

Etude des propriétés de conduction ionique des solutions solides $\text{Bi}_{1-x}^{3+}(\text{A}_{0,5}^{2+}\text{B}_{0,5}^{5+})_x\text{O}_{1,5+0,25x}$ ($\text{A} \equiv \text{Pb}, \text{Mg}$; $\text{B} \equiv \text{Nb}, \text{Ta}$)

B. Farahat Laroussi et S. Khairoun

Laboratoire de Chimie Minérale du Solide, Faculté des Sciences, Université Abdelmalek Essaadi, B.P. 2121, Tetouan (Maroc)

J.M. Réau* et A. Tressaud

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)

(Reçu Juillet 3, 1993)

Abstract

The ionic conductivity properties of $\text{Bi}_{1-x}^{3+}(\text{A}_{0,5}^{2+}\text{B}_{0,5}^{5+})_x\text{O}_{1,5+0,25x}$ ($\text{A} \equiv \text{Pb}, \text{Mg}$; $\text{B} \equiv \text{Nb}, \text{Ta}$) solid solutions with the fluorite-type structure have been studied between 298 and 623 K. Good electrical performances have been obtained. Correlations have been established between the electrical and structural properties.

Résumé

Les propriétés de conduction ionique des solutions solides $\text{Bi}_{1-x}^{3+}(\text{A}_{0,5}^{2+}\text{B}_{0,5}^{5+})_x\text{O}_{1,5+0,25x}$ ($\text{A} \equiv \text{Pb}, \text{Mg}$; $\text{B} \equiv \text{Nb}, \text{Ta}$) de structure dérivée du type fluorine ont été étudiées entre 298 et 623 K. De bonnes performances électriques ont été obtenues. Des corrélations ont été établies entre propriétés électriques et structurales.

1. Introduction

La structure de la variété de haute température, δ , de Bi_2O_3 dérive du type fluorine ($Fm\bar{3}m$). La présence dans ce matériau de cations de haute polarisabilité et d'un nombre élevé de lacunes anioniques lui confère une conductivité ionique très élevée: $\sigma_{730^\circ\text{C}} \approx 1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ [1–8]. Cependant ce matériau n'est stable qu'à haute température ($t \geq 730^\circ\text{C}$).

La variété, δ , de Bi_2O_3 a pu être stabilisée à la température ordinaire dans de nombreuses solutions solides mises en évidence au sein de systèmes tels que $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ [9–11], $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ [12], $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ [13], $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ [14]. Les diverses solutions solides de formulation générale $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{MO}_n)_x$ se sont avérées des matériaux à mobilité élevée de l'ion O^{2-} . Au sein de chaque solution solide, les performances sont d'autant plus élevées que le matériau comporte un nombre élevé de lacunes [9–14].

Les solutions solides $\text{Bi}_{1-2x}\text{A}_x\text{B}_x\text{O}_{2-y}$ [$y = (1-x)/2$] ($\text{A} \equiv \text{Pb}, \text{Mg}$; $\text{B} \equiv \text{Nb}, \text{Ta}$), mises en évidence au sein des systèmes pseudo-binaires $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [15], de type structural $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\delta$, déficitaires en anions, étaient

susceptibles de présenter de bonnes performances électriques. Nous avons donc entrepris l'étude des propriétés de transport de ces solutions solides. Dans la suite de ce travail, elles seront représentées par les formulations $\text{Bi}_{1-x}(\text{A}_{0,5}\text{B}_{0,5})_x\text{O}_{1,5+0,25x}$, qui explicitent les nombres de lacunes (\square) dans les positions anioniques normales de la structure de type fluorine ($n_{\square} = 0,5 - 0,25x$).

2. Partie expérimentale

Les différentes compositions qui ont fait l'objet de mesures électriques appartiennent aux différentes solutions solides $\text{Bi}_{1-x}(\text{Pb}_{0,5}\text{B}_{0,5})_x\text{O}_{1,5+0,25x}$ ($\text{B} \equiv \text{Nb}, \text{Ta}$) et $\text{Bi}_{1-x}(\text{Mg}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})_x\text{O}_{1,5+0,25x}$. Elles sont obtenues, suivant Réf. 15, par synthèse directe des oxydes à haute température (1000–1200 K). Les caractéristiques cristallographiques de ces matériaux sont données dans le Tableau 1.

Les propriétés électriques ont été déterminées sur des échantillons mis sous forme de pastille et frittés à des températures très proches des températures de synthèse. Leur compacité est de l'ordre de 90%. Des électrodes d'or sont déposées sur ces pastilles par évaporation sous vide (évaporateur Edwards). Les me-

*Correspondance à cet auteur.

TABLEAU 1. Paramètres cristallographiques des solutions solides $\text{Bi}_{1-x}(\text{A}_{0,5}\text{B}_{0,5})_x\text{O}_{1,5+0,25x}$ ($\text{A} \equiv \text{Pb}, \text{Mg}$; $\text{B} \equiv \text{Nb}, \text{Ta}$) de type $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ (symétrie cubique, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$)

Matériaux	Paramètre a_c (Å)
$\text{Bi}_{1-x}(\text{Pb}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})_x\text{O}_{1,5+0,25x}$ ($0,10 \leq x \leq 0,20$)	
$x = 0,10$	$5,523 \pm 0,001$
$x = 0,20$	$5,514 \pm 0,002$
($0,48 \leq x \leq 0,64$)	
$x = 0,48$	$5,440 \pm 0,001$
$x = 0,64$	$5,404 \pm 0,002$
$\text{Bi}_{1-x}(\text{Pb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})_x\text{O}_{1,5+0,25x}$ $x = 0,12$	$5,542 \pm 0,002$
$\text{Bi}_{1-x}(\text{Mg}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})_x\text{O}_{1,5+0,25x}$ ($0,20 \leq x \leq 0,29$)	
$x = 0,20$	$5,520 \pm 0,001$
$x = 0,29$	$5,500 \pm 0,001$

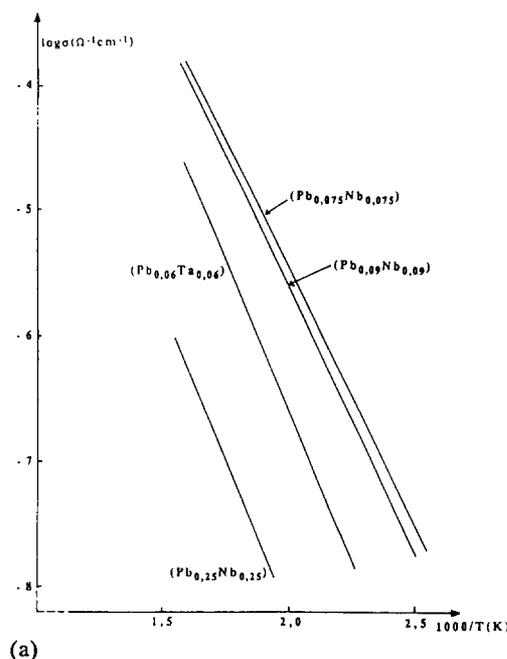
sures électriques ont été effectuées par spectroscopie d'impédance.

3. Résultats

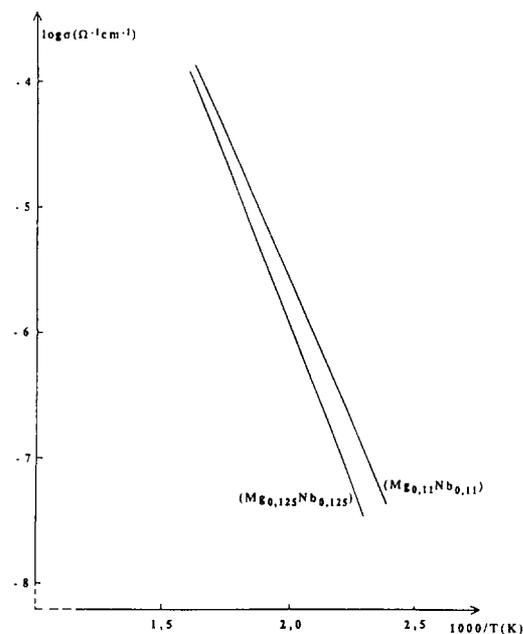
Les Figs. 1(a) et 1(b) donnent les variations de conductivité avec la température pour les divers échantillons étudiés, $\text{Bi}_{1-x}(\text{Pb}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})_x\text{O}_{1,5+0,25x}$ ($x = 0,15; 0,18; 0,50$), $\text{Bi}_{1-x}(\text{Pb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})_x\text{O}_{1,5+0,25x}$ ($x = 0,12$) et $\text{Bi}_{1-x}(\text{Mg}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})_x\text{O}_{1,5+0,25x}$ ($x = 0,22; 0,25$). Dans le domaine de température considéré (298–623 K), la variation de conductivité avec la température suit une loi de type Arrhénius [$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E_\sigma/kT)$], quelque soit l'échantillon considéré. Nous avons rassemblé dans le Tableau 2 les valeurs du facteur préexponentiel σ_0 et de l'énergie d'activation ΔE_σ ainsi que les valeurs de conductivité à 500 et 623 K. A titre de comparaison, les données électriques des matériaux $\text{Bi}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}_{1,5+0,5x}$ ($x = 0,20; 0,25$) [14] de structure dérivée du type $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ ont été reportées dans le Tableau 2. Nous avons également reporté dans ce tableau les valeurs de $\sigma_{623 \text{ K}}$ et de ΔE_σ relatives à $\text{Bi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{1,5+x}$ ($x = 0,15$) et $\text{Bi}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{1,5+x}$ ($x = 0,20$): les valeurs de ΔE_σ ont été calculées à partir de la variation de conductivité avec la température déterminée entre 650 et 850 K et les valeurs de $\sigma_{623 \text{ K}}$ ont été extrapolées à partir de ce domaine de plus haute température.

La comparaison des propriétés électriques des diverses solutions solides étudiées met en évidence les résultats suivants:

(i) Le remplacement au sein des solutions solides $\text{Bi}_{1-x}(\text{A}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})_x\text{O}_{1,5+0,25x}$ ($\text{A} \equiv \text{Pb}, \text{Mg}$) de deux ions Bi^{3+} par les couples cationiques ($\text{A}^{2+} + \text{Nb}^{5+}$) entraîne une diminution de la conductivité et une augmentation de l'énergie d'activation (Tableau 2):



(a)



(b)

Fig. 1. (a) Variation de la conductivité avec la température pour les matériaux de compositions $\text{Bi}_{1-x}(\text{Pb}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})_x\text{O}_{1,5+0,25x}$ ($x = 0,15; 0,18; 0,50$) et $\text{Bi}_{1-x}(\text{Pb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})_x\text{O}_{1,5+0,25x}$ ($x = 0,12$). (b) Variation de la conductivité avec la température pour les matériaux de compositions $\text{Bi}_{1-x}(\text{Mg}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})_x\text{O}_{1,5+0,25x}$ ($x = 0,22; 0,25$).

$$\sigma_{623 \text{ K}} (\text{Pb}_{0,075}\text{Nb}_{0,075}) > \sigma_{623 \text{ K}} (\text{Pb}_{0,09}\text{Nb}_{0,09})$$

$$\sigma_{623 \text{ K}} (\text{Pb}_{0,09}\text{Nb}_{0,09}) > \sigma_{623 \text{ K}} (\text{Pb}_{0,25}\text{Nb}_{0,25})$$

$$\sigma_{623 \text{ K}} (\text{Mg}_{0,11}\text{Nb}_{0,11}) > \sigma_{623 \text{ K}} (\text{Mg}_{0,125}\text{Nb}_{0,125})$$

TABLEAU 2. Paramètres électriques de quelques compositions de différentes solutions solides de structure type $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\delta$

	$\log \sigma_0$ ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹ ±0,02	ΔE_σ (eV) ±0,01	$\log \sigma_{500 \text{ K}}$ ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹ ±0,02	$\log \sigma_{623 \text{ K}}$ ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹ ±0,02
$\text{Bi}_{0,85}\text{Pb}_{0,075}\text{Nb}_{0,075}\text{O}_{1,5375}$	2,61	0,80	-5,45	-3,86
$\text{Bi}_{0,82}\text{Pb}_{0,09}\text{Nb}_{0,09}\text{O}_{1,545}$	2,76	0,83	-5,61	-3,96
$\text{Bi}_{0,50}\text{Pb}_{0,25}\text{Nb}_{0,25}\text{O}_{1,625}$	1,59	0,97	-8,19	-6,26
$\text{Bi}_{0,88}\text{Pb}_{0,06}\text{Ta}_{0,06}\text{O}_{1,530}$	3,08	0,96	-6,60	-4,69
$\text{Bi}_{0,78}\text{Mg}_{0,11}\text{Nb}_{0,11}\text{O}_{1,555}$	3,49	0,90	-5,59	-3,80
$\text{Bi}_{0,75}\text{Mg}_{0,125}\text{Nb}_{0,125}\text{O}_{1,5625}$	4,34	1,02	-5,94	-3,91
$\text{Bi}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}\text{O}_{1,65}$ [12]	4,49	0,99		-3,52
$\text{Bi}_{0,80}\text{Ta}_{0,20}\text{O}_{1,70}$ [12]	4,51	1,20		-5,20
$\text{Bi}_{0,80}\text{Te}_{0,20}\text{O}_{1,60}$ [14]	4,26	0,83	-4,11	-2,46
$\text{Bi}_{0,75}\text{Te}_{0,25}\text{O}_{1,625}$ [14]	4,04	0,87	-4,73	-3,0

$$\Delta E_\sigma (\text{Pb}_{0,075}\text{Nb}_{0,075}) < \Delta E_\sigma (\text{Pb}_{0,09}\text{Nb}_{0,09})$$

$$\Delta E_\sigma (\text{Pb}_{0,09}\text{Nb}_{0,09}) < \Delta E_\sigma (\text{Pb}_{0,25}\text{Nb}_{0,25})$$

$$\Delta E_\sigma (\text{Mg}_{0,11}\text{Nb}_{0,11}) < \Delta E_\sigma (\text{Mg}_{0,125}\text{Nb}_{0,125})$$

Cette variation des propriétés électriques en fonction du taux de substitution est analogue à celle observée antérieurement au sein des solutions solides $\text{Bi}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{1,5+x}$ ($\text{B} \equiv \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) [12].

(ii) Pour un même taux de substitution, le matériau du niobium comporte de meilleures performances électriques que le matériau du tantale:

$$\sigma_{623 \text{ K}} (\text{Pb}_{0,075}\text{Nb}_{0,075}) > \sigma_{623 \text{ K}} (\text{Pb}_{0,06}\text{Ta}_{0,06})$$

$$\Delta E_\sigma (\text{Pb}_{0,075}\text{Nb}_{0,075}) < \Delta E_\sigma (\text{Pb}_{0,06}\text{Ta}_{0,06})$$

(les valeurs de x correspondant à ces deux matériaux ne sont pas identiques mais relativement proches). Ce résultat est analogue à ceux issus de la comparaison des propriétés électriques des solutions solides $\text{Bi}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{1,5+x}$ ($\text{B} \equiv \text{Nb}, \text{Ta}$).

(iii) Pour un même taux de substitution, le matériau du plomb présente de meilleures performances que celui du magnésium:

$$\sigma_{623 \text{ K}} (\text{Pb}_{0,09}\text{Nb}_{0,09}) > \sigma_{623 \text{ K}} (\text{Mg}_{0,11}\text{Nb}_{0,11})$$

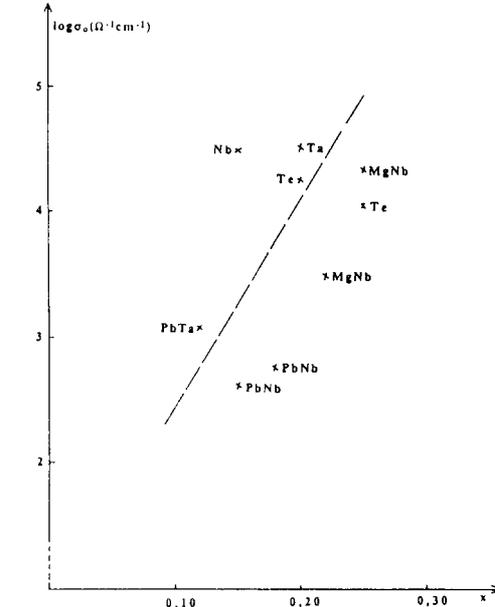
$$\Delta E_\sigma (\text{Pb}_{0,09}\text{Nb}_{0,09}) < \Delta E_\sigma (\text{Mg}_{0,11}\text{Nb}_{0,11})$$

(les valeurs de x relatives à ces deux matériaux sont également relativement proches).

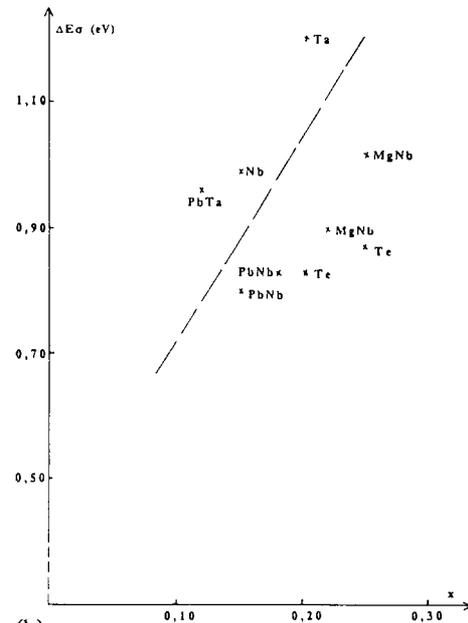
Ce résultat semble lié essentiellement à la présence de cations de polarisabilité plus élevée dans le matériau du plomb. La polarisabilité de l'ion Pb^{2+} (3,7) est élevée et nettement supérieure à celle de l'ion Mg^{2+} (0,2) [16]. La présence dans un conducteur anionique de cations de polarisabilité élevée entraîne en effet une plus grande facilité de mouvement des porteurs de charge [17, 18].

4. Discussion

Les variations de $\log \sigma_0$ et de ΔE_σ en fonction de x sont représentées respectivement dans les Figs. 2(a) et 2(b) pour les divers matériaux étudiés. A titre de



(a)



(b)

Fig. 2. (a) Variation de $\log \sigma_0$ en fonction du taux de substitution pour les différents matériaux étudiés: ($\text{Pb}_{0,075}\text{Nb}_{0,075}$), ($\text{Pb}_{0,09}\text{Nb}_{0,09}$), ($\text{Pb}_{0,06}\text{Ta}_{0,06}$), ($\text{Mg}_{0,11}\text{Nb}_{0,11}$), ($\text{Mg}_{0,125}\text{Nb}_{0,125}$), ($\text{Nb}_{0,15}$), ($\text{Ta}_{0,20}$), ($\text{Te}_{0,20}$) et ($\text{Te}_{0,25}$). (b) Variation de ΔE_σ en fonction du taux de substitution pour les différents matériaux étudiés: ($\text{Pb}_{0,075}\text{Nb}_{0,075}$), ($\text{Pb}_{0,09}\text{Nb}_{0,09}$), ($\text{Pb}_{0,06}\text{Ta}_{0,06}$), ($\text{Mg}_{0,11}\text{Nb}_{0,11}$), ($\text{Mg}_{0,125}\text{Nb}_{0,125}$), ($\text{Nb}_{0,15}$), ($\text{Ta}_{0,20}$), ($\text{Te}_{0,20}$) et ($\text{Te}_{0,25}$).

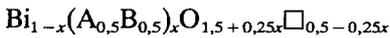
comparaison, nous avons reporté dans ces figures les paramètres électriques relatifs aux compositions suivantes de structure dérivée du type $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\delta$, $\text{Bi}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}\text{O}_{1,65}$ [12], $\text{Bi}_{0,80}\text{Ta}_{0,20}\text{O}_{1,70}$ [12], $\text{Bi}_{0,80}\text{Te}_{0,20}\text{O}_{1,60}$ [14] et $\text{Bi}_{0,75}\text{Te}_{0,25}\text{O}_{1,625}$ [14]: $\log \sigma_0$ et ΔE_σ augmentent simultanément lorsque x croît. Ces résultats différencient ces matériaux des conducteurs oxyde $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{1,5}$ de structure dérivée également du type $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ et contenant soit l'ion yttrium, soit un ion lanthanidique de petite taille ($\text{Ln} \equiv \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) [19–21]: ces derniers sont en effet caractérisés dans le domaine de basse température ($T < 820 \text{ K}$) par une énergie d'activation indépendante de x et une diminution linéaire de $\log \sigma_0$ avec x croissant. La variation des propriétés électriques avec la composition des solutions solides $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{1,5}$ a été interprétée dans ce domaine de température de la manière suivante [20, 21]:

(i) Les barrières de potentiel que doivent franchir les ions mobiles sont indépendantes de la composition.

(ii) Les ions oxygène sont partiellement ordonnés et la concentration d'ions mobiles diminue fortement lorsque le taux de substitution augmente.

Les variations avec la composition des paramètres électriques, $\log \sigma_0$ et ΔE_σ , observées pour les solutions solides $\text{Bi}_{1-x}(\text{A}_{0,5}\text{B}_{0,5})_x\text{O}_{1,5+0,25x}$ sont très différentes (Fig. 2(a) et 2(b)). Elles suggèrent que ces solutions solides sont désordonnées comme $\text{Bi}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{1,5+x}$ ($\text{B} \equiv \text{Nb}, \text{Ta}$) et que la conductivité ionique de ces matériaux est liée essentiellement à l'énergie d'activation ΔE_σ .

Les solutions solides $\text{Bi}_{1-x}(\text{A}_{0,5}\text{B}_{0,5})_x\text{O}_{1,5+0,25x}$ lacunaires en anions peuvent être représentées par la formulation



dans laquelle $\square_{0,5-0,25x}$ représente le nombre de lacunes anioniques.

La Fig. 3 donne la variation de ΔE_σ en fonction du nombre de lacunes pour les compositions $(\text{Pb}_{0,075}\text{Nb}_{0,075})$, $(\text{Pb}_{0,09}\text{Nb}_{0,09})$, $(\text{Pb}_{0,06}\text{Ta}_{0,06})$, $(\text{Mg}_{0,11}\text{Nb}_{0,11})$, $(\text{Mg}_{0,125}\text{Nb}_{0,125})$ et également pour les matériaux $\text{Bi}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}\text{O}_{1,65}$ [12], $\text{Bi}_{0,80}\text{Ta}_{0,20}\text{O}_{1,70}$ [12], $\text{Bi}_{0,80}\text{Te}_{0,20}\text{O}_{1,60}$ et $\text{Bi}_{0,75}\text{Te}_{0,25}\text{O}_{1,625}$ [14] qui comportent des valeurs du taux de substitution proches de celles des compositions étudiées.

Les points représentatifs de ces matériaux se répartissent respectivement autour de deux droites, (D_1) pour les compositions comportant un seul cation substitutionnel, (D_2) pour celles qui présentent deux cations substitutionnels. Une diminution de ΔE_σ lorsque le nombre de lacunes augmente est observée au sein de ces deux séries de matériaux.

L'extrapolation des droites (D_1) et (D_2) à $n_\square = 0,5$ conduit à une valeur de $\Delta E_\sigma \approx 0,45 \text{ eV}$, proche de celle de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\delta$. Il peut être suggéré que le mécanisme de

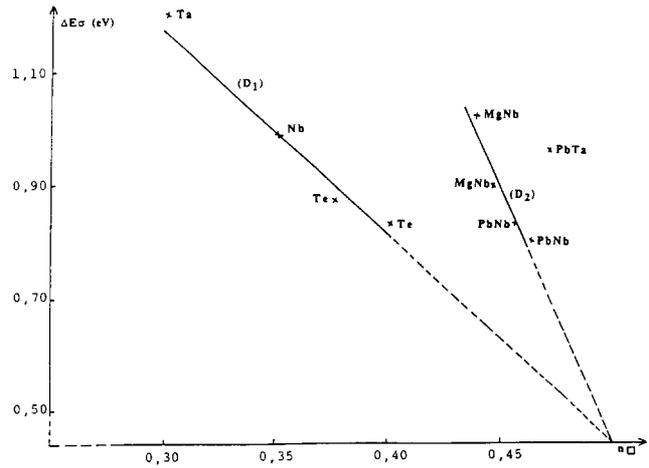


Fig. 3. Variation de ΔE_σ en fonction du nombre de lacunes pour les différents matériaux étudiés.

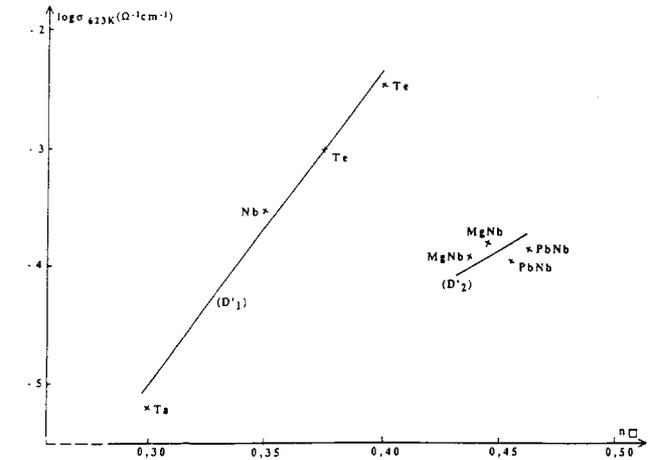


Fig. 4. Variation de $\log \sigma_{623 \text{ K}}$ en fonction du nombre de lacunes pour les différents matériaux étudiés.

conduction dans les phases substituées est proche de celui de la variété haute température de Bi_2O_3 .

Les pentes différentes des droites (D_1) et (D_2) ne peuvent être attribuées à la charge moyenne des cations substitutionnels puisque les points représentatifs des phases comportant les ions Nb^{5+} , Ta^{5+} et Te^{4+} se répartissent autour de la même droite (D_1) . Ces droites, en revanche, semblent tout-à-fait caractéristiques des matériaux comportant soit un soit deux cations substitutionnels.

La variation de $\log \sigma_{623 \text{ K}}$ en fonction du nombre de lacunes est donnée pour ces mêmes matériaux dans la Fig. 4. Les points représentatifs des matériaux comportant soit un cation soit deux cations substitutionnels se répartissent respectivement autour des droites (D'_1) et (D'_2) . Une augmentation de $\log \sigma_{623 \text{ K}}$ est observée lorsque le nombre de lacunes augmente dans chaque famille de matériaux.

La présence dans les phases de type $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ des couples mixtes $(\text{A}_{0,5}^{2+}\text{B}_{0,5}^{5+})$ à la place des cations sub-

stitutionnels B^{5+} ou Te^{4+} entraîne l'existence dans le matériau d'un nombre plus élevé de lacunes; il n'en résulte pas cependant d'optimisation des propriétés de conduction ionique. Le meilleur compromis apparaît dans le cas où les cations substitutionnels sont les ions Te^{4+} de polarisabilité élevée.

5. Conclusions

Les solutions solides $Bi_{1-x}(A_{0,5}B_{0,5})_xO_{1,5+0,25x}$ ($A \equiv Pb, Mg; B \equiv Nb, Ta$) de structure type $Bi_2O_3-\delta$ sont caractérisées par de bonnes performances électriques et les conductivités les plus élevées sont obtenues pour les compositions correspondant aux taux de substitution les plus faibles.

La variation des paramètres électriques (facteur préexponentiel, énergie d'activation) en fonction du taux de substitution a montré que les solutions solides $Bi_{1-x}(A_{0,5}B_{0,5})_xO_{1,5+0,25x}$ ($A \equiv Pb, Mg; B \equiv Nb, Ta$) sont désordonnées comme $Bi_{1-x}B_xO_{1,5+x}$ et se différencient des solutions solides $Bi_{1-x}Y_xO_{1,5}$ et $Bi_{1-x}Ln_xO_{1,5}$ ($Ln \equiv Gd, Dy, Er$) qui comportent un ordre à courte distance dans le domaine de basse température.

Les solutions solides $Bi_{1-x}(A_{0,5}B_{0,5})_xO_{1,5+0,25x}$ ($A \equiv Pb, Mg; B \equiv Nb, Ta$) sont caractérisées comme $Bi_{1-x}B_xO_{1,5+x}$ ($B \equiv Nb, Ta$) et $Bi_{1-x}Te_xO_{1,5+0,5x}$ par une diminution de l'énergie d'activation et une augmentation de la conductivité lorsque le nombre de lacunes augmente au sein de ces matériaux. La présence des cations substitutionnels A^{2+} et B^{5+} en égales proportions entraîne l'existence dans ces matériaux d'un plus grand nombre de lacunes anioniques. Les conductivités sont cependant plus faibles que celles des matériaux $Bi_{1-x}Te_xO_{1,5+0,5x}$ qui comportent des cations de polarisabilité élevée.

Références

- 1 H.A. Harwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **444** (1978) 151.
- 2 H.A. Harwig et J.W. Weenk, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **444** (1978) 167.
- 3 H.A. Harwig et A.G. Gerards, *J. Solid State Chem.*, **26** (1978) 265.
- 4 J.W. Medernach et R.L. Synder, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (1978) 11.
- 5 M. Tsubaki et K. Koto, *Mater. Res. Bull.*, **19** (1984) 1613.
- 6 T. Takahashi, T. Esaka et H. Iwahara, *J. Solid State Chem.*, **16** (1976) 317.
- 7 T. Takahashi et H. Iwahara, *Mater. Res. Bull.*, **13** (1978) 1447.
- 8 H.T. Cahen, T.G.M. van Den Belt, J.H. Dewit and G.H.J. Brogers, *Solid State Ionics*, **1** (1980) 411.
- 9 P.D. Battle, C.R. Catlow, J.W. Heap et L.M. Moroney, *J. Solid State Chem.*, **63** (1986) 8.
- 10 P.D. Battle, T.C. Gibb, P. Lightfoot et D.C. Munro, *J. Solid State Chem.*, **83** (1989) 31.
- 11 D.A. MacDonaill et P.W.M. Jacobs, *J. Solid State Chem.*, **84** (1990) 183.
- 12 T. Takahashi, H. Iwahara et T. Esaka, *J. Electrochem. Soc.*, **24** (1977) 1563.
- 13 T. Takahashi et H. Iwahara, *J. Appl. Electrochem.*, **3** (1973) 65.
- 14 D. Mercurio, M. El Farissi, B. Frit, J.M. Réau et J. Sénagés, *Solid State Ionics*, **39** (1990) 297.
- 15 B. Farahat Laroussi, S. Khairoun, A. Tressaud et J.M. Réau, *J. Alloys Comp.*, (1993) in press.
- 16 C.K. Jorgensen, *Top. Curr. Chem.*, **56** (1975) 38.
- 17 J.M. Réau, in B.V.R. Chowdari et S. Radhakrishna (eds.), *Materials for Solid State Batteries*, World Scientific, Singapore, 1986, p. 193.
- 18 Ph. Demonchy, J.C. Boivin et D. Thomas, *C.R. Acad. Sci.*, **290** (1980) 279.
- 19 M.J. Verkerk et A.J. Burggraaf, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981) 75.
- 20 M.J. Verkerk et A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, **3-4** (1981) 463.
- 21 M.J. Verkerk, G.M.H. van De Velde, A.J. Burggraaf et R.B. Helmholtz, *J. Phys. Chem. Solids*, **43** (1982) 1129.