



**HAL**  
open science

## ORDRE, DÉSORDRE ET STOECHIMÉTRIE DANS LES COMPOSÉS DE TYPE ALUMINE $\beta$

Ph. Colombar, J. Boilot, A. Kahn, J. Thery, G. Lucazeau, R. Mercier, G. Collin, R.  
Comes

► **To cite this version:**

Ph. Colombar, J. Boilot, A. Kahn, J. Thery, G. Lucazeau, et al.. ORDRE, DÉSORDRE ET STOECHIMÉTRIE DANS LES COMPOSÉS DE TYPE ALUMINE  $\beta$ . Journal de Physique Colloques, 1977, 38 (C7), pp.C7-197-C7-201. <10.1051/jphyscol:1977737>. <jpa-00217238>

**HAL Id: jpa-00217238**

**<https://hal.science/jpa-00217238v1>**

Submitted on 4 Feb 2008

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.



HAL Authorization

## ORDRE, DÉSORDRE ET STOECHIOMÉTRIE DANS LES COMPOSÉS DE TYPE ALUMINE $\beta$

Ph. COLOMBAN, J. P. BOILOT, A. KAHN, J. THERY

Chimie Appliquée de l'Etat Solide, ENSCP,  
11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05, France

G. LUCAZEAU, R. MERCIER

Laboratoire de Spectrochimie I.R. et Raman, 2, rue H.-Dunant, 94320 Thiais, France

G. COLLIN et R. COMES

Physique du Solide, Université de Paris Sud, 91405 Orsay, France

**Résumé.** — Les composés possédant une structure hexagonale de type alumine  $\beta$  ( $11 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}$ ) sont des superconducteurs ioniques bidimensionnels. Les propriétés électriques exceptionnelles de ces matériaux sont dues à la grande mobilité des ions  $\text{B}^+$  ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) dans des plans peu denses de la structure.

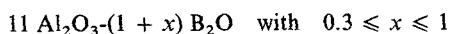
Les techniques classiques de préparation (élaboration de monocristaux, réactions à l'état solide) conduisent à des composés non stoechiométriques dont la formule peut s'écrire  $11 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-(1+x) B}_2\text{O}$  avec  $0,3 \leq x \leq 1$ . Les déterminations classiques de structure montrent l'existence d'un important désordre bidimensionnel dans ces matériaux. Des défauts de type Frenkel sont mis en évidence dans les blocs spinelle entre les plans conducteurs.

Les études de diffusion des Rayons X et diffusion Raman permettent l'analyse de l'ordre local bidimensionnel.

Par traitement thermique de l'alumine  $\beta_{\text{NH}_4}$  non stoechiométrique et échange en sels fondus, il est possible de préparer des composés dont la composition tend vers la stoechiométrie ( $x = 0$ ). L'étude structurale de ces composés montre une mise en ordre dans les blocs (absence de défauts type Frenkel) et dans les plans conducteurs (surstructure avec ordre à grande distance).

**Abstract.** — The group of two-dimensional superionic conductors is mainly constituted by a set of compounds with an hexagonal structure of  $\beta$  alumina type ( $11 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}$ ). The exceptional electrical properties are due to the high mobility of  $\text{B}^+$  ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) in the loose packed planes of the structure.

Classical processes (crystal growth, solid state reaction) provide a non-stoichiometric compounds for which the formula may be expressed by :



X Ray diffraction approach shows a noticeable two-dimensional disorder. A Frenkel defect is also detected in the spinel blocks located between the conducting planes.

Diffuse scattering and Raman diffusion give data on the local ordering as a function of the temperature and give evidence of two-dimensional ordered microdomains.

By heating non stoichiometric  $\text{NH}_4^+$   $\beta$  alumina and ion exchanging in molten salts, we are able to prepare compounds in which the composition is quasi stoichiometric ( $x = 0$ ). A structural investigation of these phases shows an ordering within the blocks (Frenkel defects are no longer found) and in the conducting planes (superstructure with long range ordering).

La catégorie des superconducteurs ioniques bidimensionnels est essentiellement constituée par des composés de symétrie hexagonale de type alumine  $\beta$ . Les composés sont des oxydes mixtes de formule

générale  $11 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-(1+x)B}_2\text{O}$  avec  $\text{B}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ag}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{NH}_4^+ \dots$

L'alumine  $\beta_{\text{Na}}$  est le composé le plus important de ce type structural. La valeur élevée de sa conductivité

électrique  $(0,3 \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  à 300 K) permet son utilisation comme électrolyte solide d'un accumulateur utilisant le couple sodium-soufre.

La structure de type alumine  $\beta$  a le caractère très particulier d'être constituée par l'empilement de blocs compacts de type spinelle séparés par des plans peu denses où se situent les ions conducteurs.

Le composé stœchiométrique ( $x = 0$ ) correspond à la présence d'un ion  $B^+$  par plan maille. Lorsque  $x$  est supérieur à 0, les ions  $B^+$  se répartissent dans différents sites permis [1 à 7].

Les différentes études structurales effectuées à partir de composés non stœchiométriques montrent une relation étroite entre les modifications des propriétés électriques et les variations dans l'organisation des cations conducteurs suivant la température et la nature de l'ion [8]. Mais elles ne rendent pas compte des différences importantes observées dans les valeurs de la conductivité électrique suivant le mode de préparation des échantillons.

La présente étude est une synthèse de résultats structuraux obtenus à partir de composés de type alumine  $\beta$  qui diffèrent soit par leur composition, soit par leur technique de préparation. On rend compte des modifications des propriétés électriques à partir de la variation de la stœchiométrie et de la variation du nombre de défauts type Frenkel dans les blocs spinelle.

**1. Méthodes de synthèse.** — 1.1 ALUMINE  $\beta$  NON STœCHIOMÉTRIQUE. — La figure 1 montre le domaine d'existence de la phase de type alumine  $\beta$  dans le système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il apparaît que les différentes méthodes directes d'obtention de monocristaux d'alumine  $\beta_{\text{Na}}$  conduisent à un composé non stœchiométrique ( $0,3 \leq x \leq 1$ ). On distingue :

1) cristallisation par méthode du flux à 1 300 °C (*Flux grown material*) [7] ;

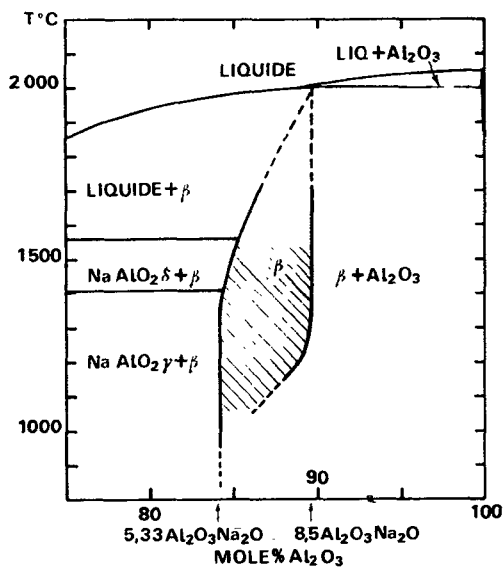


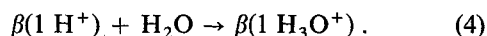
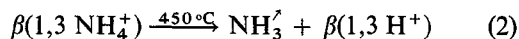
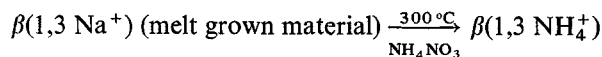
FIG. 1. — Diagramme de phases du système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  [16].

2) refroidissement lent d'un bain fondu par chauffage haute fréquence en autocreuset [9]. La composition des cristaux correspond au point péritectique observé sur le diagramme ( $x \sim 0,3$ ) (*melt grown material*).

L'alumine  $\beta_{\text{Na}}$  est un échangeur d'ions. Par réaction d'échange en sels fondus il est possible de substituer les ions sodium par d'autres ions conducteurs :  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , et d'obtenir différents composés de type alumine  $\beta$  de composition  $11 \text{ Al}_2\text{O}_3-1,3 \text{ B}_2\text{O}_3$ , ce qui correspond à la présence de 1,3 cation conducteur par plan maille.

**1.2 ALUMINE  $\beta$  « STœCHIOMÉTRIQUE ».** — L'observation du diagramme de phases du système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  indique que la composition  $11 \text{ Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$  est hors du domaine de stabilité de la phase de type alumine  $\beta$ . L'alumine  $\beta$  stœchiométrique ne peut donc pas être synthétisée par méthode directe.

Il est pourtant possible d'obtenir une phase de type alumine  $\beta$ , dont la composition tend vers la stœchiométrie ( $x \simeq 0$ ) [4], par décomposition de l'alumine  $\beta_{\text{NH}_4^+}$  non stœchiométrique suivant le mécanisme possible :



En effet, dans les composés non stœchiométriques, la compensation électrique est assurée par la présence d'atomes d'oxygène interstitiels dans les plans conducteurs. Ces atomes sont susceptibles de s'associer avec des protons, ce qui conduit après refroidissement à une alumine  $\beta_{\text{H}_3\text{O}^+}$  [4] contenant environ un ion conducteur par plan maille. L'alumine  $\beta_{\text{H}_3\text{O}^+}$  stœchiométrique est un échangeur d'ions.  $\text{H}_3\text{O}^+$  peut être substitué par d'autres ions ( $B^+ = \text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ...) par réaction d'échange en sels fondus.

**2. Désordre dans les aluminés  $\beta$  non stœchiométriques.** — 2.1 MELT GROWN MATERIAL. — Les études structurales effectuées par diffraction des rayons X [3, 4, 5, 6], diffraction des neutrons [2], diffusion RX [10, 11], diffusion Raman [14] et Spectro Infra-Rouge [4], montrent l'existence de plusieurs types de désordre dans les plans de conduction et dans les blocs spinelle.

**2.1.1 Blocs spinelle.** — Les déterminations classiques de structure [2, 3, 5] montrent la présence d'importantes quantités de défauts type Frenkel. Des atomes d'aluminium (0,4 par maille) se déplacent près des plans de conduction, leur coordination tétraédrique est complétée par des atomes d'oxygène interstitiel localisés dans les plans conducteurs (figure 2).

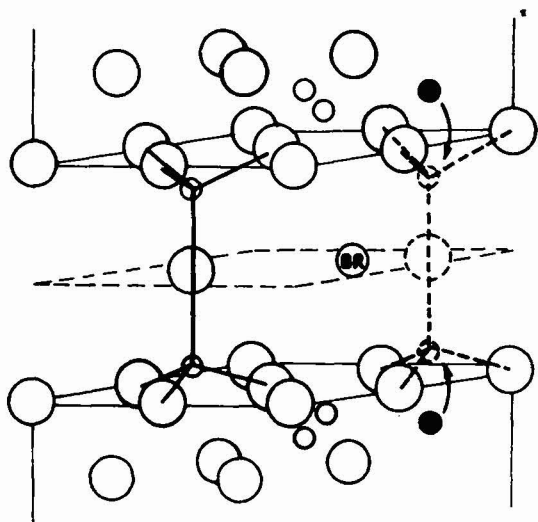


FIG. 2. — Défaut de Frenkel : des atomes d'aluminium viennent en site tétraédrique de part et d'autre des oxygènes interstitiels du plan de conduction.

2.1.2 *Plans de conduction.* — L'étude de l'organisation locale des cations conducteurs par diffusion RX [10, 11] et diffusion Raman [14] est particulièrement favorable dans le cas de l'alumine  $\beta_{Ag}$  (nombre important d'électrons dans l'atome d'argent).

Les diagrammes de diffusion RX réalisés à différentes températures (figure 3) montrent qualitativement l'évolution de l'organisation des ions argent. A la température de 750 K, le fait remarquable est l'existence d'un anneau diffus correspondant à une structure amorphe à deux dimensions provenant d'un état quasi liquide d'argent. Ce qui explique que la conductivité de ce composé puisse atteindre des valeurs comparables à celles des électrolytes liquides.

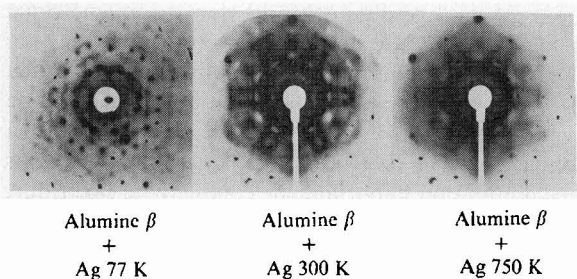


FIG. 3. — Diagrammes de diffusion des rayons X réalisés avec la radiation  $K\alpha$  du molybdène et l'alumine  $\beta_{Ag}$  non stœchiométrique. L'axe  $c$  est approximativement parallèle au faisceau incident.

Lorsque la température est abaissée, on voit apparaître des taches diffuses; une telle évolution est caractéristique de l'établissement progressif d'un ordre périodique bidimensionnel. La localisation de la diffusion permet de déduire une maille de surstructure locale bidimensionnelle de symétrie hexagonale, orientée à  $30^\circ$  par rapport à la maille moyenne de l'alumine  $\beta$ . Le paramètre de cette maille est :

$$A = a\sqrt{3} = 9,68 \text{ \AA}$$

( $a = 5,59 \text{ \AA}$  paramètre de l'alumine  $\beta_{Ag}$ ).

L'évolution vers une structure quasi-cristal rend compte qualitativement de la diminution importante de conductivité électrique avec la température.

La figure 4 montre l'évolution de la taille des domaines ordonnés avec la température. Après une rapide évolution au-dessous de la température ambiante, la taille des micro-domaines ordonnés se fixe à une valeur de  $45 \text{ \AA}$  en-dessous de  $100 \text{ K}$ .

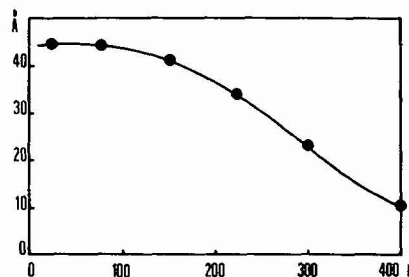


FIG. 4. — Evolution de la taille des microdomaines avec la température dans l'alumine  $\beta_{Ag}$  non stœchiométrique.

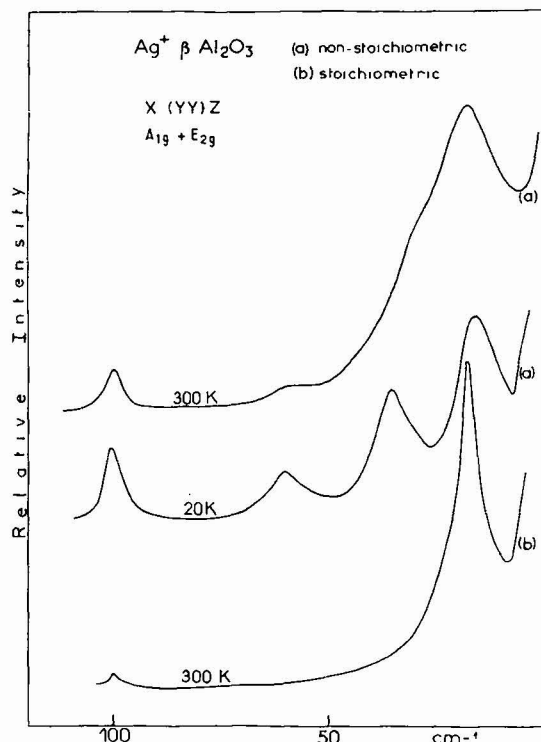


FIG. 5. — Evolution du spectre Raman basse fréquence en fonction du degré d'ordre dans l'alumine  $\beta_{Ag}$ .

La figure 5a montre le spectre Raman dans la région des basses fréquences : la largeur de bande à  $300 \text{ K}$  ( $25 \text{ cm}^{-1}$  à mi-hauteur) traduit la forte amplitude de

vibration des cations  $\text{Ag}^+$ . A 20 K, la largeur résiduelle est encore importante : elle traduit un désordre statique important dû au fait que le puits de potentiel d'un ion  $\text{Ag}^+$  est fonction de l'occupation des sites voisins.

L'existence d'une transition de phase qui correspondrait à l'ordonnement à grande distance des cations  $\text{Ag}^+$  n'est donc pas observée dans l'alumine  $\beta_{\text{Ag}}$ .

**2.2 FLUX GROWN MATERIAL.** — Les monocristaux d'alumine  $\beta$  préparés par cette technique et étudiés à Bell Telephone possèdent une conductivité ionique environ 4 fois plus faible que celle de cristaux de même composition préparés par fusion [15]. Cette différence dans les propriétés électriques semble s'accompagner de quelques modifications structurales :

- absence de défauts type Frenkel dans les blocs spinelle [7],
- modification dans la répartition des ions conducteurs suivant les différents sites permis [7],
- augmentation du paramètre d'ordre dans les plans conducteurs [13, 12].

**3. Ordre dans les aluminés  $\beta$  stœchiométriques.** — Lorsque la composition tend vers la stœchiométrie ( $x = 0$ ) on observe une mise en ordre dans les blocs spinelle et dans les plans de conduction.

**3.1 BLOCS SPINELLE.** — Les études de diffusion Raman et diffraction RX [4] indiquent d'importantes modifications dans la structure des blocs spinelle de l'alumine  $\beta$ . L'étude des taches de Bragg n'indique plus la présence d'atomes d'aluminium en position interstitielle et les bandes Raman dues aux vibrations Al-O ont une demi-largeur ( $2 \text{ cm}^{-1}$ ) dix fois plus faible que dans les composés non stœchiométriques.

**3.2 PLANS DE CONDUCTION.** — Le passage de l'alumine  $\beta_{\text{Ag}}$  non stœchiométrique à l'alumine  $\beta_{\text{Ag}}$  stœchiométrique se traduit par une simplification du spectre Raman (les ions  $\text{Ag}^+$  n'occupent plus qu'un seul type de site) et par une réduction de la demi-largeur des bandes qui passe de  $20 \text{ cm}^{-1}$  (figure 5a) à  $5 \text{ cm}^{-1}$  (figure 5b). Ceci correspond à la disparition du désordre statique observé précédemment dans les composés non stœchiométriques.

En effet, les études RX [5] montrent l'existence d'une surstructure bidimensionnelle dont l'orientation et le paramètre de la maille sont identiques à ceux observés dans l'alumine  $\beta_{\text{Ag}}$  non stœchiométrique, mais correspondent à l'organisation des ions  $\text{Ag}^+$  à

grande distance dans les plans conducteurs. Cette mise en ordre rend compte de la diminution importante de conductivité électrique lorsque l'on passe de l'alumine  $\beta$  non stœchiométrique à l'alumine  $\beta$  stœchiométrique (environ 3 ordres de grandeur) [4].

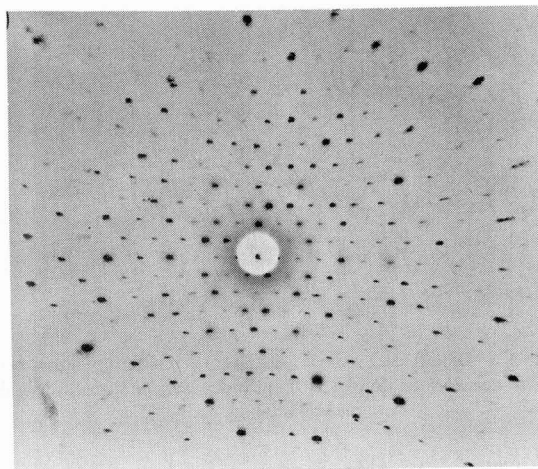


FIG. 6. — Diagramme de RX réalisé avec la radiation  $K\alpha$  du molybdène et l'alumine  $\beta_{\text{Ag}}$  stœchiométrique à 300 K (axe  $c$  parallèle au faisceau incident).

**4. Conclusion.** — Les résultats précédents montrent que la mise en ordre structurale de l'alumine  $\beta$ , qui rend compte d'une diminution de la conductivité électrique, peut présenter deux aspects :

— Dans des composés non stœchiométriques possédant une même concentration en ions conducteurs, la diminution des défauts type Frenkel se traduit par une extension spatiale des régions organisées dans les plans de conduction et par une baisse de conductivité électrique (facteur 4).

— Le passage d'un composé non stœchiométrique à un composé stœchiométrique, qui s'effectue avec diminution du nombre d'ions conducteurs (1 au lieu de 1,3 par plan maille) et disparition des défauts de type Frenkel, se traduit par une mise en ordre à longue distance dans les plans de conduction et par une diminution importante de conductivité électrique.

Ces résultats indiquent que la non-stœchiométrie est à l'origine des propriétés électriques exceptionnelles de ces matériaux et que le mécanisme de non-stœchiométrie avec défauts type Frenkel conduit au désordre bidimensionnel le plus important.

#### Bibliographie

- [1] PETERS, C. R., BETTMAN, M., MOORE, J. W., GLICK, M. D., *Acta Crystallogr.* B 27 (1971) 1826.  
 [2] ROTH, W. L., REIDINGER, F., LAPLACA, S., Proceedings of the international conference on superionic conductors :

chemistry, physics and applications, Schenectady, New York (1976).

- [3] COLLIN, G., BOILOT, J. P., KAHN, A., THERY, J., COMES, R., *J. Solid State Chem.* 21 (1977) 283.

- [4] COLOMBAN, Ph., BOILOT, J. P., LUCAZEAU, G., KAHN, A., *Nouveau J. Chimie Min.* **2** (1978) 21.
- [5] BOILOT, J. P., COLLIN, G., COLOMBAN, Ph., THERY, J., COMES, R., Symposium sur les phénomènes de transport dans les solides. Société de Physique, juin 1977, Poitiers. *J. Physique Colloq.*
- [6] ROTH, W. L., *J. Solid State Chem.* **4** (1972) 60.
- [7] DERNIER, P. D., REMEIK, J. P., *J. Solid State Chem.* **17** (1976) 245.
- [8] BOILOT, J. P., COLLIN, G., COMES, R., THERY, J., COLLONGUES, R., GUINIER, A., Proceedings of International Conference on superionic conductors : chemistry, physics and applications, Schenectady, New York (1976).
- [9] ANTOINE, J., Thèse Paris (1976).
- [10] LE CARS, Y., COMES, R., DESCHAMPS, L., THERY, J., *Acta Crystallogr. A* **30** (1974) 305.
- [11] BOILOT, J. P., THERY, J., COLLONGUES, R., COMES, R., GUINIER, A., *Acta Crystallogr. A* **32** (1976) 250.
- [12] MC WHAN, D. B., ALLEN, S. J., REMEIK, J. P., DERNIER, J. P., *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975) 14-953.
- [13] ALLEN, S. J., FELDMAN, L. C., MC WHAN, D. B., REMEIK, J. P., WALSTEDT, R. E., Proceedings of International Conference on Superionic conductors : chemistry, physics and applications, Schenectady, New York (1976).
- [14] MERCIER, R., COLOMBAN, Ph., LUCAZEAU, G., in Proceedings of the Fifth International Conference on Raman Spectroscopy Sept. 1976, Freiburg.
- [15] WALSTEDT, R. E., DUPREE, R., REMEIK, J. P., RODRIGUEZ, A., *Phys. Rev. B* **15** (1977) 3442.
- [16] LE CARS, Y., THERY, J., COLLONGUES, R., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci. C* **274** (1972) 4.