

Synthese et propriétés de conduction ionique des phases $\text{Li}_{8-2x}\text{Ca}_x\text{CeO}_6$ ($0 < x \leq 0,5$) et $\text{Li}_6\text{CaCeO}_6$

J. F. BRICE, B. MALAMAN, J. STEINMETZ, ET A. RAMDANI

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, associé au CNRS 158, Service de Chimie Minérale, Université de Nancy I, B.P. 239, 54506 Vandoeuvre Les Nancy Cedex, France

Received May 24, 1983

The solid solution $\text{Li}_{8-2x}\text{Ca}_x\text{CeO}_6$ ($0 < x \leq 0,5$) and the definite phase $\text{Li}_6\text{CaCeO}_6$ have been obtained at 800°C through a study of Li-Ca-Ce-O system. Electrical measurements on the doped phases $\text{Li}_6^{\text{tétr.}}[\text{Li}_{2-2x}\text{Ca}_x\text{Ce}\square]^{\text{oct.}}\text{O}_6$ show that the conductivity varies slightly with the creation of vacancies in the octahedral layers. This result unambiguously confirms the following diffusion mechanism: the conduction is assumed essentially by lithium ions located in the tetrahedral layers. The compound $\text{Li}_6\text{CaCeO}_6$ is isostructural with $\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$. The cell is trigonal, $P\bar{3}C1$, $a = 10,015 \text{ \AA}$, $c = 10,603 \text{ \AA}$, $c/a = 1,0587$, and $Z = 6$. This new quaternary phase, which belongs to the same structural family of oxides of the type Li_6MO_6 , either pure or doped with calcium, may be represented by the formula $\text{Li}_6^{\text{tétr.}}[\text{CaCe}\square]^{\text{oct.}}\text{O}_6$. Electrical and structural data are correlated for this compound.

Introduction

Les propriétés de conduction ionique des oxydes ternaires Li_6MO_6 ($M = \text{Ce}, \text{Hf}, \text{Sn}$) ont été récemment établies au laboratoire (1). Compte tenu des impuretés Ca^{2+} naturellement présentes dans l'oxyde Li_2O de départ (~ 300 ppm), les différents résultats enregistrés ont pu être interprétés en tenant compte des mécanismes de conduction proposés antérieurement dans le cas des oxydes homologues Li_6SnO_6 et Li_7NbO_6 (2, 3). Pour le premier type de composé, caractérisé par une construction en couches cationiques successives à coordinations différentes, d'où la formulation $\text{Li}_6^{\text{tétr.}}[\text{Li}_2\text{M}]^{\text{oct.}}\text{O}_6$, la faible conductivité, conditionnée par l'existence de défauts de réseau nécessairement peu nombreux,

serait essentiellement due à une mobilité des ions Li^+ tétraédriques. Comme dans le cas de l'oxyde iostype $\text{Li}_6^{\text{tétr.}}[\text{LiNb}\square]^{\text{oct.}}\text{O}_6$, la présence de lacunes octaédriques dans nos matériaux de formule réelle $\text{Li}_6^{\text{tétr.}}[\text{Li}_{2-2x}\text{Ca}_x\square_x\text{M}]^{\text{oct.}}\text{O}_6$ permet l'établissement d'un mécanisme de conduction coplanaire perpendiculairement à l'axe c , expliquant ainsi le gain de conductivité enregistré par rapport aux résultats établis par Delmas *et al.* (3) pour les oxydes Li_6SnO_6 et Li_6ZrO_6 . Compte tenu du fait que l'énergie d'activation ΔE n'est pas sensible à la polarisabilité du cation M^{4+} mis en jeu ($\text{Ce}^{4+}, \text{Hf}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$), il semblerait que la conductivité enregistrée pour nos matériaux soit due à une migration des ions $\text{Li}^{+\text{tétr.}}$ dans les couches tétraédriques plutôt qu'à une conduction de type ($\text{Li}^{+\text{oct.}} \rightarrow$

$\square^{\text{oct.}}$) au sein des plans octaédriques. Le mouvement planaire de l'espèce la plus mobile serait alors favorisé par le passage d'ions $\text{Li}^{+\text{tétr.}}$ dans les lacunes octaédriques avec franchissement d'une couche anionique, ce qui a pour effet de créer des lacunes tétraédriques.

Dans le but de confirmer sans ambiguïté les interprétations proposées, nous avons prolongé nos travaux dans différentes directions.

En premier lieu, nous nous sommes proposés de vérifier que la mobilité des ions lithium reste effectivement peu sensible à la nature du cation M^{4+} situé dans les couches octaédriques. Pour ce faire, nous avons établi les propriétés de conduction ionique de l'oxyde isostructural Li_8PbO_6 qui présente, par rapport aux homologues déjà étudiés, l'avantage de mettre en jeu un cation tétravalent très fortement polarisable.

Dans un second temps, nous avons réalisé un dopage volontaire de l'oxyde Li_8CeO_6 par les ions Ca^{2+} afin d'évaluer dans quelle mesure la création artificielle d'une concentration croissante de lacunes octaédriques influe sur la conductivité. Dans ce même cadre de travail, nous avons aussi envisagé la possibilité de créer des lacunes dans les feuilletés tétraédriques en tentant une substitution $\text{Li}^{+\text{tétr.}}/\text{Zn}^{2+}$ en raison des tailles voisines des deux cations en coordination 4 ($r_{\text{Li}^+} = 0,59 \text{ \AA}$, $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0,60 \text{ \AA}$) (4), cet éventuel dopage pouvant permettre l'obtention de matériaux à conductivité améliorée.

Enfin, une substitution poussée $\text{Li}^+/\text{Ca}^{2+}$ a permis la mise en évidence d'une nouvelle phase quaternaire $\text{Li}_6\text{CaCeO}_6$ dont la structure a pu être établie par diffraction X. Isostructurale de l'oxyde $\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$ (5) et appartenant donc à la même famille structurale que les oxydes précédents Li_8MO_6 et Li_7NbO_6 , il nous a paru intéressant d'établir à titre comparatif les propriétés électriques de ce matériau symbolisé par la formulation $\text{Li}_6^{\text{tétr.}}[\text{CaCe}\square]^{\text{oct.}}\text{O}_6$.

I. Etude du mécanisme de conductivité pour les oxydes $\text{Li}_6^{\text{tétr.}}[\text{Li}_{2-2x}\text{Ca}_x\square_x\text{M}]^{\text{oct.}}\text{O}_6$

Comportement électrique de l'oxyde "Li₈PbO₆"

Isotype des oxydes Li_8MO_6 mettant en jeu l'étain, le cérium ou l'hafnium, le composé Li_8PbO_6 est élaboré à partir de la même qualité d'oxyde Li_2O et selon les mêmes conditions opératoires: chauffage à 800°C sous atmosphère d'oxygène desséché d'un mélange $\text{Li}_2\text{O}-\text{PbO}_2$, placé dans une nacelle d'argent. L'oxyde Li_2O ayant à la température de synthèse une tension de vapeur élevée entraînant une attaque de la paroi en silice du tube réactionnel par le lithium, il est nécessaire de prévoir au départ un excès de cet oxyde par rapport à la stoechiométrie (rapport atomique $\text{Li}/\text{M} = 10$ dans le mélange initial).

Pour les mesures électriques, le matériel et les méthodes d'étude utilisés ont déjà été décrits (1). Dans le domaine de température considéré ($40-130^\circ\text{C}$), la construction de différentes isothermes du diagramme d'admittance complexe a permis de déterminer la conductance volumique $1/R$ de l'échantillon et donc d'établir les variations du logarithme de la conductivité totale en fonction de l'inverse de la température absolue (Fig. 1). Comparativement aux autres oxydes " Li_8MO_6 " étudiés ($M = \text{Ce}, \text{Hf}, \text{Sn}$) (1), les performances enregistrées se situent dans le même domaine de conductivité, l'énergie d'activation liée à la migration de l'espèce mobile restant inchangée ($\Delta E = 0,67 \pm 0,02 \text{ eV}$) bien que l'ion Pb^{4+} soit le cation le plus polarisable des métaux tétravalents.

Synthèse et conductivité ionique des phases dopées $\text{Li}_6^{\text{tétr.}}[\text{Li}_{2-2x}\text{Ca}_x\square_x\text{Ce}]^{\text{oct.}}\text{O}_6$

L'oxyde ternaire " Li_8CeO_6 " contenant déjà au départ des quantités non négligeables de calcium, il est logique que le dopage de ce matériau, résultant d'une substitution $\text{Li}^{+\text{oct.}}/\text{Ca}^{2+}$, ait pu être réalisé. Les

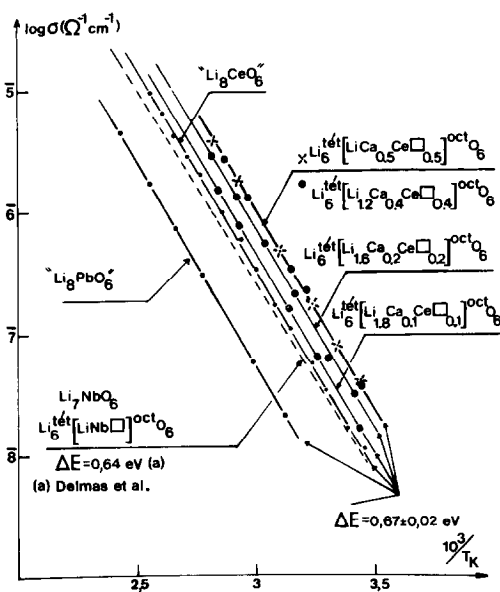


FIG. 1. Variations de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T_K$ pour "Li₈PbO₆" et Li_{8-2x}Ca_xCeO₆ ($x \leq 0,5$).

réactions sont effectuées de la façon suivante: les mélanges d'oxydes (4,2 - x)Li₂O, xCaO, 1CeO₂, à x variable, sont uniformisés dans un mortier d'agate en boîte à gants. Après introduction du mélange dans une nacelle d'argent, l'ensemble est placé dans un réacteur en silice sous atmosphère d'oxygène desséché ($P_{O_2} \sim 0,5$ atm.) et porté à la température de 800°C. Après trempe du mélange réactionnel, les échantillons se présentent sous forme de poudres, de couleur blanc-crème, facilement hydrolysables au contact de la vapeur d'eau atmosphérique.

L'analyse radiocristallographique par diffraction X (montage Seeman-Bohlin, CuK α) indique l'existence d'une solution solide Li₆^{tétr.}[Li_{2-2x}Ca_x□_xCe]^{oct.}O₆ qui s'étend sur un large domaine, la phase limite la plus riche en calcium correspondant à x = 0,5, soit Li₆^{tétr.}[LiCa_{0,5}□_{0,5}Ce]^{oct.}O₆. Pour des valeurs de x supérieures à 0,5, nous observons sur les diffractogrammes l'apparition d'un ensemble fourni de nouvelles raies de diffraction caractérisant un com-

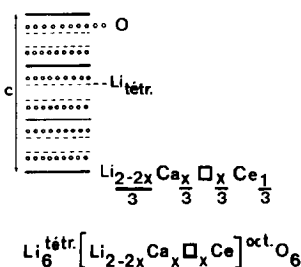


FIG. 2. Empilement dans la solution solide Li_{8-2x}Ca_xCeO₆.

posé original appartenant au système quaternaire Li-Ca-Ce-O. La description de ce nouvel oxyde sera l'objet de la seconde partie du mémoire.

Pour les matériaux dopés, la symétrie hexagonale caractéristique de l'oxyde Li₈CeO₆ est conservée; l'empilement atomique est schématisé à la Fig. 2 selon le mode de représentation proposé antérieurement par Delmas (3). L'évolution des paramètres a et c de la maille hexagonale élémentaire en fonction du taux de dopage est donnée à la Fig. 3. Lorsque le taux de substitution augmente, l'accroissement net du paramètre a traduit une dilatation de la maille parallèlement au plan des feuilletts, cette évolution s'expliquant par le remplacement d'ions Li^{+oct.} par des ions Ca²⁺ de taille supérieure ($r_{Li^{+oct.}} = 0,74$ Å; $r_{Ca^{2+}} = 1,00$ Å) (4). Corrélativement, on observe une légère

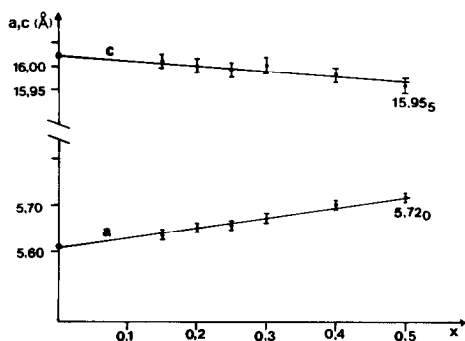


FIG. 3. Evolution en fonction de x des paramètres de la maille élémentaire pour la solution solide Li_{8-2x}Ca_xCeO₆ de symétrie hexagonale.

diminution du paramètre c . Cette faible contraction de la maille perpendiculairement au plan des feuillettes est due à la prépondérance de l'attraction électrostatique qu'exercent les couches octaédriques vis-à-vis des couches anioniques voisines. Les ions O^{2-} sont plus fortement attirés en raison du remplacement d'ions $\text{Li}^{+\text{oct}}$ par des ions Ca^{2+} plus chargés.

Pour préciser la variation de la conductivité en fonction de la teneur en calcium, nous avons construit le diagramme d'admittance complexe pour quatre échantillons de composition correspondant à $x = 0,1-0,2-0,4-0,5$. Pour chacun des matériaux placés sous atmosphère d'oxygène sec, les mesures de conductivité totale couplées à des déterminations de nombre de transport électronique selon la méthode des électrodes bloquantes indiquent qu'il s'agit de conducteurs purement ioniques ($t_e^- < 10^{-2}$) pour lesquels la conductivité suit une loi de la forme $\sigma = A \exp.(-\Delta E/kT)$ (Fig. 1). A titre de comparaison, nous avons porté sur cette même figure, les performances électriques des oxydes Li_8CeO_6 (1) et Li_7NbO_6 (3). L'examen des différentes courbes permet les constatations suivantes:

Pour les matériaux dopés, l'énergie d'activation, déduite des pentes des droites représentatives de chacun des produits, reste inchangée et conserve la même valeur que celle caractérisant l'oxyde "Li₈CeO₆ pur" ($\Delta E = 0,67 \pm 0,02$ eV);

A compacité équivalente de l'ordre de 90%, bien que globalement, on observe un accroissement de conductivité au fur et à mesure que le pourcentage en dopant s'élève, la gain de conductivité reste faible en regard du taux de substitution élevé dans les couches octaédriques. Il semble d'ailleurs s'atténuer au fur et à mesure que ce dernier augmente puisque l'on enregistre des performances équivalentes pour les phases dopées les plus riches en calcium correspondant à $x = 0,4$ et $x = 0,5$.

Discussion des résultats

Bien que l'hypothèse d'une contribution à la conductivité due à la diffusion des ions $\text{Li}^{+\text{oct}}$ au sein des feuillettes octaédriques soit toujours possible comme c'était le cas pour l'oxyde Li_7NbO_6 (2, 3), il apparaît que la conductivité dans nos matériaux est principalement due à la migration des atomes de lithium placés en sites tétraédriques puisque:

un accroissement de polarisabilité de l'ion M^{4+} situé dans les couches octaédriques n'entraîne pas une mobilité accrue des ions Li^+ qui diffusent dans le réseau

la création d'un nombre important et croissant de lacunes octaédriques, surtout dans le cas des matériaux riches en calcium (remplacement de la moitié des ions $\text{Li}^{+\text{oct}}$ par des ions Ca^{2+} dans le cas de la phase limite) ne se traduit pas par un accroissement équivalent et progressif de la concentration en porteurs de charge quand x augmente, la conductivité restant trop peu sensible au dopage.

Pendant, le gain de conductivité observé, si faible soit-il, couplé à une énergie d'activation ΔE indépendante du taux de dopage, caractérise bien le fait qu'une augmentation de la concentration en lacunes octaédriques facilite la conduction coplanaire des ions Li^+ dans les couches tétraédriques. Elle permet, en effet, un nombre croissant de sauts de type non diffusif des ions $\text{Li}^{+\text{tétr}}$ dans les couches octaédriques entraînant ainsi une augmentation de la concentration en lacunes dans les plans tétraédriques de conduction. Néanmoins, ces sauts ne semblent se réaliser que difficilement, vu le faible accroissement de conductivité en regard de l'importante concentration de lacunes octaédriques créées artificiellement. Cette constatation n'est pas étonnante compte tenu du fait que le passage d'une couche tétraédrique à une couche octaédrique implique pour Li^+ le

franchissement d'une couche anionique compacte d'ions O^{2-} .

Dans ces conditions, seule la réalisation d'une concentration élevée de lacunes tétraédriques dans le plan de diffusion pourrait permettre d'obtenir des matériaux à conductivité améliorée, d'où les tentatives de dopage effectuées en tentant une substitution $Li^{+tétr.}/Zn^{2+}$, ce dernier étant choisi en raison des tailles très voisines des deux cations lorsqu'ils sont situés dans un environnement tétraédrique. Signalons tout de suite que les essais entrepris dans cette voie se sont révélés négatifs. En effet, quelles que soient les conditions expérimentales mises en oeuvre (chauffage du mélange réactionnel sous atmosphère d'oxygène sec ou en ampoule scellée sous vide de 10^{-5} Torr dans des containers en or ou platine permettant l'étude d'une gamme de température de réaction allant de 800 à 1250°C suivie ou non d'une trempe) et le pourcentage de dopant ZnO mis en jeu dans le mélange réactionnel, les tentatives d'introduction de zinc dans le réseau hexagonal de Li_8CeO_6 conduisent toujours à l'obtention d'un mélange de phases. L'examen des clichés de diffraction X indique à côté de Li_8CeO_6 la présence d'une autre phase identifiée comme étant Li_4ZnO_3 tandis que CeO_2 et Li_2O subsistent en excès suivant la composition de départ. Cette impossibilité de substituer les ions Li^+ par des ions divalents Zn^{2+} doit probablement être imputée à la grande stabilité de l'oxyde ternaire Li_4ZnO_3 qui se forme préférentiellement dans les conditions opératoires envisagées.

En conclusion, il ne semble pas possible d'obtenir, par dopage des oxydes Li_8MO_6 , des matériaux susceptibles de présenter des propriétés de conduction ionique améliorées. Le principal intérêt des résultats réside donc dans le fait qu'ils permettent de confirmer les interprétations retenues pour expliquer le comportement électrique de nos matériaux " Li_8MO_6 " involontairement dopés au calcium (1) en tenant compte de

mécanismes de conduction proposés antérieurement (2, 3).

II. Synthèse, étude structurale, et propriétés électriques de l'oxyde Li_6CaCeO_6

Elaboration et étude chimique

Ce composé est synthétisé par action directe de Li_2O sur les oxydes CaO et CeO_2 à 800°C, pendant une vingtaine d'heures, le mélange réactionnel étant placé dans un creuset d'argent situé à l'intérieur d'une ampoule de silice scellée sous vide secondaire. Pour un mélange de départ correspondant aux rapports atomiques suivants: $Li/Ca = 8$ et $Ce/Ca = 1,3$ on obtient, après refroidissement rapide de l'ampoule au moyen d'une trempe, une poudre rose bien cristallisée, dont le caractère monophasé est établi par diffraction X. Etant donné que l'on observe une attaque de la paroi en silice de l'ampoule probablement due à une perte de Li_2O et CeO_2 de la part du mélange réactionnel, ces deux oxydes présentant sous vide une tension de dissociation relativement importante, nous avons eu recours au dosage du lithium et du calcium par absorption atomique afin d'établir la formule de ce composé. Les résultats enregistrés s'accordent avec la formule Li_6CaCeO_6 . Les mesures de masse volumique réalisées par picnométrie sont reproductibles à moins de 1% et donnent $\rho = 3,45 \pm 0,03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Comme les matériaux précédents, ce composé est facilement hydrolysable au contact de la vapeur d'eau atmosphérique.

Etude structurale

La comparaison du cliché de diffraction X de Li_6CaCeO_6 avec celui de $Li_6In_2O_6$ met en évidence une isotypie structurale entre ces deux composés. La structure de $Li_6In_2O_6$ a été déterminée sur monocristal par Stewner *et al.* (Tableau I) (5). Le pas-

TABLEAU 1
CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES DE $\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$ (5)

Symétrie Trigonale, $P\bar{3}c1$, $a = 9,6064 \text{ \AA}$, $c = 10,420 \text{ \AA}$		Coordonnées		
Atome	Site	x	y	z
In(1)	2(a)	0	0	$\frac{1}{4}$
In(2)	4(d)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,2683(1)
In(3)	6(f)	0,3332(2)	0	$\frac{1}{4}$
O(1)	12(g)	0,096(2)	0,218(1)	0,1267(7)
O(2)	12(g)	0,439(3)	0,879(2)	0,1359(9)
O(3)	12(g)	0,769(2)	0,556(1)	0,1259(8)
Li(1)	12(g)	0,134(5)	0,229(5)	0,431(3)
Li(2)	12(g)	0,431(5)	0,911(5)	0,443(3)
Li(3)	12(g)	0,800(5)	0,552(5)	0,436(3)

sage d'une phase à l'autre caractérise un phénomène d'induction de valence en raison de la substitution des ions In^{3+} par des ions Ca^{2+} et Ce^{4+} .

Etude préliminaire

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons été amenés à préparer $\text{Li}_6\text{CaCeO}_6$ à l'état monocristallin. La méthode de cristallisation utilisée consiste en un recuit prolongé, en ampoule scellée, de la poudre au voisinage de la température de fusion ($T \sim 1000^\circ \text{C}$). Les cristaux ainsi obtenus se présentent sous la forme de plaquettes roses transparentes. Leur étude en chambre de Weissenberg (radiation $\text{CoK}\alpha$) conduit aux résultats suivants en confortant notre hy-

pothèse structurale: $\text{Li}_6\text{CaCeO}_6$ cristallise dans le système trigonal avec les caractéristiques suivantes: Groupe d'espace $P\bar{3}c1$; $a = 10,015(3) \text{ \AA}$; $c = 10,603(3) \text{ \AA}$; $c/a = 1,0587$; $V = 921,0 \text{ \AA}^3$; $Z = 6$; $\rho_{\text{calc}} = 3,44 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\rho_{\text{mes}} = 3,45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Cependant, la qualité moyenne de ces cristaux et surtout leur hygroscopicité (ils s'hydrolysent en 48 heures) ne nous a pas permis d'enregistrer les intensités diffractées sur diffractomètre automatique Nonius CAD 4F. Seuls, une confirmation de la symétrie cristalline et un affinement des paramètres ont pu être réalisés à partir de 25 taches mesurées en θ et $-\theta$.

Détermination de la structure

Les intensités de 74 réflexions observées (Tableau II) ont pu être évaluées par planimétrie sur des enregistrements goniométriques (montage en transmission, rayonnement $\text{CuK}\alpha$), la poudre étant placée à l'intérieur d'une cellule étanche à fenêtres de beryllium. Les échantillons pulvérulents sont soumis à un mouvement de rotation afin de minimiser les effets d'éventuelles orientations préférentielles. Quand plusieurs raies de diffraction se chevauchent, la somme de leurs intensités est traitée comme une information unique. Le calcul de l'indice de confiance $R = \Sigma|I_o - I_c|/\Sigma I_o$ permet de vérifier les hypothèses de distribution des constituants métalliques. A partir de la meilleure hypothèse, un affinement des positions atomiques est réalisé suivant

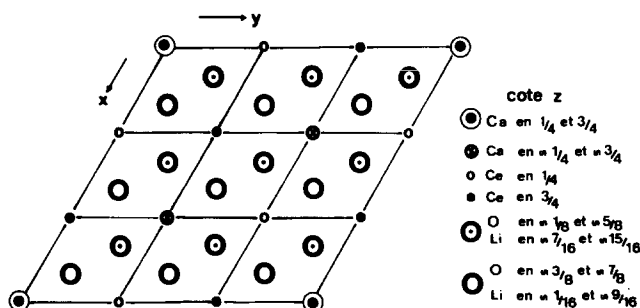


FIG. 4. Projection de la structure de $\text{Li}_6\text{CaCeO}_6$ sur le plan (001).

TABLEAU II

DISTANCES RÉCULAIRES ET INTENSITÉS OBSERVÉES ET CALCULÉES POUR $\text{Li}_6\text{CaCeO}_6$ (LES RÉFLEXIONS hkl ET $h\bar{k}l$ AINSI QUE LES INDICES hkl ET $h\bar{k}l$ ONT ÉTÉ DISSOCIÉS CAR ILS CONDUISENT À DES VALEURS ALGÈBRIQUES DIFFÉRENTES)

hkl	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I_{obs}	I_{calc}	hkl	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I_{obs}	I_{calc}				
002	5,301	5,30	660	628	$4\bar{1}\bar{1}$	1,863	1,863	136	170				
110	5,007	5,00	93	30	141								
$1\bar{1}\bar{1}$	4,528	4,525	1000	1026	411								
$1\bar{1}\bar{1}$					141								
012	4,523	3,640	80	24	232								
102					232								
$1\bar{1}\bar{2}$	3,640	3,641	80	24	322								
$1\bar{1}\bar{2}$					322								
300	2,891	2,892	526	521	006					1,767	1,766	31	27
113	2,887	2,886			330					1,669			
$1\bar{1}\bar{3}$			2,651	2,655	21	20	413	1,668	1,667	246	260		
004	143												
032	2,538	2,536	751	690	143	1,666	1,666	246	260				
302					413								
014	2,535	2,437	155	231	116	1,620	1,619	68	80				
104					116								
$2\bar{2}\bar{1}$	2,437	2,430	155	231	421	1,618	1,618	68	80				
$2\bar{2}\bar{1}$					241								
$1\bar{3}\bar{1}$	2,346	2,343	17	53	241	1,592	1,590	113	112				
$1\bar{3}\bar{1}$					421								
311	2,346	2,262	18	17	225	1,591	1,590	113	112				
311					225								
$1\bar{1}\bar{4}$	2,343	2,262	18	17	332	1,509	1,508	115	121				
$1\bar{1}\bar{4}$					332								
222	2,264	2,262	18	17	324	1,508	1,508	115	121				
222					324								
204	2,262	2,043	99	97	234	1,509	1,508	115	121				
024					234								
223	2,043	2,039	99	97	315	1,509	1,508	115	121				
223					135								
$2\bar{3}\bar{1}$	1,956	1,954	507	521	135	1,509	1,508	115	121				
$2\bar{3}\bar{1}$					135								
$3\bar{2}\bar{1}$	1,956	1,954	507	521	315	1,509	1,508	115	121				
321					333								
034	1,954	1,954	507	521	333	1,509	1,508	115	121				
304					333								
$1\bar{1}\bar{5}$	1,953	1,954	507	521	306	1,509	1,508	115	121				
$1\bar{1}\bar{5}$					306								

une méthode de moindres carrés minimisant la fonction $U = \sum(I_o - I_c)^2$ (6). L'absorption a été négligée.

Nous avons déterminé dans un premier temps la répartition des atomes de calcium et de cérium dans les sites occupés par In^{3+} . La formule $\text{Li}_6\text{CaCeO}_6$ et $Z = 6$ impliquent

qu'un même type de cation peut occuper soit les sites $2(a)$ et $4(d)$, soit le site $6(f)$ (Tableau I). A l'aide du programme "Lazy Pulverix" (7), ces deux hypothèses ont été testées en attribuant aux différents atomes les positions atomiques déterminées pour $\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$ (Tableau I). Le calcul d'intensités

indique que le calcium se place en site 2(a) et 4(d) et le cérium en site 6(f) ($R = 0,16$ dans cette hypothèse alors que $R = 0,78$ pour une répartition inverse). Après introduction dans le calcul d'un facteur d'agitation thermique général et isotrope $B_G = 1 \text{ \AA}^2$, un affinement des positions atomiques des atomes de calcium, cérium, et oxygène abaisse le facteur résiduel R à 0,10 (Tableaux II et III). Etant donné le faible pouvoir diffusant des ions Li^+ , il n'en a pas été tenu compte dans les affinements.

Discussion

Il ressort de cette étude que $\text{Li}_6\text{CaCeO}_6$ est bien isotype de $\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$. Les Figs. 4 et 5 inspirées des représentations utilisées précédemment pour l'oxyde ternaire d'indium (3, 5) schématisent parfaitement l'empilement atomique. Il s'apparente par ailleurs à celui rencontré dans le cas de la solution solide $\text{Li}_6^{\text{tétr.}}[\text{Li}_{2-2x}\text{Ca}_x\text{Ce}]^{\text{oct.}}\text{O}_6$ (Fig. 2), le changement de maille observé résultant probablement de légères distorsions au sein du réseau qui entraînent pour $\text{Li}_6\text{CaCeO}_6$ une multiplication par $\sqrt{3}$ du paramètre a caractéristique des phases de type Li_8CeO_6 dopées ou non. Les atomes d'oxygène forment le même empilement de type ABAB. On retrouve perpendiculairement à l'axe c la même succession de feuillets tétraédriques et octaédriques à la seule différence que la maille élémentaire de $\text{Li}_6\text{CaCeO}_6$ ne contient plus que deux couches octaédriques (au lieu de trois) exemptes d'ions Li^+ , le matériau pouvant donc

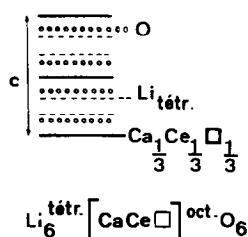


FIG. 5. Schématisation de l'empilement atomique présenté par $\text{Li}_6\text{CaCeO}_6$ suivant l'axe c .

TABLEAU III
CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES DE $\text{Li}_6\text{CaCeO}_6$

Symétrie Trigonale, $P\bar{3}c1$, $a = 10,015(3) \text{ \AA}$, $c = 10,603(3) \text{ \AA}$				
		Paramètres		
Atome	Site	x	y	z
Ca(1)	2(a)	0	0	$\frac{1}{3}$
Ca(2)	4(d)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,24(2)
Ce	6(f)	0,358(3)	0	$\frac{1}{3}$
O(1)	12(g)	0,116(9)	0,22(1)	0,135(8)
O(2)	12(g)	0,455(8)	0,891(9)	0,145(8)
O(3)	12(g)	0,786(8)	0,558(9)	0,125(8)
Li(1)	12(g)	0,13(3)	0,23(4)	0,43(3)
Li(2)	12(g)	0,43(3)	0,90(5)	0,44(3)
Li(3)	12(g)	0,80(3)	0,55(4)	0,44(3)

être symbolisé par la formulation $\text{Li}_6^{\text{tétr.}}[\text{CaCe}]^{\text{oct.}}\text{O}_6$.

Conductivité ionique de $\text{Li}_6\text{CaCeO}_6$

Comme pour les autres matériaux, l'échantillon se présente sous forme d'une pastille compactée sous vide à la température ambiante. Sous une pression de 8 Tonnes/cm², la compacité atteinte est de l'ordre de 77%. Elle est nettement plus faible que celle obtenue pour les phases correspondant à la solution solide (~ 90%). Ceci tient probablement à une taille relativement plus importante des cristallites composant la poudre $\text{Li}_6\text{CaCeO}_6$, en accord avec le fait que nous ayons pu obtenir par ailleurs des cristaux de cet oxyde quaternaire. Après mise en oeuvre de conditions de mesure identiques aux précédentes, le tracé de différentes isothermes du diagramme d'admittance complexe a permis de vérifier que la conductivité se caractérise là encore par une variation de la forme $\sigma = A \exp.(-\Delta E/kT)$ avec $\Delta E = 0,72 \pm 0,02 \text{ eV}$ (Fig. 6). L'absence de contribution électronique à la conductivité totale a été établie par la méthode des électrodes bloquantes. Pour une compacité pratiquement identique, les performances électriques de $\text{Li}_6\text{CaCeO}_6$ et

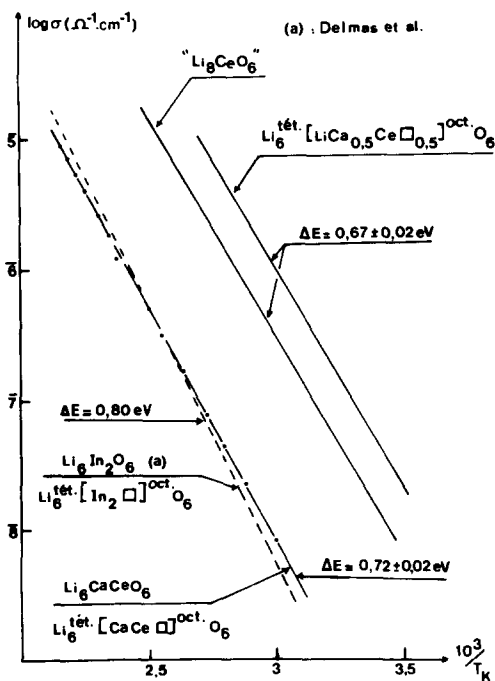


FIG. 6. Variations de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T_K$ pour $\text{Li}_6\text{CaCeO}_6$, $\text{Li}_2\text{In}_2\text{O}_6$, " Li_8CeO_6 ," et $\text{Li}_7\text{Ca}_{0,5}\text{CeO}_6$.

$\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$ ($\rho_{\text{app.}}/\rho_{\text{calc.}} = 0,80$) (3) sont équivalentes avec des énergies d'activation du même ordre de grandeur. Pour ce type de matériau, toute diffusion d'ions Li^+ au sein des couches octaédriques est exclue. En effet, même dans l'hypothèse où un ion $\text{Li}^{+\text{tétr.}}$ vient se situer dans une lacune octaédrique après un saut interfeuillelet, il ne pourra migrer au sein de cette couche étant donné que chaque octaèdre $\square\text{O}_6$ est entouré par six octaèdres MO_6 (Fig. 4). Néanmoins, l'absence d'une contribution de ce type à la conduction totale ne peut expliquer la conductivité nettement plus faible

de $\text{Li}_6\text{CaCeO}_6$ par rapport à celle des phases de type Li_8CeO_6 dopées ou non, puisque nous avons montré pour ces dernières que la conduction était essentiellement due à une diffusion des ions Li^+ situés dans les feuilletés tétraédriques. L'écart de conductivité enregistré tient plutôt à la différence de compacité des pastilles. Compte tenu de la précision avec laquelle elles sont déterminées, les énergies d'activation caractérisant les différents matériaux peuvent être considérées comme équivalentes. Ceci n'a rien d'étonnant puisque le processus de diffusion est le même. Il correspond à un mouvement planaire des ions Li^+ situés dans les couches tétraédriques, la migration de ces ions étant facilitée par l'existence de lacunes octaédriques qui permettent un échange interfeuillelet [$\text{Li}^{+\text{tétr.}} \rightarrow \square^{\text{oct.}}$] d'où création de "lacunes dynamiques" dans le plan de conduction.

References

1. J. F. BRICE ET A. RAMDANI, *Mater. Res. Bull.* **16**, 1487 (1981).
2. J. SENEGAS, A. M. VILLEPASTOUR, ET C. DELMAS, *J. Solid. State Chem.* **31**, 103 (1980).
3. C. DELMAS, A. MAAZAZ, F. GUILLEN, C. FOUASSIER, J. M. REAU, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **14**, 619 (1979).
4. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
5. F. STEWNER ET R. HOPPE, *Z. Anorg. Chem.* **374**, 239 (1970).
6. A. COURTOIS ET J. PROTAS, Recueil de programmes cristallographiques, Publication interne au laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Nancy (1973).
7. K. YVON, W. JEITSCHKO, ET E. PARTHE, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 73 (1977).