

Etude structurale par diffraction X sur monocristal et diffraction neutronique sur poudre de l'oxyde mixte $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{O}_{1,5}$

D. MERCURIO, M. EL FARISSI, J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD,
ET B. FRIT*

*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, UA CNRS n° 320, Faculté des
Sciences de Limoges, 123 Avenue A. Thomas, 87060 Limoges Cedex,
France*

P. CONFLANT

*Equipe de Cristallographie et Physicochimie du Solide, ENSCL, Université
de Lille I, B.P. 108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

ET G. ROULT

DRFG-SPH/S, CEN Grenoble, 85 X, 38041 Grenoble Cedex, France

Received October 3, 1988; in revised form January 26, 1989

$\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{O}_{1,5}$ crystallizes with rhomboedral symmetry (space group $R\bar{3}m$) and hexagonal unit cell parameters: $a = 0.4043(2)$ nm, $c = 2.7557(7)$ nm, $Z = 9$. Its structure has been solved at room temperature by using both single-crystal X-ray diffraction and powder neutron diffraction techniques. It can be described as a regular repetition along the c axis of identical $M_3\text{O}_{4,143}$ fluorite-like sheets. Each sheet comprises three close-packed cationic layers: one internal layer of Bi/La atoms in distorted cubic eightfold coordination, surrounded by two external layers of Bi atoms in fourfold coordination. Extra anions partially occupy delocalized sites within vacant octahedra of the interlayer space. Relations with the fluorite type and possible diffusion pathways for anions are proposed. © 1989 Academic Press, Inc.

I. Introduction

L'oxyde de bismuth Bi_2O_3 dopé avec un certain nombre d'autres oxydes forme de nombreuses phases lacunaires en anions qui manifestent le plus souvent d'intéressantes propriétés de conduction par ion oxyde. L'une d'entre elles, de symétrie rhomboédrique, a été isolée au sein des systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) (1-4) et $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$) (5, 6). Elle

présente à haute température une transition polymorphique, notée $\beta_2 \rightleftharpoons \beta_1$ dans le cas des alcalino-terreux (7, 8) et qui se traduit par une augmentation importante de la conductivité (9, 10). Dans le cas du samarium et surtout du lanthane son domaine d'existence s'étend très largement au sein du pseudo-ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ (11).

L'étude structurale de la phase aux alcalino-terreux a été récemment effectuée par diffraction X sur monocristal. Les résultats, s'ils confirment le groupe d'espace ($R\bar{3}m$) et le modèle de répartition au sein du

* To whom correspondence should be addressed.

sous-réseau cationique proposés antérieurement par L. G. Sillen et B. Aurivillius (1, 2), conduisent par contre à une distribution anionique assez différente (8, 12, 13). La variété β_2 stable à température ambiante résulterait ainsi d'une succession régulière le long de l'axe ternaire de couches hexagonales 3^6 d'atomes métalliques réparties en 3 feuillets selon la séquence $ABC-BCA-CAB$. Dans chaque feuillet (voir Figs. 3 et 7c) une partie des atomes de bismuth est située dans les couches externes (sites $M(2)$), la couche interne accueillant les atomes alcalino-terreux et le reste des atomes de bismuth (site $M(1)$). La majorité des anions (atomes O(1) et O(2)) occupent les sites tétraédriques de chaque feuillet. Pour le reste, les auteurs proposent sans pouvoir le vérifier, une occupation partielle des sites octaédriques de l'espace interfoliaire. La transition $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ ne modifie guère la structure, se traduisant simplement par un déplacement des atomes O(2) vers l'espace interfoliaire qui s'élargit et entraîne une légère augmentation du paramètre c de la maille (7).

Tout récemment S. K. Blower et C. Greaves (14) ont repris l'étude de la variété β_2 du composé au calcium $\text{Bi}_{0,842}\text{Ca}_{0,176}\text{O}_{1,412}$, par diffraction neutronique sur poudre. Pour justifier un certain nombre de raies faibles de surstructure signalées par R. J. D. Tilley (15) lors de son étude par microdiffraction électronique de la phase rhomboédrique du système $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$, ils ont conduit leur affinement dans le cadre d'une supermaille monoclinique (groupe d'espace $C2/m$). Malgré la mise en évidence d'une troisième position anionique (notée O(3) à la Fig. 3) leurs résultats sont pour l'essentiel en assez bon accord avec ceux de P. Conflant (8).

De manière à essayer de localiser aussi rigoureusement que possible les anions dans ce type de phase et en particulier ceux très probablement présents à température ambiante dans l'espace interfoliaire, et à

pouvoir ainsi comprendre les processus de diffusion, nous avons entrepris une étude structurale complète, par diffraction X sur monocristal et par diffraction neutronique sur poudre de la phase rhomboédrique $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{O}_{1,5}$. Sa détermination rigoureuse s'avérait en effet plus favorable a priori que celle des phases homologues aux alcalino-terreux en raison, d'une part de l'absence de toutes raies de surstructure, d'autre part d'un taux d'anions plus élevé.

II. Méthodes expérimentales

$\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{O}_{1,5}$ est obtenu pur et bien cristallisé par chauffage durant 24 heures à 850°C , en creuset d'or et sous atmosphère d'oxygène d'un mélange intime des sesquioxides de bismuth et de lanthane en proportion 7 : 3.

Diffraction X sur monocristal

La fusion de $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{O}_{1,5}$ à 1200°C dans un creuset de platine, suivie d'un refroidissement lent ($2^\circ\text{C}/\text{heure}$), conduit à la formation de nombreux cristaux translucides, de couleur jaune clair, en forme de plaquettes hexagonales facilement clivables suivant (001). Le cristal sélectionné pour l'étude radiocristallographique peut être assimilé à une plaquette pseudo-hexagonale légèrement allongée de largeur moyenne 0,06 mm et d'épaisseur 0,012 mm. Le Tableau I regroupe l'ensemble de ses caractéristiques radiocristallographiques. Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD 3 en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène et un monochromateur en graphite. Un demi-espace réciproque a été exploré ($3 \leq \theta \leq 30^\circ$, $6 \leq h, k \leq 6$, $0 \leq l \leq 40$) selon un mode de balayage $\theta-2\theta$. Après avoir effectué la mise à la moyenne des taches équivalentes, seules 231 réflexions indépendantes satisfaisant au critère $I < 4\sigma(I)$ ont été retenues. Elles ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation

TABLEAU I
PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES
RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES DE $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{O}_{1,5}$

Système cristallin	Rhomboédrique
Groupes d'espace possibles	$R32$, $R3m$, $R\bar{3}m$
Paramètres de la a (nm)	0,4040(2)
maille c (nm)	2,7557(7)
hexagonale V (nm ³)	0,38949
$d_{\text{exp.}}$ (g/cm ³ , 20°C)	8,12 ± 0,03
$d_{\text{calc.}}$	8,13
Z ($MX_{1,5}$)	9
$\mu_{\text{MoK}\alpha}$ (cm ⁻¹)	931,4

ainsi que des phénomènes d'absorption. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sous forme analytique étaient ceux des "Tables Internationales de Cristallographie" (16). Ils ont été corrigés des effets de dispersion anormale. Dans les derniers stades des calculs, des corrections d'extinction secondaire ont été introduites et les corrections d'absorption optimisées grâce à l'affinement des dimensions du cristal. L'ensemble des calculs a été réalisé à l'aide du programme SHELX 76 (17).

Diffraction neutronique sur poudre

La présence d'éléments fortement absorbants pour le rayonnement X mais surtout la coexistence au sein de cette phase d'éléments de pouvoirs diffusants très différents (l'oxygène d'une part, le lanthane et surtout le bismuth d'autre part) nous ont conduit à compléter l'étude aux rayons X par une étude en diffraction neutronique sur poudre et plus particulièrement par la technique du temps de vol. Les mesures ont été effectuées sur le réacteur Mélusine du CEN de Grenoble à l'aide d'un spectromètre à temps de vol muni d'un obturateur statistique dont le principe d'utilisation a été antérieurement décrit (18, 19). Ce spectromètre en effet, tout en assurant une excellente résolution sur une grande partie du diagramme, conduit à un profil de raie extrêmement régulier et permet l'observation

d'un nombre de pics de diffraction bien plus important que ne le permet un spectromètre classique utilisant une longueur d'onde fixe. Le spectre enregistré par un analyseur multicanaux, pour un angle de détection fixe et égal à 90° a été dépouillé et exploité à l'aide d'un programme d'analyse de profil de raies généralisé (20, 21) qui permet un affinement direct des coordonnées atomiques et des divers paramètres structuraux supposés connus de manière approchée en même temps que celui des paramètres de maille. La validité de cet affinement est représentée par un facteur de confiance $R_{\text{profil}} = \sum_i |Y_i - Y(\lambda_i)| / \sum_i Y_i$ où Y_i désigne la valeur observée au canal i et $Y(\lambda_i)$ la valeur calculée pour ce même canal de la fonction d'ajustage. La région du spectre explorée (0,10 nm < d_{hkl} < 0,35 nm) comprenait 55 raies de diffraction. Les longueurs de diffusion utilisées étaient: $b_{\text{Bi}} = 8,53$ fm, $b_{\text{La}} = 9,20$ fm, $b_0 = 5,80$ fm.

III. Détermination de la structure

Les premiers calculs ont été effectués à partir des données de diffraction X sur monocristal, dans le cadre des divers groupes d'espace possibles appartenant à la classe de Laüe $\bar{3}m1$ (voir Tableau I) et sur la base des seules positions atomiques acquises avec certitude par P. Conflant *et al.* pour la variété β_2 basse température (8, 12, 13). Les meilleurs résultats sont sans aucune ambiguïté obtenus avec le groupe le plus symétrique $R\bar{3}m$. La prise en compte en dernier lieu de l'agitation thermique anisotrope des atomes (14 variables pour 231 réflexions indépendantes) permet alors d'obtenir un coefficient pondéré R_w ($w = 1/\sigma^2$) égal à 0,052. Il lui correspond une distribution des cations du même type que celle proposée par P. Conflant *et al.* (site $M(2)$ occupé uniquement par le bismuth et site $M(1)$ occupé statistiquement par le bismuth et le lanthane dans la proportion La/Bi = 9) et une occupation partielle (80%) du site

anionique O(2). La fonction de Fourier-différence calculée sur ces bases présente alors un certain nombre de résidus positifs d'intensité très faible ($4 \times 10^3 e^-$ par nm^3) et mal définis, devant correspondre très vraisemblablement aux 2,7 anions par maille non encore localisés. Leur mauvaise résolution, due vraisemblablement à la faible contribution en diffraction X des atomes d'oxygène correspondants aux divers facteurs de structure, ne permet toutefois pas une convergence significative des calculs d'affinement. Il en va tout autrement en diffraction neutronique en raison de longueurs de Fermi du même ordre de grandeur pour l'ensemble des atomes. Tous les résidus positifs compatibles avec des distances Bi-O, La-O et O(1)-O convenables, ont été systématiquement testés à partir du spectre de diffraction neutronique. Deux sites oxygénés supplémentaires ont pu ainsi être mis en évidence:

—Le site O(3) en 6c: $00z$ avec $z \approx 0,43$ (taux d'occupation $\tau \approx 0,3$). Il correspond approximativement au site O(3) proposé par L. G. Sillen et B. Aurivillius (1, 2) et confirmé par S. K. Blower et C. Greaves (14).

—Le site O(4) en 18h: $x, 2x, z$ avec $x \approx 0,22$ et $z \approx 0,50$ (taux d'occupation $\tau \approx 0,07$).

TABLEAU III

PARAMÈTRES ATOMIQUES DE LA PHASE $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{O}_{1,5}$ OBTENUS À PARTIR DES DONNÉES DE DIFFRACTION X SUR MONOCRISTAL (LES ÉCARTS-TYPES SONT DONNÉS ENTRE PARENTHÈSES)

Atome ^a	Site	τ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{eq}}/B_{\text{iso}}$ (10^{-2} nm^2)
M(1)	3a	1	0	0	0	0,98
M(2)	6c	1	0	0	0,2248(1)	1,55
O(1)	6c	1	0	0	0,2996(15)	3,95
O(2)	6c	0,80(10)	0	0	0,0936(19)	4,00
O(3)	6c	0,27(10)	0	0	0,4238(66)	3,11
Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^2 \text{ nm}^2$)						
		U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}
M(1)	81(20)	21(20)	267(24)	0	0	41(10)
M(2)	241(13)	241(13)	101(12)	0	0	121(6)
O(1)	576(223)	576(223)	331(213)	0	0	288(111)
O(2)	590(292)	590(292)	321(268)	0	0	295(146)

^a M(1) = La, Bi; M(2) = Bi.

Dans les derniers cycles de calcul aucune contrainte n'a été appliquée aux taux d'occupation des divers sites anioniques. Les paramètres structuraux obtenus sont reportés au Tableau II. Ils correspondent, pour un coefficient $R_{\text{profil}} = 0,042$ à un nombre total d'anions par maille de 13,62, c'est-à-dire très proche de la valeur théorique 13,5. Les diagrammes observé, calculé et la différence observé-calculé sont représentés à la Fig. 1. Ces paramètres ont été à nouveau affinés à partir du spectre X. Le Tableau III donne les résultats obtenus.

TABLEAU II

PARAMÈTRES ATOMIQUES DE LA PHASE $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{O}_{1,5}$ OBTENUS À PARTIR DES DONNÉES DE DIFFRACTION NEUTRONIQUE SUR POUDRE (LES ÉCARTS-TYPES SONT DONNÉS ENTRE PARENTHÈSES)

Atome	Site	τ	Nombre d'atomes par maille	x/a	y/b	z/c	B_{iso} (10^{-2} nm^2)
M(1)	3a	1	2,7 La 0,3 Bi	0	0	0	2,53(8)
M(2)	6c	1	6 Bi	0	0	0,2250(1)	1,59(4)
O(1)	6c	0,988(9)	5,928	0	0	0,3011(1)	1,86(7)
O(2)	6c	0,799(8)	4,794	0	0	0,0935(1)	6,34(16)
O(3)	6c	0,285(8)	1,710	0	0	0,4361(5)	5,37(30)
O(4)	18h	0,066(6)	1,188	0,2113(5)	0,4226(10)	0,5027(14)	5,67(87)

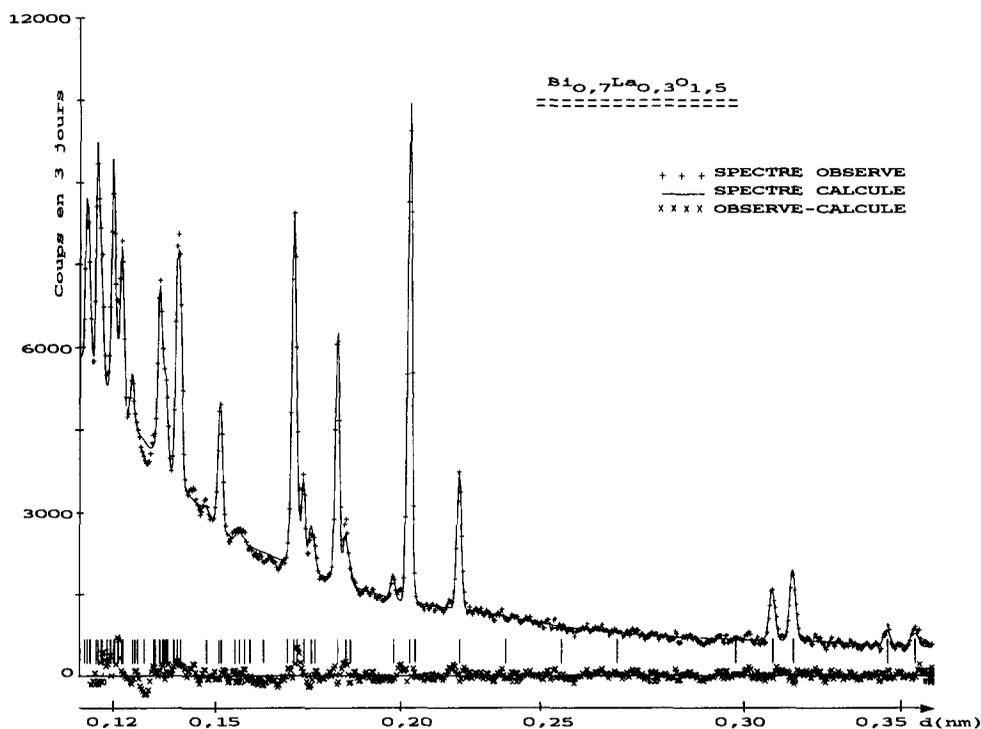


FIG. 1. Diagrammes de diffraction neutronique observé (+), calculé (—), et observé-calculé (x) de la phase $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{O}_{1,5}$.

Seul le site supplémentaire O(3) a pu être affiné de manière significative, son introduction abaissant le facteur de confiance de 5,22 à 5,11 %. Le nombre d'anions total par maille n'est plus alors que de 12,4 mais les taux d'occupation des sites O(2) et O(3) sont, compte-tenu des écarts-types, tout à fait comparables à ceux obtenus par diffraction neutronique.

Les principales distances interatomiques relatives aux deux types d'affinement sont fournies au Tableau IV. La liste des facteurs de structure calculés et observés peut être obtenue par simple demande aux auteurs.

IV. Description de la structure

Une projection sur le plan xOy du tiers du contenu atomique de la maille, correspondant à un feuillet de trois couches cationi-

ques hexagonales 3^6 , est représentée à la Fig. 2. Une vue spatiale de la même partie de la structure est représentée à la Fig. 3. Les deux autres feuillets se déduisent de celui-ci par translations successives d'un même vecteur $\mathbf{u} = 2(\mathbf{a}/3 + \mathbf{b}/3 + \mathbf{c}/3)$ caractéristique du réseau rhomboédrique R . Comme l'avaient révélé les études antérieures, les atomes de bismuth se placent dans les couches externes de chaque feuillet (sites $M(2)$), la couche interne accueillant les atomes de lanthane et le reste des atomes de bismuth (sites $M(1)$).

Si l'on fait abstraction des quelques atomes d'oxygène O(4), l'essentiel des anions est situé dans des feuillets de composition $M_3X_{4,143}$. Deux types de sites cationiques $M(1)$ et $M(2)$ peuvent être distingués.

—Les sites $M(1)$, peuplés essentiellement par les atomes de lanthane, possèdent

TABLEAU IV
DISTANCES INTERATOMIQUES LES PLUS COURTES
($<0,4$ nm) (LES ÉCARTS-TYPES SONT DONNÉS ENTRE
PARENTHÈSES)

Distances ^a	Neutrons	RX
$M(1)-M(2)$	0,3789(1)	0,3794(1)
$M(2)-M(2)$	0,3793(2)	0,3964(2)
$M(1)-O(1)$	0,2497(1)	0,2513(14)
$M(1)-O(2)$	0,2576(1)	0,2579(17)
$M(1)-O(3)$	0,3670(4)	0,3415(60)
$M(2)-O(1)$	0,2097(1)	0,2061(13)
$M(2)-O(3)$	{ 0,2371(1)	0,2370(17)
	{ 0,3624(1)	0,3615(17)
$M(2)-O(3)$	0,2339(5)	0,2386(60)
$M(2)-O(4)$	{ 0,1886(14)	—
	{ 0,2556(14)	—
$O(1)-O(1)$	0,2933(18)	0,2984(27)
$O(1)-O(2)$	0,2881(13)	0,2858(22)
$O(1)-O(3)$	{ 0,3037(5)	0,2809(62)
	{ 0,3720(5)	0,3422(62)
$O(1)-O(3)$	0,3871(14)	$>0,4$
$O(2)-O(3)$	0,2348(5)	0,2336(63)
$O(2)-O(4)$	{ 0,2121(14)	—
	{ 0,2925(14)	—
$O(3)-O(3)$	0,3521(9)	$>0,4$
$O(3)-O(4)$	{ 0,2243(14)	—
	{ 0,2357(14)	—
	{ 0,3319(14)	—
	{ 0,3397(14)	—
$O(4)-O(4)$	{ 0,1480(28)	—
	{ 0,2098(28)	—
	{ 0,2563(28)	—
	{ 0,2863(28)	—
	{ 0,2963(28)	—
	{ 0,3543(28)	—

^a $M(1) = \text{La, Bi}$; $M(2) = \text{Bi}$.

un environnement oxygéné cubique de type fluorine très peu déformé (6 distances $M-O(1)$ de 0,250 nm et deux distances $M-O(2)$ de 0,258 nm) représenté à la Fig. 4a. Vingt pour cent des sites $O(2)$ étant vacants ($\tau_{O(2)} \approx 0,8$) un certain nombre de cations doivent présenter une coordinence [7] moins régulière, du type de celle représentée à la Fig. 4b. La valeur particulièrement élevée de la composante de vibration thermique anisotrope le long de Oz ($U_{33} = 0,0267$ pour $U_{11} = U_{22} = 0,0081$) correspond vraisemblable-

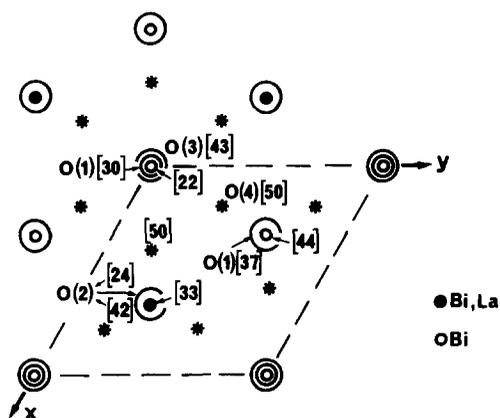


FIG. 2. Projection sur le plan xOy du tiers du contenu atomique de la maille cristalline de $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{O}_{1,5}$. (Les cotes z des atomes sont données en centièmes de maille.)

ment à un déplacement de césations vers le sommet $O(2)$ occupé du cube MO_7 lacunaire.

—L'environnement des sites $M(2)$, occupés exclusivement par les atomes de bismuth, est beaucoup plus difficile à cerner. Outre le site anionique $O(1)$ peuplé à 100% et qui participe donc toujours à l'environnement du bismuth, trois autres sites, $O(2)$,

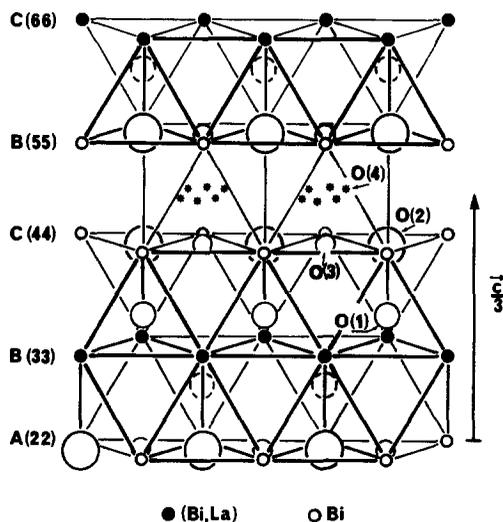


FIG. 3. Vue spatiale d'une partie de la structure cristalline de la phase $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{O}_{1,5}$.

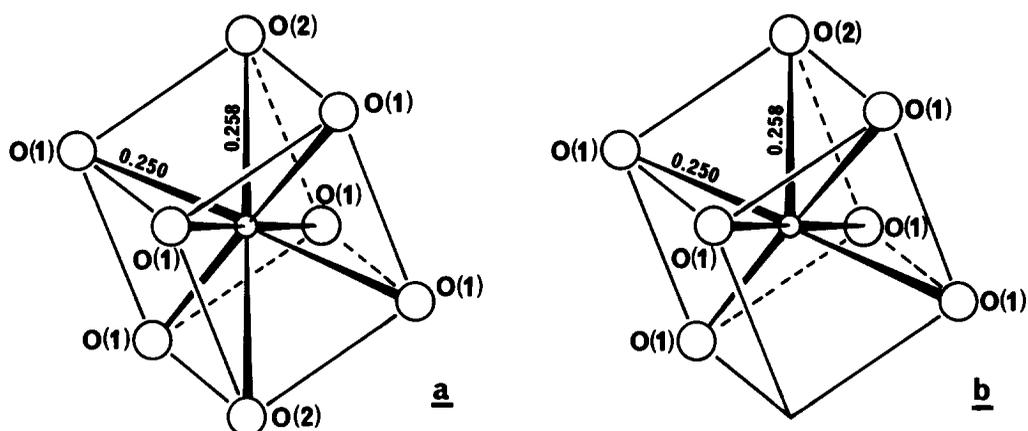


FIG. 4. Environnements oxygénés des cations en site $M(1)$.

O(3) et O(4) peuvent intervenir dans le polyèdre de coordination, simultanément ou non suivant la compatibilité des distances O–O, et en proportion de leurs taux d'occupation respectifs. Quatre des polyèdres de coordination les plus probables sont représentés à la Fig. 5. Dans chaque cas le bismuth est tétracoordiné (le plus fréquemment tétraèdre aplati dans la direction Oz avec l'atome de bismuth situé légèrement à

l'extérieur de la face triangulaire perpendiculaire à cette direction) et manifeste de manière très nette l'activité stéréochimique de sa paire électronique non liée qui pointe vraisemblablement dans la direction opposée à la liaison la plus courte Bi–O(1), c'est-à-dire en direction de l'espace interfoliaire.

Comme les cubes MX_8 dans la structure fluorine, les polyèdres majoritaires, cubes

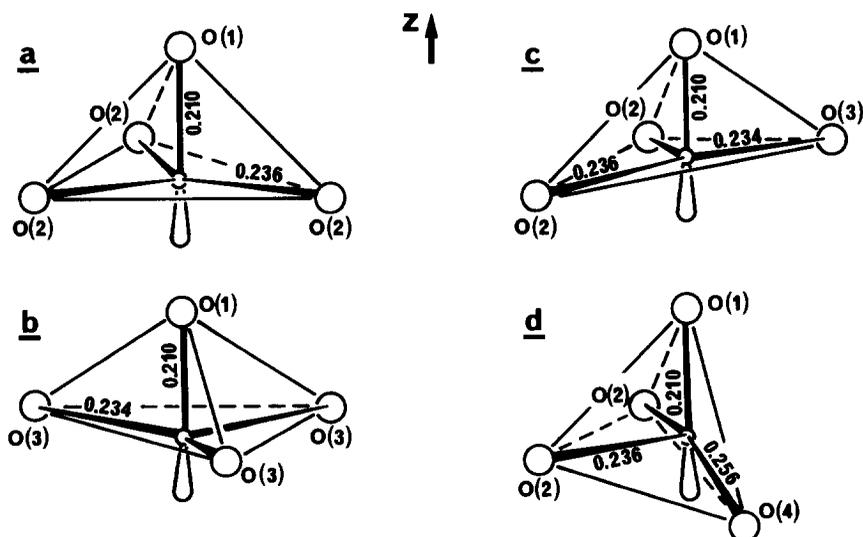


FIG. 5. Divers environnements oxygénés possibles pour les atomes de bismuth en site $M(2)$.

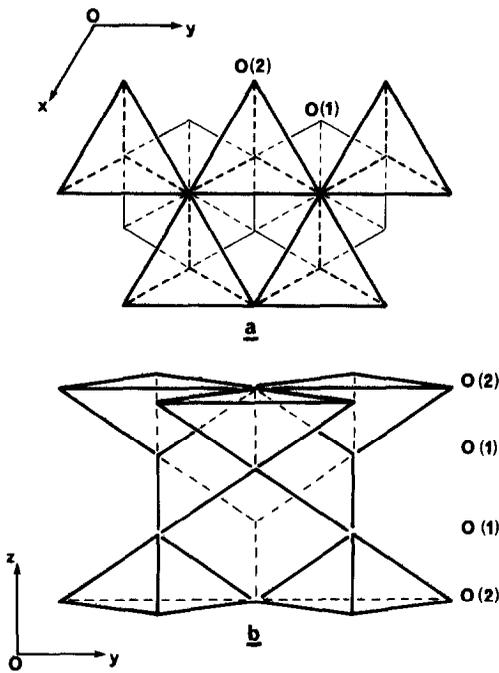


FIG. 6. Enchaînement des cubes (La,Bi)O₈ et des tétraèdres BiO₄ au sein des feuilletts M₃O₄: (a) projection sur le plan xOy; (b) vue spatiale perpendiculairement à Oz.

M(1)O(1)₆O(2)₂ et tétraèdres BiO(1)O(2)₃, sont associés par mise en commun de leurs arêtes O(1)–O(2). Ils réalisent ainsi des feuilletts de composition idéale M₃O₄, constitués d'une couche de cubes (La,Bi)O₈ comprise entre deux couches de tétraèdres BiO₄ (Fig. 6).

V. Relations avec la structure fluorine

La description de la structure de Bi_{0,7}La_{0,3}O_{1,5} non plus en terme d'enchaînement de polyèdres anioniques, mais plutôt en terme d'empilement des cations, permet aisément de la relier à celle de la fluorine. Nous voyons en effet à la Fig. 9 qu'un cisaillement périodique (111)-1/2 [121] toutes les trois couches 3^e de cations de la structure fluorine (Figs. 7a, 7b) tout en constituant la séquence cationique ABC-BCA-CAB caractéristique de la structure Bi_{0,7}La_{0,3}O_{1,5}, impose l'élimination des anions proches du plan de cisaillement (Figs. 7b,

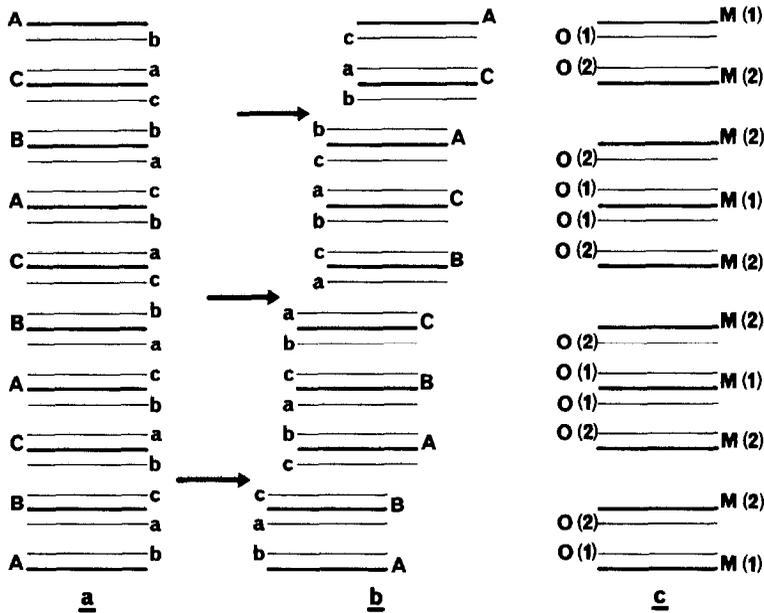


FIG. 7. Passage de la structure fluorine MX₂ à la succession de feuilletts M₃X₄ indépendants de la structure Bi_{0,7}La_{0,3}O_{1,5} par cisaillement périodique de vecteur 1/2[121]. (A, B, C) Couches 3^e cationiques; (a, b, c) couches 3^e anioniques.

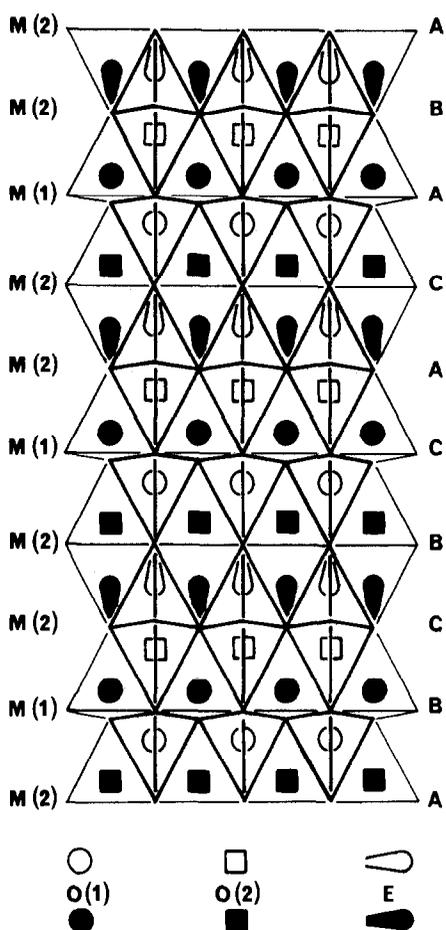


FIG. 8. Visualisation schématique de l'occupation des sites tétraédriques de l'empilement cationique à les atomes d'oxygène O(1) et O(2) et par les paires inertes E du bismuth dans la structure $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{O}_{1.5}$.

7c). Si l'on suppose qu'ils sont remplacés par les paires non liées des atomes de bismuth, tous les sites tétraédriques de ce nouvel empilement cationique sont alors occupés, soit par les anions (atomes O(1) et O(2)) à l'intérieur des feuillets fluorine, soit par les paires non liées dans l'espace interfoliaire (Fig. 8). En appelant E la paire électronique du bismuth, la formulation structurale qui en résulte $\text{Bi}_6\text{M}_3\text{O}_{12}\text{E}_6$ (MX_2) correspond à une formulation idéale M_3O_4 ($\text{MX}_{1.333}$) assez proche de la formule réelle $\text{MO}_{1.5}$. En réalité, la totalité des sites O(2)

n'est pas occupée et un certain nombre d'anions supplémentaires (atomes O(3) et O(4)) viennent occuper de manière très partielle (Fig. 9):

—soit l'espace interfoliaire (atomes O(4) situés à proximité des faces latérales des octaèdres vacants)

—soit le site triangulaire des couches 3^6 de bismuth, c'est-à-dire le milieu d'une face commune à deux octaèdres vacants appartenant l'un au feuillet M_3O_4 , l'autre à l'espace interfoliaire (atomes O(3)).

VI. Corrélations structure-conductivité ionique et conclusion

Le caractère essentiellement bidirectionnel du phénomène de conduction dans ce type de phase a été clairement établi par P. Conflant grâce à des mesures sur monocristaux (8): la valeur de la conductivité des phases β_2 parallèlement aux plans (001) est en effet environ 100 fois supérieure à celle obtenue perpendiculairement à ce plan.

Sur ces bases, la conductivité ionique peut être expliquée par la migration des ions O^{2-} dans l'espace interfoliaire de densité électronique très faible et à proximité des paires libres E du bismuth dont la capacité à se relaxer rapidement lors du passage de l'espèce mobile est couramment admise (22).

Deux chemins possibles, jalonnés par les sites interstitiels O(3) et O(4) sont visualisés à la Fig. 10. Ils correspondent au passage de l'espèce mobile d'un site O(2) à un autre. Le cheminement n° 1 qui fait passer l'espèce mobile d'un feuillet M_3O_4 à un autre au travers de l'espace interfoliaire et à proximité des paires libres du bismuth paraît le plus probable. Ces cheminements ne font pas intervenir le site O(1). En effet la forte anisotropie observée dans la conduction des phases β_2 d'une part et la saturation systématique de ce site d'autre part ne plaident pas en faveur de sa contribution, du moins importante, au mécanisme de

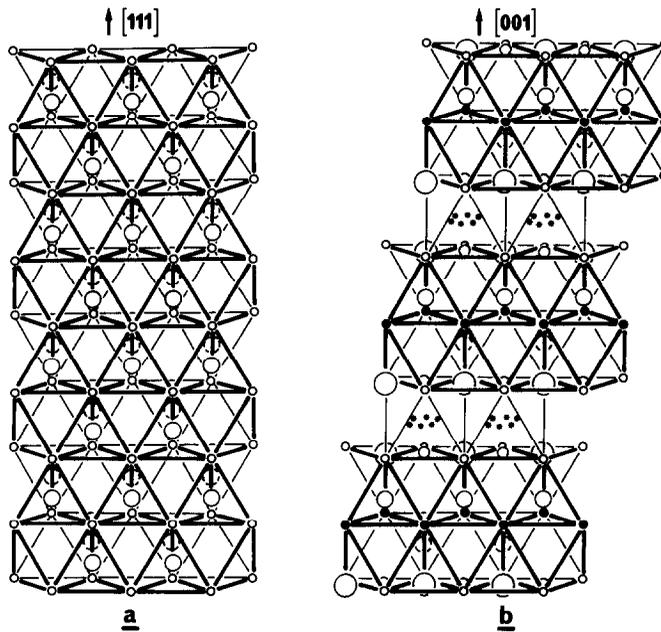


FIG. 9. Vue schématique des structures de la fluorine (a) et de la phase rhomboédrique $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{O}_{1.5}$ (b).

conduction. Ce processus de migration est en parfait accord avec les résultats des calculs sur les énergies de migration des anions qui ont montré que la trajectoire la plus probable est celle qui correspond au passage des ions mobiles à proximité mais non

au centre des sites octaédriques et à travers les faces de ce même octaèdre (23, 24).

Une telle hypothèse devra bien entendu être confortée par une étude en fonction de la température de l'évolution des taux d'occupation des différents sites anioniques (particulièrement aux basses températures). De plus des corrélations entre les divers taux d'occupation de ces sites et notamment celui de O(2) et l'évolution de la valeur de la conductivité ionique au sein des diverses phases homologues (oxydes (8) et oxyfluorures (25)), de stoechiométrie parfois très différente devrait pouvoir être établie.

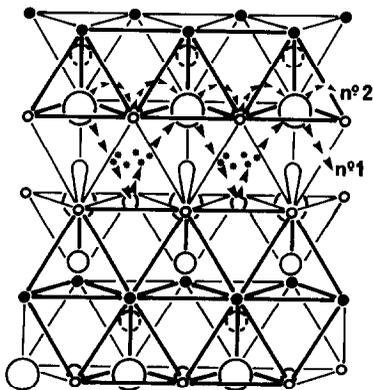


FIG. 10. Visualisation des deux chemins possibles de diffusion pour les ions O^{2-} dans la phase $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{O}_{1.5}$.

Références

1. L. G. SILLEN ET B. AURIVILLIUS, *Z. Kristallogr.* **101**, 483 (1939).
2. B. AURIVILLIUS, *Ark. Kem. Miner. Geol. A* **16**, 1 (1943).
3. P. CONFLANT, J. C. BOIVIN, ET D. THOMAS, *J. Solid State Chem.* **18**, 133 (1976).

4. R. GUILLERMO, P. CONFLANT, J. C. BOIVIN, ET D. THOMAS, *Rev. Chim. Miner.* **15**, 153 (1978).
5. T. TAKAHASHI, T. ESAKA, ET A. IWAHARA, *J. Appl. Electrochem.* **5**, 197 (1975).
6. H. IWAHARA, T. ESAKA, T. SATO, ET T. TAKAHASHI, *J. Solid State Chem.* **39**, 173 (1981).
7. P. CONFLANT, J. C. BOIVIN, G. NOWOGROCKI, ET D. THOMAS, *Solid State Ionics* **9-10**, 925 (1983).
8. P. CONFLANT, Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Lille I (1985).
9. T. TAKAHASHI, H. IWAHARA, ET Y. NAGAI, *J. Appl. Electrochem.* **2**, 97 (1972).
10. P. DEMONCHY, P. CONFLANT, J. C. BOIVIN, ET D. THOMAS, *C.R. Acad. Sci. Paris* **289**, 317 (1979).
11. M. EL FARISSI, Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Limoges (1987).
12. P. CONFLANT, J. C. BOIVIN, ET D. THOMAS, *J. Solid State Chem.* **35**, 192 (1980).
13. J. C. BOIVIN ET D. THOMAS, *Solid State Ionics* **3-4**, 457 (1981).
14. S. K. BLOWER ET C. GREAVES, *Mater. Res. Bull.* **23**, 765 (1988).
15. R. J. D. TILLEY, *J. Solid State Chem.* **41**, 233 (1982).
16. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vols. III et IV, Kynoch Press, Birmingham (1968).
17. G. M. SHELDRICK, "SHELX 76, Programme pour la détermination des structures cristallines," Université de Cambridge, Angleterre (1976).
18. G. ROULT ET J. L. BUEVOZ, *Rev. Phys. Appl.* **12**, 581 (1977).
19. J. L. BUEVOZ ET G. ROULT, *Rev. Phys. Appl.* **12**, 591 (1977).
20. D. L. DECKER, R. A. BEYERLEIN, G. ROULT, ET T. G. WORLTON, *Phys. Rev. B* **10**, 3584 (1974).
21. T. G. WORLTON, J. D. JORGENSEN, ET D. L. BEYERLEIN, *Nucl. Instrum. Methods* **137**, 331 (1976).
22. A. LAARIF ET R. THEOBALD, *Solid State Ionics* **21**, 183 (1986).
23. R. A. HUGGINS, in "Solid Electrolytes: General Principles, Characterization, Materials, Applications" (P. Hagenmuller and W. Van Gool, Eds.), Part 3, Academic Press, New York (1978).
24. M. J. VAN DIJK, K. J. DEVRIES, ET A. J. BURG-GRAAF, *Solid State Ionics* **9-10**, 913 (1983).
25. A. AFTATI, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (1987).