; $0,205$; $0,22$; $0,235$) : on ne note pas de différences significatives entre les valeurs de $E_a(\beta_2)$ mesurées au cours du premier chauffage ou du premier refroidissement, au moins pour $x < 0,190$ (tab. III.3) : les valeurs oscillent autour de $0,7\text{-}0,8$ eV et les différences observées sont de l'ordre de $0,1$ eV, bien en deçà de ce que nous avons noté dans le cas du baryum. Cela paraît indiquer que la trempe n'a pas pu éviter totalement la remise en ordre du réseau cationique; il pourrait s'agir d'un effet dû au fait que les rayons ioniques de Bi et de Sr sont plus proches ($1,05$ et $1,18$ Å respectivement) que ne le sont ceux de Bi et de Ba ($1,35$ Å pour ce dernier).

Tableau III.3

n	x	$E_a(\beta_2)$ (1 ^{er} chauff.)	$E_a(\beta_2)$ refroidissement
0,20	0,111	0,782	0,726(9)
0,22	0,124	0,778	0,75(1)
0,24	0,136	0,759	0,85(1)
0,25	0,143	0,835	0,98(1)
0,26	0,149	0,771	0,845(10)
0,27	0,156	0,741	0,787(6)
0,28	0,163	0,773	0,782(7)
0,30	0,176	0,791	0,804(7)
0,32	0,190	0,756	0,850(7)
0,34	0,205	0,820	0,857(8)
0,36	0,220	0,880	0,964(8)
0,38	0,235	0,881	1,054(11)
0,40	0,250	0,925	1,215(13)
0,42	0,266	0,959	1,211(11)

Cependant, au-delà de $x = 0,190$, l'écart se creuse entre $E_a(\beta_2)$ trempée et $E_a(\beta_2)$ refroidie lentement, au bénéfice de cette dernière, pour atteindre près de $0,25$ eV pour $x = 0,266$. Il semblerait

que la remise en ordre au refroidissement soit plus difficile dans ce domaine de compositions, donc que le désordre soit plus facile à tremper. Nous verrons que cela correspond à l'apparition d'un ordre différent de celui qui prévaut dans la région $0,111 < x < 0,176$.

Compte tenu de ces observations, et pour éviter les résultats incertains dus au caractère aléatoire de la trempe, nous avons retenu, pour évaluer la variation de l'énergie d'activation de β_2 avec la composition, les valeurs déduites des courbes $\log \sigma = f(1/T)$ enregistrées au premier refroidissement. Elles sont représentées sur les figures III-18a et III-18b.

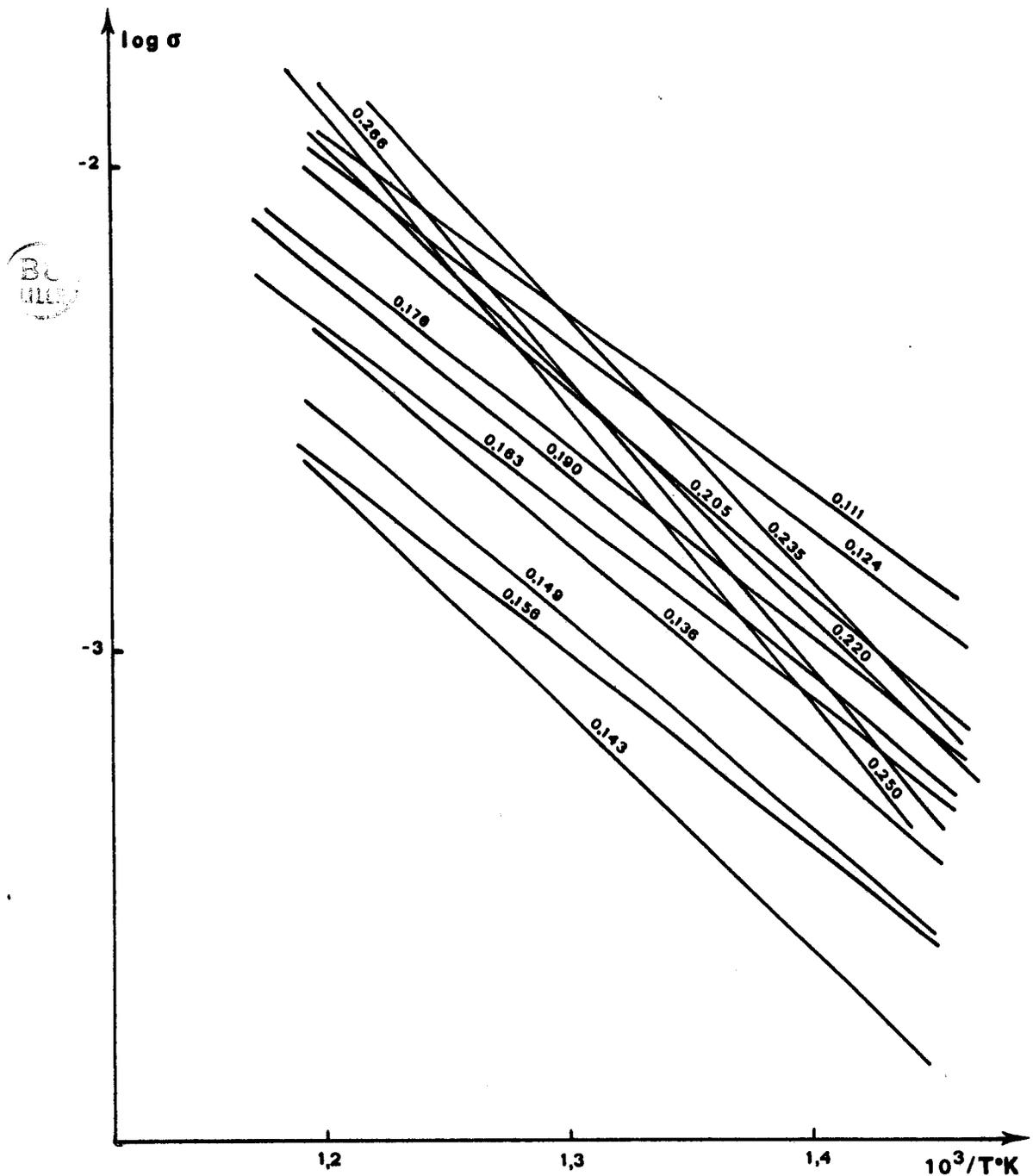


Figure III-18a. Evolution de la conductivité de β_2 en fonction de la température

Par souci de clarté, nous avons représenté séparément les variations de $\log \sigma$ (β_2) et $\log \sigma$ (β_1), ces nouvelles mesures ne remettant pas en cause l'importance des sauts de conductivité à l'occasion de la transition β_1 - β_2 , ni la température à laquelle ils sont observés. Il y a confirmation du comportement de type Arrhénius entre 300°C et la température de transition $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ (fig. III-18a).

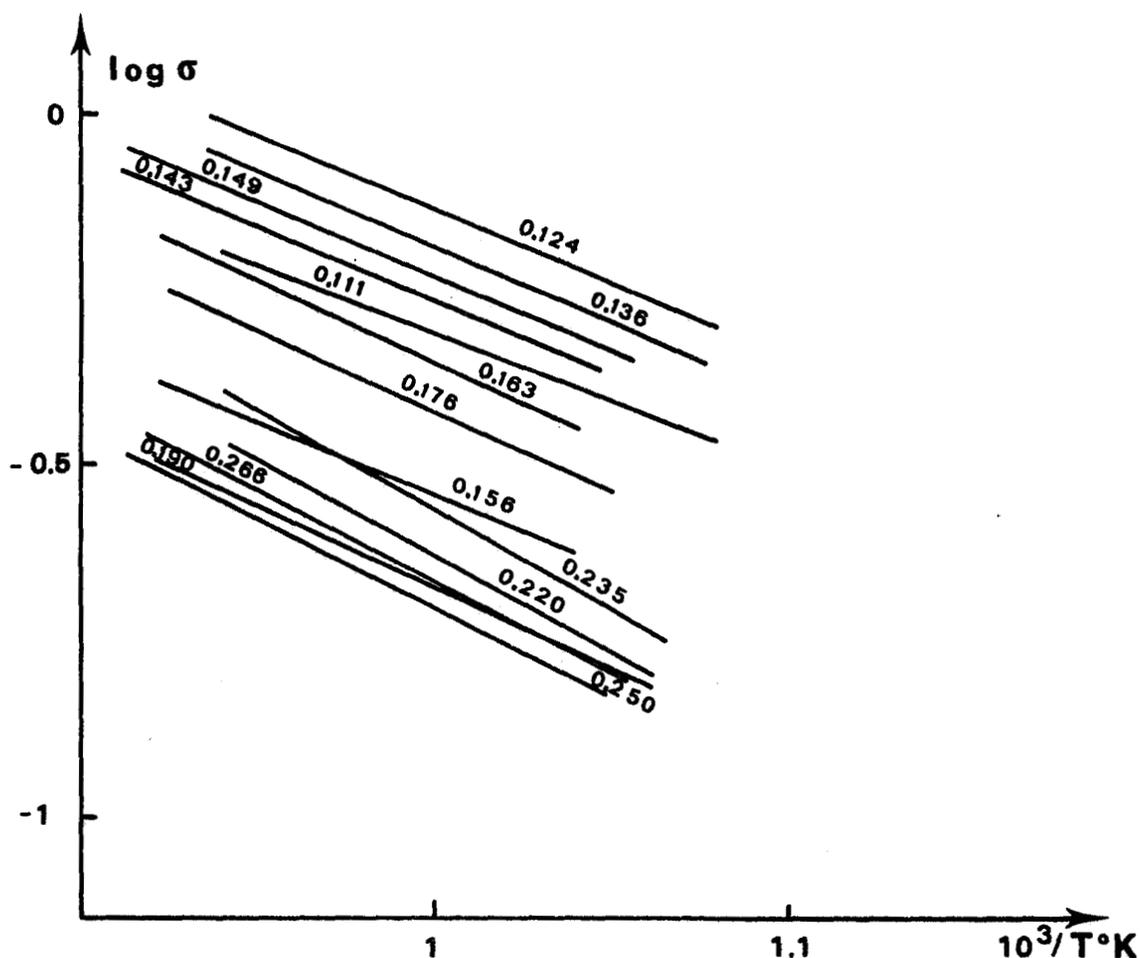


Figure III-18b. Variation de la conductivité de β_1

La figure III-19 représente la variation de $E_a(\beta_2)$ en fonction de x . L'évolution entrevue à l'issue des premières mesures de conductivité est confirmée et affinée :

- E_a est faible (à peine plus de 0,7 eV) dès l'apparition de la solution solide rhomboédrique
- Elle augmente rapidement pour atteindre un maximum voisin de 1 eV pour $x = 0,143$

- Elle décroît rapidement ensuite et passe par un minimum proche de 0,8 eV pour $x \approx 0,2$
- Elle augmente de nouveau pour $x > 0,2$ et atteint une valeur de 1,2 eV pour les compositions les plus riches en strontium

Les études structurales ultérieures auront pour but de tenter de comprendre l'origine des deux maximums observés sur la courbe de la figure III-19.

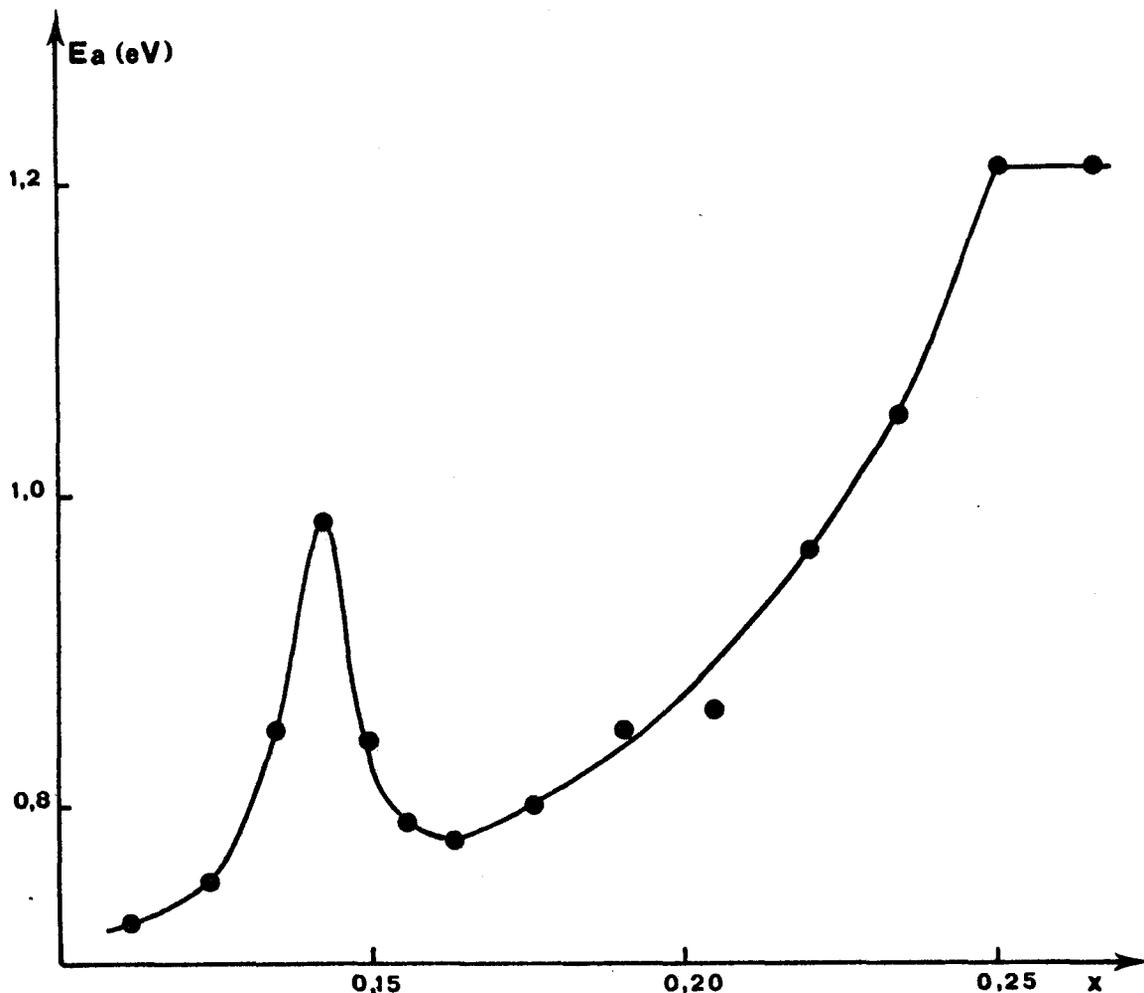


Figure III-19. Variation de l'énergie d'activation de β_2 en fonction de la composition

Dans le domaine d'existence de β_1 , la conductivité a un comportement de type Arrhénius (fig. III-18b). L'énergie d'activation $E_a(\beta_1)$ varie peu avec la composition (fig. III-20). Il semble y avoir une légère croissance, sensiblement linéaire, lorsque le taux de substitution du bismuth par le strontium augmente. Cependant, $E_a(\beta_1)$ reste toujours faible, comme nous l'avons noté précédemment, de l'ordre de 0,5 eV en moyenne.

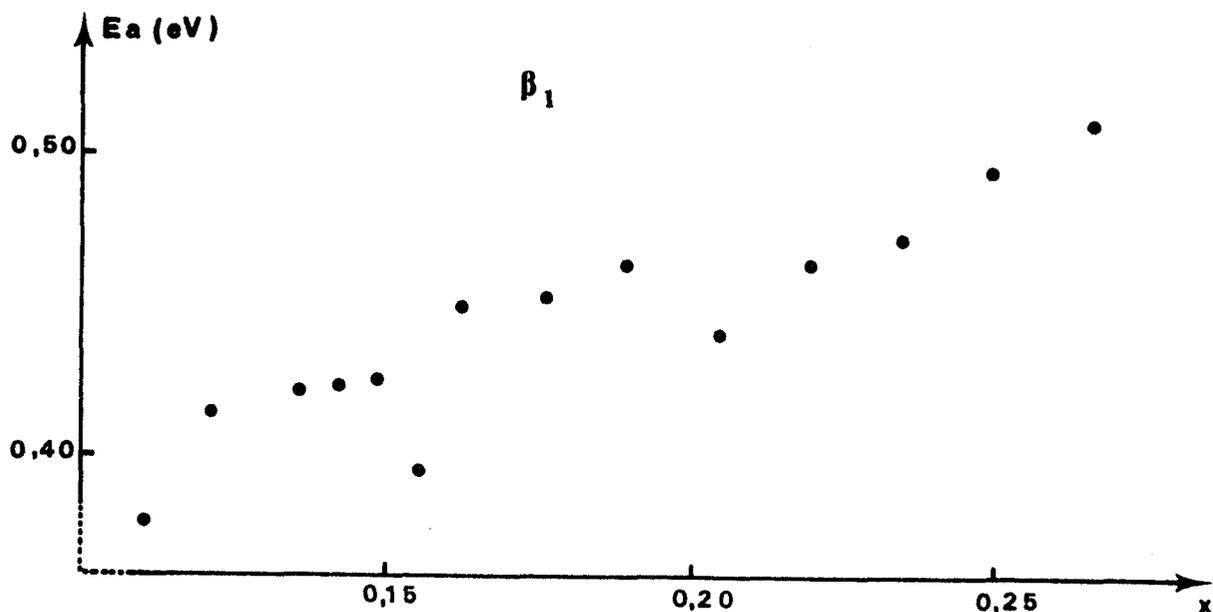


Figure III-20. Variation de l'énergie d'activation de β_1 en fonction de la composition

III.3.2.4. Conclusion

On peut retenir des deux séries de mesure de la conductivité des solutions solides $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{1,5-x/2}$ les conclusions suivantes

- la modification structurale, qui se manifeste sur les spectres de diffraction X par un accroissement brutal du paramètre c de la maille hexagonale et par un phénomène thermique important, s'accompagne d'un saut de la conductivité par ions oxygène de la solution solide : il y a corrélation entre les deux phénomènes

- l'évolution structurale $\beta_2 \longrightarrow \beta_1$, suffisante pour provoquer une augmentation significative de σ , ne paraît pas entraîner de bouleversements, du moins si l'on en juge par l'aspect du spectre de diffraction X dont les intensités ne paraissent pas affectées par la transformation.

On peut déduire de cette remarque que seul le réseau oxygéné est affecté puisque sa contribution aux réflexions du diagramme de poudre est à tout le moins modeste, sinon négligeable, vis-à-vis de celle des cations. Nous verrons cependant plus loin que cette interprétation n'est que partielle et qu'il n'est pas possible, en réalité, d'écarter la participation du sous-réseau cationique à la transformation $\beta_2 \longrightarrow \beta_1$.

III.4. MISE EN EVIDENCE DU CARACTERE BIDIMENSIONNEL DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE

Nous avons vu, dans le chapitre II, que la structure des phases rhomboédriques pouvait être décrite sous forme de blocs constitués de couches cationiques intercalées de couches oxygénées. Ces blocs sont séparés par un espace qui accueille l'oxygène en excès par rapport aux sites disponibles dans les blocs.

L'existence de cet espace constitué de tétraèdres et d'octaèdres $[Bi]_4$ et $[Bi]_6$ incite à penser que le phénomène de conduction pourrait y être localisé et donc que la conductivité devrait être marquée par une forte anisotropie.

Certains essais de préparation de monocristaux ayant donné des échantillons de taille convenable, nous avons réalisé des mesures de conductivité (en collaboration avec Demonchy) sur monocristal. La composition retenue correspond à la formule $Bi_{0,851}Sr_{0,149}O_{1,425}$. Deux monocristaux ont été sélectionnés ; les faces (001) ont des dimensions de l'ordre de 7x3 mm, l'épaisseur est de 38 μ dans un cas, de 45 μ dans l'autre. Un dépôt d'or a été réalisé par vaporisation sous vide, à travers un écran percé d'un ou de deux trous, ce qui permet d'obtenir des électrodes disposés soit au centre des faces (001) ($00\bar{1}$), soit aux extrémités de ces faces.

Les mesures de conductivité sont réalisées à l'aide de la cellule décrite précédemment et par la technique du balayage de fréquence manuel.

Les résultats sont illustrés sur la figure III-21 dans la forme des courbes $\log \sigma = f(1/T)$. Dans un souci de comparaison est représentée la variation de la conductivité d'un échantillon fritté de même composition.

Il ressort de l'examen de cette figure que :

- l'anisotropie de conductivité est extrêmement marquée ($\sigma_{//} / \sigma_{\perp} \# 100$), confirmant le caractère bidimensionnel du phénomène de conduction.

- Cette anisotropie est aussi marquée dans les domaines de β_2 et de β_1 , ce qui implique que le caractère bidimensionnel ne change pas à la transition : le mécanisme de transport est le même dans les deux formes de la solution solide β . Dès lors, le saut de conductivité ne peut être dû qu'à deux causes, pouvant d'ailleurs agir simultanément : une augmentation du nombre d'ions mobiles et/ou un accroissement de leur mobilité.

- Comme on pouvait s'y attendre, l'échantillon fritté contenant des grains d'orientations quelconques (en principe, car la forme en plaquette favorise sans doute une disposition perpendiculaire à la direction de la pression appliquée pour former la pastille) fournit une courbe moyenne.

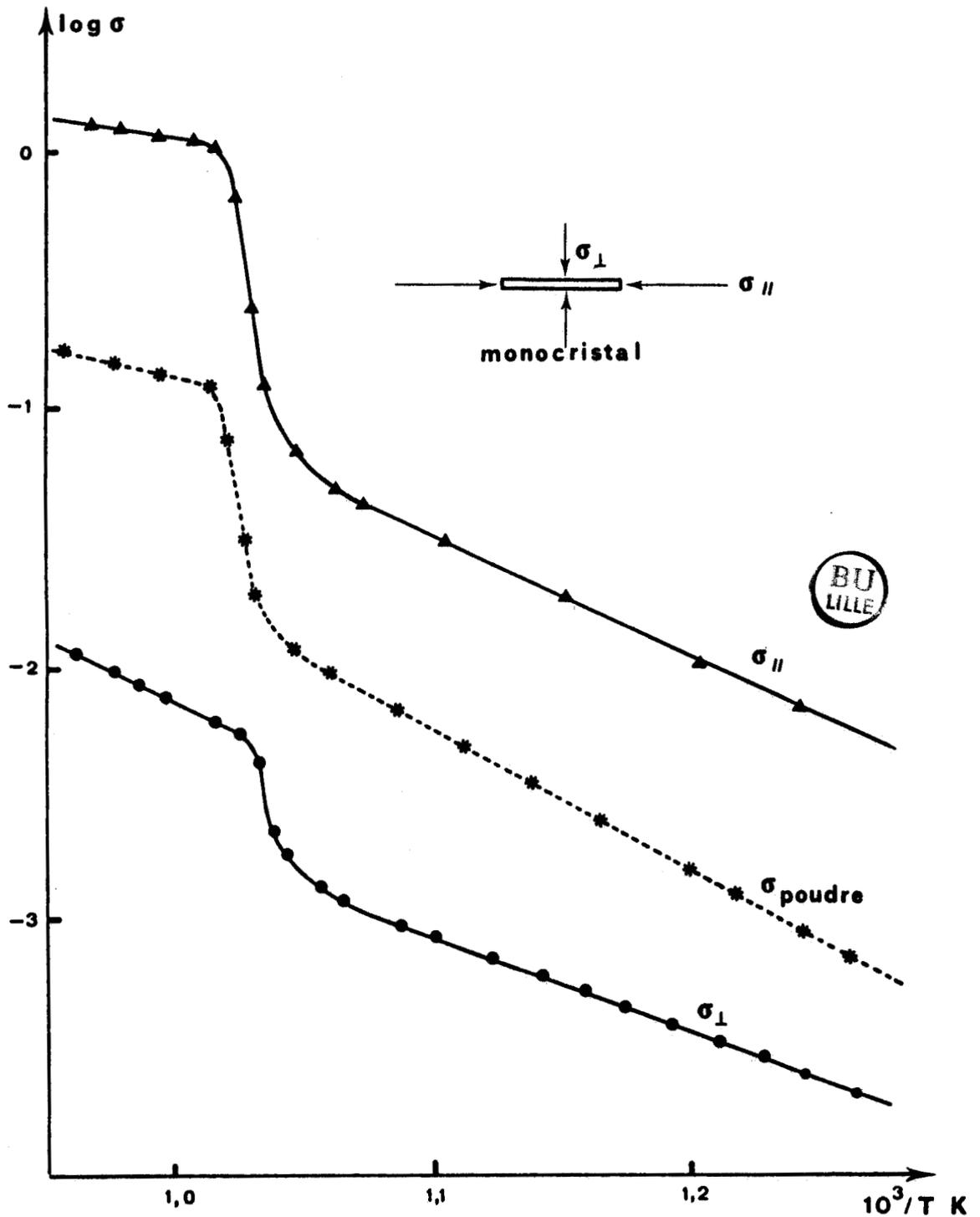


Figure III-21. Evolution de la conductivité sur monocrystal

III.5. DETERMINATION DU NOMBRE DE TRANSPORT DES IONS O^{2-}

III.5.1. PRINCIPE

Les mesures de conductivité réalisées ne permettent pas de différencier les contributions relatives des ions et des électrons dans le transport du courant électrique. Beaucoup d'applications imposent que l'électrolyte soit un isolant électronique. La connaissance du nombre de transport des ions O^{2-} est donc un paramètre primordial. Les mesures ont été réalisées en déterminant la force électromotrice d'une pile de concentration



Si l'échantillon d'électrolyte manifeste une conductivité d'origine purement anionique, la force électromotrice mesurée correspond à la valeur théorique déterminée par la loi de NERNST

$$E = \frac{RT}{4F} \text{ Log } \frac{P_2(O_2)}{P_1(O_2)}$$

où P_1 et P_2 représentent les pressions partielles d'oxygène de part et d'autre de l'électrolyte.

Toute contribution électronique a pour effet d'abaisser la valeur mesurée. Le nombre de transport des anions est défini comme le rapport entre la force électromotrice observée et la force électromotrice théorique

$$t_0 = \frac{E_{\text{obs}}}{E_{\text{th}}}$$

Il est égal à l'unité si l'électrolyte est un conducteur purement ionique.

Les mesures ont été réalisées à l'aide du montage schématisé sur la figure III-22.

L'échantillon en forme de cylindre est obtenu par pressage à la presse isostatique d'une poudre finement tamisée. Il est ensuite usiné au tour afin de lui donner la forme représentée sur le schéma du montage.

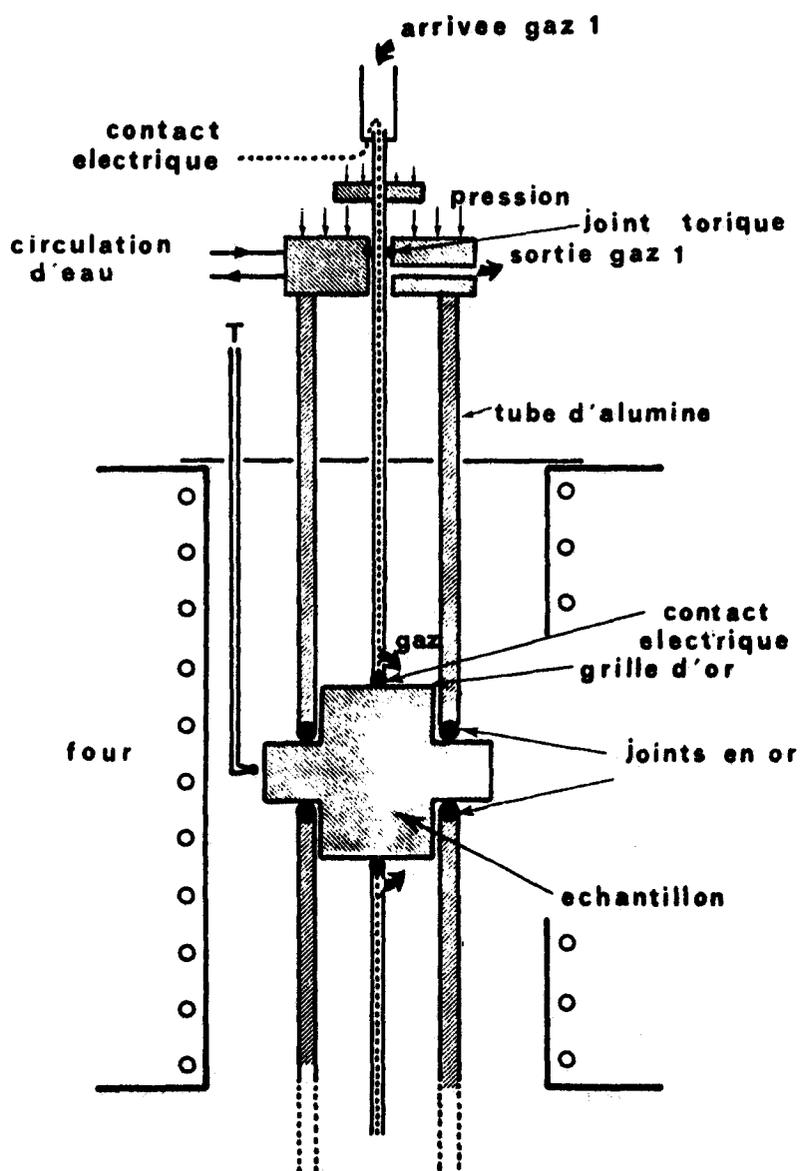


Figure III-22

Schéma du montage pour la détermination des nombres de transport

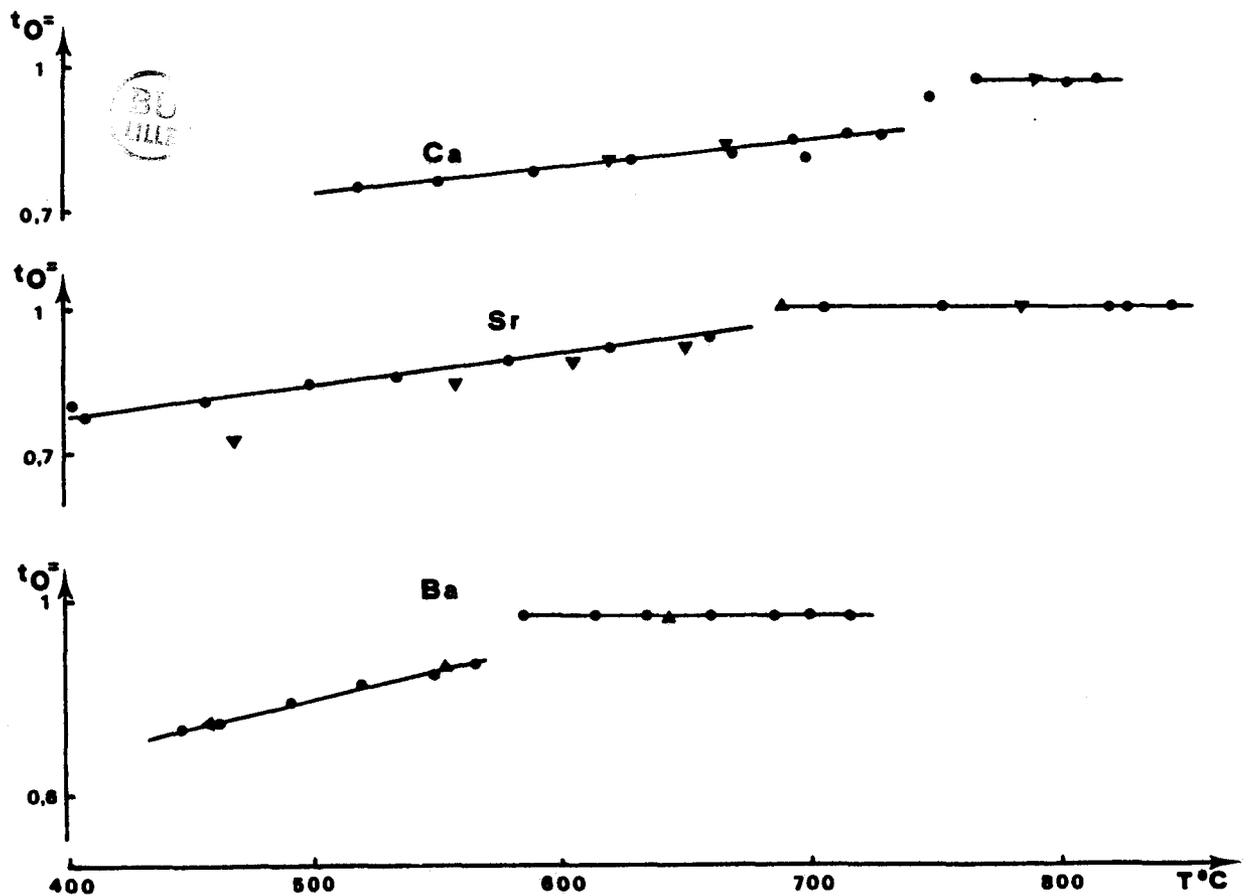
L'échantillon est alors fritté et un dépôt d'or est effectué sur ses deux surfaces planes par évaporation sous vide. L'étanchéité des compartiments 1 et 2 est assurée par la compression de joints toriques en or. L'atmosphère de chaque côté de l'échantillon est contrôlée par deux arrivées de gaz assurant un bullage permanent au niveau des deux faces planes de l'échantillon. Chaque arrivée de gaz assure également le contact électrique nécessaire à la lecture du potentiel par l'intermédiaire d'un contact en or pressé sur la surface des électrodes d'or.

Les mesures ont été réalisées en utilisant l'air et l'oxygène pur comme gaz de référence.

A chaque température, trois mesures ont été réalisées : la première en montage symétrique Air - Air, les deux autres en inversant les pressions partielles d'oxygène dans chaque compartiment. Ceci permet de corriger la valeur de la force électromotrice d'origine électrochimique d'éventuelles contributions dues à l'existence d'un effet thermoélectrique.

Résultats

Trois échantillons $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) de composition $n = 0,27$ ont été étudiés. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-23.



montée (•) et descente (▲) en température

Figure III-23

Evolution du nombre de transport en fonction de la température

Les mesures ont été réalisées pour chaque échantillon au cours d'un cycle de montée en température suivi d'une descente. Les valeurs obtenues sont reproductibles et montrent l'existence de deux domaines :

- le domaine de β_1 à haute température dans lequel le nombre de transport est égal à l'unité pour les trois échantillons ;

- le domaine de basse température β_2 dans lequel se manifeste une contribution électronique sensiblement plus importante pour les échantillons contenant du baryum.

Ce dernier résultat est en désaccord avec ceux de Takahashi (1) qui n'avait pas noté de contribution électronique à basse température. Il confirme, par contre, dans les trois cas, le caractère purement anionique de la conductivité dans le domaine β_1 .



Références bibliographiques

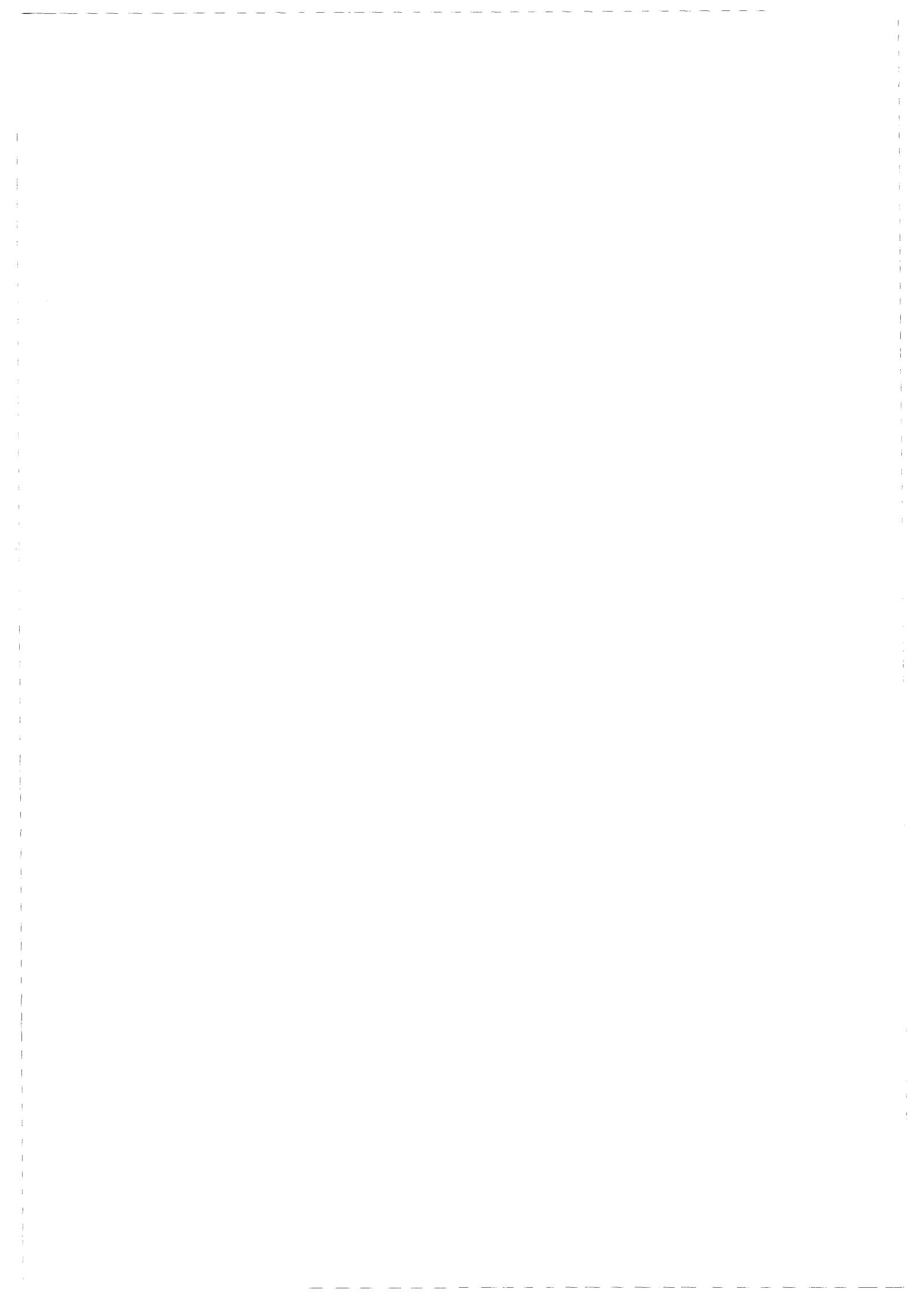
- 1- T. TAKAHASHI, H. IWAHARA et Y. NAGAI, *J. Appl. Electrochem.* 2, 97 (1972)
- 2- L.G. SILLEN et B. AURIVILLIUS, *Z. Krist.* 101, 483 (1939)
- 3- N. BETTAHAR, P. CONFLANT, J.C. BOIVIN, F. ABRAHAM et D. THOMAS, *J. Phys. Chem. Solids* 46, 297 (1985)
- 4- F. HONNART, J.C. BOIVIN, D. THOMAS et K.J. De VRIES, *Solid State Ionics* 9 & 10, 921 (1983)
- 5- J.E. BAUERLE, *J. Phys. Chem. Solids* 30, 2657 (1969)
- 6- P. DEMONCHY, P. CONFLANT, J.C. BOIVIN et D. THOMAS, *C.R.A.S Paris* 289 C, 317 (1979)
- 7- H.A. HARWIG et A.G. GERARDS, *J. Solid State Chem.* 26, 265 (1978)

References Bibliography

1. J. T. ...
2. ...
3. ...
4. ...
5. ...
6. ...
7. ...

CHAPITRE IV

ETUDE STRUCTURALE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE



IV.1. INTRODUCTION

La confrontation des résultats des études structurales, à température ambiante, et des mesures de conductivité, en fonction de la température, sur divers échantillons de la solution solide rhomboédrique observée entre Bi_2O_3 et les oxydes alcalino-terreux CaO , SrO et BaO nous a permis de formuler une hypothèse sur la nature des phénomènes affectant le transport des ions O^{2-} .

Lors de la préparation des monocristaux nécessaires à la réalisation des études structurales, nous avons pu constater que ceux-ci, préparés à partir de la phase liquide, traversaient sans dommage la ligne de transition β_2/β_1 , indiquant l'existence d'une parenté structurale très étroite entre ces deux variétés. Nous en avons d'ailleurs tiré argument pour montrer que l'étude structurale de la forme de basse température (β_2) pouvait apporter indirectement des éléments d'information importants sur la nature des phénomènes dans le domaine le plus conducteur. Il n'en demeure pas moins vrai que cette approche ne permet pas de définir sans ambiguïté la nature exacte des modifications structurales accompagnant la transition.

La persistance de l'état monocristallin au travers de la transition nous a conduit à envisager une étude structurale sur monocristal en fonction de la température tant dans le domaine de β_1 que dans celui de β_2 .

IV.2. PARTIE EXPERIMENTALE

Pour réaliser les mesures d'intensités diffractées en fonction de la température, le diffractomètre automatique PHILIPS PW 1100 a été équipé d'un dispositif de chauffage par soufflage d'air chaud mis au point par le laboratoire de Rayons X du CNRS de Grenoble et commercialisé par la Société A.E.T. L'ensemble est représenté sur les figures IV-1 et IV-2.

Le cristal choisi pour l'étude a été sélectionné dans une préparation de composition nominale $\text{Bi}_{0,844}\text{Ba}_{0,156}\text{O}_{1,422}$ ($n=0,27$) portée à 800°C en tube d'or et refroidie à la vitesse de $2^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$. L'échantillon retenu offre en effet l'avantage de présenter la température de transition la plus faible ($T_t=575^\circ\text{C}$). Ceci permet de minimiser les difficultés expérimentales. Malgré cela, la réactivité impor-

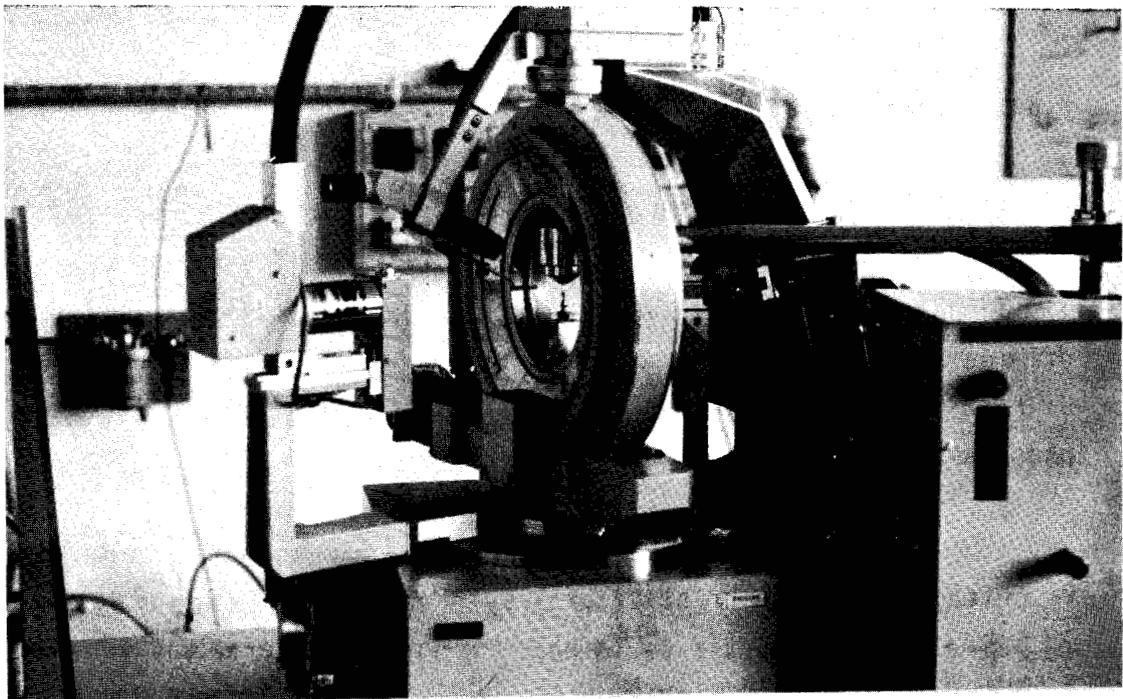


Figure IV-1

Vue d'ensemble du diffractomètre et du dispositif de chauffage

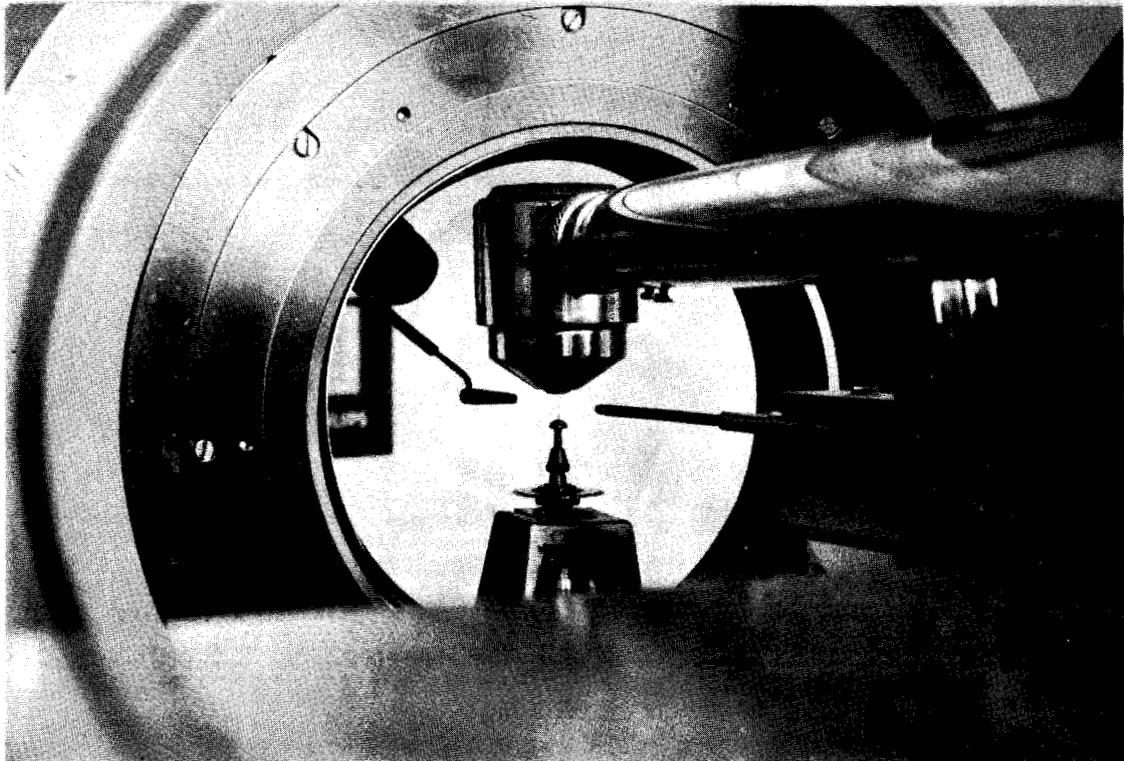


Figure IV-2

Disposition de la tête de chauffage par rapport au monocristal

tante des matériaux a nécessité de très nombreux essais afin de déterminer la technique la plus appropriée pour fixer le cristal sur le porte-échantillon.

Les premiers essais ont été réalisés en utilisant des ciments minéraux mais cette technique a dû être rapidement abandonnée, les observations au microscope montrant une dégradation rapide du monocristal chauffé dans ces conditions.

Des résultats satisfaisants ont été obtenus en bloquant mécaniquement le cristal à l'intérieur d'un capillaire en quartz transparent. La forme de l'échantillon, en plaquette de très faible épaisseur, permet en effet d'obtenir une surface de contact extrêmement réduite entre celui-ci et le capillaire. L'absence d'évolution de l'aspect optique du cristal, ainsi que la stabilité de l'intensité des réflexions de référence aux divers paliers de température et après le cycle complet de chauffage, ont montré que cette technique de fixation présentait la meilleure fiabilité.

Les mesures ont été réalisées dans des conditions expérimentales analogues à celles utilisées pour les études à température ambiante. Cependant, afin de limiter la durée de maintien à haute température, seul un sixième d'espace réciproque a été exploré. Dans les conditions retenues ($\theta < 35^\circ$, $0 < h < 6$; $0 < k < 6$; $-45 < l < 45$), ceci revient à mesurer 500 réflexions à chaque température parmi lesquelles 200 en moyenne possèdent une intensité significative ($I > 3\sigma(I)$).

Six enregistrements ont été réalisés ; quatre dans le domaine de β_2 , respectivement à 25, 350, 430 et 530°C et deux dans le domaine de β_1 , à 610 et 650°C.

A chaque température, les éléments de la matrice d'orientation ont été réaffinés. Les valeurs des paramètres de la maille élémentaire comparées à ceux de la diffraction X haute température sur poudre, constituent un élément de vérification du bon comportement du matériau. Les valeurs obtenues (fig. IV-3) sont en très bon accord. La détection du saut de paramètres qui accompagne la transition permet de confirmer le passage du domaine de β_2 à celui de β_1 .

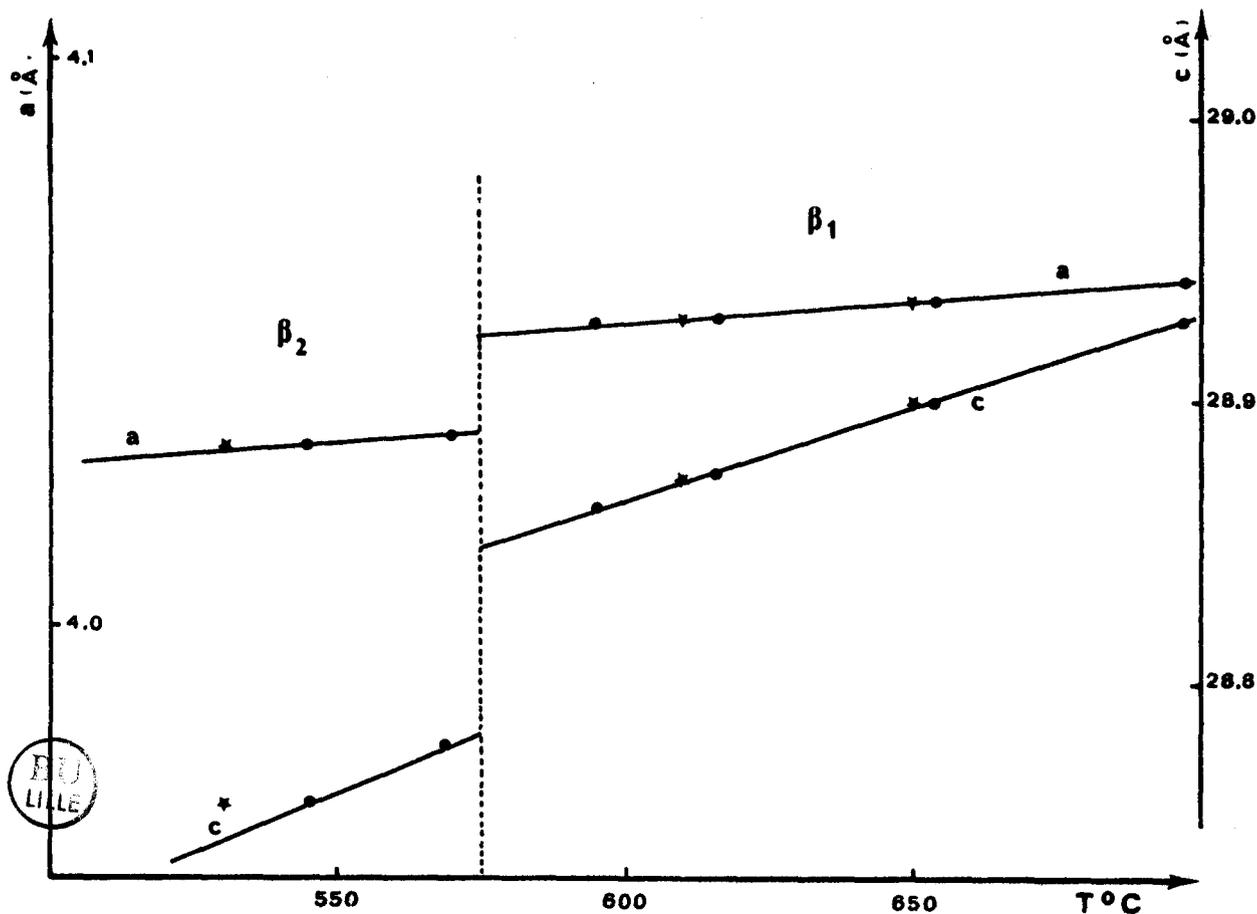


Figure IV-3
 Evolution des paramètres en fonction de la température
 Comparaison de l'étude sur poudre et sur monocristal
 (• étude sur poudre; * étude sur monocristal)

IV.3. RESULTATS STRUCTURAUX ET DISCUSSIONS

Le traitement des données a été réalisé de manière strictement identique pour chaque enregistrement. Les corrections d'absorption, indispensables compte tenu de la forme en plaquette de l'échantillon ($0,290 \times 0,250 \times 0,01 \text{ mm}^3$), ont été réalisées en faisant varier la valeur de l'épaisseur e qui avait été mesurée avec une relative imprécision. L'évolution du facteur de reliabilité R après introduction des deux sites métalliques montre un minimum pour $e = 0,0095 \text{ mm}$.

Après cette étape, la mise en évidence des positions anioniques a été réalisée à partir de synthèse de Fourier différence. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1
Evolution des paramètres structuraux en fonction de la température

T°C	20	350	430	530	610	650
a(Å)	4,005(1)	4,023(1)	4,025(1)	4,032(1)	4,054(1)	4,057(1)
c(Å)	28,54(1)	28,66(1)	28,71(1)	28,76(1)	28,88(1)	28,90(1)
Bi, Ba*						
<hr/>						
β_{11}	0,01775	0,03507	0,03948	0,04684	0,06057	0,06545
β_{33}	0,00102	0,00129	0,00144	0,00170	0,00182	0,00184
Beq (Å ²)	1,68(9)	2,55(10)	2,86(10)	3,40(11)	4,01(14)	4,20(15)
Bi**						
<hr/>						
z	0,22241(6)	0,22254(6)	0,22256(7)	0,22259(9)	0,2232(1)	0,2231(1)
β_{11}	0,03869	0,05705	0,06015	0,06542	0,09362	0,10341
β_{33}	0,00056	0,00078	0,00088	0,00100	0,00122	0,00113
Beq (Å ²)	1,85(6)	2,70(7)	2,92(8)	3,23(8)	4,43(10)	4,68(10)
O(1)**						
<hr/>						
z	0,294(2)	0,293(2)	0,294(2)	0,293(2)	0,296(3)	0,297(3)
B(Å ²)	5,2(12)	6,9(13)	7,0(14)	6,3(15)	8,7(22)	9,7(23)
O(2)**						
<hr/>						
z	0,106(4)	0,105(4)	0,105(6)	0,101(10)	0,105(15)	-
B(Å ²)	19(5)	24(6)	30(8)	32(11)	38(15)	-
R	0,062	0,058	0,062	0,080	0,082	0,073

* site 3a de composition 0,532 Bi et 0,468 Ba

** site 6c

Leur analyse ainsi que l'examen du tableau des distances les plus significatives (tab. IV.2) confirment, comme cela était suggéré par l'absence de perturbation importante du cliché de poudre, que l'arrangement cationique n'est pas remis en cause lors de la transition: la totalité du baryum et une partie des ions Bi^{3+} restent localisées dans une couche mixte située au centre du feuillet et entourée par deux couches d'atomes de bismuth.

Tableau IV.2
Evolution des longueurs de liaison en fonction de la température (Å)

T°C	20	350	430	530	610	650
M-Bi(i)	3,920(1)	3,934(1)	3,938(2)	3,945(2)	3,949(2)	3,957(2)
M-O(1)(i)	2,57(2)	2,59(2)	2,59(2)	2,61(3)	2,58(4)	2,57(4)
M-O(2)	3,02(12)	3,01(12)	3,01(17)	2,88(29)	3,04(45)	-
Bi-O(1)	2,03(5)	2,02(6)	2,05(5)	2,01(6)	2,09(9)	2,13(9)
Bi-O(2)(i)	2,317(8)	2,328(9)	2,33(1)	2,35(4)	2,34(2)	-
Bi-O(2)*	3,33(12)	3,36(13)	3,38(13)	3,52(29)	3,4(4)	-
O(1)-O(1)	3,23(7)	3,27(7)	3,25(7)	3,31(9)	3,19(13)	3,15(12)
O(1)-O(2)	2,99(8)	2,98(8)	2,98(11)	2,88(17)	3,05(29)	-
O(2)/plan Bi	0,144	0,160	0,171	0,300	0,139	-
Bi-Bi*(i)	3,933(3)	3,956(3)	3,962(3)	3,970(4)	4,016(6)	4,016(5)

(i) $\bar{x}+2/3, \bar{y}+1/3, \bar{z}+1/3$

* Atomes situés dans des feuillets différents

En ce qui concerne les anions, leur évolution dépend beaucoup de la nature des sites considérés.

Les anions O(1), en coordinence tétraédrique au coeur du feuillet cationique et fortement liés aux atomes de bismuth, sont peu affectés par l'élévation de la température. Les distances Bi-O(1) demeurent très courtes. Leur facteur d'agitation thermique subit une évolution sensiblement parallèle à celle des cations. Ceci permet d'affirmer que leur rôle dans le processus de conduction est pour le moins mineur sinon inexistant.

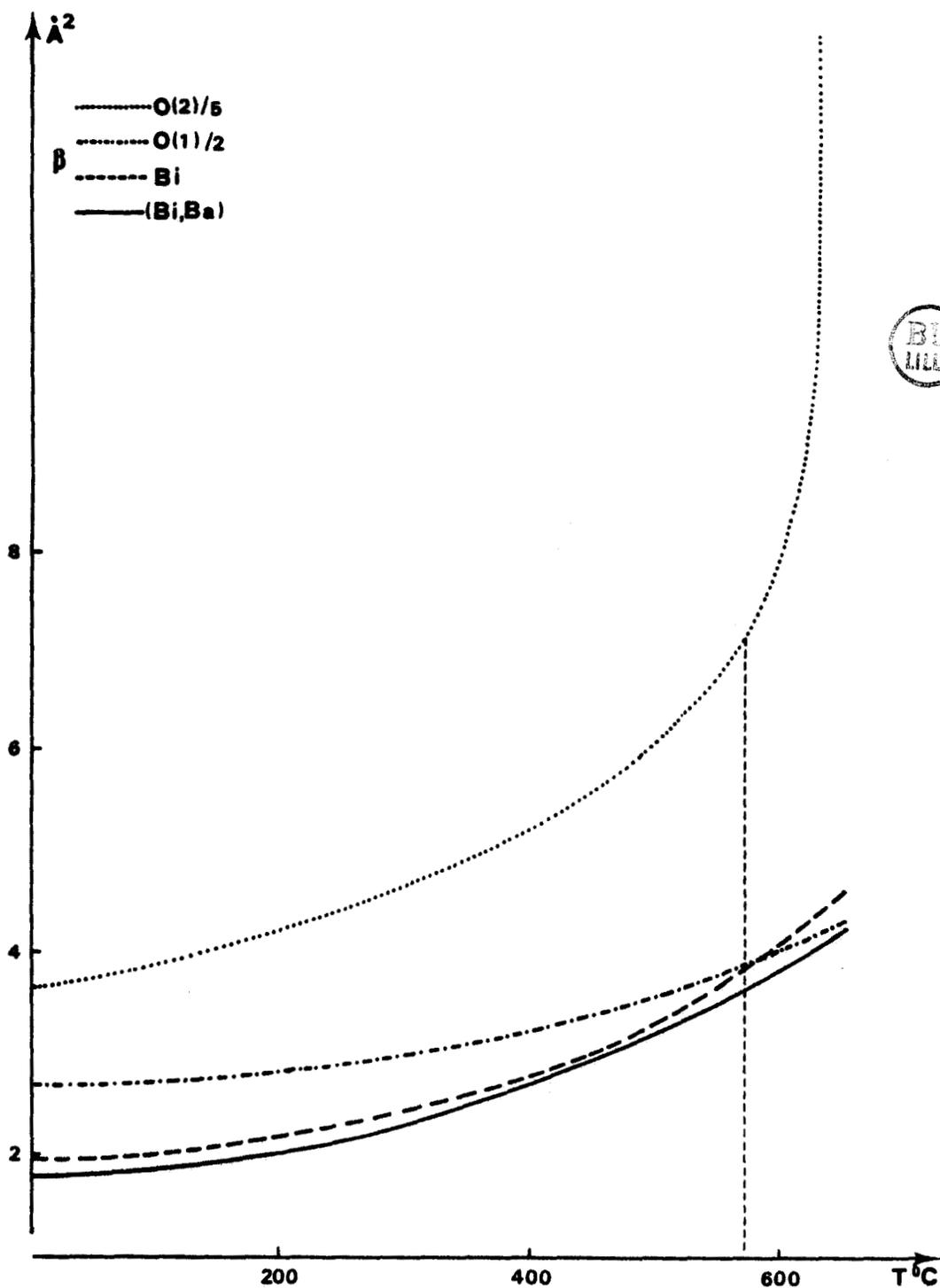


Figure IV-4. Evolution des facteurs de température isotropes en fonction de la température

Tout autre est le comportement des anions O(2) puisque leur facteur d'agitation thermique déjà élevé à température ambiante augmente considérablement au cours du chauffage; à 650°C, le site est rejeté par l'affinement.

La figure IV-4 montre la variation relative des facteurs de température isotropes des quatre positions atomiques en fonction de la température. La faiblesse de la contribution des atomes O(2) aux facteurs de structure entraîne des valeurs élevées des écarts types sur les longueurs de liaison les impliquant. Aussi serait-il hasardeux de tirer des conclusions de leur variation.

Par contre, les distances entre cations sont empreintes d'une très grande précision. Directement influencées par la présence des anions, elles apportent des éléments déterminants dans la discussion. Nous avons rassemblé dans le tableau IV.3 l'évolution de quatre caractéristiques géométriques qui nous semblent fondamentales.

Tableau IV.3
Evolution des caractéristiques géométriques (Å)
en fonction de la température

T°C	20	350	430	530	610	650
d_I	3,180(1)	3,203(1)	3,209(1)	3,217(1)	3,264(1)	3,263(1)
d_E	6,331(2)	6,350(2)	6,359(2)	6,370(2)	6,361(2)	6,371(2)
R_{F-I}	2,312(1)	2,323(1)	2,324(2)	2,328(2)	2,341(2)	2,342(2)
R_{I-I}	2,285(3)	2,297(3)	2,300(3)	2,304(4)	2,326(6)	2,327(7)

Les valeurs de l'épaisseur de l'interfeuille d_I et du feuillet d_E témoignent d'un comportement très différent au moment de la transition. Jusqu'à 530°C, soit avant la transition, les deux subissent uniquement l'effet de la dilatation thermique et leur variation d'épaisseur est sensiblement analogue (fig. IV-5). Par contre, à la

transition, les variations sont opposées puisque le feuillet se contracte alors que l'interfeuillet se dilate de manière très significative.

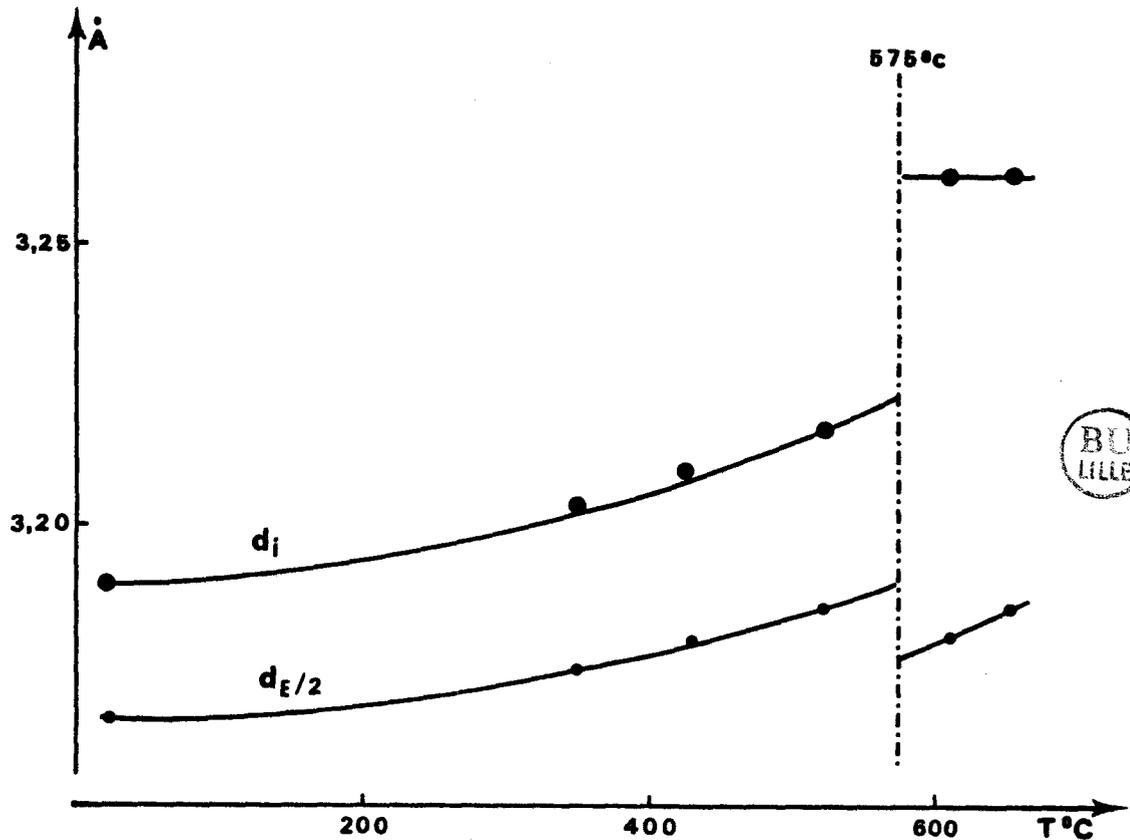


Figure IV-5
Evolution de l'épaisseur du feuillet et de l'interfeuillet
en fonction de la température

Le phénomène a un double effet que l'on peut analyser en regardant dans le tableau IV.3 l'évolution des caractéristiques des fenêtres triangulaires de passage obligatoire des ions dans l'interfeuillet R_{I-I} et du feuillet vers l'interfeuillet R_{F-I} . En ce qui concerne R_{I-I} le rayon du goulot d'étranglement passe de 2,304(3) à 2,326(3) Å. Il devient supérieur à la valeur correspondante déterminée par Harwig (1) dans $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ à 774°C. Ceci améliore très sensiblement les possibilités de migration des anions dans l'interfeuillet.

Le second effet concerne l'incidence de la transition sur la localisation des ions $O(2)$. Nous avons en effet noté que le passage de la transition s'accompagnait d'un refus de prise en compte, pour la procédure d'affinement, de ces sites. Il est remarquable d'observer qu'à ce moment précis la fenêtre de passage, limitée par trois atomes de bismuth, permettant à ces ions de sauter dans l'interfeuillet subit aussi un accroissement tout à fait significatif : sa valeur passe de 2,328(3) à 2,341(4) Å.

Dans ces conditions, l'accroissement de conductivité observé au moment de la transition accompagnerait l'augmentation du nombre de porteurs oxygénés dans l'interfeuillet. La diminution de l'énergie d'activation correspondante est en bon accord avec l'ouverture des "goulots" d'étranglement dans le plan des faces des octaèdres de la charpente cationique.

Référence bibliographique

- 1- H.A. HARWIG ET A. G. GERARDS, *J. Solid State Chem.* 26, 265 (1978)

CHAPITRE V

ETUDE DES PHENOMENES DE SURSTRUCTURE



Les résultats des études structurales et électriques exposés antérieurement nous ont permis de formuler des hypothèses sur les conditions dans lesquelles s'exerce le transport des ions oxygène dans les solutions solides rhomboédriques β_2 et β_1 .

Nous pouvons les résumer ainsi :

- la conduction est essentiellement un phénomène bidimensionnel : les ions oxygène se déplacent dans l'espace compris entre deux plans d'atomes de bismuth en vis-à-vis, utilisant les cavités tétraédriques et octaédriques créées par la disposition hexagonale de ces cations

- l'augmentation de conductivité accompagnant la transition β_2 - β_1 résulte d'une augmentation du nombre d'anions présents dans le plan de conduction. Comme ces anions proviennent du feuillet, il reste à répondre à la question suivante : quel est le phénomène structural qui permet brusquement, à la température de transition, le passage de ces anions dans le plan de conduction ?

La netteté du phénomène, telle qu'elle ressort des différentes expériences utilisées pour le mettre en évidence (A.T.D, diffraction X, conductivité), fait penser que nous avons à faire à un phénomène d'ordre-désordre.

Il semble qu'il ne soit pas possible de réduire ce phénomène aux seuls anions O(2) : l'étude structurale en fonction de la température a montré que la contribution de ces anions aux intensités diffractées diminue sensiblement avant la transition mais qu'elle ne s'annule vraiment qu'à une température supérieure à T_t .

L'examen du polyèdre de coordinations des anions O(2) (fig. II-5 et II-7) montre qu'il est constitué par les trois atomes de bismuth disposés en triangle équilatéral dans l'un des plans périphériques du feuillet et par un atome de la couche mixte (M, Bi) complétant

un tétraèdre pratiquement régulier. Ce qui est moins régulier, c'est la disposition de O(2) par rapport au centre du tétraèdre : nous avons vu que, quel que soit le cation substituant, O(2) se trouve très près de la face [Bi]₃, dont le franchissement lui permet de passer dans le plan de conduction.

La distance entre les atomes de bismuth de cette face et O(2) varie peu selon la nature du cation substituant (tab. II.7). Ce n'est donc pas dans l'évolution de cette distance qu'il faut rechercher l'explication de la diminution sensible de la température de transition T_t , pour une composition donnée, lorsqu'on passe du calcium au strontium puis au baryum.

Par contre, la distance (M-Bi)-O(2) (Å) entre l'anion et le cation situé dans la couche mixte varie de façon significative, passant de 2,4 (Ca) à 2,8 (Sr) et 3,0 (Ba). C'est une indication sérieuse de l'implication, indirecte sans doute, de la couche mixte dans le(s) phénomène(s) provoquant la transition observée.

V.1. ETUDE PAR DIFFRACTION X DES PHENOMENES DE SURSTRUCTURE

Nous avons noté (Paragraphe II.1.2.2.) au cours de l'étude structurale à température ambiante la présence fréquente, sur les clichés de cristal tournant, de réflexions supplémentaires, de faible intensité. Dans la plupart des cas, les strates fondamentales observées sur un cliché de cristal tournant autour de \vec{a}^* apparaissent séparées par des strates qui impliquent une division par 7 du paramètre réciproque.

Deux strates de surstructure ont été examinées par la méthode de Weissenberg et les sections du réseau réciproque correspondantes reconstruites. Les diagrammes n'ont pu être interprétés en raison de leur complexité due au fait que l'axe de rotation a de la maille fondamentale n'est pas un axe de symétrie pour la maille de surstructure.

Nous avons donc repris l'étude du cristal par la méthode de précession, qui se prête bien à l'examen de cristaux en forme de plaque. L'examen de la section hk0 du réseau réciproque confirme bien l'existence d'une surstructure S (fig. V-1) et la présence d'une macle par symétrie miroir par rapport au plan (1 1 0) de la maille fondamentale hexagonale. La symétrie ne semble plus être rhomboédrique puisque la condition $-h_s + k_s + l_s = 3n$ n'est pas respectée. Ce change-

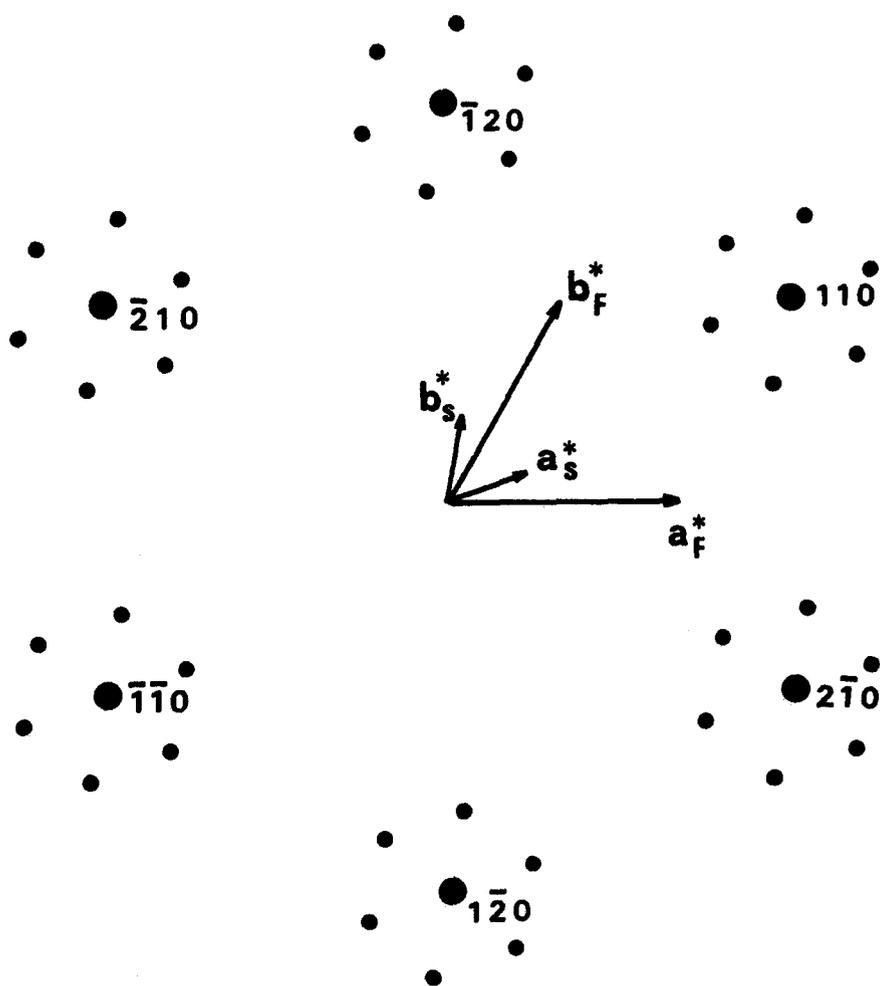


Figure V-1. Reproduction d'un cliché de précession
autour de l'axe \vec{c} (strate h k 0)

ment de symétrie peut être du soit à une multiplication du paramètre c (par 3 ou plus) soit à une "indépendance" de l'ordonnement des feuillettes les uns par rapport aux autres. En raison de la valeur élevée du paramètre c , nous n'avons pas tenté l'exploration des strates d'indice l différent de 0.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux d'une étude de Tilley (1) sur une solution solide rhomboédrique $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ contenant 15% en mole de BaO ($n = 0,26$) : un examen par diffraction électronique met en évidence les mêmes phénomènes : surstructure et présence fréquente de macle.

Les résultats des deux études sont concordants : la maille réciproque de surstructure S se déduit (fig. V-2) de la maille fondamentale en utilisant la transformation définie par:

$$\begin{vmatrix} a_S^* \\ b_S^* \\ c_S^* \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2/7 & 1/7 & 0 \\ -1/7 & 3/7 & 0 \\ 0 & 0 & 1/n \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} a_F^* \\ b_F^* \\ c_F^* \end{vmatrix}$$

ou encore

$$\begin{vmatrix} a_S \\ b_S \\ c_S \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 3 & 1 & 0 \\ -1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & n \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} a_F \\ b_F \\ c_F \end{vmatrix}$$

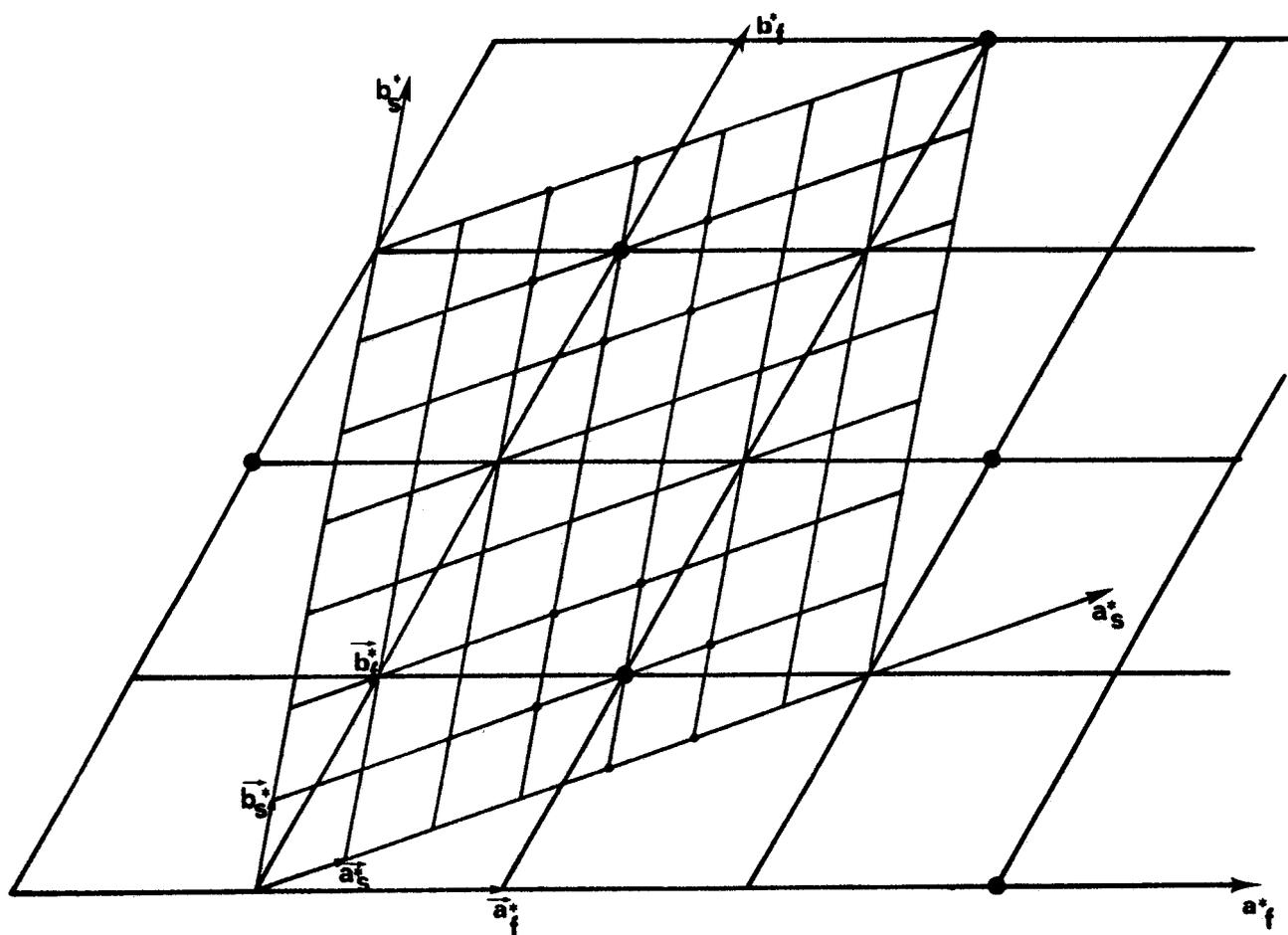


Figure V-2. Passage du réseau réciproque de la maille fondamentale à celui de la maille de surstructure

Comme nous l'avons noté plus haut, il est difficile, à l'aide de clichés de précession (et a fortiori de diffraction électronique) de se prononcer sur la relation entre c_S^* et c_F^* .

Par contre, sur des monocristaux appartenant aux compositions les plus substituées ($n > 0,37$) apparaît un nouveau type de surstructure, caractérisé (fig. V-3), par une maille S' dont les vecteurs réciproques $a_{S'}^*$ et $b_{S'}^*$ sont reliés de façon simple à ceux de la maille fondamentale hexagonale :

$$\vec{a}_{S'}^* = \vec{a}_F^* / 3$$

$$\vec{b}_{S'}^* = \vec{b}_F^* / 3$$

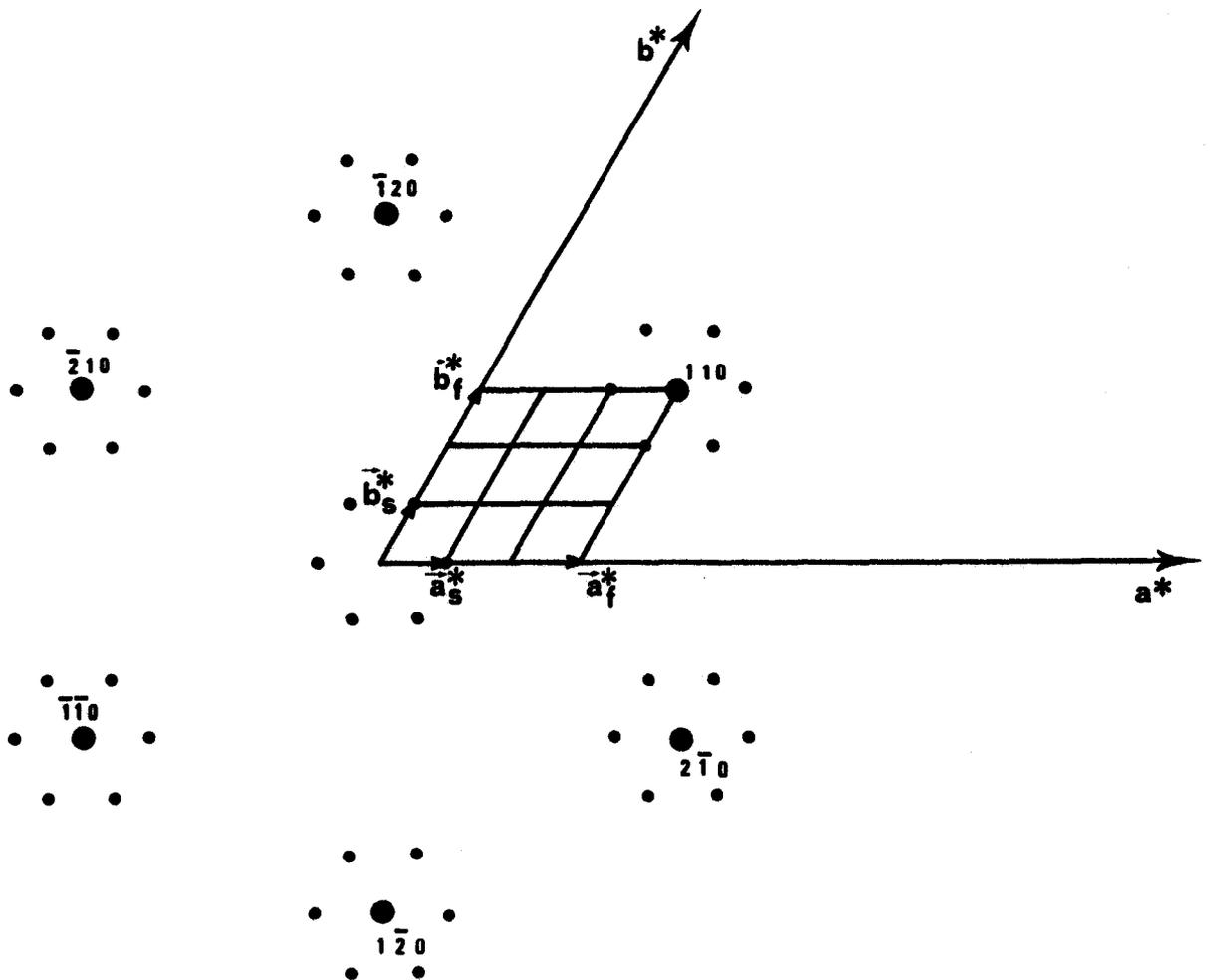


Figure V-3. Reproduction d'un cliché de précession autour de l'axe \vec{c}^* (strate $h k 0$)

V.2. ETUDE PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE

Ces résultats ont pu être vérifiés sur une série de solutions solides par diffraction électronique. Dans tous les cas, les composés ont un aspect micacé, et les particules observées sont pratiquement toutes posées sur la face (0 0 1) hexagonale : ceci est évidemment favorable à l'examen des surstructures dans le plan a b, mais ne peut donner aucune information sur une éventuelle multiplication du paramètre c.

Sur quelques très rares clichés, seules les diffractions dues à la maille moyenne apparaissent. Il est à noter que la symétrie qui apparaît est hexagonale plutôt que rhomboédrique : ceci peut avoir plusieurs causes, plus physiques que chimiques. D'une part, dans le cas de particules très fines, des réflexions h k l et h k \bar{l} peuvent apparaître surimposées sur les taches h k 0, surtout si le paramètre c^* est très petit. D'autre part, le phénomène de double diffraction peut se manifester quand un rayon diffracté joue le rôle de rayon incident pour une autre portion de la particule.

Dans un très grand domaine de composition, les réflexions de surstructure sont très évidentes :

- soit de manière quasi parfaite sur toute l'étendue du cliché (fig. V-4a)

- soit de manière localisée autour des taches fondamentales (fig. V-4b) ce qui doit traduire une plus faible extension des domaines cohérents

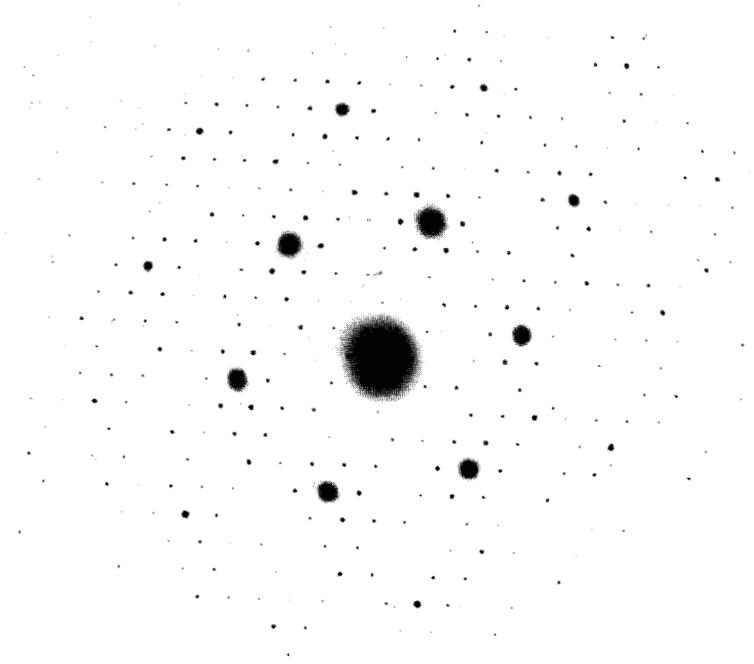
- soit "maclées", c'est à dire en présentant la superposition de deux diagrammes du type précédent symétriques par rapport à la direction $(1\ 1\ 0)_F$ (fig. V-5a).

Les réflexions de surstructure sont indexables dans la maille S :

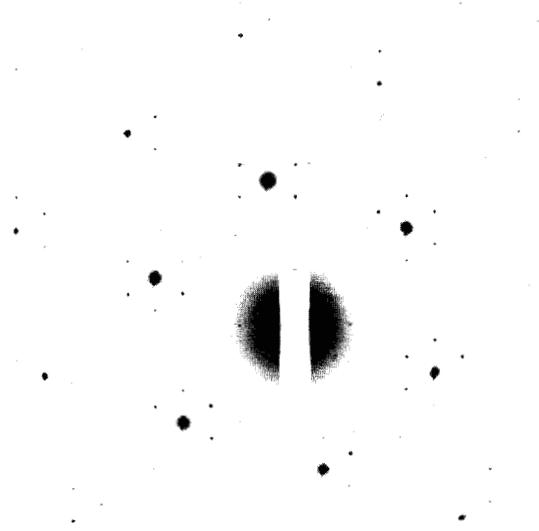
$$\vec{a}_S^* = (2 \vec{a}_F^* + \vec{b}_F^*)/7$$

$$\vec{b}_S^* = (-\vec{a}_F^* + 3\vec{b}_F^*)/7$$

Pour les solutions solides les plus riches en alcalino-terreux, les diffractions électroniques sont moins aisées d'interprétation et il est assez difficile d'obtenir un cliché aussi net que celui de la figure V-5b : la surstructure S' y est très clairement visible

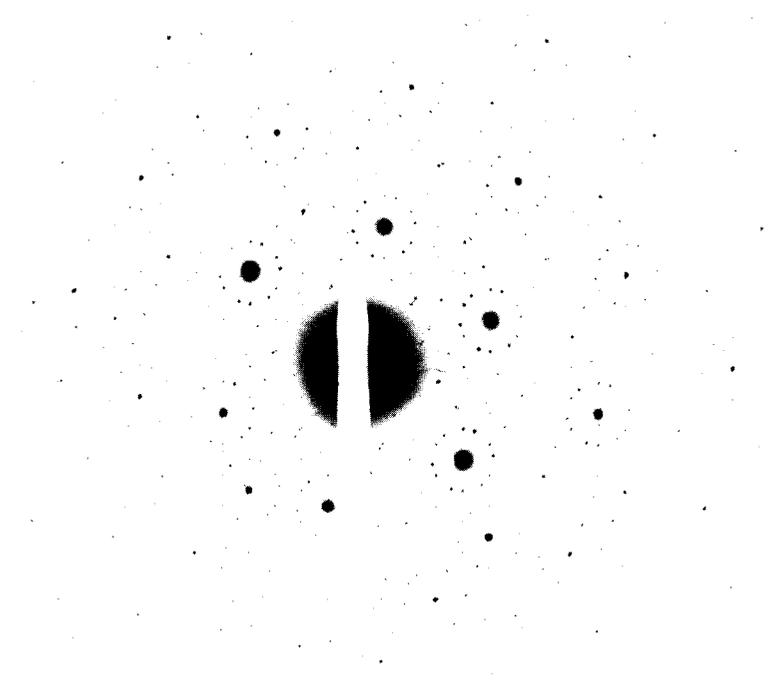


4a : $\text{Bi}_{0,837}\text{Ca}_{0,163}\text{O}_{1,419}$

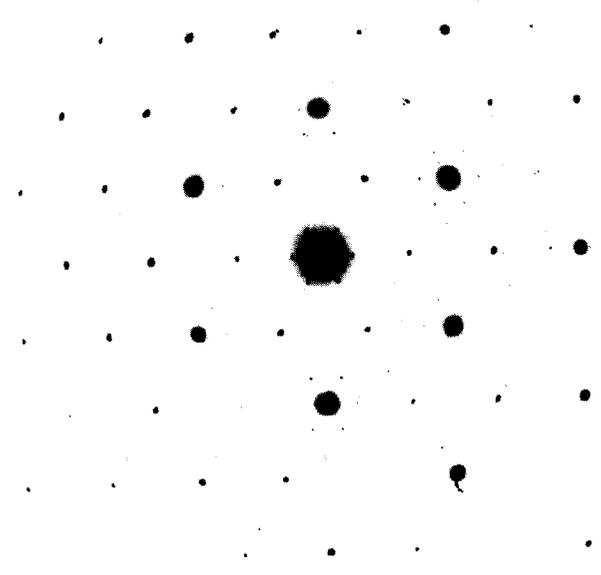


4b : $\text{Bi}_{0,837}\text{Ca}_{0,163}\text{O}_{1,419}$

Figures V-4a et V-4b. Clichés de diffraction électronique



5a : $\text{Bi}_{0,889}\text{Sr}_{0,111}\text{O}_{1,445}$



5b : $\text{Bi}_{0,750}\text{Sr}_{0,250}\text{O}_{1,375}$

Figures V-5a et V-5b. Clichés de diffraction électronique

mais paraît limitée au voisinage des taches fondamentales : peut-être s'agit-il d'un effet d'ordre dans des domaines de faibles dimensions.

V.3. INTERPRETATION

L'intensité significative de certaines réflexions de surstructures, tant en diffraction de rayons X que d'électrons, indique que les anions ne peuvent être seuls responsables de l'ordre qu'elle met en évidence et que, par conséquent, les cations sont impliqués. Comme l'a suggéré Tilley, s'appuyant sur notre étude structurale de $\text{Bi}_{0,765}\text{Sr}_{0,235}\text{O}_{1,383}(2)$, il est naturel de mettre en cause la répartition des cations dans la couche mixte.

Le cas le plus simple semble être celui de la surstructure S' : elle commence à se manifester pour des compositions voisines de $n = 0,36$ soit $x = 0,220$. Si celle-ci correspond à l'ordre le plus stable, pour neuf cations dans la maille F , il y a donc $1,98(2)M$ et 7Bi : soit dans la couche mixte $2M$ pour 1Bi . Une manière simple de rendre compte de ces proportions consisterait à ordonner les ions M et les ions Bi selon le schéma de la figure V-6.

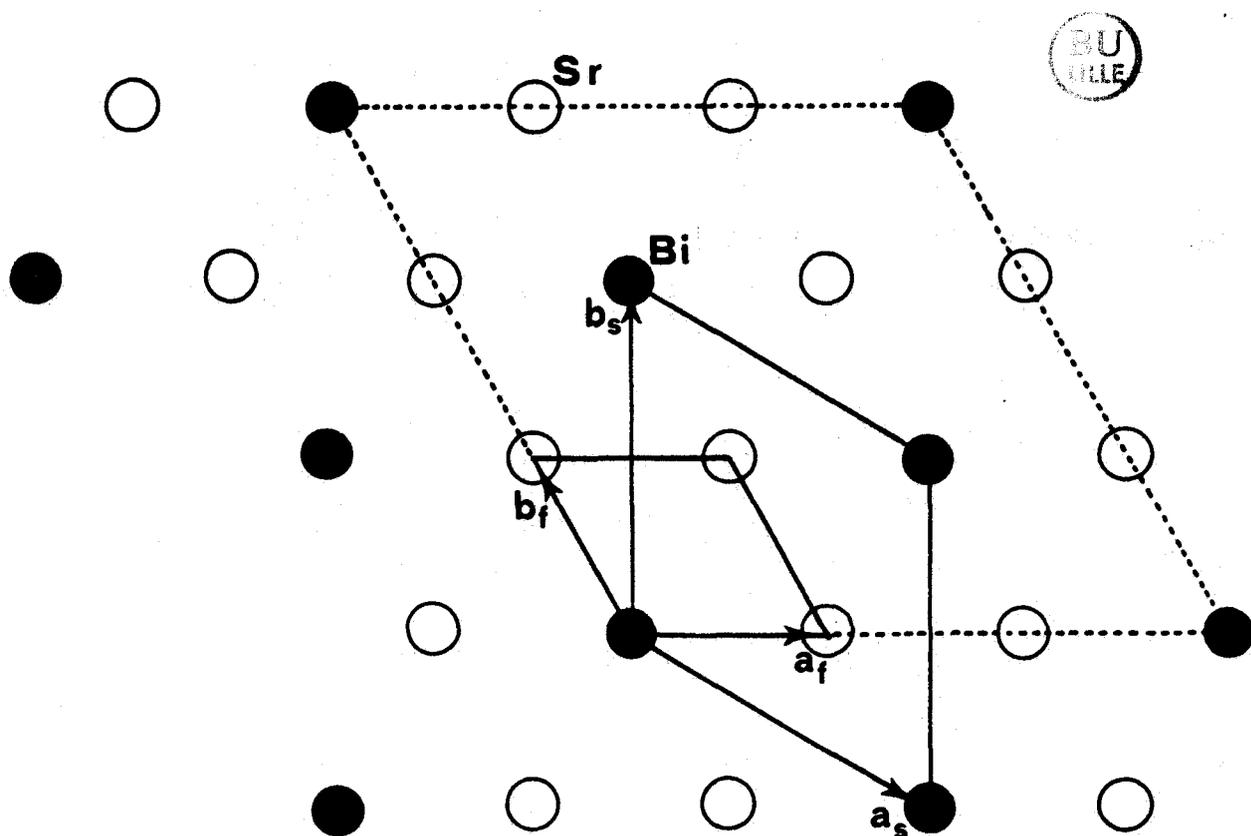


Figure V-6

Une telle disposition conduirait à définir une maille de surstructure S' telle que :

$$\vec{a}_{S'} = -\vec{b}_F + \vec{a}_F$$

$$\vec{b}_{S'} = \vec{a}_F + 2\vec{b}_F$$

Malheureusement, ceci s'avère en contradiction avec les clichés de précession et Weissenberg qui montrent tous deux que les mailles fondamentale et de surstructure doivent être colinéaires. Cette condition ne peut être satisfaite pour la composition $n = 0,36$. Par contre, la figure V-7 montre que ceci peut être réalisé pour une répartition correspondante à $7M + 2Bi$ dans la couche mixte, c'est à dire pour une fraction molaire égale à $0,412$. Cette solution est tout à fait plausible car la netteté de la surstructure tend à augmenter en même temps que x jusqu'à la limite du domaine évaluée à $0,42$.

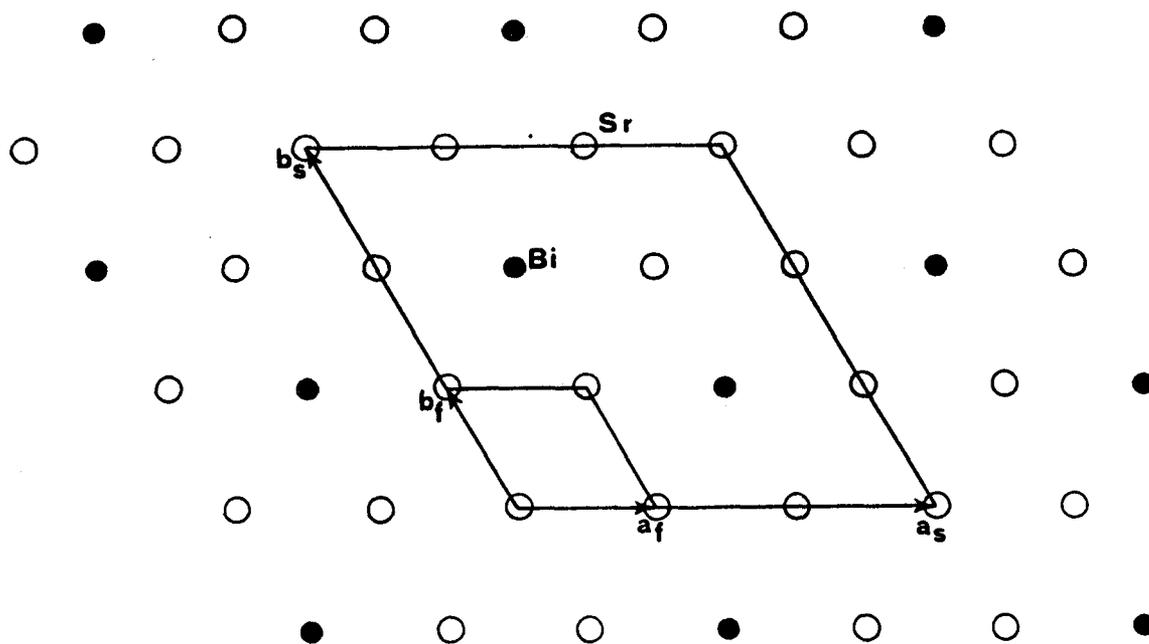


Figure V-7.

L'origine de la surstructure caractérisée par la maille S est plus difficile à mettre en évidence dans la mesure où elle apparaît dans un vaste domaine de composition, de $n = 0,20$ à $n = 0,36$.

La proportion proposée par Tilley ne nous paraît pas convenir puisque la disposition des ions dans la couche mixte qu'il préconise (2Bi pour 1M pour $n = 0,20$) doit aboutir à définir une maille de type S'.

Les modules des vecteurs a_s et b_s valent :

$$a_s = b_s = [(2a)^2 + (a\sqrt{3})^2]^{1/2} = a\sqrt{7}$$

La surface dans le plan (001) est égale à 7 fois la surface de la maille F et la maille S met donc en jeu 7 cations dans la couche mixte. La surstructure doit correspondre à une répartition très stable des ions Bi et M dans la maille.

Nous avons vu que l'énergie d'activation de la variété de basse température β_2 manifestait un maximum dans la région $n = 0,24 - 0,26$. Ce maximum pourrait être la manifestation de la présence d'un ordre particulièrement bien établi dans ce domaine de composition. Une maille S contenant 4Bi + 3M dans la couche mixte correspond à une maille F contenant $3/7M$ et $(4/7+2)$ Bi soit à une fraction molaire $n=0,25$. C'est précisément la composition où est observé le maximum de $E_a(\beta_2)$.

La répartition des ions M et Bi dans la couche mixte pourrait être celle proposée (fig. V-8).

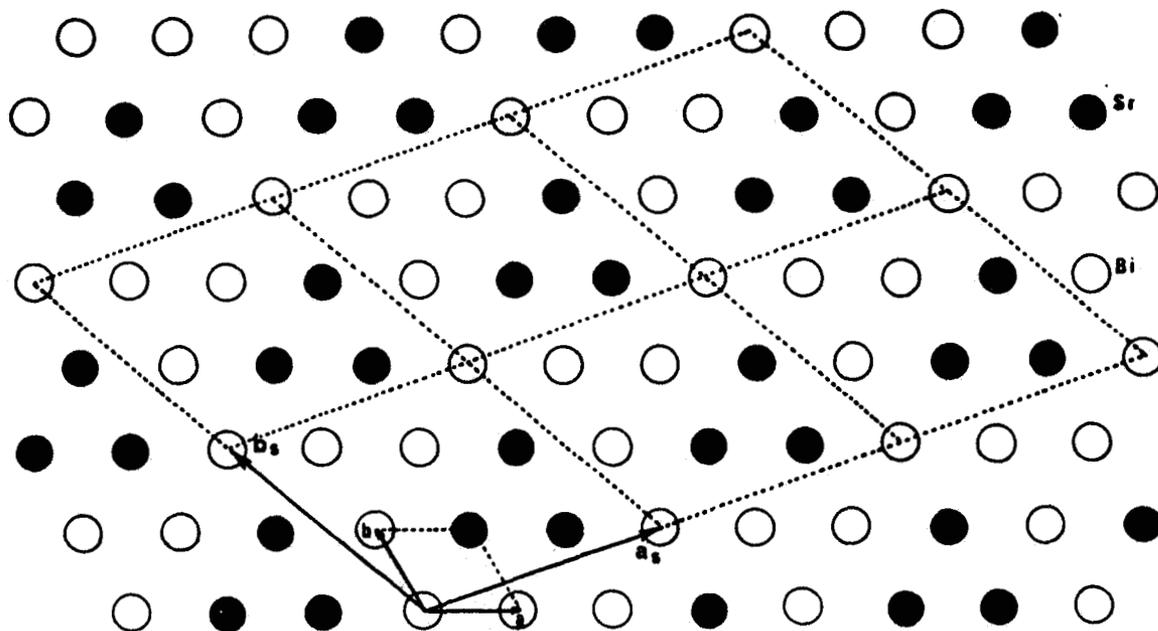


Figure V-8. Proposition de répartition des cations dans la couche mixte

C'est la seule qui respecte la présence des axes ternaires. De plus, les environnements de chacun des atomes sont très similaires : chaque Bi est entouré par 3 Bi et 3 M; chaque M est entouré par 4 Bi et 2 M. Ce qui est moins évident, c'est la raison de la stabilité exceptionnelle d'un tel arrangement et son maintien dans un domaine de composition aussi large. Seule, une étude structurale quantitative pourrait peut-être trancher cette question.

En tout état de cause, si notre hypothèse est exacte, le maximum observé dans $E_a(\beta_2)$ correspondrait à un maximum d'ordre pour $n = 0,25$. Lorsqu'on s'éloigne de cette composition, de part et d'autre, la proportion de micro-domaines ordonnés dans le solide décroît, ce qui favorise une diminution de l'énergie d'activation de la conduction.

L'influence de l'ordre sur les propriétés de transport est un phénomène bien connu. Nous avons d'ailleurs remarqué (chap. III) que l'énergie d'activation était plus élevée pour un échantillon recuit que pour un échantillon trempé. Ce phénomène, bien visible dans le cas où $M = Ba$ ($n = 0,27$), est plus estompé mais encore significatif pour $M = Sr$ et au voisinage des compositions $n = 0,25$ et $n = 0,38$.

Il s'avère donc que la conductivité de la variété β_2 est dominée par l'ordre cationique affectant la couche mixte : aux deux maxima observés dans les courbes $E_a(\beta_2) = f(x)$ (fig. III-12 et III-19) pour $n = 0,24-0,26$ (cas de Ca et Sr) et $n > 0,36$ (cas de Sr) correspondent des ordres cationiques particuliers.

Puisque les courbes $E_a(\beta_1)$ pour Ca et Sr (fig. III-12 et III-20) ne présentent pas de tels maxima, nous supposons que l'ordre cationique disparaît au moment de la transition. Cette disparition ne peut se faire sans rupture de liaisons (M, Bi)-O, ce qui entraîne la "libération" des atomes O(2) qui sont alors susceptibles de franchir plus facilement le goulot d'étranglement constitué par les trois atomes de bismuth périphériques.

L'hypothèse de la disparition de la surstructure au moment de la transition a été vérifiée dans le cas de maille S. Un monocristal de solution solide rhomboédrique a été sélectionné dans une préparation Bi_2O_3-CaO de composition $n = 0,28$. Le choix du calcium est motivé par la nécessité de disposer de réflexions de surstructure aussi intenses que possible. En accord avec nos observations qualitatives sur film, la surstructure S est d'autant plus visible que le substituant est plus léger, confirmant qu'elle traduit un ordre entre M et Bi.

Le cristal choisi ($0,58 \times 0,32 \times 0,013 \text{ mm}^3$), "coincé" dans un capillaire de silice, est étudié au moyen du diffractomètre automatique. Une fois repérée la maille fondamentale F, les réflexions de surstructure sont recherchées après transformation $F \rightarrow S$ selon les relations données précédemment.

Les paramètres de maille (Å), obtenus à 20°C, sont les suivants:

$$\begin{aligned} a_F &= 3,94(1) & c &= 27,85(1) \\ a_S &= 10,42 & c &= 27,85 \end{aligned}$$

Le tableau V.1 donne les intensités de quelques réflexions parmi les plus intenses observées

Tableau V.1
Intensité des réflexions de surstructure S



h	k	l	20°C		
			$a_S = 10,42 \text{ Å}$	$c_S = 27,85 \text{ Å}$	
4	1	0 (F)	122.000	87.000	62.000
5	2	0	15.000	9.000	0
4	2	0	11.600	9.400	0
7	3	0	9.400	10.100	550
5	3	0	15.500	21.200	0
5	4	0	10.300	8.500	0
3	6	0 (F)	206.000	208.000	130.000

Le cristal est alors chauffé progressivement. Une portion limitée du réseau réciproque ($l < 2$) est explorée systématiquement à 500 et 800°C. L'intensité des réflexions fondamentales de référence ou contenues dans le domaine angulaire diminue d'environ 30% entre 20 et 800°C.

Par contre, l'intensité des réflexions de surstructure est, à deux ou trois exceptions près, nulle à 800°C. Seule l'annulation des réflexions mesurées au début du séjour à 800°C est significative car le cristal a été détérioré, sans doute par réaction avec la silice du capillaire.

L'expérience mériterait sans doute d'être reprise sur un cristal de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ par exemple, afin de bénéficier d'une température de transition plus faible qui éviterait la détérioration du cristal.

Références bibliographiques

- 1- R.J. D. TILLEY, *J. Solid State Chem.* 41, 233 (1982)
- 2- P. CONFLANT, J.C. BOIVIN et D. THOMAS, *J. Solid State Chem.* 35, 192 (1980)

CHAPITE VI

DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSIONS



L'étude des solutions solides rhomboédriques d'oxydes mixtes de bismuth et d'alcalino-terreux s'est révélée particulièrement fructueuse en ce qui concerne les propriétés structurales et électriques

Comme nous l'indiquions dans l'introduction, l'existence d'un important domaine de non-stoechiométrie "oxygénée" offre l'opportunité d'une étude de l'évolution des propriétés en fonction du degré de non-stoechiométrie.

Nous pouvons résumer nos résultats de la manière suivante :

- Il existe dans les systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ une solution solide présentant, à température ambiante, une symétrie rhomboédrique. Elle répond à la formule $\text{Bi}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_{1,5-x/2}$ où M = Ca, Sr ou Ba, qui met en évidence le caractère lacunaire du réseau oxygéné.

C'est dans le cas où M = Sr qu'elle présente le plus grand domaine d'existence ($0,10 < x < 0,266$) ; à l'inverse, dans le cas où M=Ba, le domaine est particulièrement étroit, à température ambiante du moins. Le cas où M = Ca est intermédiaire : le domaine est aussi étendu que celui du strontium à haute température mais ne peut être préservé totalement à température ambiante.

C'est donc la solution solide $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{1,5-x/2}$ qui a naturellement fait l'objet du plus grand nombre d'investigations.

- L'étude structurale par diffraction x sur monocristal a permis, dans un premier temps, de mettre en évidence les traits caractéristiques de la structure : blocs constitués de trois couches cationiques, une mixte (M, Bi) et deux couches Bi "pures" séparées de couches oxygénées selon la séquence



L'espace entre deux blocs accueille le complément des ions oxydes non pris en compte dans les blocs.

Les études structurales réalisées sur plusieurs échantillons ont permis de montrer que l'organisation en blocs ou feuillets ne dépend ni de la nature du cation M, ni de la composition.

- Le caractère lacunaire du réseau oxygéné fait de ces solutions solides des conducteurs ioniques potentiels. Cette propriété est confirmée par des mesures du nombre de transport de l'oxygène. Mais la valeur mesurée ne devient égale à l'unité, aux imprécisions près, qu'au-delà d'une modification structurale mise en évidence par diffraction X, analyse thermique différentielle et mesure de la conductivité.

La réalisation de mesures de conductivité sur monocristal met en évidence la forte anisotropie du phénomène de conduction, avant et après la modification. Cette dernière modifie donc l'intensité de ce phénomène sans en altérer la nature. L'existence de véritables "plans de conduction" analogues à ceux rencontrés dans l'alumine β et situés dans l'espace compris entre deux feuillets rend bien compte de ces observations. Les interactions entre ions mobiles et cations du squelette sont donc limitées aux interactions entre les ions oxydes du plan de conduction et les ions bismuth constituant la périphérie du feuillet. On conçoit alors que la forte polarisabilité du cation Bi^{3+} (estimée à $3,3\text{\AA}^3$ d'après VERKERK(1)) soit un facteur déterminant de la conductivité des solutions solides et que la substitution du bismuth par un élément alcalino-terreux beaucoup moins polarisable (1) n'a pas d'influence spectaculaire sur la conductivité, du moins à haute température.

- L'importance des phénomènes observés à l'occasion de la modification (augmentations simultanées du paramètre c de la maille et de la conductivité, effet thermique) indique que nous avons à faire à une transition du premier ordre et que le sous-réseau oxygéné n'est pas seul mis en cause à l'occasion de cette modification. Une étude structurale, par diffraction X en fonction de la température, sur un monocristal de compositions $\text{Bi}_{0,844}\text{Ba}_{0,156}\text{O}_{1,422}$ montre que l'organisation en couches cationiques Bi-M, Bi-Bi n'est pas affectée au passage de la transition et que la structure doit sa stabilité au

maintien des liaisons courtes Bi-O(1). Par contre, le phénomène de conduction se trouve amplifié par la participation des atomes O(2) qui quittent les feuillets pour gagner le plan de conduction. Cette arrivée de nouveaux porteurs dans les sites d'accueil de ce plan provoque l'augmentation brutale de la conductivité et explique le fait que la modification prend l'allure d'une transition du premier ordre.

- Dans la forme de haute température appelée β_1 , l'énergie d'activation augmente lentement avec le taux de substitution avec peut-être une stabilisation au voisinage de 0,6eV pour les taux les plus élevés. Les valeurs de $E_a(\beta_1)$ sont donc comprises entre celle observée dans Bi_2O_3 pur (2)(0,4eV) et les valeurs mesurées par VERKERK dans les solutions solides $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ à haute température (1) (0,6-0,8eV). Des valeurs aussi faibles pour la migration de l'ion oxygène volumineux et doublement chargé impliquent des interactions faibles entre ions mobiles et cations, ce qui est rendu possible, comme nous l'avons noté, par l'existence de plans de conduction "bordés" par des atomes de bismuth.

L'absence de variation significative de $E_a(\beta_1)$ avec le taux de substitution x est en accord avec le fait que les ions mobiles du plan de conduction sont protégés par les couches Bi des effets de la substitution qui n'affecte que la couche mixte au coeur du feuillet. La faible augmentation observée résulte vraisemblablement de l'accroissement des interactions entre ions mobiles.

Le terme préexponentiel σ_0 de β_1 varie peu avec x : cette observation est en accord avec l'hypothèse d'une participation pratiquement totale de tous les ions oxygène autres que O(1) à la conduction.

L'absence de variations significatives de E_a et σ_0 conduit à des valeurs de $\sigma(\beta_1)$ élevées (en raison du nombre important d'ions impliqués) et pratiquement indépendants de la composition.

- L'ensemble de ces observations conduit à conclure que le transport des ions oxygène dans la solution solide rhomboédrique de haute température β_1 est un processus :

* pratiquement bidimensionnel (ce qui n'exclut pas l'utilisation "instantanée" des sites O(2) devenus vacants à l'intérieur du feuillet)

* qui présente les caractéristiques des phases possédant un sous-réseau d'ions mobiles quasi-liquide ("liquid-like model"), ce qui implique que E_a correspond essentiellement à une énergie de migration ΔH_m des ions.

La situation dans la variété de basse température β_2 est plus complexe.

- Le nombre de transport des ions oxygène n'est pas égal à 1.

- L'énergie d'activation est plus élevée que dans β_1 : selon la nature du cation substituant et la composition, elle est de 0,1 à 0,60 eV plus forte. L'évolution de cette différence en fonction de la nature du cation est peut-être significative au voisinage de $x = 0,15-0,16$, composition commune aux trois systèmes, $E_a(\beta_2)$ vaut 0,86 eV dans le cas de Ca (tab. III.2), 0,89 eV dans le cas de Sr (tab. III.1) (nous avons retenu cette valeur de préférence à celle du tableau III.3 car les mesures ont été faites dans des conditions expérimentales identiques à celles du tableau III-2) et supérieure à 1 eV dans le cas de Ba (fig. III-13).

L'examen du tableau II.8 montre que "l'épaisseur" du plan de conduction diminue sensiblement quand la taille du cation substituant augmente : c'est exactement le phénomène inverse de celui que nous observons à la transition $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ et qui se traduit alors par une diminution significative de E_a . Il se confirme donc, au moins dans cette zone de composition, que le processus de conduction est sensible à l'évolution des paramètres géométriques. Ce n'est pas, cependant, le seul facteur à prendre en considération puisque, d'après le tableau II.5 b, l'épaisseur du plan de conduction varie peu dans la zone $x = 0,12-0,15$ alors que $E_a(\beta_2)$ présente un maximum vers 0,15. Mais nous avons vu dans le chapitre précédent l'importance des phénomènes d'ordre cationique qui sont eux-mêmes capables de susciter un ordre entre les anions et donc d'introduire un terme supplémentaire du type ΔH_a en énergie d'association des défauts tel que $E_a = \Delta H_m + \Delta H_a$ ($\Delta H_m =$ énergie de migration représentant essentiellement les interactions entre ions oxydes et ions Bi^{3+}). Une confirmation de l'importance du terme ΔH_a est donnée par l'échantillon le plus riche en strontium (tab. II.5 b) : l'épaisseur du plan de conduction a augmenté sensiblement alors que E_a est proche de la valeur maximum observée de 1,2

eV. L'existence d'un phénomène d'ordre, différent dans sa nature de celui qui se manifeste vers $x = 0,15$ et correspondant à la surstructure S', rendrait compte de ce comportement. L'importance du terme ΔH_a (surtout si ΔH_m est plus faible dans cette région en raison de l'augmentation de l'épaisseur du plan de conduction) suggère que la configuration ordonnée doit être particulièrement stable. Nous poursuivons actuellement l'étude du phénomène.

En conclusion, les propriétés de conduction des solutions solides rhomboédriques $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1,5-x/2}$ où $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ sont dominées par l'influence des caractéristiques structurales et des propriétés particulières de l'ion Bi^{3+} (polarisabilité). Des corrélations ont été mises en évidence; il reste à les caractériser plus finement du point de vue structural. C'est dans cette voie que se poursuit actuellement ce travail.



Références bibliographiques

- 1- M. VERKERK, Thèse, Technische Hogeschool TWENTE, p.42 (1982)
- 2- H.A. HARWIG and A.G. GERARDS, J. Solid State Chem. 26,265 (1978)



Les propriétés de conduction par ions oxydes de solutions solides $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1,5-x/2}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) déficitaires en oxygène ont fait l'objet d'investigations. La conductivité σ a été mesurée par la méthode des impédances complexes et le nombre de transport ionique de l'oxygène t_i évalué au moyen d'une pile de concentration Air, Au/ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ / Au, O_2 (1 atm).

L'allure de la conductivité en fonction de la température, caractérisée par une augmentation importante et réversible de σ à une température T_t ($T_t = f(x, \text{M})$) et du nombre de transport ($t_i \neq 1$ pour $T > T_t$), a conduit à la mise en oeuvre de déterminations structurales par diffraction X sur monocristal :

- à température ambiante : la structure de la variété la moins conductrice est constituée de feuillets séparés par des plans de conduction ;

- en fonction de la température : l'analyse des résultats montre que le saut de conductivité s'accompagne d'une augmentation du nombre d'ions oxydes participant au phénomène de conduction.

L'évolution de l'énergie d'activation en fonction de T ou de x est analysée. L'origine des deux maxima observés sur la courbe $E_a = f(x)$, à $T < T_t$, lorsque $\text{M} = \text{Sr}$, est discutée à la lumière des résultats obtenus par diffraction électronique sur des échantillons de différentes compositions. Une interprétation est proposée qui fait appel à l'apparition de deux types d'ordre au sein du réseau cationique.

MOTS-CLES :

- Oxydes mixtes de bismuth et d'alcalino-terreux
- Structures cristallines
- Conductivité et nombre de transport par ions oxygène
- diffraction électronique