



**HAL**  
open science

## Evolution structurale en fonction de la température de quelques bronzes oxygénés de tungstène pauvres en élément d'insertion

D. Vandeven, Jean Galy, Michel Pouchard, Paul Hagenmuller

► **To cite this version:**

D. Vandeven, Jean Galy, Michel Pouchard, Paul Hagenmuller. Evolution structurale en fonction de la température de quelques bronzes oxygénés de tungstène pauvres en élément d'insertion. *Materials Research Bulletin*, 1967, 2 (8), pp.809-817. 10.1016/0025-5408(67)90008-6 . hal-00135081

**HAL Id: hal-00135081**

**<https://hal.science/hal-00135081>**

Submitted on 6 Mar 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

EVOLUTION STRUCTURALE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE  
QUELQUES BRONZES OXYGENES DE TUNGSTENE PAUVRES EN ELEMENT  
D'INSERTION

D. Vandeven, J. Galy, M. Pouchard et P. Hagenmuller  
Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de  
Bordeaux associé au C. N. R. S. , 33-Talence, France

ABSTRACT

The authors have studied the evolution with the temperature of the structure of new  $\text{Ca}_x\text{WO}_3$  and  $\text{Al}_x\text{WO}_3$  tungsten bronzes in the homogeneity range corresponding to small calcium and aluminium concentrations. The rate of the inserted elements and the increasing of the temperature have concordant action on the stability of the obtained monoclinic, orthorhombic and tetragonal phases. The authors have considered the influence of the electronic and steric factors upon the stability of the various structures.

Etudiant la série inédite de "bronzes oxygénés" de tungstène de formule générale  $\text{Cd}_x\text{WO}_3$ , nous avons montré récemment que pour de faibles taux d'insertion ( $0 < x \leq 0,040$ ) trois phases de symétrie croissante avec  $x$  apparaissaient successivement. Elles étaient isotypes des variétés monoclinique, orthorhombique et quadratique de  $\text{WO}_3$ , dont les points de transformation se placent selon les auteurs antérieurs vers  $25^\circ$ ,  $330^\circ$  et  $770^\circ\text{C}$  (1, 2), ces trois variétés correspondant à des réseaux de type  $\text{ReO}_3$  de moins en moins distordus.

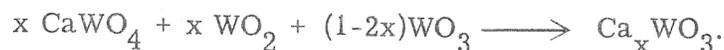
L'obtention, même après trempe très brutale, de phases monocliniques ou orthorhombiques paraissait contredire l'existence d'une variété quadratique haute température de  $\text{WO}_3$ , bien que celle-ci ne semble avoir été mise en évidence que par A. T. D. ou par diffraction X au-delà du point de transformation.

Il nous a paru intéressant dans ces conditions d'étudier l'évolution en fonction de la température des diverses phases obtenues.

Les bronzes de formule  $Cd_xWO_3$  se prêtaient mal toutefois à une telle étude par suite de la volatilité à température relativement basse du cadmium inséré (1).

Notre étude a donc porté sur les séries  $Ca_xWO_3$  et  $Al_xWO_3$ , pour lesquelles des phases homologues ont pu être mises en évidence, mais dont l'élément d'insertion n'est pas volatil aux températures envisagées. Ces séries n'étaient pas connues jusqu'ici.

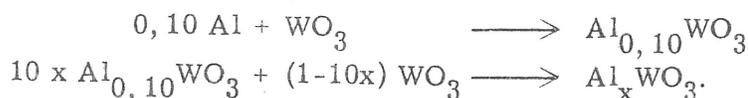
Les bronzes de formule  $Ca_xWO_3$  ont été préparés à 800°C en tube scellé de vycor suivant la réaction (3):



Les phases pauvres en élément d'insertion obtenues sont isotypes de celles de la série  $Cd_xWO_3$ . Leurs domaines d'existence après refroidissement sont indépendants pratiquement du traitement thermique final - trempe ou refroidissement lent:

- $0 < x \leq 0,010$ : une phase monoclinique m, dont l'angle  $\beta$  se rapproche de 90° au fur et à mesure que x augmente,
- $0,010 < x < 0,030$ : une phase orthorhombique o, dont les paramètres a et b, qui varient linéairement avec x, prennent une valeur commune pour le taux d'insertion limite  $x = 0,030$  (Fig. 6),
- $0,030 \leq x \leq 0,040$ : une phase quadratique q, dont les paramètres sont pratiquement constants.

Les bronzes de formule  $Al_xWO_3$  ont été préparés à 800°C en tube scellé de vycor suivant deux réactions successives que nous justifierons dans un mémoire ultérieur (4):



Les divers domaines d'existence obtenus après refroidissement sont sensiblement les mêmes, quel que soit le mode de refroidissement:

- $0 < x \leq 0,010$ : la phase monoclinique m,  
 $0,010 < x \leq 0,020$ : la phase orthorhombique o, dont les paramètres a et b ont des valeurs d'autant plus voisines que x est plus grand (Fig. 6),  
 $0,020 \leq x \leq 0,030$ : une phase orthorhombique o', pseudo-quadratique, dont les paramètres a et b, identiques à ceux de la phase limite  $Al_{0,020}WO_3$ , restent constants dans tout le domaine d'homogénéité. Les paramètres de cette phase o' sont donc très voisins de ceux de la phase q, qui correspondrait à une extrapolation de a et de b (Fig. 6):

$$a = 7,372 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

$$b = 7,433 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

$$c = 3,855 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

Nous avons étudié l'évolution structurale en fonction de la température de divers échantillons de composition  $Ca_xWO_3$  ( $x = 0,005, 0,010, 0,025, 0,034$ ) et  $Al_xWO_3$  ( $x = 0,010, 0,020, 0,030$ ).

Les résultats obtenus ont été comparés à ceux observés pour  $WO_3$  pur.

Les spectres de diffraction X ont été enregistrés sur une chambre haute température Unicam modifiée par nos soins (5). Les changements de phases réversibles observés sont aisément mis en évidence sur les spectres.

La transformation monoclinique  $\rightleftharpoons$  orthorhombique se manifeste grâce à l'évolution des raies d'indice  $h k \bar{1}$  et  $h k 1$ . Nous avons repéré sur la Fig. 1a les doublets  $1 1 \bar{1} - 1 1 1$ ,  $1 2 \bar{1} - 1 2 1$  et  $2 2 \bar{1} - 2 2 1$  de  $WO_3$  monoclinique à  $25^\circ C$  et sur la Fig. 1b les raies d'indice  $1 1 1 - 1 2 1$  et  $2 2 1$  de  $WO_3$  orthorhombique à  $350^\circ C$ .

La transformation orthorhombique  $\rightleftharpoons$  quadratique a été mise en évidence en suivant l'évolution des raies d'indice  $h k l$  et  $k h l$ . Ainsi dans la spectre de la phase  $Ca_{0,010}WO_3$  les raies  $0 2 0$  et  $2 0 0$ , bien séparées à  $25^\circ C$  (Fig. 2c), apparaissent-elles confondues en une seule raie d'indice  $1 1 0$  à  $800^\circ C$ , température à laquelle l'échantillon étudié est quadratique (Fig. 2d).

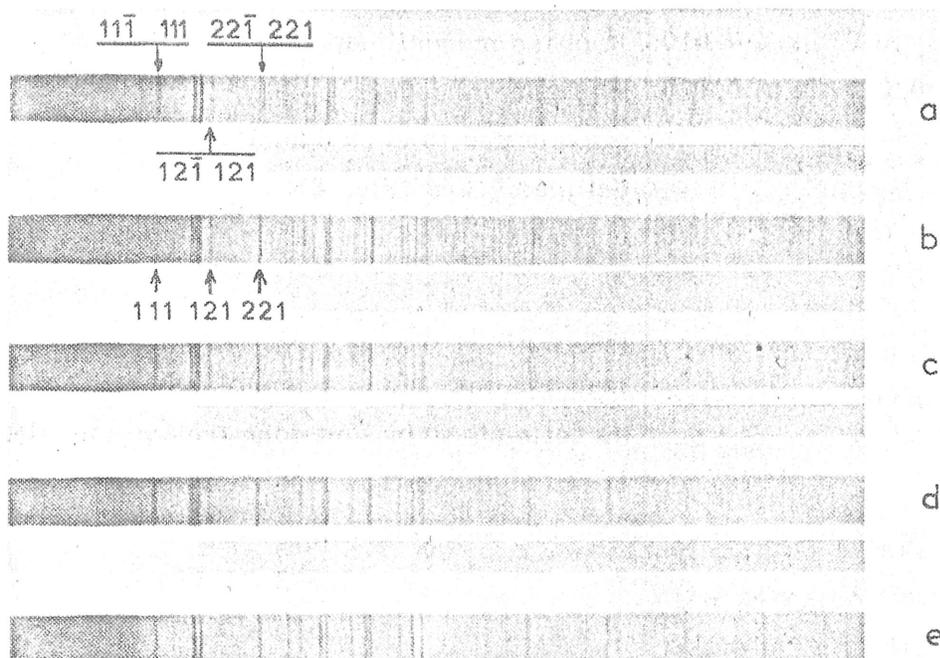


FIG. 1

Evolution du Spectre de Diffraction X de  $\text{WO}_3$  pur en fonction de la Température.  
 a:  $25^\circ\text{C}$     b:  $350^\circ\text{C}$     c:  $400^\circ\text{C}$     d:  $600^\circ\text{C}$     e:  $800^\circ\text{C}$

Les paramètres des phases monocliniques et orthorhombiques ont été calculés à partir des distances réticulaires de raies d'indices  $h\ 0\ 0$ ,  $0\ k\ 0$  et  $0\ 0\ l$ . Pour les phases quadratiques les paramètres ont été calculés à partir des raies  $h\ 0\ 0$  et  $0\ 0\ l$ . Les Fig. 3 et 4 donnent les variations des paramètres en fonction de la température, elles permettent de préciser par interpolation les températures de changement de phases et de délimiter ainsi leurs domaines d'existence respectifs pour les deux séries  $\text{Ca}_x\text{WO}_3$  et  $\text{Al}_x\text{WO}_3$  (Fig. 5).

La phase  $\text{Al}_x\text{WO}_3$  o' fait place à la phase quadratique q au-dessus de  $400^\circ\text{C}$ .

Les limites des domaines d'existence obtenus après refroidissement à  $25^\circ\text{C}$  correspondent à celles que donne l'extrapolation des courbes de délimitation obtenues; cette remarque montre que les changements de variétés allotropiques sont suffisamment rapides dans tous les cas pour que les phases à  $25^\circ\text{C}$  puissent être pratiquement considérées comme thermodynamiquement stables.

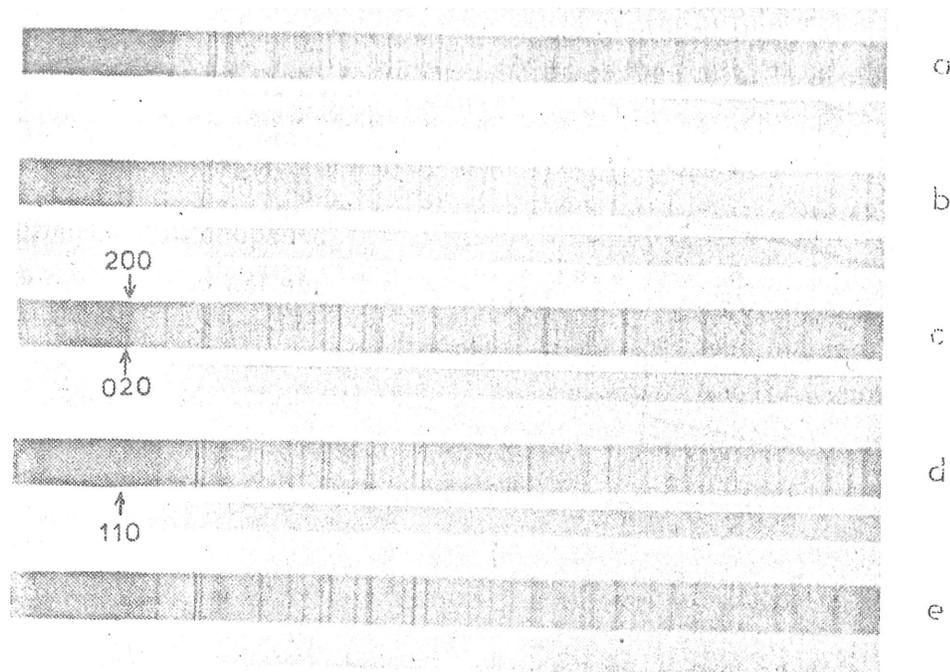


FIG. 2

Evolution du Spectre de Diffraction X de  $\text{Ca}_x\text{WO}_3$  en fonction du Taux d'Insertion  $x$  et de la Température.

a:  $25^\circ\text{C}$  }  $x = 0,005$       c:  $25^\circ\text{C}$  }  $x = 0,010$       e:  $25^\circ\text{C}$  }  $x = 0,034$   
 b:  $800^\circ\text{C}$  }  $x = 0,005$       d:  $800^\circ\text{C}$  }  $x = 0,010$

Les diagrammes d'équilibre obtenus montrent que les températures de transformation sont d'autant plus basses que le taux en élément inséré est plus élevé. L'introduction progressive d'atomes étrangers dans les lacunes du réseau de  $\text{WO}_3$  monoclinique entraîne des élévations de symétrie analogues à celles observées par augmentation de température. L'évolution des paramètres en fonction de  $x$  à température constante montre que le passage d'une variété allotropique à l'autre est progressif (Fig. 6). Perri, Banks et Post (2) avaient observé au contraire des variations discontinues de paramètres lors de l'évolution thermique de  $\text{WO}_3$ , résultat que nous avons d'ailleurs confirmé.

Pour une même phase l'évolution des paramètres en fonction de la température met également en évidence l'analogie entre  $\text{WO}_3$  et les bronzes oxygénés de tungstène (Fig. 3 et 4). Le coefficient de dilatation linéaire du paramètre  $b$  de  $\text{Ca}_x\text{Wl}_3$  subit une discontinuité particulièrement nette lors de la transformation monoclinique  $\rightleftharpoons$  orthorhombique, elle est du même type que

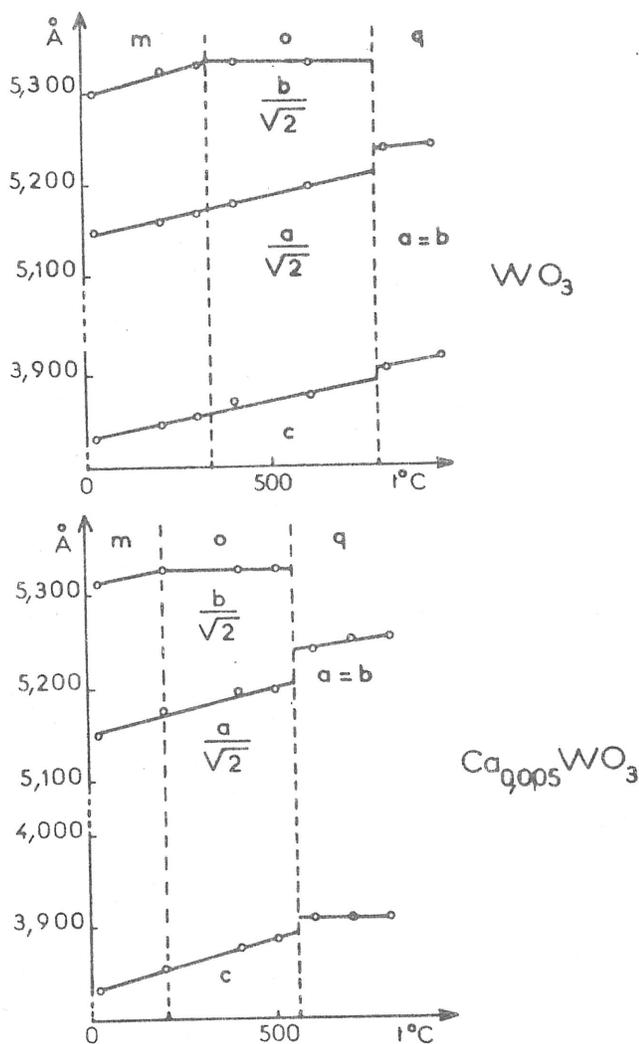


FIG. 3

Evolution des Paramètres de  $WO_3$  et de  $Ca_{0,005}WO_3$  en fonction de la Température.

$Cd_xWO_3$  ( $r = 0,98 \text{ \AA}$ ) et  $Ca_xWO_3$  ( $r = 0,99 \text{ \AA}$ ) et aussi pour les séries lanthanidiques  $Eu_xWO_3$  ( $r = 0,98 \text{ \AA}$ ) et  $Gd_xWO_3$  ( $r = 0,97 \text{ \AA}$ ) (8).

A première vue les limites inférieures  $x_1$  des domaines d'existence à 25°C des phases quadratiques semblent liées de manière simple au degré d'oxydation  $n$  de l'élément inséré. Une relation approchée  $x_1 \cdot n \approx 0,065$  apparaît en effet. Celle-ci est vérifiée pour  $Na_xWO_3q_1$  ( $x_1 \approx 0,065$ ;  $n = 1$ ) (7), pour  $Ca_xWO_3$  ( $x_1 \approx 0,030$ ;  $n = 2$ ) et par extrapolation des paramètres pour

celle observée pour  $WO_3$  (2). La transformation orthorhombique  $\rightleftharpoons$  quadratique est également marquée par de brusques discontinuités lorsque les paramètres varient avec la température.

Nous avons vu que pour la série  $Al_xWO_3$  la phase  $q$  n'apparaissait qu'au-dessus de 400°C. Cette anomalie peut être vraisemblablement attribuée au faible rayon ionique de l'élément inséré ( $Al^{3+} = 0,57 \text{ \AA}$  d'après L. H. Ahrens (6)).

Il s'avérait possible en effet de mettre en évidence des phases quadratiques stables à 25°C toutes les fois que le rayon ionique de l'élément inséré était suffisamment élevé (1, 3, 7). Tel est le cas pour les séries  $Na_xWO_3$  ( $r = 0,97 \text{ \AA}$ ),

$\text{Al}_x\text{WO}_3$  ( $x_1 \neq 0,023$ ;  $n = 3$ )  
 (Fig. 6). Cette remarque nous amène à penser que l'apparition d'une phase quadratique stable est peut-être liée au nombre d'électrons d disponibles. La disparition de la distorsion orthorhombique pourrait coïncider en effet avec l'apparition d'une structure de bandes elle-même simplifiée, dans laquelle disparaîtraient certains dédoublements. L'élévation de symétrie résulterait de la saturation d'une bande qui se confondrait avec son homologue dès lors qu'apparaîtrait un supplément d'électrons.

L'existence d'une phase pseudo-quadratique particulière dans la série  $\text{Al}_x\text{WO}_3$  semble indiquer que des facteurs stériques liés au rayon ionique de

l'élément inséré doivent également être envisagés. Il est possible que des considérations analogues rendent compte de la transformation monoclinique  $\rightleftharpoons$  orthorhombique (pour la série  $\text{Na}_x\text{WO}_3$   $x_1 = 0,020$ , tandis que pour  $\text{Ca}_x\text{WO}_3$   $x_1 = 0,010$ ), mais les domaines d'existence observés sont trop étroits pour permettre de proposer une interprétation théorique suffisamment sûre.

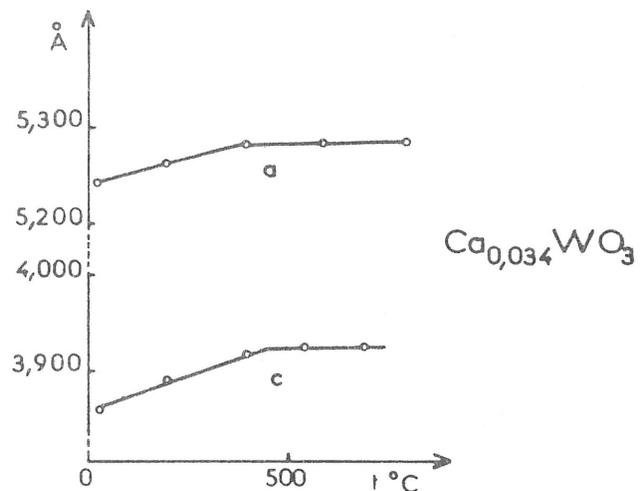
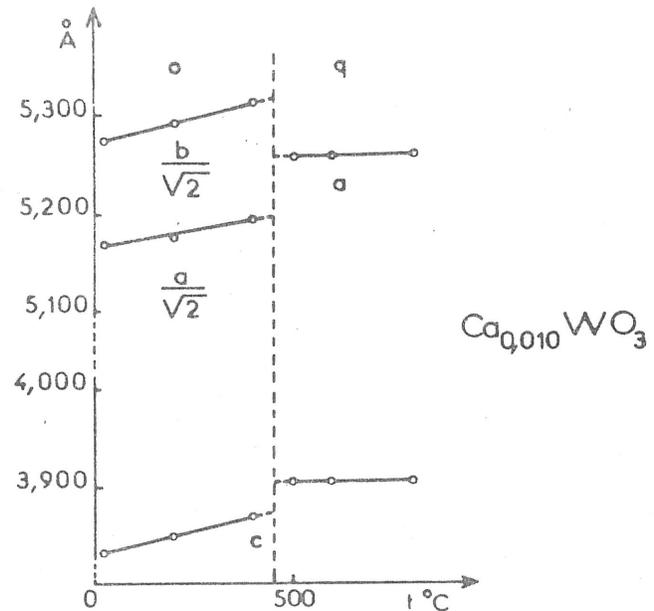


FIG. 4

Evolution des Paramètres de  $\text{Ca}_{0,034}\text{WO}_3$  et de  $\text{Ca}_{0,035}\text{WO}_3$  en fonction de la Température.

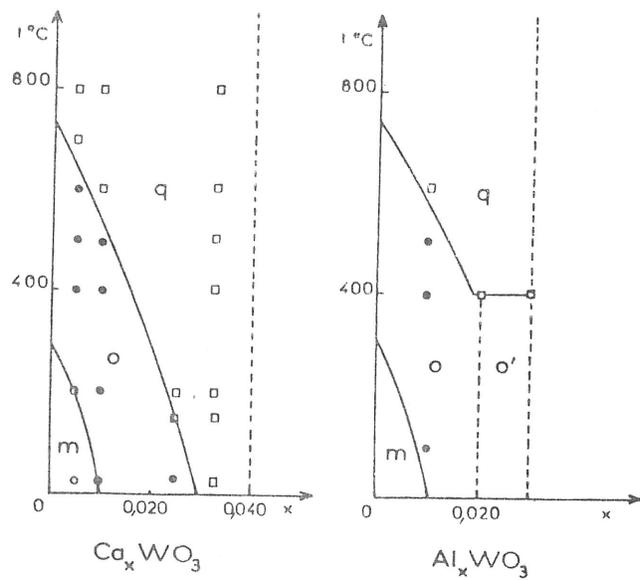


FIG. 5

Domaines d'existence des Phases  $M_xWO_3$  en fonction de la Température.

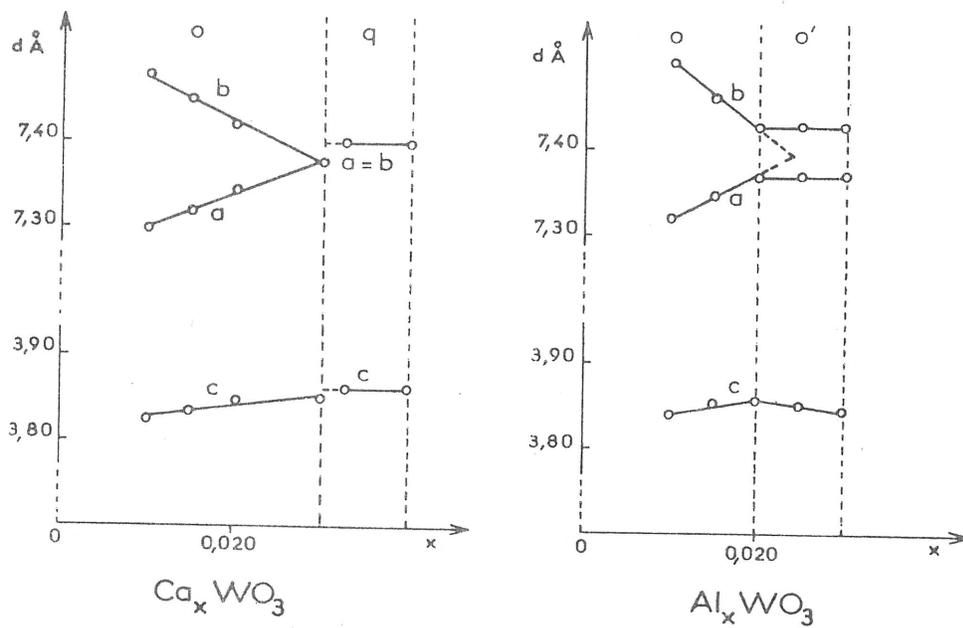


FIG. 6

Evolution des Paramètres des Phases  $M_xWO_3$  en fonction de  $x$ .

En conclusion nous avons mis en évidence l'influence du taux de l'élément inséré sur la stabilité des diverses variétés d'anhydride tungstique

WO<sub>3</sub>, influence qui concorde avec celle de la température. Il est possible que la formation de phases stables dépende à la fois de facteurs électroniques et stériques.

#### Bibliographie

1. D. Vandeven, M. Pouchard et P. Hagenmuller, C. R. Acad. Sc. 263, 228 (1966).
2. J. A. Perri, E. Banks et B. Post, J. Appl. Phys. 28, 1272 (1957).
3. D. Vandeven et M. Pouchard, C. R. Acad. Sc. (à paraître).
4. D. Vandeven, F. Berdoulay et M. Pouchard, C. R. Acad. Sc. (à paraître).
5. J. Galy, Communication privée.
6. L. H. Ahrens, Geochim. et Cosmochim. Acta 2, 155 (1952).
7. A. S. Ribnick, B. Post et E. Banks, Non-Stoichiometric Compounds, Advances in Chemistry Series, 39, American Chemical Society, p. 246 (1963).
8. W. Ostertag, Inorg. Chem. 5, 758 (1966).