

## RELATION STRUCTURE-CONDUCTIVITÉ IONIQUE DANS LES COMPOSÉS DE TYPE ALUMINE $\beta$

J. P. BOILOT, P. COLOMBAN, J. THÉRY

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

G. COLLIN et R. COMÈS

Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

**Résumé.** — L'étude structurale, par diffraction de rayons X, des composés de type alumine  $\beta$ , montre que les propriétés électriques particulières de ces matériaux sont liées à un important désordre bidimensionnel. Ce désordre se traduit dans les plans conducteurs par une occupation partielle des sites, un déplacement des atomes par rapport aux positions régulières et des valeurs élevées et anisotropes des coefficients de température. Il existe une corrélation importante entre les variations de ces paramètres et les variations de conductivité électrique en fonction de la taille de l'ion conducteur.

La technique de diffusion des rayons X est particulièrement intéressante pour l'étude de l'organisation locale des cations conducteurs. Dans le cas de l'alumine  $\beta$  à l'argent, à haute température (800 K), on montre que les ions  $\text{Ag}^+$  sont dans un état quasi-liquide. A basse température (20 K), on tend vers une structure quasi-cristal avec apparition de micro-domaines ordonnés. Une analyse semi-quantitative entre 20 K et 300 K montre l'évolution continue des paramètres structuraux avec la température en liaison avec les variations de conductivité électrique.

Le remplacement de l'ion  $\text{Ag}^+$  par d'autres cations conducteurs ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ) se traduit par un décalage en température de l'organisation des ions en accord avec la variation de conductivité électrique avec la taille des ions intercalaires et par une modification de la structure des micro-domaines de basse température.

La mise en ordre des ions conducteurs dans un composé stœchiométrique de type alumine  $\beta$  montre le lien étroit entre la présence de défauts de type Frenkel et les propriétés électriques exceptionnelles des composés de type alumine  $\beta$ .

**Abstract.** — Crystal structure analysis, by X-ray diffraction, of  $\beta$  alumina compounds shows that the particular electrical properties are related to an important structural disorder. This disorder gives rise to a partial occupancy of the cationic sites, to a displacement of the atoms out of their regular positions and to large and anisotropic values of the temperature factors. There is a correlation between the variations of these parameters and the electrical conductivity *versus* conduction ions sizes.

The organization of the conducting ions in silver  $\beta$  alumina has been studied by means of X-ray diffuse scattering : at high temperature (800 K) the conducting ions are organized in a two dimensional *quasi-liquid* structure perpendicular to the  $c$  axis, which accounts for the high ionic conductivity. At low temperature (20 K), the conducting ions form partially ordered micro-domains providing a qualitative explanation of the decrease with temperature of the ionic conductivity towards a value more compatible with a quasi-crystalline structure.

The substitution of  $\text{Ag}^+$  ion by other cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ) also gives rise to different ion-ion correlations, to variation of the electrical conductivity and to change in the micro-domain structures.

The long range ordering observed in a stoichiometric  $\beta$  alumina shows the strong relation between the occurrence of Frenkel defects and the exceptional electrical properties of the  $\beta$  alumina type compounds.

**1. Introduction.** — La catégorie des superconducteurs ioniques bidimensionnels est essentiellement constituée par un ensemble de matériaux à structure hexagonale de type alumine  $\beta$ . Ce sont des oxydes mixtes de formule générale  $11 \text{A}_2\text{O}_3 - (1+x) \text{B}_2\text{O}$  ( $0,3 < x < 1$ ) ( $\text{A}^{3+}$  = aluminium, gallium, fer) ; ( $\text{B}^+$  = sodium, potassium, argent, thallium, ammonium, ...).

L'alumine  $\beta_{\text{Na}}$  ( $\text{A}^{3+} = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{B}^+ = \text{Na}^+$ ) est l'exemple le plus étudié des composés appartenant

à ce type structural. Son intérêt provient de son utilisation comme électrolyte solide dans un accumulateur à électrodes liquides de sodium et de soufre. Ce système électrochimique est très compétitif pour la production et le stockage de l'énergie.

La maille hexagonale de type alumine  $\beta$  est formée de 2 blocs de type spinelle séparés par un miroir [1] (Fig. 1). Les blocs résultent de l'empilement de 4 couches d'oxygène dans la direction  $c$  de la maille. Les couches sont séparées par des cations  $\text{A}^{3+}$  distribués

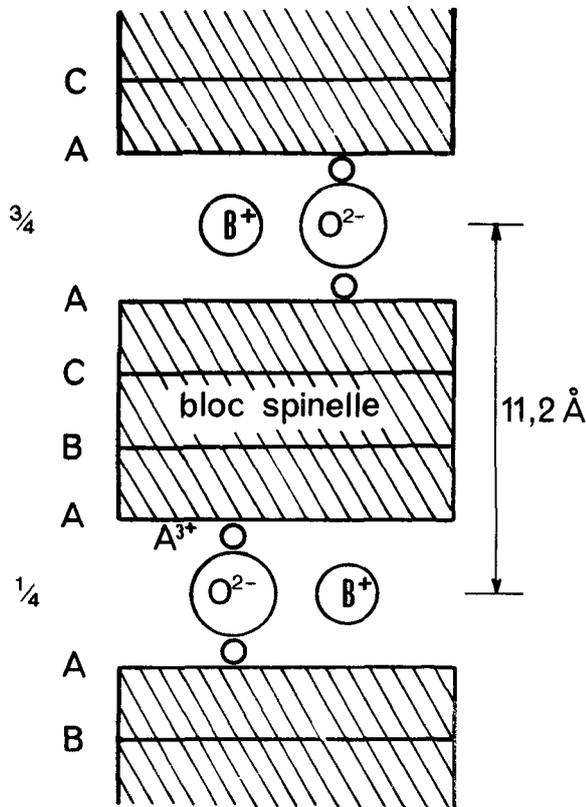


FIG. 1. — Les lettres A, B, C désignent les couches d'oxygène des blocs spinelle. Elles s'empilent le long de l'axe  $c$  de la maille, suivant un modèle c.f.c. Chaque plan contenant les ions sodium est un miroir pour la structure. Les ions  $A^{3+}$  s'intercalent dans les sites tétraédriques et octaédriques entre les couches d'oxygène comme dans le spinelle suivant [111].

dans les sites tétraédriques et octaédriques comme  $Mg^{2+}$  et  $Al^{3+}$  dans le spinelle type  $MgAl_2O_4$ . Les ions  $B^+$  sont localisés dans les plans miroirs. Ils ont la possibilité de se déplacer entre les blocs spinelle.

Il en résulte :

— une forte conductivité ionique anisotrope [2, 3] par exemple, si  $A^{3+} = Al^{3+}$  et  $B^+ = Na^+$ , on a  $\sigma$  parallèlement aux plans conducteurs =  $4 \times 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  et le rapport  $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 10^3$ , à la température de 300 K ;

— l'alumine  $\beta$  ressemble à un échangeur d'ions,  $Na^+$  peut être remplacé par d'autres ions :  $K^+$ ,  $Tl^+$ , ... par réaction d'échange en sels fondus [4] ;

Nous présentons ici une synthèse de résultats structuraux qui permettent de rendre compte des propriétés électriques exceptionnelles de ces matériaux. Ces résultats sont obtenus soit par :

— diffraction des rayons X [5, 6]. L'étude de la diffraction de Bragg donne des renseignements sur l'ordre moyen à grande distance ;

— diffusion des rayons X [7, 8, 9]. L'étude des intensités diffusées permet la connaissance de l'organisation locale des cations à l'échelle de quelques mailles.

2. **Préparation des échantillons.** — Les monocristaux d'alumine  $\beta$  au sodium sont obtenus par refroidissement lent d'un bain fondu par chauffage haute fréquence en autocreuset [10]. Leur composition, déterminée par analyse par activation aux neutrons, correspond à la présence en moyenne de 1,3 cation sodium par plan maille. Le remplacement des ions sodium par des ions argent, potassium ou thallium, est obtenu par réaction d'échange en sels fondus [4].

3. **Structures moyennes. Relation avec la conductivité électrique.** — L'étude structurale par diffraction des rayons X a été réalisée à partir des composés alumine  $\beta_{Na}$ ,  $\beta_K$ ,  $\beta_{Tl}$ ,  $\beta_{NH_4}$ . Dans l'ensemble des composés, les ions conducteurs se répartissent sur trois types de sites dans les plans miroirs : Beever-Ross (BR), mid-oxygen (m-o) et anti-Beever-Ross (aBR) (Fig. 2). L'ion  $Ag^+$  (12) se distingue des autres ions en occupant de façon importante le site aBR (Tableau I). On peut noter la présence en moyenne de plus d'un ion conducteur dans chaque plan de la structure (il y a 2 plans par maille), ce qui suppose d'une part l'existence de mailles avec double ou triple occupation et d'autre part l'existence d'un mécanisme de compensation électrique ; l'alumine  $\beta$  stœchiométrique correspondant seulement à la présence d'un seul ion conducteur par plan maille.

On observe, en outre, un important désordre dans les plans conducteurs. Plusieurs types de désordre apparaissent (Tableau II) :

- désordre dû à l'occupation partielle des sites ;
- désordre dû au déplacement des atomes par rapport aux positions régulières BR (2/3-1/3) m-o (5/6-2/3) aBR (0-0) ;
- désordre thermique dû aux vibrations anisotropes importantes des ions conducteurs.

Les propriétés électriques particulières de l'alumine  $\beta$  sont liées à cet important désordre bidimensionnel ; il existe par exemple une corrélation importante entre les déplacements des atomes par rapport à la position théorique BR et la variation de conductivité électrique en fonction du rayon ionique de l'ion conducteur (Fig. 3). Lorsque le rayon ionique aug-

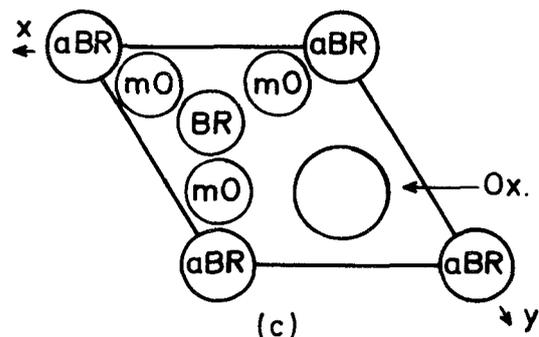


FIG. 2. — Modèle simplifié pour la structure moyenne. BR = Beever-Ross, aBR = anti Beever-Ross, m-o = mid-oxygen.

TABLEAU I

Facteurs d'occupation par maille des différents sites permis dans les composés de type alumine  $\beta$ 

Type de site	Ion conducteur					
	Na <sup>+</sup>	(*) Ag <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Tl <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
BR	1,55 (5)	1,34 (1)	1,56 (1)	1,76 (2)	1,83 (5)	
m-o	0,97 (6)	0,34 (1)	0,75 (1)	0,51 (2)	0,55 (6)	
aBR	0	0,87 (1)	0,28 (1)	0,21 (2)	0,18 (2)	
Total	2,52 (11)	2,55 (3)	2,59 (3)	2,48 (6)	2,56 (13)	

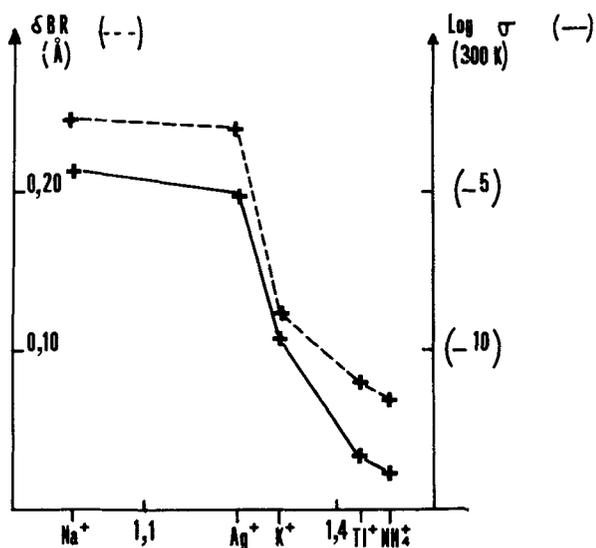
(\*) D'après W. L. Roth [12].

TABLEAU II

Alumine  $\beta$  au sodium, paramètres de position et thermiques

$$R = \frac{\sum \|F_0 - F_c\|}{\sum |F_0|} = 0,037 \quad 1\ 038 \text{ réflexions indépendantes}$$

Position	Nombre par maille	$x \times 10^5$	$z \times 10^5$	$\beta_{11} \times 10^5$	$\beta_{22} \times 10^5$	$\beta_{33} \times 10^5$	$\beta_{13} \times 10^5$	B
Al (1)	12 (k)	11,58 (4)	83 220 (6)	10 635 (2)	494 (13)	426 (16)	23 (1)	1 (1)
Al (2)	4 (f)	4	33 333	2 475 (4)	400 (16)	$\beta_{11}$	17 (1)	0
Al (3)	4 (f)	4	33 333	17 549 (4)	679 (18)	$\beta_{11}$	14 (1)	0
Al (4)	2 (a)	2	0	0	431 (22)	$\beta_{11}$	18 (1)	0
AlI	12 (k)	0,38 (3)	83 507 (150)	17 533 (54)				0,15 (20)
O (1)	12 (k)	12	15 712 (12)	5 002 (4)	962 (24)	767 (31)	37 (1)	- 3 (3)
O (2)	12 (k)	12	50 330 (13)	14 655 (5)	845 (22)	911 (31)	50 (1)	4 (3)
O (3)	4 (f)	4	66 666	5 530 (8)	951 (35)	$\beta_{11}$	35 (2)	0
O (4)	4 (e)	4	0	14 258 (8)	833 (32)	$\beta_{11}$	37 (2)	0
O (5)	2 (c)	2	33 333	25 000	6 121 (247)	$\beta_{11}$	28 (4)	0
					(0,073 Å <sup>2</sup> )		(0,007 Å <sup>2</sup> )	
Na (1)	6 h	1,54 (5)	70 994 (136)	25 000	5 743 (542)	6 025 (979)	178 (15)	0
					(0,068 Å <sup>2</sup> )	(0,071 Å <sup>2</sup> )	(0,046 Å <sup>2</sup> )	
Na (2)	6 h	0,97 (6)	86 903 (442)	25 000	8 412 (1 055)	25 782 (3 937)	80 (17)	0
					(0,099 Å <sup>2</sup> )	(0,305 Å <sup>2</sup> )	(0,020 Å <sup>2</sup> )	



mente, la délocalisation de l'ion autour du site BR est moins importante et la conductivité électrique diminue.

Dans les blocs de type spinelle, le seul fait particulier est l'existence de défauts de type Frenkel. Des atomes d'aluminium (type Al 1) viennent en position interstitielle (type AlI) près des plans conducteurs (Fig. 4). La détermination structurale de l'alumine  $\beta$  au sodium effectuée à partir d'un grand nombre de réflexions observées (1 000 réflexions indépendantes), ce qui diminue les termes de corrélation entre les différents paramètres structuraux affinés, indique que 0,38 [3] atomes d'aluminium par maille sont

FIG. 3. — Corrélation entre les écarts à la position théorique BR ( $x = 1/3$ ) et la conductivité électrique en fonction de la taille des ions.

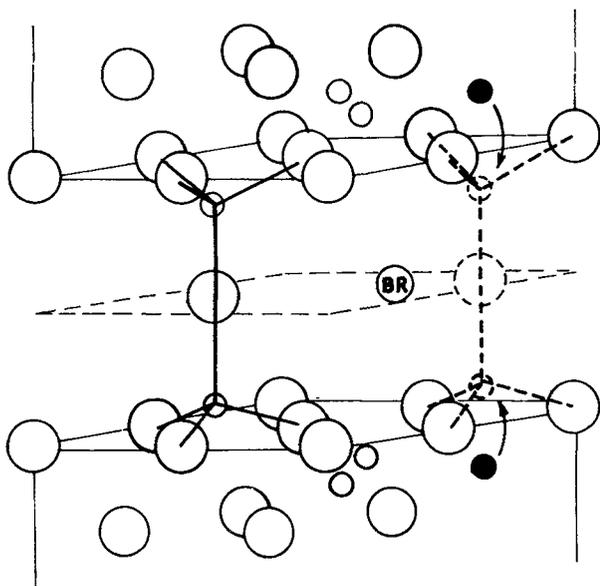


FIG. 4. — Défaut de Frenkel : des atomes d'aluminium viennent en site tétraédrique de part et d'autre des oxygènes interstitiels du plan de conduction.

localisés près des plans de conduction. Le mécanisme de Frenkel, observé précédemment (Roth *et al.* [11]), par diffraction des neutrons, suggère l'existence d'atomes d'oxygène interstitiels qui se localisent en position type mid-oxygen pour compléter la coordination tétraédrique des aluminium interstitiels et qui sont à l'origine de la non stœchiométrie de ces composés.

Si les déterminations classiques de structure montrent que les propriétés électriques particulières de l'alumine  $\beta$  sont liées à un important désordre bi-dimensionnel des cations conducteurs, elles ne fournissent aucune information directe sur la nature et l'étendue de ce désordre, ni sur sa variation en fonction de la température dont la connaissance est pourtant essentielle si l'on veut comprendre les propriétés électriques. L'emploi de la technique de diffusion des rayons X pour l'étude des superconducteurs ioniques est particulièrement intéressante, car elle permet la connaissance de l'ordre local.

#### 4. Ordre local. — 4.1 DIFFUSION DES RAYONS X. —

Un écart quelconque à la structure périodique parfaite responsable de la diffraction de Bragg, conduit à l'existence de régions entières de l'espace réciproque pour lesquelles on observe une intensité diffusée. Dans le cas d'un désordre de déplacement ou phonons, la diffusion est proportionnelle au carré du déplacement moyen des atomes à partir de leurs positions moyennes. En général, l'intensité diffusée est proportionnelle à  $I_d$  :

$$I_d = \langle F - \langle F \rangle \rangle^2 \exp - 2M$$

où  $F$  est le facteur de structure locale calculé sur un domaine ordonné,  $\langle F \rangle$  est le facteur de structure moyenne sur le même domaine,  $M$  est le facteur de Debye-Waller.

La diffusion des rayons X (radiation  $K\alpha$  du molybdène) est enregistrée par une méthode photographique avec échantillon fixe (Fig. 5a). Les différents points du film correspondent aux points généraux de l'espace réciproque qui satisfont simultanément à la relation :

$$Q = ha^* + kb^* + lc^* = 2\pi(S - S_0)/\lambda$$

où  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ , sont les paramètres du réseau réciproque,  $S$  le vecteur unitaire du faisceau diffusé,  $S_0$  le vecteur unitaire du faisceau incident et  $\lambda$  la longueur d'onde. Les valeurs de  $h$ ,  $k$ ,  $l$ , ne sont pas limitées à des valeurs entières comme pour la diffraction de Bragg.

La figure 5b montre une section verticale contenant le faisceau incident, le lieu des points  $2\pi(S - S_0)/\lambda$  (sphère d'Ewald) et l'espace réciproque dans le cas où la diffusion est localisée le long d'axes réciproques, ce que l'on peut attendre pour un ordre local bi-dimensionnel.

La figure 5c montre une construction similaire dans le cas d'un liquide bi-dimensionnel, ce qui correspond dans l'espace réciproque à une localisation de l'intensité diffusée suivant un cylindre.

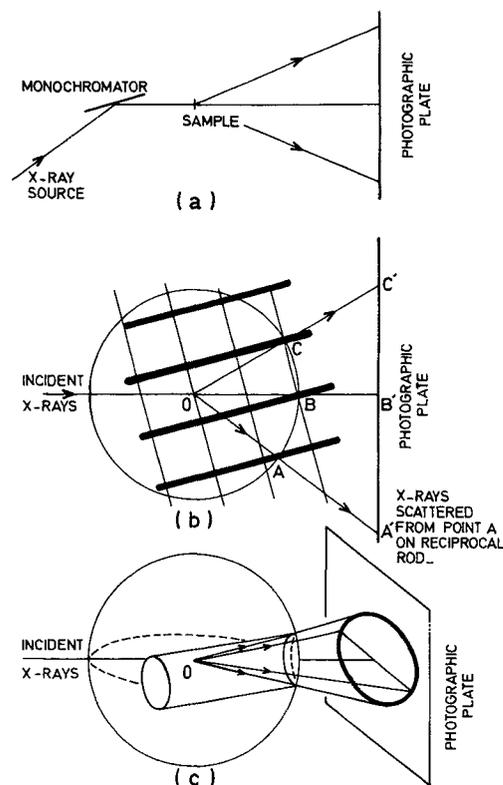


FIG. 5. — a) Principe du montage pour l'étude des diffusions anormales. b) Section verticale du réseau réciproque, montrant l'intersection d'axes diffus avec la sphère d'Ewald et les rayons X diffusés. c) Cas d'un liquide bi-dimensionnel : l'intensité diffusée est localisée sur un cylindre. Quand le liquide bi-dimensionnel n'est pas perpendiculaire au faisceau incident, l'anneau résultant s'allonge.

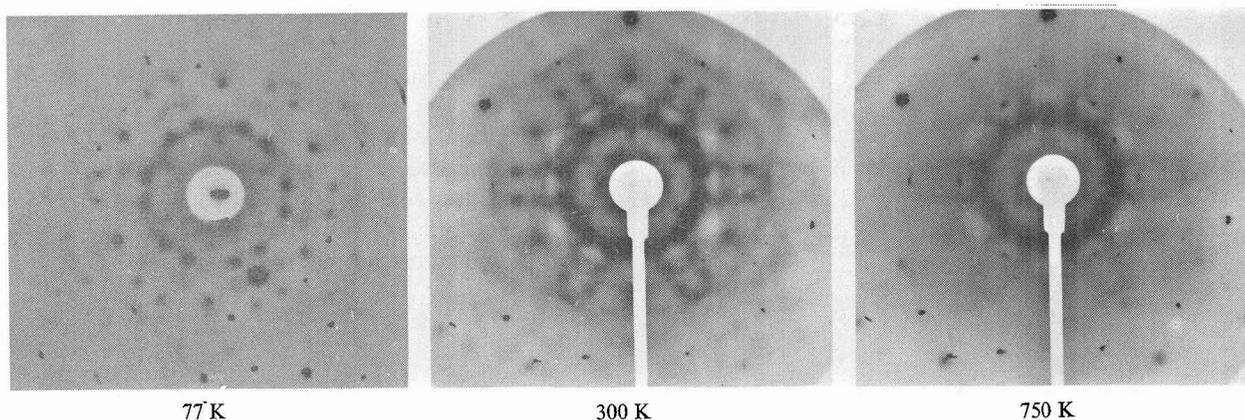


FIG. 6. — Diagrammes de diffusion des rayons X réalisés avec la radiation  $K\alpha$  du molybdène et l'alumine  $\beta_{Ag}$ . L'axe  $c$  est approximativement parallèle au faisceau incident. (a)  $T = 750$  K, (b)  $T = 300$  K, (c)  $T = 77$  K.

Le premier composé étudié a été l'alumine  $\beta_{Ag}$ , le facteur de diffusion atomique important de l'argent permettant une étude plus facile par rayons X que l'alumine  $\beta_{Na}$  ( $I_{\beta_{Ag}}/I_{\beta_{Na}} = 20$ ).

4.2 ALUMINE  $\beta_{Ag}$ . — La figure 6 montre qualitativement l'évolution de l'organisation des ions argent avec la température [7].

A la température la plus élevée (750 K), mises à part quelques taches de diffraction, le fait remarquable est l'existence d'une diffusion en anneau qui, bien qu'elle ne soit par parfaitement isotrope, rappelle l'anneau classiquement observé avec les liquides ou les substances amorphes. Il existe cependant une différence fondamentale entre l'anneau diffus observé dans l'alumine  $\beta$  et celui d'un corps amorphe classique; il s'agit ici d'une structure amorphe à deux dimensions provenant d'un état quasi liquide d'argent. Pour un liquide idéal bidimensionnel, l'anneau diffus qui correspond pour un liquide habituel à une sphère dans l'espace réciproque doit correspondre à un cylindre (Fig. 6c). Les traînées diffuses verticales parallèles à l'axe  $c$  observées sur la figure 7 attestent ce caractère bi-dimensionnel. Ceci montre qu'à haute température les ions argent sont dans un état quasi liquide, ce qui explique que la conductivité de ce composé puisse atteindre des valeurs comparables à celles des électrolytes liquides.

Lorsque la température est abaissée, on voit apparaître des taches diffuses qui proviennent de l'intersection des traînées diffuses avec la sphère d'Ewald; une telle évolution est caractéristique de l'établissement progressif d'un ordre périodique bidimensionnel.

A basse température (77 K) (Fig. 6), il ne reste qu'un faible souvenir de l'anneau observé à haute température. Les taches diffuses forment un réseau facile à distinguer. La localisation de la diffusion permet de déduire une maille de surstructure locale bidimensionnelle de symétrie hexagonale, orientée à  $30^\circ$

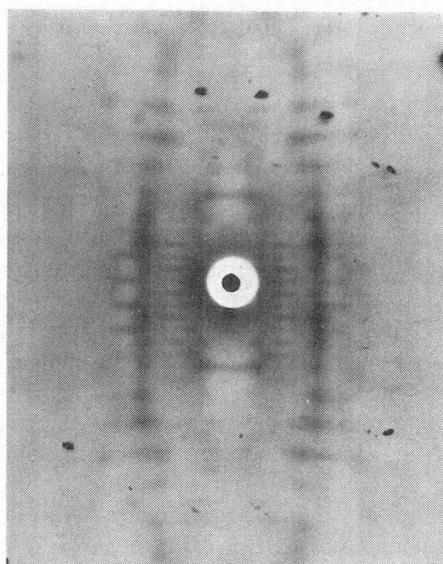


FIG. 7. — Diagramme réalisé avec l'alumine  $\beta$  à l'argent, l'axe  $c$  étant vertical et montrant les traînées verticales qui attestent du caractère bi-dimensionnel de l'organisation des cations conducteurs.

par rapport à la maille moyenne de l'alumine  $\beta$ . Le paramètre de cette nouvelle maille est :

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

( $a = 5,59$  Å paramètre de l'alumine  $\beta$  à l'argent).

L'évolution progressive vers une structure quasicristal rend compte qualitativement de la diminution importante de conductivité électrique avec la température.

La figure 8 montre l'évolution de la taille des domaines ordonnés avec la température. Cette taille peut être facilement déduite de l'étendue des taches diffuses dans l'espace réciproque. Après une rapide évolution au-dessous de la température ambiante, la taille des

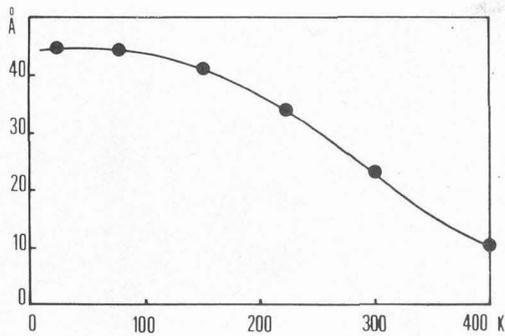


FIG. 8. — Evolution de la taille des micro-domaines avec la température dans l'alumine  $\beta_{Ag}$ .

micro-domaines ordonnés se fixe à une valeur de 45 Å en dessous de 100 K. L'existence d'une transition de phase, qui correspondrait à l'ordonnement à grande distance des cations  $Ag^+$ , n'est donc pas observée dans l'alumine  $\beta$  à l'argent.

L'analyse quantitative de l'ordre local se limite pour l'instant à l'état quasi-cristal de basse température [8]. Les modèles de la figure 9 résultant de l'utilisation dans chacune des trois mailles moyennes contenues dans la maille de surstructure d'un site différent peuvent être proposés. En fait, une analyse semi-quantitative montre que les diagrammes de diffusion de l'alumine  $\beta$  argent s'interprètent avec

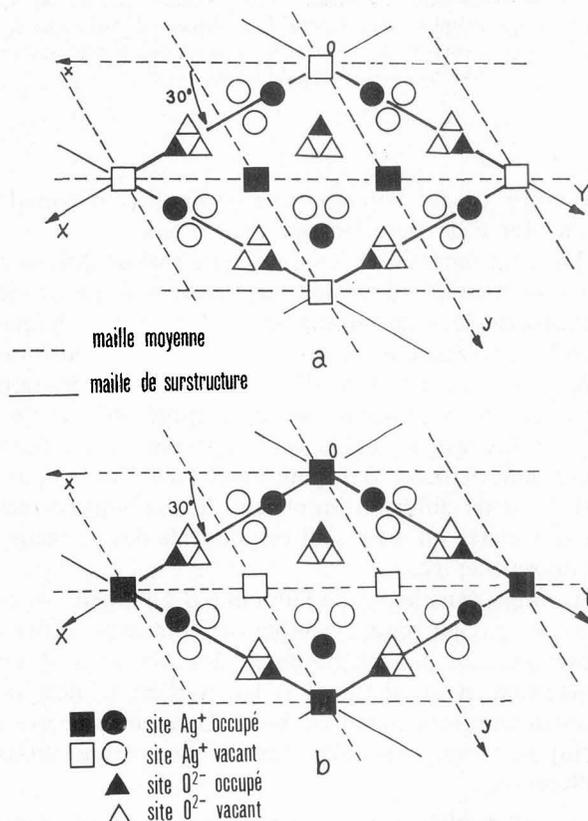


FIG. 9. — Modèles proposés pour la structure de basse température dans l'alumine  $\beta_{Ag}$ .

un meilleur accord à partir de la formation de micro-domaines partiellement ordonnés correspondant à une surstructure décrite à partir d'un modèle intermédiaire entre les 2 modèles précédents. La figure 10 montre l'évolution des facteurs d'occupation des sites 1a, 2b, 3c, 6d (positions de Wyckoff dans le groupe d'espace bidimensionnel p 31 m) avec la température. On remarque que les valeurs des facteurs d'occupation tendent vers les valeurs moyennes aux environs de 300 K, température où les taches diffuses de surstructure sont peu visibles.

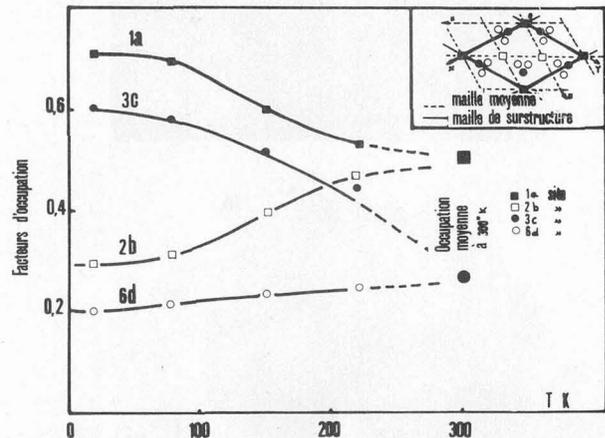


FIG. 10. — Evolution des facteurs d'occupation des sites avec la température dans l'alumine  $\beta_{Ag}$ .

Un aspect surprenant est la tendance des ions argent à se grouper dans les micro-domaines partiellement ordonnés de basse température. 3 atomes en position mid-oxygen tendent à se rapprocher d'un atome à l'origine de la maille de surstructure.

4.3 ALUMINES  $\beta_K$  ET  $\beta_{Tl}$ . — La figure 11 montre l'évolution des diagrammes avec la température dans le cas de l'alumine  $\beta$  au potassium. On remarque l'absence d'un anneau diffus à haute température et on observe à toute température des taches diffuses formant un réseau de surstructure, montrant le haut degré d'ordre de ce composé en accord avec sa faible conductivité ionique ( $\sigma_{\beta_K}/\sigma_{\beta_{Ag}} = 10^{-2}$  à la température de 300 K). La localisation des taches diffuses conduit à une maille de paramètre  $a\sqrt{3}$  en accord avec le paramètre proposé par McWhan *et coll.* [13]. Mais, certaines taches diffuses de faible intensité conduisent à une maille de paramètre  $2a\sqrt{3}$ . Les diagrammes obtenus avec l'alumine  $\beta$  au thallium sont très voisins de ceux obtenus avec l'alumine  $\beta$  au potassium (paramètre de maille  $a\sqrt{3}$ ) (Fig. 12a). Mais, il existe, dans ce cas, une complication éventuelle : les variations de composition des différents échantillons en fonction du temps d'échange sodium-thallium. Ainsi, le diagramme obtenu à partir d'un échantillon où l'échange est incomplet (Fig. 12b) présente seulement de larges taches diffuses entourant les réflexions de Bragg. Il n'y a donc pas de sur-

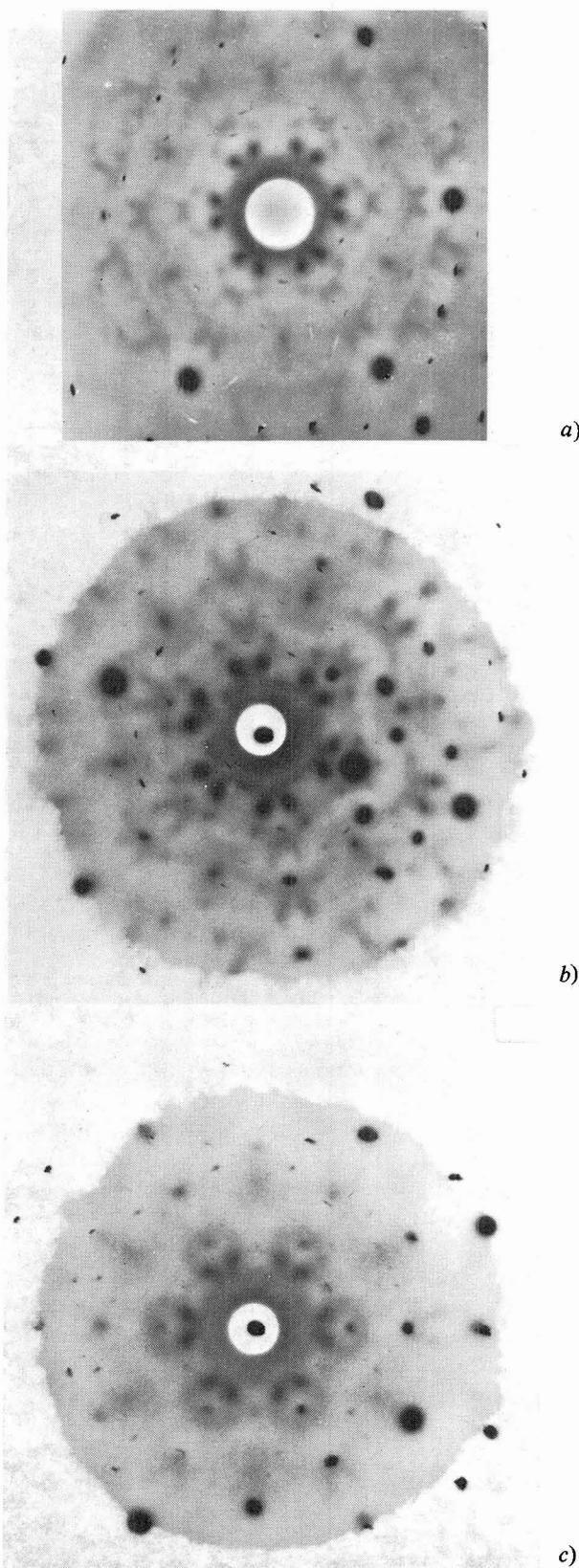


FIG. 11. — Diffusions anormales dans l'alumine  $\beta_K$ . On remarque l'absence d'un anneau diffus à haute température (a)  $T = 78$  K, (b)  $T = 300$  K, (c)  $T = 770$  K.

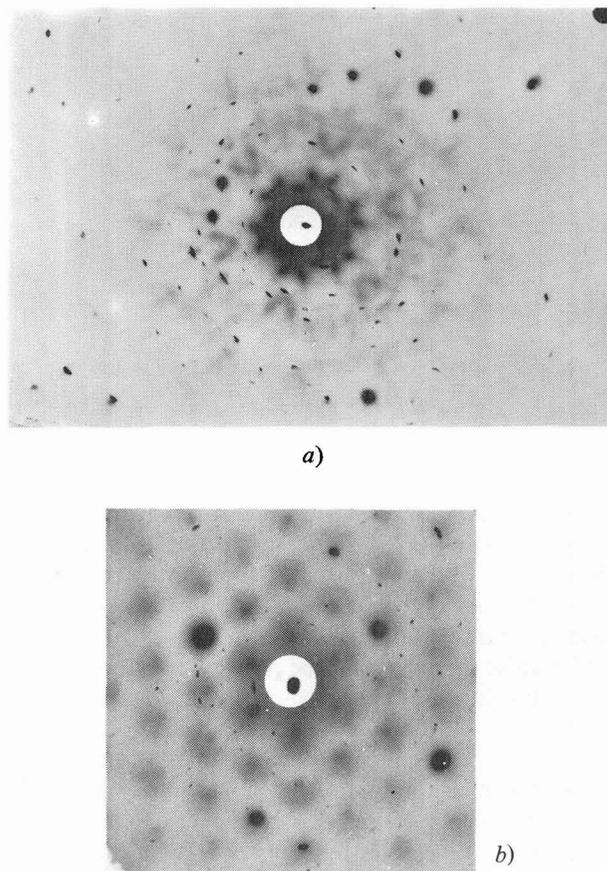


FIG. 12. — Diffusions anormales dans l'alumine  $\beta_{Tl}$  à 300 K. (a) Echange complet : diagramme voisin de celui de l'alumine  $\beta_K$ . (b) Echange incomplet : les taches diffuses sont seulement autour des taches de Bragg du réseau moyen.

structure, ce qui implique une occupation maximale d'un atome de thallium par plan maille.

On peut rendre compte du diagramme de diffusion de l'alumine  $\beta$  mixte sodium-thallium à partir de l'existence de micro-domaines ordonnés où chaque maille moyenne contient un ion thallium en position BR (Fig. 13c). En effet, d'une part la détermination de la structure moyenne de ce composé indique que le site BR est le seul site occupé par le thallium (0,62 ion thallium par plan-maille) et d'autre part le facteur de diffusion important du thallium permet de considérer qu'il est seul responsable des intensités diffuses observées.

Comme dans le cas de l'alumine  $\beta$  à l'argent, nous n'avons pas pu rendre compte des intensités diffuses observées sur les diagrammes des alumines  $\beta$  au potassium et au thallium à partir d'un modèle de surstructure totalement ordonné. Le modèle proposé comporte deux modèles limites de compositions différentes :

— un modèle *pauvre en ion conducteur*, de paramètre de maille  $a$  (Fig. 13a) identique à celui employé dans le cas de l'alumine  $\beta$  mixte sodium-thallium

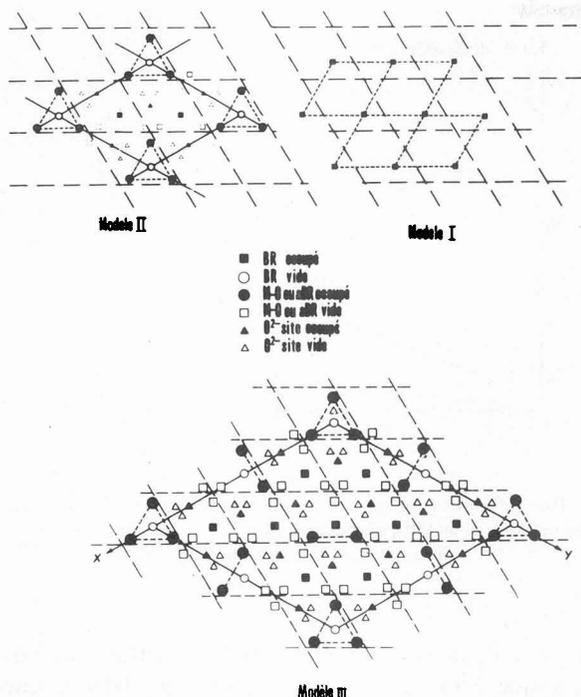


FIG. 13. — Modèles proposés pour la structure dans les aluminas  $\beta_K$  et  $\beta_{Ti}$ . (a) Modèle I : chaque maille moyenne contient un ion conducteur. (b) Modèle II : paramètre de maille :  $a\sqrt{3}$ , présence de motifs de trois atomes dans une même maille moyenne. (c) Modèle III : paramètre de maille :  $2a\sqrt{3}$ , présence de motifs de deux atomes dans une même maille moyenne.

où chaque maille moyenne contient un ion conducteur ;

— un modèle *riche en ion conducteur*, de paramètre de maille  $a\sqrt{3}$  du même type que ceux proposés pour l'alumine  $\beta_{Ag}$  (Fig. 13b). Ce modèle se caractérise par l'existence de motifs de trois atomes en positions mid-oxygen ou anti Beever-Ross, d'une même maille moyenne.

L'accord entre les intensités diffuses observées et les intensités diffuses calculées est satisfaisant dans le cas de l'alumine  $\beta$  au thallium. En revanche, pour rendre compte des taches diffuses de faible intensité observées sur le diagramme de l'alumine  $\beta$  au potassium, on est amené à introduire un autre modèle (Fig. 13c) correspondant à une surstructure de paramètre de maille  $2a\sqrt{3}$  où apparaissent des motifs de 2 atomes en position mid-oxygen d'une même maille moyenne.

4.4 ALUMINE  $\beta_{Na}$ . — Un cas plus difficile est celui de l'alumine  $\beta$  au sodium qui est pourtant le matériau le plus intéressant de la série du fait de son utilisation possible comme électrolyte solide dans un système électrochimique.

La figure 14 montre l'évolution des diagrammes avec les températures. A haute température, il n'y a pas de trace de l'anneau diffus observé avec l'alumine  $\beta$  à l'argent, mais il est difficile de savoir si cette absence

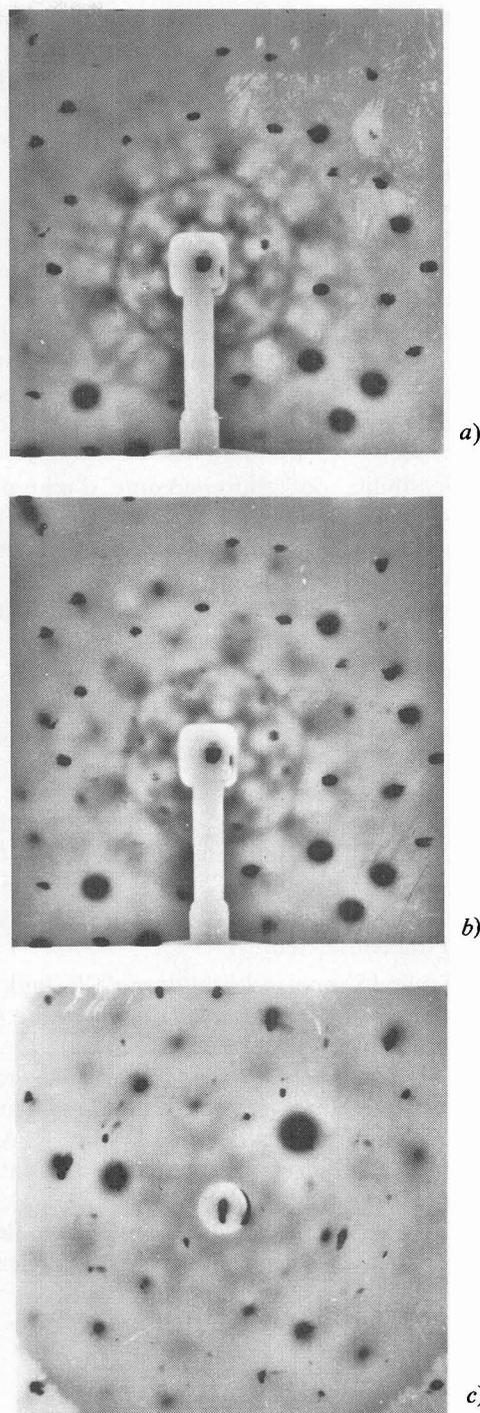


FIG. 14. — Diffusions anormales dans l'alumine  $\beta_{Na}$ . On remarque l'absence d'un anneau diffus à haute température (a)  $T = 20$  K, (b)  $T = 300$  K, (c)  $T = 800$  K.

provient seulement du faible facteur de diffusion atomique du sodium (le sodium représente seulement 5 % de la puissance diffusante du matériau) ou si elle est le reflet d'un désordre plus important que celui existant dans un liquide.

A basse température, quelques taches diffuses sont observables et correspondent à une surstructure dont

le paramètre de maille est 2 fois celui de la maille proposée pour l'alumine  $\beta$  à l'argent, c'est-à-dire  $2a\sqrt{3} = 19,4 \text{ \AA}$ . Les différentes tentatives d'élaboration d'un modèle de surstructure ne conduisent pas, pour l'instant, à la description complète du diagramme de diffusion. On constate néanmoins :

— la présence de motifs de 2 atomes en position mid-oxygen d'une même maille moyenne, qui sont à l'origine du doublement du paramètre de la maille de surstructure. Il faut noter à ce sujet, en accord avec les propriétés électriques exceptionnelles de l'alumine  $\beta_{\text{Na}}$ , que les récents calculs d'énergie potentielle effectués par Wang *et al.* [17] montrent que le motif à deux atomes en mid-oxygen favorise la conduction ionique ;

— la possibilité de rendre compte d'une partie importante du diagramme de diffusion à partir d'un modèle où 3 motifs de 2 atomes de sodium se déduisent les uns des autres par des rotations de  $2\pi/3$  sont groupés autour de l'origine de la maille de surstructure ;

— les déplacements importants des atomes par rapport aux positions moyennes en accord avec les valeurs élevées de certains paramètres thermiques (Tableau II).

**4.5 CONCLUSION.** — Cette étude montre une corrélation étroite entre les modifications de conductivité électrique et les variations d'extension spatiale des micro-domaines ordonnés avec la température et la nature de l'ion conducteur.

— La figure 15 montre l'évolution de la taille des régions ordonnées en fonction de la température pour les différents composés de type alumine  $\beta$ . L'ordre des cations ne parvient pas à s'étendre à grande distance, ce qui distingue ces composés d'autres superconducteurs ioniques comme  $\text{AgI}$  ou  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  dans lesquels on observe une transition discontinue du type ordre-désordre [14, 15].

— La figure 16 montre les variations de la taille des régions ordonnées et de la conductivité avec le rayon

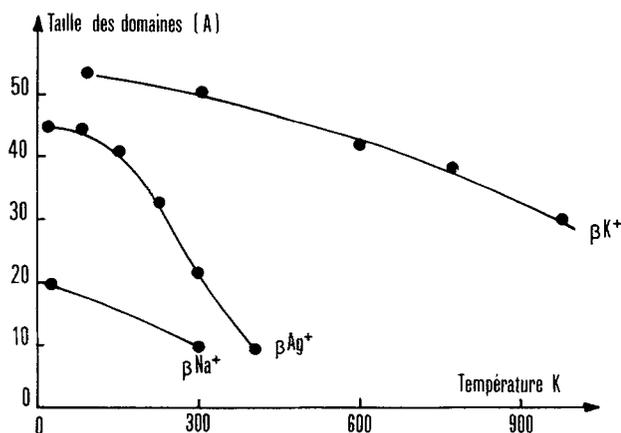


FIG. 15. — Evolution de la taille des domaines en fonction de la température pour différents cations conducteurs.

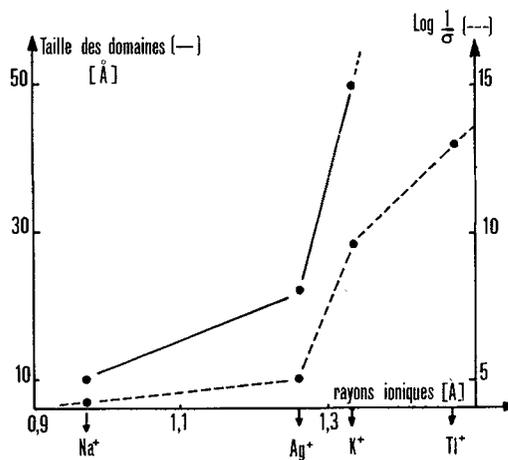


FIG. 16. — Relation entre la conductivité  $\sigma(\Omega\text{cm})^{-1}$  et la taille des domaines ( $\text{\AA}$ ) à la température de 300 K en fonction du rayon ionique du cation conducteur.

ionique du cation conducteur. A température donnée et lorsque l'ion devient plus gros, on observe une augmentation de l'ordre dans les plans conducteurs et une diminution de conductivité électrique.

Le comportement structural des composés de type alumine  $\beta$  se caractérise par :

— une évolution progressive de l'organisation des cations conducteurs avec la température en liaison avec la variation continue de conductivité électrique ;

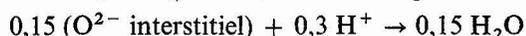
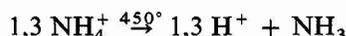
— un décalage en température de l'organisation des cations conducteurs en accord avec la variation de conductivité électrique suivant la taille des ions intercalaires.

Il est intéressant de noter que dans les différents composés de type alumine  $\beta$ , l'interprétation des diagrammes de diffusion impose de concevoir des modèles où plusieurs ions conducteurs se groupent autour de l'origine de la maille de surstructure. Ce résultat peut provenir de la présence d'atomes d'oxygène interstitiels dans les plans intercalaires, la compensation électrique pouvant nécessiter localement le regroupement de plusieurs ions conducteurs. Nous avons tenté de préciser la relation entre l'ordre local bidimensionnel et le mécanisme de compensation électrique en étudiant une alumine  $\beta$  dont la composition tend vers la composition stœchiométrique.

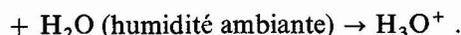
**5. Alumine  $\beta$  « stœchiométrique ». Ordre à grande distance.** — Si les méthodes directes d'obtention de l'alumine  $\beta$  (cristallogénèse, réaction à l'état solide) conduisent systématiquement au composé non stœchiométrique (plus d'un cation conducteur par plan maille), l'étude des superconducteurs protoniques [6, 16] aluminés  $\beta_{\text{H}_3\text{O}^+}$  et  $\beta_{\text{NH}_4^+}$  a permis de mettre au point la préparation d'une alumine  $\beta$  dont la composition tend vers la stœchiométrie (1 ion conducteur par plan maille). L'alumine  $\beta_{\text{NH}_4^+}$  libère l'ammoniac dès  $450^\circ\text{C}$  pour conduire au refroidissement à une

alumine  $\beta_{\text{H}_3\text{O}^+}$ . Les études par diffraction des rayons X et par spectroscopies infrarouge et Raman [6] montrent dans ce composé à l'oxonium, la présence en moyenne d'environ un ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  par plan maille en position BR et la disparition des défauts de type Frenkel dans les blocs spinelle. L'observation simultanée de ces 2 modifications structurales qui permettent l'obtention d'un composé *stœchiométrique* est une preuve déterminante de l'existence d'un mécanisme de compensation de charges électriques avec oxygènes interstitiels dans le composé non stœchiométrique.

Un mécanisme possible de passage au composé stœchiométrique peut s'établir comme suit :



au refroidissement  $\text{H}^+ +$



L'alumine  $\beta_{\text{H}_3\text{O}}$  *stœchiométrique* est un échangeur d'ions et l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  peut être substitué par d'autres ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  ...) par réaction d'échange en sels fondus. L'étude par diffusion des rayons X effectuée sur l'alumine  $\beta_{\text{Ag}}$  *stœchiométrique* montre l'existence d'une surstructure bidimensionnelle dont

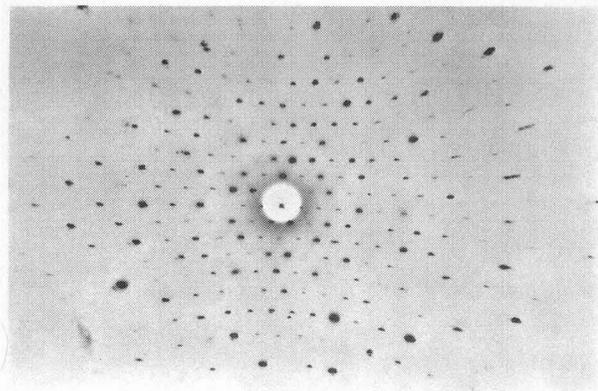


FIG. 17. — Diagramme de RX réalisé avec la radiation  $K\alpha$  du molybdène et l'alumine  $\beta_{\text{Ag}}$  *stœchiométrique* (axe  $c$  parallèle au faisceau incident).

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 miroirs de la structure (Fig. 17). La mise en ordre dans les plans conducteurs rend compte de la diminution importante de conductivité électrique observée lorsque l'on passe de l'alumine  $\beta$  non stœchiométrique à l'alumine  $\beta$  *stœchiométrique* (Fig. 18).

Le résultat montre clairement que le mécanisme type Frenkel (déplacement d'un atome d'aluminium et d'oxygène interstitiel), responsable du désordre structural observé par diffraction et diffusion des rayons X, est à l'origine des propriétés électriques exceptionnelles des composés de type alumine  $\beta$  non stœchiométriques.

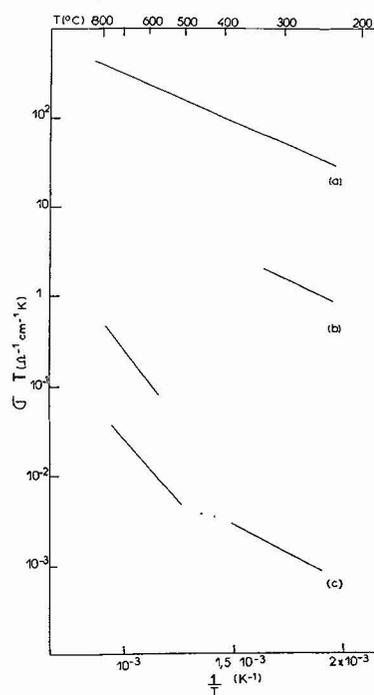


FIG. 18. — Variation de la conductivité électrique en fonction de la température. (a) Pour l'alumine  $\beta_{\text{Na}}$  non stœchiométrique ; (b) Pour l'alumine  $\beta_{\text{NH}_4}$  non stœchiométrique ; (c) Pour l'alumine  $\beta_{\text{NH}_4}$  stœchiométrique.

### Bibliographie

- [1] BRAGG, W. L., GOTTFRIED, C., WEST, J., *Z. Kristallogr.* **77** (1931) 255.
- [2] WHITTINGHAM, M. S., HUGGINS, R. A., *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 414.
- [3] RICE, N. J., ROTH, W. L., General Electric Report, N° 71 C-180 (1971).
- [4] YU YAO, Y. F., KUMMER, J. T., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29** (1967) 2455.
- [5] COLLIN, G., BOILOU, J. P., KAHN, A., THÉRY, J., COMES, R., *J. Solid State Chem.*, **21** (1977) 283.
- [6] COLOMBAN, P., BOILOU, J. P., LUCAZEAU, G., KAHN, A., *Nouveau Journal Chimie Min.* **2** (1978) 21.
- [7] LECARS, Y., COMES, R., DESCHAMPS, L., THÉRY, J., *Acta Crystallogr. A* **30** (1974) 305.
- [8] BOILOU, J. P., THÉRY, J., COLLONGUES, R., COMES, R., GUINIER, A., *Acta Crystallogr. A* **32** (1976) 250.
- [9] BOILOU, J. P., COLLIN, G., COMES, R., THÉRY, J., COLLONGUES, R., GUINIER, A., Proceedings of International Conference on superionic conductors : chemistry, physics and applications, Schenectady, New York (1976).
- [10] ANTOINE, J., Thèse Paris (1976).
- [11] ROTH, W. L., REIDINGER, F., LAPLACA, S., Proceedings of the international conference on superionic conductors : chemistry, physics and applications, Schenectady, New York (1976).
- [12] ROTH, W. L., *J. Solid State Chem.* **4** (1972) 60.
- [13] MCWHAN, D. B., ALLEN, S. J., REMEIK, J. P., DERNIER, J. P., *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975) 14-953.
- [14] TURBAND, C., LORENTZ, J., *Z. Phys. Chem.*, **87** (1914) 513.
- [15] OWENS, B. B., ARGUE, C. R., *Science* **157** (1967), 308.
- [16] COLOMBAN, P., BOILOU, J. P., LUCAZEAU, G., KAHN, A., Proceedings of the International Conference « Science of materials and Energy problems », March 1977, A.B.V.C. U.L.B. 160 Brussel.
- [17] WANG, J. C., GAFFARI, M., CHOI, S., *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 772.