

Etude structurale du conducteur anionique $\text{Bi}_{0,765}\text{Sr}_{0,235}\text{O}_{1,383}$

PIERRE CONFLANT, JEAN-CLAUDE BOIVIN, ET DANIEL THOMAS

Laboratoire de Cristallographie, UER et ENS de Chimie, Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received October 22, 1979; in revised form January 21, 1980

The structure of an O^{2-} conductor, the rhombohedral ($a = 9.75 \text{ \AA}$, $\alpha = 23.49^\circ$) low-temperature form of the solid solution $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{1.5-x/2}$ ($x = 0.235$, $Z = 3$) has been solved in space group $R\bar{3}m$ by means of Fourier synthesis and least-squares refinements. Intensity data were corrected for absorption. The final R value is 0.030 for 302 independent planes. Most of the bismuth atoms are located on a first set with a distorted tetrahedral coordination while the remaining bismuth and the strontium atoms are distributed on a single position with an eightfold ($6 + 2$) oxygen coordination. Two types of anionic sites are detected within the tetrahedral voids of the cation sheets stacked along the [111] axis. This results in a layered structure, with loosely bound oxide ions, providing a basis for the interpretation of the ionic conductivity of the phase.

Introduction

Parmi les matériaux que l'on désigne généralement sous le vocable de "superconducteurs ioniques", les conducteurs cationiques (Li^+ , Na^+ , . . .) tels que les alumines β et β' , les boracites . . . ont suscité plus d'études fondamentales destinées à améliorer la compréhension des mécanismes mis en oeuvre dans la conduction que les conducteurs anioniques. Parmi ceux-ci, les plus étudiés sont les fluorures; c'est ainsi qu'ont pu être interprétés les phénomènes observés lors des mesures de conductivité des solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ (1) à l'aide des mécanismes de substitution découverts par Cheetham *et al.* (2, 3) par diffraction de neutrons. Par contre, si l'on excepte les études structurales effectuées sur les solutions solides de zircon stabilisées par un oxyde étranger, les conducteurs par transport d'ions O^{2-} ont été comparativement peu étudiés.

Sous ce point de vue, alors que la conduction anionique est, en général, plus faible que celle des cations, en particulier à cause de la taille plus importante des anions, la charge 2^- peut être un autre facteur qui tend à faire des oxydes de moins bons conducteurs ioniques (4). Pour obtenir des valeurs intéressantes de σ , il faut utiliser un matériau dont la structure est "aérée". A cet égard, la structure fluorine CaF_2 , susceptible d'accepter un nombre important de défauts, est particulièrement favorable. L'oxyde de bismuth Bi_2O_3 , dans sa variété δ de haute température ($t > 730^\circ\text{C}$), est un exemple d'oxyde de ce type puisqu'on y compte 25% de lacunes oxygénées. La conductivité de cette variété a été récemment analysée par Harwig et Gerards (5) qui mettent en évidence son caractère ionique et la valeur intéressante de σ . Le matériau présente cependant un inconvénient: la forme δ ne peut être stabilisée à la température ordinaire; elle se transforme

au cours du refroidissement en une variété α monoclinique dont la conductivité selon Harwig et Gerards (5) et Takahashi *et al.* (6) est d'origine électronique. Ce dernier point limite sérieusement l'emploi de Bi_2O_3 comme électrolyte solide. Il est cependant possible de lever l'obstacle en stabilisant des matériaux isolants électroniques par addition d'oxydes étrangers à Bi_2O_3 . Les études antérieures effectuées au laboratoire (7, 8) ont montré que de telles additions conduisaient à stabiliser des solutions solides lacunaires en anions, ce caractère étant renforcé par l'introduction de cations de valence inférieure à trois. C'est ainsi que, dans le cas des systèmes mettant en jeu un oxyde alcalino-terreux, ont été précisés les domaines d'existence des solutions solides rhomboédriques $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{1,5-x/2}$ avec $M = \text{Ca}$ (9), Sr (10), Ba (11). Depuis, des mesures de conductivité par la méthode des impédances complexes ont permis aux auteurs de confirmer, dans le cas où $M = \text{Sr}$ (12), les résultats obtenus par Takahashi *et al.* (6), à l'aide d'une autre technique; en particulier, la transition $\beta_2 \rightleftharpoons \beta_1$ observée au sein du matériau par diffraction X à haute température et A.T.D. se traduit par un saut de conductivité suggérant un réarrangement affectant uniquement le sous-réseau anionique. Une telle hypothèse ne peut être confirmée que par comparaison des structures des deux variétés. La forme de basse température β_2 , dont la conductivité est déjà significative ($\sigma \sim 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à 400°C (12)), a été examinée par Sillen et Aurivillius (13) 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 et anion-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. En raison de l'intérêt que pourrait présenter la mise en évidence des mé-

canismes du transport des ions O^{2-} dans ce type de matériau, une nouvelle étude structurale a été entreprise.

Pour permettre de localiser les atomes légers (O) en présence des atomes lourds (Bi), dans le cas particulièrement défavorable d'un monocristal en forme de plaquette, un soin particulier a été apporté au choix de l'échantillon. Différents essais ont montré que seules les plaquettes transparentes de faible épaisseur ($< 10 \mu\text{m}$) donnaient des réflexions d'une qualité compatible avec le but recherché. Enfin, trois unités asymétriques ont été explorées afin de comparer, après correction d'absorption, les intensités de réflexions ayant suivi des chemins très différents à l'intérieur du cristal. La mise en évidence, au cours de ce travail, de sites occupés par les anions et la valeur finale de l'indice d'agrément ($R = 0,030$) paraissent indiquer que le but recherché a été atteint.

Partie expérimentale

Le cristal étudié a été isolé dans une préparation de fraction molaire en SrO égale à 0,38, portée à la fusion à 900°C et refroidie à la vitesse de $2^\circ\text{C}\cdot\text{hr}^{-1}$. Le produit se présente sous forme de larges plaquettes bleu noir à l'éclat métallique. Le diagramme de poudre confirme la présence de la phase rhomboédrique dont le domaine d'existence a été établi précédemment (10), avec toutefois, dans le cas présent, une légère augmentation de la largeur des raies; il permet, après affinement mené sur les dix réflexions les plus intenses, de déterminer les paramètres suivants (en notation hexagonale) $a = 3,971(1)$ et $c = 28,41(1)$ Å. La proximité de ceux fournis par le diffractomètre au moment de la mesure des intensités: $a = 3,971$ et $c = 28,42$ Å indique que la composition du cristal choisi est voisine de la composition nominale de la préparation.

Compte tenu des résultats antérieurs

(10), la maille hexagonale contient donc 9 unités de formule $\text{Bi}_{0,765}\text{Sr}_{0,235}\text{O}_{1,383}$ dans l'hypothèse où la solution solide est uniquement à lacunes anioniques et ne contient pas de cations interstitiels, comme il ressort de la proximité des valeurs des masses volumiques mesurée ($7,73 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et calculée ($7,75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

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; ses dimensions sont les suivantes: $0,0406 \times 0,014 \times 0,00068 \text{ cm}^3$.

L'examen des diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg confirme la présence du groupe de Laüe $\bar{3}m$; en dehors des extinctions dues à l'utilisation d'une maille hexagonale, aucune condition n'affecte l'existence des réflexions. Les groupes d'espace $R32$, $R3m$ et $R\bar{3}m$ sont donc également possibles.

Les intensités ont été mesurées à l'aide du diffractomètre automatique Philips PW 1100 (rayonnement $\text{MoK}\alpha$ filtré par le graphite) du Centre Commun de Mesures de l'Université des Sciences et Techniques de Lille. Un demi-espace réciproque a été exploré ($\theta < 40^\circ$); 1597 réflexions ont ainsi été examinées, 1268 ont une intensité jugée significative car supérieure à trois fois l'écart-type. Les corrections d'absorption ($\mu = 809 \text{ cm}^{-1}$) ont été calculées à l'aide de la version locale (14) du programme écrit par Alcock (15) utilisant la méthode analytique de De Meulenaer et Tompa (16): le facteur de transmission varie de 0,018 à 0,57. 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 (17) et pour O^{2-} ceux de Tokonami (18).

Determination de la structure

Elle a été conduite dans la maille rhomboédrique ($a = 9,75 \text{ \AA}$, $\alpha = 23,49^\circ$). 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 1(a) et 2(c) des groupes $R32$ et $R\bar{3}m$. Ce dernier, retenu dans la suite de l'étude, a permis de résoudre la structure.

Les trois ions métalliques (2,295 Bi et 0,705 Sr) ont été répartis dans les sites 1(a) et 2(c) (x, x, x avec $x \approx 0,22$) selon les deux schémas limites du Tableau I; l'affinement conduit à retenir sans équivoque l'hypothèse B. L'utilisation de coefficients d'agitation thermique anisotrope permet d'abaisser la valeur de $R = 0,048$. Une série différence met alors en évidence deux positions oxygène du type 2(c): O(1) en $x \approx 0,30$ et O(2) en $x \approx 0,10$ dont les densités sont sensiblement dans un rapport 3/1.

L'introduction dans l'affinement de la coordonnée x et du coefficient B de ces deux positions, supposées occupées en totalité, 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 alors que celle de B de O(2) ($13,5 \text{ \AA}^2$) pourrait indiquer que ce site n'est que par-

TABLEAU I
HYPOTHÈSES SUR LA RÉPARTITION DES CATIONS

	1(a)	2(c)	$x_{2(c)}$	$B_{1(a)}$	$B_{2(c)}$	R
A	1 Bi	0,705 Sr + 1,295 Bi	0,224	3,91	1,31	0,15
B	0,705 Sr + 0,295 Bi	2 Bi	0,224	1,85	1,80	0,095

TABLEAU II
 COORDONNÉES ATOMIQUES ($\times 10^5$) ET COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE ($\times 10^4$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33}$	$\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23}$
Bi, Sr	0	0	0	0239(5)	-0103(3)
Bi	22 397(2)	22 397(2)	22 397(2)	0404(3)	-0194(2)
O ₁	29 459(52)	29 459(52)	29 459(52)	1018(120)	-0500(61)
O ₂ ^a	09 907(130)	09 907(130)	09 907(130)	1814(370)	-0881(188)

^a Pour un taux d'occupation de 0,667.

tiellement occupé. Pour des taux d'occupation de ce dernier de 0,33, 0,50 et 0,67, le coefficient *B* atteint les valeurs suivantes: 3,20, 5,32 et 7,77 Å², le facteur *R* demeurant pratiquement constant. Si l'on admet que les ions O²⁻ ont une agitation thermique du même ordre de grandeur quel que soit leur environnement, on est amené à retenir un taux d'occupation de 0,33 pour l'atome O(2).

Une nouvelle synthèse de Fourier ne permet pas de mettre en évidence de nouvelles positions oxygénées. Le Tableau II rassemble les résultats obtenus à l'issue de l'affinement prenant en compte une agitation thermique anisotrope pour l'ensemble des atomes (*R* = 0,030).¹ Le Tableau III fournit les distances les plus significatives.

Description de la structure

En ce qui concerne les atomes métalliques, les résultats obtenus confirment les conclusions avancées par Sillen et Aurivillius (13) après estimation de l'intensité des

raies de poudre: seul le site 1(a) possède une occupation mixte. 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 observé pour chacun d'eux: la position 1(a), qui contient en majorité du strontium, possède un environnement oxygéné cubique déformé (Fig. 1) fréquemment rencontré pour ce cation; la distance M-O(1) est en bon accord avec la moyenne pondérée (2,56 Å) obtenue à l'aide des rayons ioniques de Sr²⁺ et O²⁻ proposés par Shannon (19) et en utilisant la valeur 2,37 Å proposée par Abrahams *et al.* (20) pour la moyenne des distances Bi-O. La liaison M-O(2) est beaucoup plus longue, ce qui pourrait être dû à l'occupation partielle du site O(2).

 TABLEAU III
 DISTANCES INTERATOMIQUES (Å)

Sr-Sr	3,97	Bi-O(1)	2,008 (9)
Sr-Bi	3,8630 (3)	Bi-O(2)	2,311 (4)
Bi-Bi	3,97	Bi-O(2)	3,551 (4) ^a
Bi-Bi	3,9833 (6) ^a	O(1)-O(1)	3,97
Sr-O(1)	2,543 (4)	O(1)-O(1)	3,179 (12)
Sr-O(2)	2,817 (21)	O(1)-O(2)	2,863 (14)
		O(2)-O(2)	3,97

^a Atomes situés dans des feuillets différents.

¹ See NAPS document No. 03631 for 1 page of supplementary material. Order from ASIS/NAPS c/o Microfiche Publications, P.O. Box 3513, Grand Central Station, New York, N.Y. 10017. Remit in advance in U.S. funds only for each NAPS Accession Number. Institutions and organizations may use purchase orders when ordering; however, there is a billing charge for this service. Make checks payable to Microfiche Publications. Photocopies are \$5.00. Microfiche are \$3.00. Outside of the U.S. and Canada, postage is \$3.00 for a photocopy or \$1.50 for a fiche.

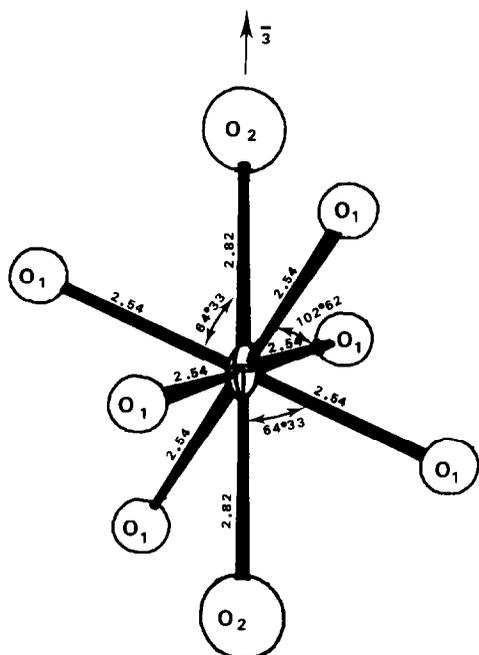


FIG. 1. Environnement oxygéné du strontium.

L'environnement du site 2(c) est compatible avec la présence de bismuth: les atomes d'oxygène (trois O(2) et un O(1)) forment un tétraèdre aplati selon l'axe $\bar{3}$ (Fig. 2), l'atome métallique étant situé légèrement à l'extérieur de la face O(2). Une telle situation implique que si le doublet $6s^2$ a une activité stéréochimique, il est dirigé suivant l'axe $\bar{3}$, à l'opposé de O(1), dans la direction d'un atome O(2) distant de 3,55 Å; ce comportement 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 (21). 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 (Figs. 3 et 4). O(1) est proche du centre du tétraèdre

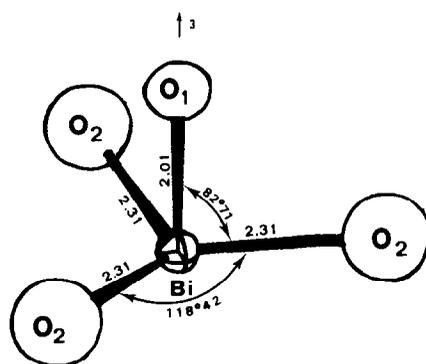


FIG. 2. Environnement oxygéné du bismuth.

alors que O(2) est voisin (0,29 Å) de la face formée par les atomes de bismuth.

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

Seules sont occupées dans cet arrangement hexagonal les cavités tétraédriques à arêtes communes, par O(1) (entre les couches C et A) et O(2) (entre les couches A et B), l'ensemble formant un feuillet repré-

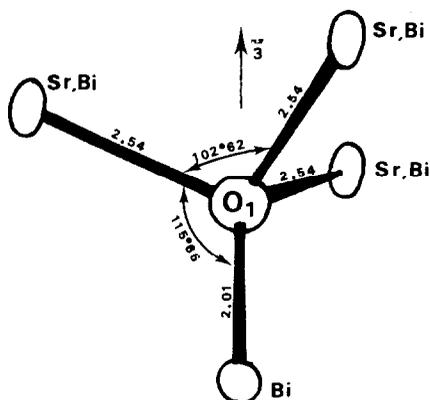


FIG. 3. Environnement cationique de O(1).

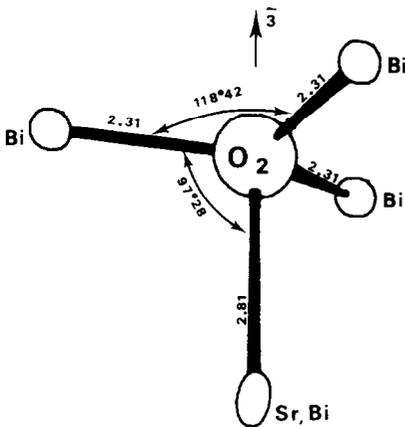


FIG. 4. Environnement cationique de O(2).

senté sur les Figs. 5 et 6. Il convient de noter que la distance entre les centres de ces tétraèdres étant de l'ordre de 2,8 Å, donc compatibles avec un contact O-O, ce n'est pas la présence de O(1) pratiquement au centre de son tétraèdre qui provoque l'éloignement de O(2) vers la face située à l'extérieur du feuillet.

Discussion

Si les atomes O(1) et O(2) ont des coefficients d'agitation thermique voisins, l'affinement ne permet de localiser que 2,6–2,7 anions. Le complément, soit environ 1,5 anions, 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 premiers, aucune densité électronique significative n'y a été relevée; cette absence peut être attribuée au fait que 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'écartant 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 de 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. Non seulement le nombre de ces anions est supérieur aux cavités disponibles, mais 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) largement supérieur à 0,33; compte tenu de la situation de O(2) dans son tétraèdre, un coefficient d'agitation thermique élevé ne

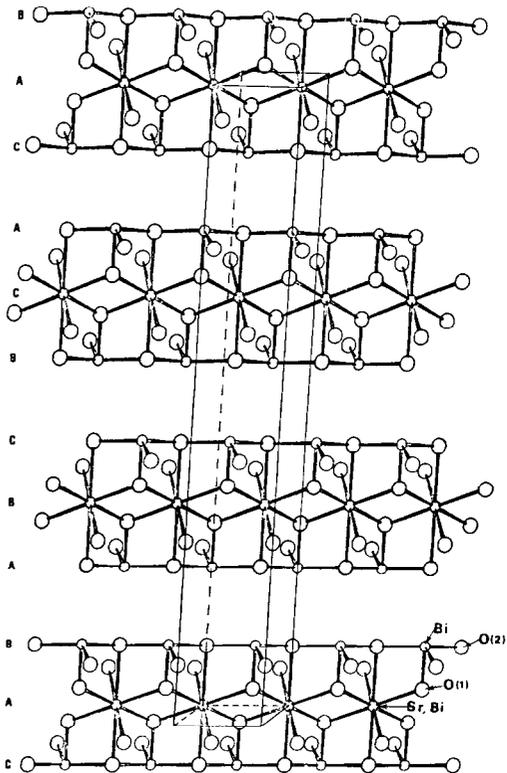


FIG. 5. Projection de la structure dans le plan (101) (en notation hexagonale).

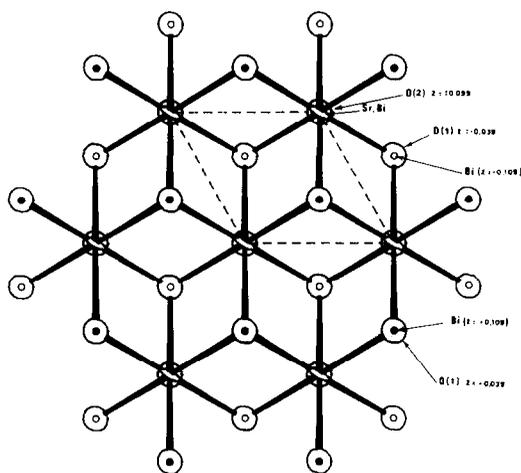


FIG. 6. Projection de la structure selon l'axe \bar{z} .

paraît pas physiquement déraisonnable. L'espace interfeuillelet n'aurait alors à accueillir qu'une petite fraction d'anions (au minimum 0,15), ce qui rendrait compte de l'absence de manifestation de la densité électronique correspondante.

Cette étude permet donc d'envisager dans la forme de basse température de la solution solide $\text{Bi}_{0,765}\text{Sr}_{0,235}\text{O}_{1,383}$, une structure en feuillettes mettant en évidence ou suggérant la présence de 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/ou une occupation partielle.

—les "anions O(3)", non localisés par diffraction X et répartis dans les cavités octaédriques de l'espace entre les feuillettes,

dont la situation n'est pas sans rappeler celle des cations dans les plans de conduction de l'alumine β et qui participent vraisemblablement peu à la stabilité de la structure (clivage (001)). Même sous sa forme de basse température, la conductivité anionique de la solution solide est significative; il est vraisemblable que les trois catégories d'anions définis ci-dessus participent de manières très différentes 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 oxygéné s'écarte du centre d'un feuillet. La connaissance de la structure de la forme haute température fournirait des éléments de comparaison intéressants pour envisager l'interprétation de ces phénomènes; sa détermination est actuellement projetée.

Remerciement

Nous remercions le professeur Nowogrocki pour les fructueuses discussions que nous avons eues au sujet de ce travail.

Bibliographie

1. J. M. REAU, C. LUCAT, G. CAMPET, J. PORTIER, ET A. HAMMOU, *J. Solid State Chem.* **17**, 123 (1976).
2. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, D. STEELE, R. I. TAYLOR, ET B. T. M. WILLIS, *Solid State Commun.* **8**, 171 (1970).
3. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, ET M. J. COOPER, *J. Phys. Chem. Solid State Phys.* **4**, 3107 (1971).
4. M. POUCHARD ET P. HAGENMULLER, in "Solid Electrolytes" (P. Hagenmuller et W. Van Gool, Eds.), Academic Press, New York (1978).
5. H. A. HARWIG ET A. G. GERARDS, *J. Solid State Chem.* **26**, 265 (1978).
6. T. TAKAHASHI, H. IWAHARA, ET K. NAGAI, *J. Appl. Electrochem.* **2**, 97 (1972).
7. R. GUILLERMO, Thèse 3e cycle, Lille (1973).
8. P. CONFLANT, Thèse 3e cycle, Lille (1975).
9. P. CONFLANT, J. C. BOIVIN, ET D. THOMAS, *J. Solid State Chem.* **18**, 133, (1976).

10. R. GUILLERMO, P. CONFLANT, J. C. BOIVIN, ET D. THOMAS, *Rev. Chim. Miner.* **15**, 153 (1978).
11. P. CONFLANT ET G. POUILLARD, communication privée.
12. P. DEMONCHY, P. CONFLANT, J. C. BOIVIN, ET D. THOMAS, *C.R. Acad. Sci. Paris*, sous presse.
13. L. G. SILLEN ET B. AURIVILLIUS, *Z. Kristallogr.* **101**, 483 (1939).
14. F. ABRAHAM ET G. NOWOGROCKI, programme non publié.
15. W. ALCOCK, *Acta Crystallogr. A* **25**, 518 (1969).
16. S. DE MEULENAER ET M. TOMPA, *Acta Crystallogr.* **19**, 1014 (1965).
17. D. T. CROMER ET J. B. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
18. M. TOKONAMI, *Acta Crystallogr.* **19**, 486 (1965).
19. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
20. S. C. ABRAHAMS, P. B. JAMIESON, ET J. L. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.* **47**, 4034 (1967).
21. J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSON, ET A. ASTRÖM, *J. Solid State Chem.* **13**, 142 (1975).