Contribution à l'étude des mécanismes de conductivité des composés de type β et β" Al2O3

Philippe Colomban

▶ **To cite this version:**

Philippe Colomban. Contribution à l'étude des mécanismes de conductivité des composés de type β et β" Al2O3. Chimie inorganique. Université Pierre-et-Marie Curie Paris 6, 1979. Français. NNT : . tel-03740093

HAL Id: tel-03740093
https://hal.science/tel-03740093

Submitted on 2 Aug 2022

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.

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

présentée à

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

- Paris 6 -

par

Philippe COLOMBAN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES MECANISMES DE CONDUCTIVITE DANS LES COMPOSES DE TYPE β ET β" Al_2O_3

Soutenue le 8 Juin 1979 devant la Commission d'Examen.

MM. R. COLLONGUES	Président
W.L. ROTH	
G. LUCAZEAU	
J. ROUXEL	
J.P. PERCHARD	Examinateurs
R. COMES	
J.P. DUMAS	
J.P. BOILOT	
Mme J. THERY	

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre trois laboratoires, le Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide (ENSCP), le Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (Thiais) et le Laboratoire de Physique des Solides (Orsay).

Je tiens à remercier Monsieur R. Collongues de m'avoir accueilli dans son Laboratoire et de m'avoir offert les meilleures conditions possibles pour effectuer ce travail.
Mes remerciements vont aussi à Messieurs A. Novak et R. Comès qui m'ont permis de travailler dans leurs Laboratoires comme un membre à part-entière.

C'est en toute amitié que je remercie J.P. Boilot, qui a dirigé ce travail, G. Lucazeau, A. Kahn et J.C. Lassègues qui m'ont initié aux différentes techniques utilisées et sans lesquels ce travail n'existerait pas.

Messieurs W.L. Roth, J. Rouxel, J.P. Perchard, J.P. Dumas et Mademoiselle J. Théry ont bien voulu accepter de juger ce travail et c'est avec plaisir que je les en remercie.

Je tiens à associer à ce travail tous mes collègues des différents laboratoires qui m'ont aidé durant ces années, en particulier N. Baffier, G. Collin, J.P. Dallas, R. Mercier et tous ceux et toutes celles qui se sont trouvés près de moi pour faire ce qu'il fallait au bon moment, et pas seulement sur le plan du travail.

Je n'oublie pas Mesdames Deville, Perreau, Raimbault, Serreau et Messieurs P. Aschehoug, J.M. Benitez et A. Saint-Martin qui ont permis à ce mémoire d'être réalisé en un temps record.

SOMMAIRE

page

Introduction : Pourquoi et comment étudier les composés de type β et β" Al_2O_3

Partie I : Non-stoechiométrie et mécanismes de compensation de charge 6

1 - La structure alumine β 9

1.1. Mécanisme de compensation par oxygènes interstitiels

1.2. Mécanisme de compensation par substitution ou défauts d'ions A^{3+}

1.3. Densité et localisation des ions conducteurs

2 - La structure alumine β" 22

2.1. Mécanisme de compensation de charge

2.2. Localisation des ions conducteurs

3 - Conclusions 26

Partie II : Corrélations entre ions conducteurs et structures locales.....28

1 - La composition idéale de type alumine β : 11 A_2O_3 M_2O 30

1.1. Corrélations entre ions Ag^+

1.2. Corrélations entre ions Na^+

1.3. Modes de vibration des ions conducteurs

1.4. Influence de la non-stoechiométrie

1.5. Conclusions

2 - Organisation locale des ions conducteurs dans les phases β et β" (x > 0) 40

2.1. Détermination des modèles de structure locale

2.2. Composés de type alumine β riches en ions conducteurs

2.3. Rappels sur l'organisation des ions conducteurs pour la composition péritectique de l'alumine β (x = 0,25)

2.4. Rôle du mécanisme de compensation de charge

2.5. Conclusions

3 - Nature et localisation des espèces protoniques 49

3.1. Hydrate de protons

3.2. Ions ammonium

3.3. Conclusions

4 - Détermination des constantes de force ions conducteurs - réseau hôte 60

Partie III : Comportement dynamique des ions conducteurs 63

1 - Composés stoechiométriques de type alumine β (x = O) 67

1.1. Mise en évidence d'une transition ordre-désordre des ions Ag^+ et Na^+

1.2. Vibration et diffusion des ions conducteurs

1.3. Conclusions

2 - Influence de la non-stoechiométrie sur l'évolution en fonction de la température des corrélations entre ions conducteurs 77

2.1. Aluminates d'argent β et β"

2.2. Aluminates de sodium β et β"

2.3. Conclusions

3 - Comportement dynamique des espèces protoniques 81

3.1. Rotation des ions ammonium

3.2. Rotation des ions oxonium

3.3. Conclusions

4 - Conclusions sur l'étude du comportement dynamique des ions conducteurs 87

Partie IV : Mécanismes de conductivité 89

1 - Détermination de l'énergie d'activation de la conductivité par spectroscopie de vibration.....91

1.1. Barrières de potentiel dans les composés stoechiométriques (x = O)

1.2. Influence de la non-stoechiométrie

1.3. Conclusions

2 - Conductivité dans les composés de type β et β" Al_2O_3....97

2.1. Influence de la nature de l'ion conducteur

2.2. Influence de la densité d'ions conducteurs

2.3. Transitions de phases et conductivité

2.4. Conduction protonique

3 - Mécanismes de conductivité 101

3.1. Approche type dynamique moléculaire

3.2. Approche classique

3.3. Conclusions

Discussion générale 107

Annexes

1 - Techniques expérimentales
    1.1. Elaboration des cristaux
    1.2. Diffraction des R.X.
    1.3. Diffusion des R.X.
    1.4. Diffusion Raman
    1.5. Absorption I.R.
    1.6. Diffusion des neutrons
    1.7. Conductivité électrique

2 - Facteurs de structure et fréquences de vibration

Bibliographie

Table des figures & tableaux

Index

INTRODUCTION

POURQUOI ET COMMENT ÉTUDIER LES COMPOSES DE TYPE β ET β" Al_2O_3 ?

Les superconducteurs ioniques peuvent être définis comme des matériaux dont certains des ions ont une mobilité comparable à celles des espèces constituantes d'un liquide; le coefficient de diffusion est typiquement de 10^{-5} $cm^2.sec^{-1}$:

D_{Na} dans le sodium liquide à 108°C : 4.10^{-5} $cm^2.sec^{-1}$ (1)
dans l'alumine β à 300°C : 10^{-5} $cm^2.sec^{-1}$ (2)

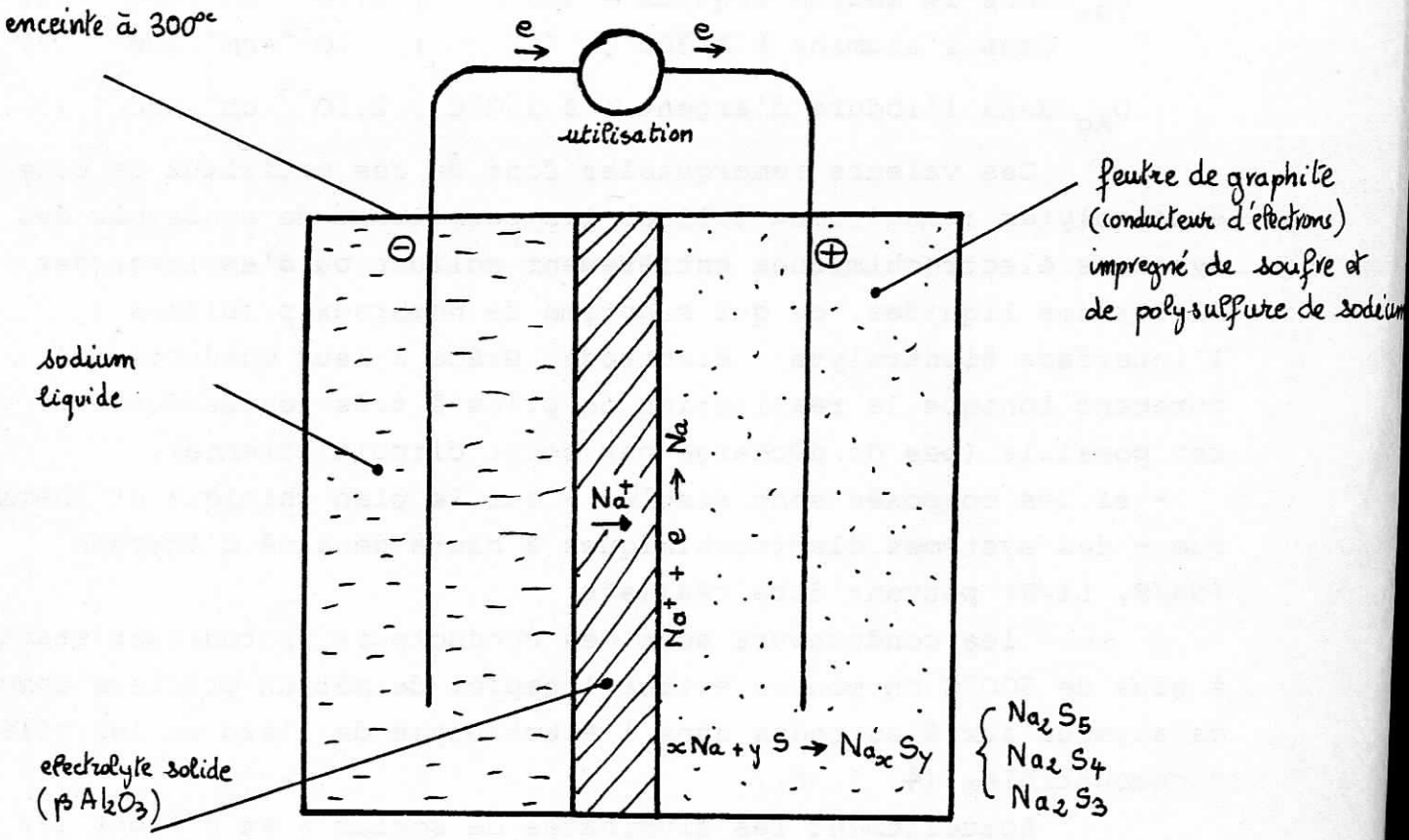
D_{Ag} dans l'iodure d'argent α à 250°C : 2.10^{-5} $cm^2.sec^{-1}$ (3)

Ces valeurs remarquables font de ces matériaux de bons électrolytes : matériaux solides ils permettent de concevoir des systèmes électrochimiques entièrement solides ou d'employer des électrodes liquides, ce qui supprime de nombreux problèmes à l'interface électrolyte - électrode. Grâce à leur conductivité purement ionique la réalisation de piles à très longue durée de vie est possible (pas de décharge par court circuit interne),

- si les composés sont stables - sur le plan chimique et thermique - des systèmes électrochimiques à haute densité d'énergie (Na/S, Li/F) peuvent être réalisés
- si les conducteurs sont des conducteurs protoniques stables à plus de 500°C on pourra éviter l'emploi de métaux précieux comme catalyseur aux électrodes dans l'électrolyse de l'eau ou les piles à combustibles (4, 5, 6).

Actuellement les aluminates de sodium β et β" sont les seuls superconducteurs ioniques dont l'emploi semble atteindre le stade industriel (Figure 1) (7). Aussi ces composés ont ils fait l'objet de nombreuses études fondamentales et appliquées : la liste des références des revues récentes (4, 5) en témoigne. Les mécanismes de conductivité dans ces matériaux restent cependant très discutés. En continuité avec la thèse de J.P. Boilot (1975) nous avons tenté d'aider à la compréhension de ces mécanismes.

Notre formation nous a conduit à une approche "chimique" du problème, ce qui nous semblait ne pas avoir été fait jusqu'alors :



principe de fonctionnement de l'accumulateur $Na / \beta Al_2O_3 / S$ à la décharge.

les travaux expérimentaux antérieurs portaient sur des échantillons facilement disponibles

- cristaux extraits de briques réfractaires ou achetés à l'Union Carbide - dont la composition était toujours celle du point péritectique du diagramme de phase Na_2O-Al_2O_3 (Figure 3). Les travaux de B.C. Steele (22) font un peu exception mais ils concernent un seul composé : le ferrite de potassium β. Les études théoriques concernaient la composition stoechiométrique qui n'avait jamais été élaborée.

Trois paramètres nous ont paru importants pour la compréhension de la superconductivité ionique :

. la structure hôte

. la nature de l'ion conducteur

. la densité d'ions conducteurs - non-stoechiométrie - et le mécanisme de compensation de charge.

Deux problèmes se posaient alors :

. comment disposer d'échantillons répondant aux différentes caractéristiques désirées ?

. quels moyens d'étude utiliser ?

La conductivité électrique est la traduction macroscopique de processus à l'échelle atomique dont les caractéristiques sont essentiellement dynamique. Cela nous a conduit à choisir les techniques suivantes :

. pour définir le réseau hôte et localiser les ions conducteurs: la diffraction des rayons X et la spectroscopie de vibration

. pour préciser l'organisation des ions conducteurs : la diffusion des rayons X et dans le cas des composés protoniques l'absorption infrarouge

. pour étudier le comportement dynamique, la diffusion Raman et la diffusion inélastique de neutrons.

Les résultats obtenus par ces différentes techniques seront confrontés aux mesures de conductivité basses fréquences ($0 - 10^6$ Hz).

Des monocristaux d'assez grandes dimensions et de bonne qualité sont nécessaires pour ces études. L'obtention de cristaux d'aluminate de sodium β de composition correspondant au point péritectique 11 Al_2O_3 1,3 Na_2O était bien au point depuis la thèse

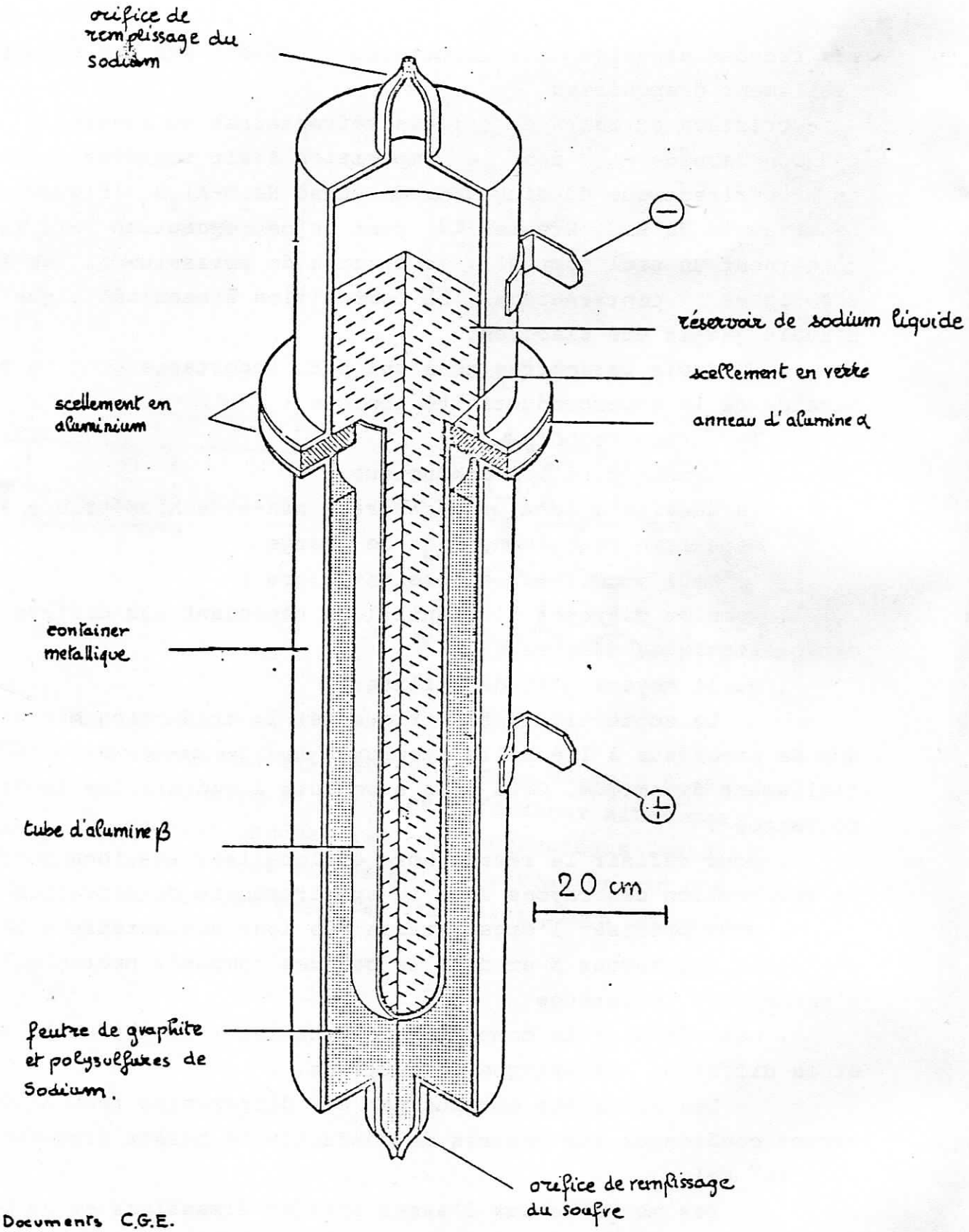


FIGURE 1 : Schéma de la réalisation d'un accumulateur Na/S utilisant l'alumine β comme électrolyte.

de J. Antoine. Par contre l'obtention de monocristaux d'aluminate β et β" de différentes compositions nécessite la mise au point de méthodes nouvelles (cf annexe I).

Méthodes d'études

Les techniques utilisées ne sont pas particulièrement originales mais il nous a semblé nécessaire de préciser leurs points de convergence et de divergence.

Les diffusions de rayonnement électromagnétique et de neutrons permettent de déterminer les fonctions de corrélations spatiales et spatio-temporelles. La fonction de corrélation spatiale $g(\vec{r})$ définit la position des différents diffuseurs et donne une vue statique : pour le désordre complet $g(\vec{r}) = 1$, pour un liquide ou un amorphe où l'ordre n'existe qu'à courte distance $g(\vec{r})$ oscille autour de 1, pour un cristal $g(\vec{r})$ prend des valeurs discrètes aux noeuds du réseau cristallin. La fonction de corrélation spatio-temporelle $G(\vec{r},\tau)$ ou fonction de corrélation de Van Hove (1) décrit la probabilité de trouver une particule en un point avec un certain moment sachant qu'il y avait une particule en un autre point avec un autre moment à un instant τ précédent.

Si $\tau = 0$ ou en première approximation si $\tau \gg \tau_o$, temps de relaxation du mouvement : $G(\vec{r},0) = \delta(\vec{r}) + \rho g(\vec{r})$ (ρ densité).

Ceci peut aussi s'écrire :

$$G(r,0) = G_s(r,0) + G_d(r,0)$$

G_s est la fonction d'autocorrélation.

Les diffusions élastiques permettent de déterminer $g(\vec{r})$ tandis que les processus inélastiques permettent d'étudier $G(\vec{r},\tau)$.

L'intérêt d'une technique d'étude est lié à la longueur d'onde utilisée, à l'énergie de l'onde et à la possibilité de mesurer l'interaction onde-matière (ΔE).

Comme la distance entre centres diffuseurs est de l'ordre de quelques Å et que la profondeur des puits de potentiel est d'environ 0,1 eV dans les superconducteurs ioniques, les "rayonnements" utilisés devront avoir des caractéristiques de cet ordre :

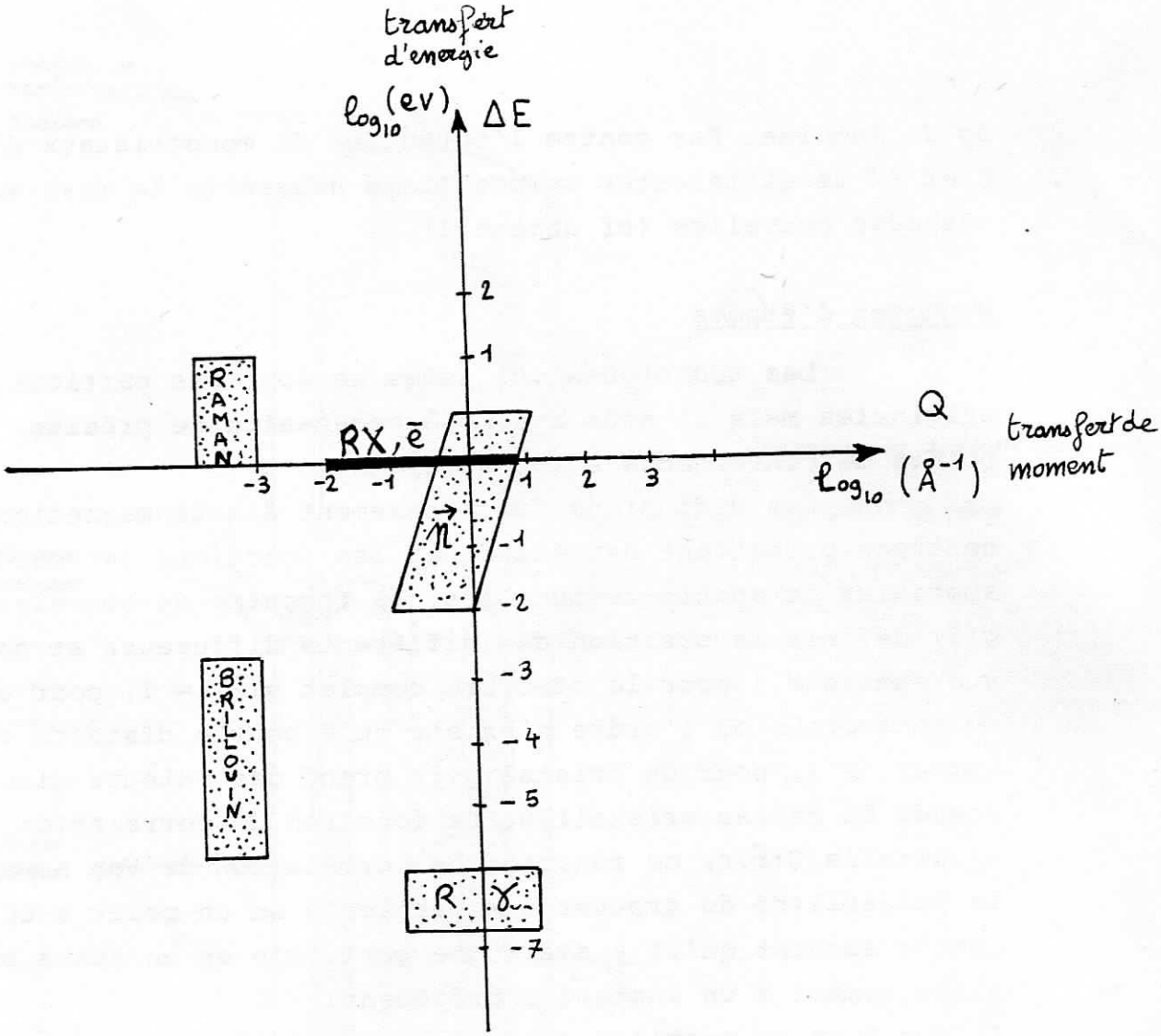


FIGURE 2 : Régions de l'espace transfert de moment - transfert d'énergie explorées par les différentes techniques de diffusion :
diffusion Raman, diffusion Brillouin, diffusion de neutrons ($\vec{n}$), diffusion des rayons X (R.X.) et des électrons (e) et diffusion de rayons γ (Rγ).

Rayonnement	Å	Q $Å^{-1}$	Energie	ΔE mesurable
neutrons	1 - 10	∿ 2	100 - 1meV	10^{-1} - 10^{-3}
électrons	0,1	10	50 keV	-
RX	0,5-2	1	10 keV	-
Raman	4000	10^{-3}	10 eV	10^{-1}

La diffusion de neutrons satisfait les deux conditions et permet donc de mesurer $g(\vec{r})$ et $G(\vec{r},\tau)$. Les rayons X et les électrons permettent de mesurer seulement $g(\vec{r})$ et la diffusion Raman ne donnera que la dépendance en énergie de $G(\vec{r},\tau)$. Ceci est résumé sur le diagramme de la Figure 2.

La diffusion de neutrons apparaît la méthode la plus appropriée à notre étude. Mais c'est une technique lourde et la valeur des longueurs de diffusion (b) limite en pratique son utilisation : la densité spectrale $S(Q,\omega)$ est la somme de :

$$S_{tot}(Q,\omega) = b_{inc}\, S_{inc}(Q,\omega) + b_{coh}\, S_{coh}(Q,\omega)$$

($\hbar\omega$ est l'échange d'énergie et $\hbar Q$ l'échange de moment)

$S_{inc}(Q,\omega)$ et $S_{coh}(Q,\omega)$ sont respectivement les transformées de Fourier de la fonction d'autocorrélation (G_s) et de la fonction Gd (qui est liée aux phénomènes collectifs). Les calculs ne sont simples et utilisables que si un des termes b l'emporte, ce qui est le cas de l'hydrogène ($b_{inc} \gg b_{coh}$).

Dans de nombreux cas l'association de la diffusion des rayons X et de la diffusion Raman peut être une solution fructueuse mais on explorera des domaines très différents de l'espace des phases (Q, E).

Notre étude utilisera ces différentes techniques.
Dans une première partie nous décrirons les résultats relatifs à la structure hôte où diffusent les ions conducteurs.
La seconde partie s'attachera à définir les corrélations entre ions conducteurs. La troisième partie étudiera les propriétés dynamiques et la dernière partie discutera des mécanismes de conductivité dans les composés de type β et β" Al_2O_3.

PARTIE I

NON-STOECHIOMÉTRIE ET MÉCANISMES DE COMPENSATION DE CHARGE

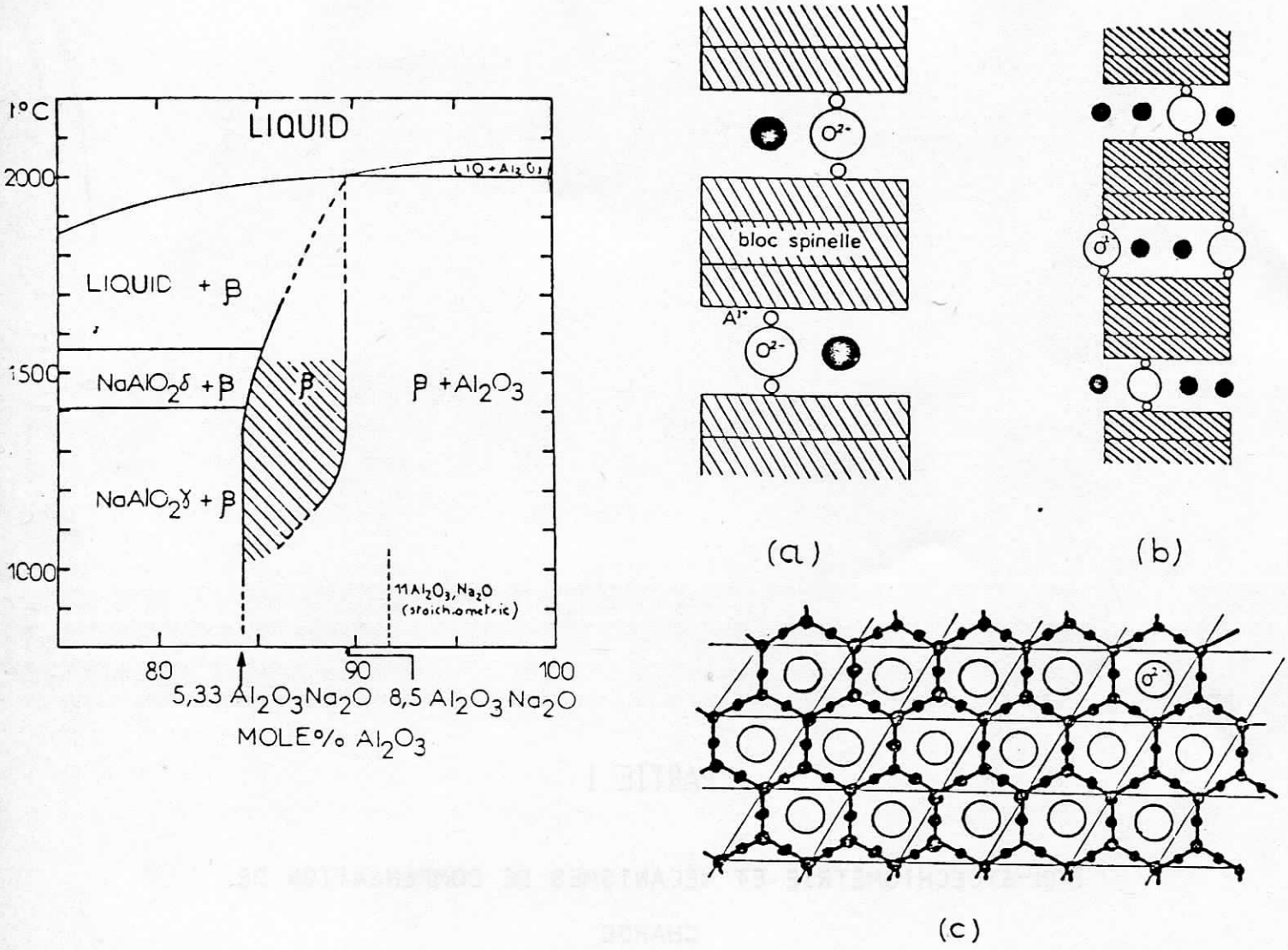


FIGURE 3 : Schéma des structures de type alumine β (a) et alumine β" (b). Les différents sites que peuvent occuper les ions conducteurs (ronds noirs) sont situés sur un réseau en nid d'abeille autour des oxygènes liant les blocs spinelles.

Les composés de type β et β" Al_2O_3 sont des oxydes mixtes de formule A_2O_3, n M_2O. Leur structure peut être décrite comme un empilement de blocs formés de couches compactes d'ions oxygène et d'ions A^{3+}, séparés par des plans peu denses où les ions M^+ diffusent librement suivant un réseau en nid d'abeilles autour d'ions oxygènes assurant la liaison entre blocs (Figure 3).

L'étude de ces composés est ancienne : la première structure de l'aluminate de sodium β est due à Bragg (1931) qui proposa la formule 11 $Al_2O_3.Na_2O$ (8). Cette composition correspond à un ion M^+ par plan de conduction de la maille hexagonale. La phase β" fut mise en évidence en 1962 par J. Théry dans le système Al_2O_3-Na_2O (9). La formule proposée, $NaAl_5O_8$ impliquait la présence de deux ions conducteurs par plan, dans la description hexagonale de cette phase (maille triple de la maille primitive rhomboédrique). Des études plus complètes (10) ont montré l'existence de composés isomorphes (aluminate, gallates, ferrites...); tous ces composés sont non-stoechiométriques.

Dans cette première partie nous décrirons les structures moyennes des phases β et β" Al_2O_3 d'une part à l'aide des données bibliographiques (4, 11, 12)- elles concernent essentiellement la composition péritectique du système Na_2O - Al_2O_3 (Figure 3) -, d'autre part en fonction de nouvelles déterminations structurales effectuées sur des cristaux de différentes compositions, permettant d'explorer le domaine de non-stoechiométrie. Cette étude par diffraction des rayons X nous a permis de déterminer les paramètres statistiques de position et d'occupation des ions conducteurs et d'obtenir des renseignements sur le mécanisme de compensation de charge des composés non-stoechiométriques. Les défauts structuraux à l'origine du mécanisme sont mis en évidence à l'echelle locale (une ou quelques mailles) par une étude de diffusion des rayons X et de diffusion Raman.

1 - LA STRUCTURE ALUMINE β

2 - LA STRUCTURE ALUMINE β"

3 - CONCLUSIONS

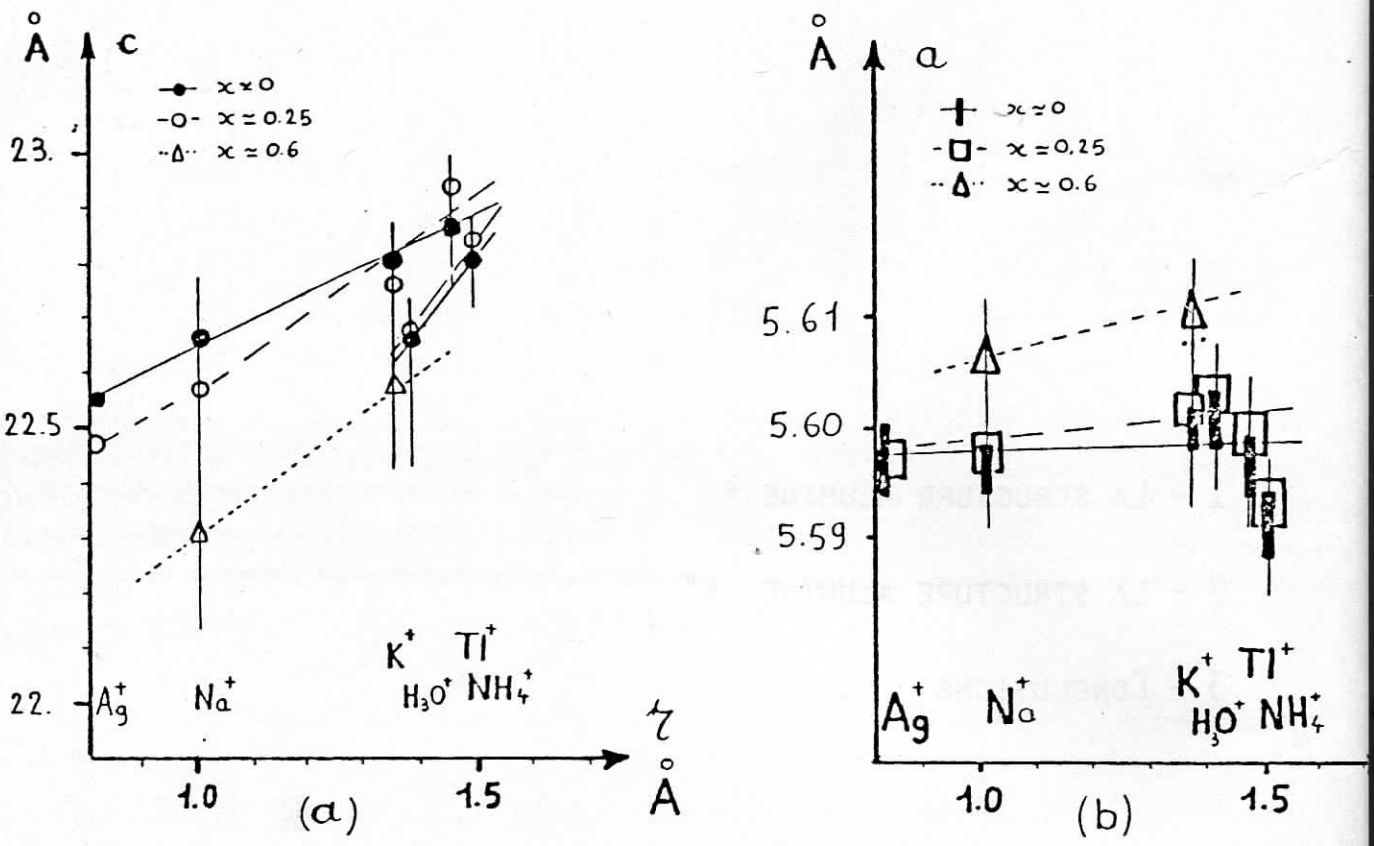


FIGURE 4 : Evolution des paramètres cristallins de l'alumine β en fonction de la stoechiométrie (x) et de la taille de l'ion conducteur (r). Les blocs spinelles se rapprochent (diminution du paramètre c) lorsque r diminue ou lorsque le nombre d'ions conducteurs augmente (a); ce rapprochement provoque une légère dilatation des blocs dans la direction perpendiculaire (b) (augmentation du paramètre a).

CHAPITRE 1 : LA STRUCTURE ALUMINE β

La formule idéale de l'alumine β stoechiométrique est 11 A_2O_3 - M_2O. La symétrie est communément décrite par le groupe d'espace $P6_3/mmc$ (D^4_{6h}). Les différents composés isomorphes (A^{3+} = Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}) peuvent être obtenus par synthèse directe avec Na^+ ou K^+ comme ions conducteurs. Les propriétés d'échangeur d'ions de ces composés (13) permettent de substituer reversiblement ces ions par d'autres ions monovalents (M^+ = Na^+, K^+, Ag^+, Tl^+, NH_4^+, NO^+, H_3O^+...). La non-stoechiométrie se traduit par un excès d'ions conducteurs : 11 A_2O_3,$M_{2(1+x)}O$ avec $0 < x < 1$. Alors que le paramètre c de la maille hexagonale est très sensible au nombre et à la taille des ions M^+ présents dans le plan de conduction, le paramètre a varie peu (Figure 4). Cette différence de comportement montre l'anisotropie de la structure; cette anisotropie provient de l'alternance de zones compactes et de zones peu denses dans la direction c et elle se retrouvera dans les propriétés physiques du matériau.

Les zones compactes sont constituées d'un empilement cubique faces centrées d'ions oxygène, suivant la direction 001 , où les ions A^{3+} sont distribués dans des sites octaédriques et tétraédriques. Cette configuration est analogue à celle rencontrée dans le spinelle $MgAl_2O_4$ suivant la direction 111 . Pour cette raison ces zones sont nommées généralement "blocs spinelles". La symétrie d'un bloc est $\bar{3}m$ (D3d); différents groupements peuvent être identifiés en ne considérant que les liaisons A-O inférieures à 2 Å (Figure 5) :

. un groupement $A_2^{[3]}O_7$, de symétrie $\bar{6}m2$ (D_{3h}), contenant l'oxygène ($O_{[5]}$) qui forme un pont entre deux blocs consécutifs. Les distances A-O varient de 1,7 à 1,8 Å pour l'aluminate, de 1,75 à 1,85 Å pour le gallate et 1,8 à 1.9 pour le ferrite.

. deux tétraèdres $A^{[2]}O_4$, de symétrie 3m (C_{3v}), pour lesquels les distances A-O sont de l'ordre de 1,80 Å pour l'aluminate, de 1,90 Å pour le gallate et de 1,95 Å pour le ferrite.

. six octaèdres $A^{[1]}O_6$ dont les distances A-O s'échelonnent entre 1,8 et 2 Å pour l'aluminate, entre 1,9 et 2,1 Å pour le gallate et autour de 2 Å pour le ferrite.

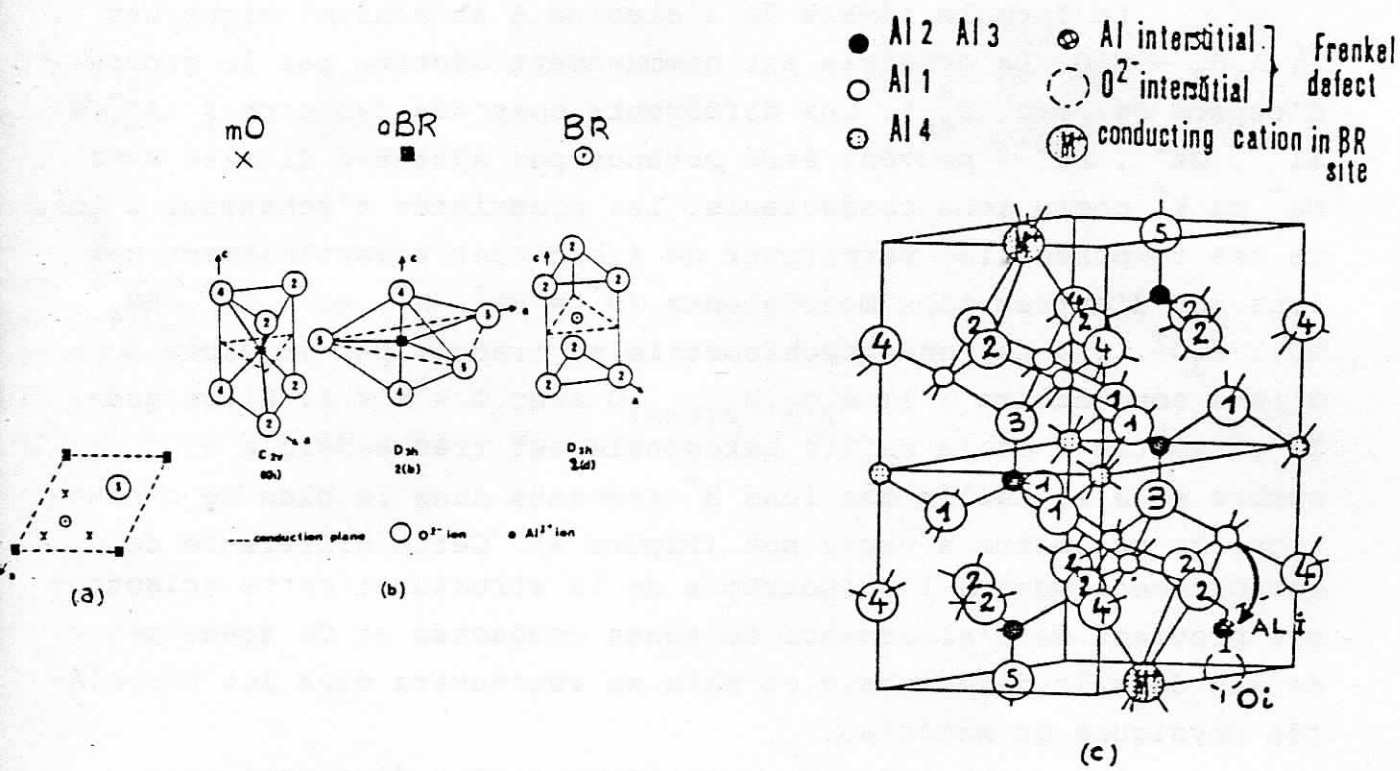


FIGURE 5 : Structure alumine β :

(a) vue d'ensemble et localisation des sites dans le plan de conduction

(b) environnement et symétrie des sites disponibles pour les ions conducteurs

(c) vue d'un bloc spinelle (les numérotations correspondent à celles utilisées pour la description de la structure). Le défaut de Frenkel crée un second pont entre les blocs.

. l'ion $A^{[4]}$ occupe un site de symétrie $\bar{3}m$ (D_3d) au milieu d'une cage octaédrique d'ions oxygènes distants de plus de 2 Å.

Deux blocs spinelles consécutifs sont séparés par un plan miroir qui comprend l'oxygène du pont ($O_{[5]}$) et les ions conducteurs (M^+); ces ions occupent différents types de sites communément appelés Beevers et Ross (BR), anti-Beevers et Ross (aBR) et middle oxygen (mO).

Les sites BR et aBR sont situés aux noeuds du réseau nid d'abeilles (Figures 3 et 5) tandis que le site mO est entre deux ions oxygène $O_{[5]}$. La symétrie des positions BR et aBR est D_3h; celle de la position mO est C_{2v} mais le proche environnement a une symétrie D_3h. Nous verrons que la localisation effective des ions conducteurs diffère généralement des sites théoriques.

Les mécanismes de compensation de charge des x cations excédentaires sont variables selon la méthode de préparation (température, impuretés...) et la nature de l'ion A^{3+}. Trois mécanismes majeurs ont été mis en évidence :

. oxygènes interstitiels (11 A_2O_3, 1+x M_2O)

. substitution d'ions A^{3+} par des ions B^{2+} ($A_{22-2x}B_{2x}O_{33}, M_{2(1+x)}O$)

. lacunes d'ions A^{3+} ($A_{22-\frac{2x}{3}}O_{33}, M_{2(1+x)}O$)

Dans un même composé la compensation de charge peut être assurée simultanément par plusieurs de ces mécanismes.

1.1. Mécanisme de compensation de charge par oxygènes interstitiels

Ce mécanisme a été mis en évidence par W.L. Roth (par diffraction de neutrons) dans l'aluminate de sodium (4); la composition du cristal étudié correspondait au point péritectique du diagramme de phase Al_2O_3-Na_2O ($x \# 0,25$). Les oxygènes interstitiels sont localisés dans le plan de conduction et stabilisés par la formation d'un défaut de Frenkel; ce mécanisme provoque la formation d'un second pont entre les blocs spinelles : des ions aluminium quittent le site $Al^{[1]}$ pour un site tétraédrique, de position 12k, (appelé AL I dans nos affinements) défini par 3 oxygènes des blocs (O[2] et O[4]) et l'oxygène interstitiel localisé près du site mO :

Les chiffres entre crochets[ ] correspondent aux numérotations des atomes dans les affinements structuraux (tables I,II et Figure 5).

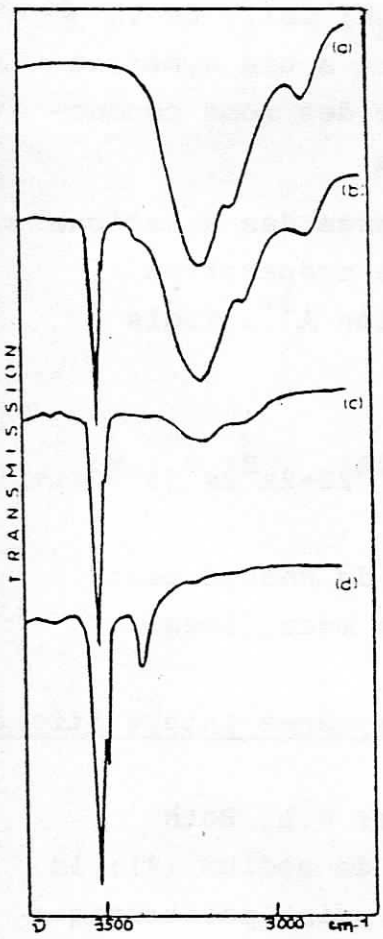


FIGURE 6 : Transformation de l'aluminate d'ammonium β non stoechiométrique - $x \simeq 0,25$ - (spectre a) en aluminate d'oxonium β stoechiométrique - $x \simeq 0$ - (spectre c) observée à 300 K par absorption infrarouge sur monocristal dans le domaine des vibrations de valence ν_{O-H} et ν_{N-H}. Le spectre (b) correspond à une transformation incomplète. Le spectre (d) est celui d'un monocristal d'aluminate d'oxonium non-stoechiométrique - $x \simeq 0,25$ - La bande forte à 3508 cm^{-1} est due aux vibrations de valence d'un ion H_3O^+ en BR et celle vers 3400 cm^{-1} à deux ions H_3O^+ occupant les sites mO d'un même plan maille. Le massif vers 3180 cm^{-1} est attribué aux vibrations de valence d'un ion ammonium en BR et celui vers 2900 cm^{-1} à celles des ions NH_4^+ occupant deux sites mO voisins (cf chapitre 3 deuxième partie).

$$V_{Al[1]} - Al_i - O_i - Al_i - V_{Al[1]}$$

Dans la suite de ce travail nous appellerons ce mécanisme M_1.

Nous avons mis en évidence ce mécanisme par diffraction et diffusion des rayons X et par diffusion Raman sur des monocristaux obtenus à haute température par cristallisation de bain de Na_2O-Al_2O_3 ou de K_2O-Al_2O_3 (annexe 1). La composition obtenue est celle du point péritectique ($x \simeq 0,25$).

1.1.1. Mise en évidence par diffraction des rayons X

La détermination des structures moyennes a été effectuée pour les composés 11 Al_2O_3, 1,25 (±0,05) M_2O avec $M^+ = Na^+$ (11), K^+ (12), NH_4^+ (14), Ag^+ (15). L'affinement des paramètres de position et d'occupation des ions aluminiums montre l'existence d'un site partiellement lacunaire Al[1]. On observe en outre une densité électronique significative sur le site AL I correspondant à la présence d'aluminium en position interstitielle.

Par exemple l'affinement des paramètres pour le composé 11 Al_2O_3, 1,25 Ag_2O (table Ic) conduit à un facteur d'occupation de 11,68 (±0,08) pour le site Al[1] au lieu de 12 comme le voudrait la symétrie, et à un facteur de 0,45 (±0,04) atome d'aluminium sur le site AL I. Aux erreurs de mesure près, ceci suggère l'existence de 0,45 oxygène interstitiel qui compense entièrement l'excès d'ions conducteurs; le mécanisme par oxygènes interstitiels semble donc le mécanisme majeur de compensation de charge dans ces cristaux.

La pertinence de ce mécanisme a été prouvée à posteriori par l'obtention du composé stoechiométrique (14, 16) suivant le processus :

. échange des ions Na^+ de l'aluminate de sodium β ($x \simeq 0,25$; compensation par défaut de Frenkel) par des ions NH_4^+ (cf annexe 1)

. élimination de NH_3 par traitement thermique à environ 500°C

$$NH_4^+ \longrightarrow \overrightarrow{NH_3} + H^+ \qquad (I)$$

. réaction des protons avec les oxygènes interstitiels

$$2\,H^+ + O_i^{2-} \longrightarrow H_2O \qquad (II)$$

. solvatation des protons restants par l'eau provenant de la réaction (II) et de l'atmosphère environnante :

$$H^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ \qquad (III)$$

TABLEAU I : STRUCTURES ALUMINES β STOECHIOMETRIQUES (S) :

I a

ALUMINATE D'OXONIUM β : x = 0

	Position	Nombre par maille	$x.10^4$	$z.10^4$	$B(Å^2.10^4)$
Al(1)	12k	12	8323(3)	1066(1)	47(4)
Al(2)	4f	4	3333	248(1)	38(6)
Al(3)	4f	4	3333	1757(1)	39(5)
Al(4)	2a	2	0	0	31(5)
O(1)	12k	12	1578(6)	499(2)	37(6)
O(2)	12k	12	5027(6)	1453(2)	37(6)
O(3)	4f	4	6666	551(3)	34(15)
O(4)	4e	4	0	1410(3)	28(12)
O(5)	6h	2	3191(48)	2500	88(40)
H_3O^+	6h	2	7039(8)	2500	282(50)

R = 5.88 %

312 réflecxions indépendantes (a = 5.614 Å c = 22.62 Å)

I b

ALUMINATE D'ARGENT β S : x = 0

	Positions	Nombre par maille	$x.10^4$	$z.10^4$	$u_{11}.10^4$	$u_{22}.10^4$	$u_{33}.10^4$	$u_{13}.10^4$	$B(Å^2.10^4)$
Al(1)	12k	11,80(8)	8323(1)	1068(1)	23(4)	13(4)	71(5)	3(2)	
Al(2)	4f	4	3333	248(1)	13(4)	u_{11}	55(7)		
Al(3)	4f	4	3333	1757(1)	42(5)	"	47(7)		
Al(4)	2a	2	0	0	27(7)	"	72(10)		
Al interst.	12k	0,22(4)	8396(30)	1775(12)					120(100)
O(1)	12k	12	1572(3)	502(1)	94(8)	81(11)	141(10)	2(4)	
O(2)	12k	12	5023(3)	1462(1)	84(7)	97(11)	159(10)	-2(6)	
O(3)	4f	4	6666	551(2)	85(12)	u_{11}	140(20)		
O(4)	4e	4	0	1422(2)	74(11)	"	128(18)		
O(5)	6h	2	3011(11)	2500	172(10)	90(20)	106(15)		
Ag BRD (1)	6h	0,74(1)	7111(6)	2500	710(40)	725(60)	270(15)		
Ag BRD (2)	6h	0,82(2)	7717(12)	2500	430(30)	1340(100)	265(15)		
Ag aBR (3)	6h	0,33(1)	9707(9)	2500	910(25)	1910(100)	127(10)		

R = 4.83 %

489 réflecxions indépendantes (a = 5,597 (3) Å, c = 22,545 (9) Å)

La disparition des oxygènes interstitiels déstabilise les défauts de Frenkel $V_{Al} - Al_{AL\,I}$ et la réaction globale peut s'écrire (pour une maille) :

$$2{,}5\ NH_4^+ + 0{,}25\ O_i + 0{,}5\ Al_{AL\,I} + 0{,}5\ V_{Al[1]} + 1{,}75\ H_2O \longrightarrow 2{,}5\ NH_3 + 0{,}5\ Al_{Al[1]} + 2\ H_3O^+ \qquad (IV)$$

Cette réaction est suivie par absorption infrarouge (Figure 6), diffraction des rayons X, A.T.D. et A.T.G. (cf annexe 1).

Le composé obtenu est l'aluminate d'oxonium β stoechiométrique : 11 Al_2O_3, $(H_3O^+)_2$ O. Les résultats de l'affinement de la structure de ce composé sont donnés dans la table Ia. A l'exception de la disparition des défauts de Frenkel et de la diminution du nombre d'ions conducteurs, les caractéristiques de la structure β Al_2O_3 sont conservées.

Selon les conditions opératoires (dimension des cristaux, traitement thermique) les réactions sont plus ou moins complètes et en particulier le retour des ions aluminium de leur position interstitielle (AL I) sur le site Al[1] est souvent partiel (cf annexe I). Par exemple le cristal d'aluminate d'argent dont les résultats d'affinement sont donnés table Ib a une composition de 11 Al_2O_3, 0,95 ($\pm$0,05) Ag_2O mais le nombre de défauts de Frenkel n'a diminué que de 60 % par rapport au composé NS.

1.1.2. Mise en évidence par diffusion des rayons X

La présence des défauts de type Frenkel provoque localement un écart à la composition moyenne qui se traduit sur le cliché de diffusion (Figure 7) par une trainée diffuse intense, perpendiculaire à la direction c* et localisée en l = 7. On rend compte de la modulation observée suivant la direction 00l en considérant le défaut de Frenkel comme un petit cristal isolé et dont le motif est donné sur la figure 7.

Le facteur de diffusion correspondant est :

$$F \sim \left(\exp.\ \frac{2\pi i l}{14} + \exp -\frac{2\pi i l}{14}\right) - \left(\exp\ \frac{2\pi i l}{7} + \exp -\frac{2\pi i l}{7}\right)$$

$$\sim \left(2\cos\frac{2\pi l}{14} - \cos\frac{2\pi l}{7}\right)$$

L'intensité diffusée est proportionnelle à : $I \sim \left(\cos\frac{\pi l}{7} - \cos\frac{2\pi l}{7}\right)^2$

Ic

ALUMINATE D'ARGENT β NS : x= 0.25

	Positions	Nombre par maille	x.10^4	z.10^4	u_{11}.10^4	u_{22}.10^4	u_{33}.10^4	u_{13}.10^4	B(Å^2.10^4)
Al(1)	12k	11,68(8)	8318(1)	1065(1)	63(4)	57(6)	35(7)	-3(3)	
Al(2)	4f	4	3333	249(1)	39(5)	u_{11}	13(7)		
Al(3)	4f	4	3333	1757(1)	86(8)	"	5(5)		
Al(4)	2a	2	0	0	44(7)	"	14(10)		
Al interst.	12k	0,45(4)	8406(31)	1721(11)					5(10)
O(1)	12k	12	1568(3)	504(1)	138(9)	102(12)	94(11)	-2(4)	
O(2)	12k	12	5030(3)	1467(1)	120(8)	123(12)	128(11)	-3(5)	
O(3)	4f	4	6666	551(2)	130(13)	u_{11}	53(17)		
O(4)	4e	4	0	1432(2)	121(12)	"	69(20)		
O(5)	6h	2	2981(20)	2500	419(88)	537(178)	47(38)		
O interst.	6h	0,25 +	8630(60)	2500					
Ag BRD (1)	6h	0,79(1)	7009(6)	2500	650(40)	480(50)	227(15)		
Ag BRD (2)	6h	0,84(2)	7727(13)	2500	860(35)	2510(250)	186(18)		
Ag aBR (3)	6h	0,87(1)	9758(9)	2500	700(20)	1260(100)	120(10)		

les u_{ij} (Å^2 x 10^4) sont définis par $\exp - (2\pi^2 \sum_{ij} u_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^*)$

489 réflections indépendantes R= 4.01 % (a = 5,598 (1) Å - c = 22.479 (5) Å)

+ fixé

Id

ALUMINATE D'ARGENT β NS DOPE Mg : x = 0,25

	Positions	Nombre par maille	x.10^4	z.10^4	u_{11}.10^4	u_{22}.10^4	u_{33}.10^4	u_{13}.10^4	B(Å^2.10^4)
Al(1)	12k	11,72(7)	8323(1)	1069(1)	70(4)	57(5)	95(5)	0(3)	
Al(2)	4f	4	3333	253(1)	80(5)	u_{11}	77(6)		
Al(3)	4f	4	3333	1756(1)	86(5)	u_{11}	82(8)		
Al(4)	2a	2	0	0	62(6)	u_{11}	76(9)		
Al interst.	12k	0,23(4)	8431(60)	1768(21)					49(40)
O(1)	12k	12	1556(3)	508(1)	92(5)	99(10)	106(8)	1(4)	
O(2)	12k	12	5026(3)	1468(1)	78(5)	113(10)	106(11)	-1(3)	
O(3)	4f	4	6666	561(2)	103(11)	u_{11}	90(15)		
O(4)	4e	4	0	1442(2)	110(10)	u_{11}	84(15)		
O(5)	6h	2	3011(13)	2500	247(50)	250(90)	47(30)		
Ag BRD(1)	6h	0,94(2)	6985(9)	2500	615(30)	418(20)	170(12)		
Ag BRD(2)	6h	0,58(3)	7617(12)	2500	725(100)	2394(500)	171(30)		
Ag aBR(3)	6h	0,93(1)	9814(7)	2500	652(30)	1162(150)	125(8)		

R = 3,77 %

484 réflexions indépendantes (a = 5,591 Å c = 22,367 Å)

La modulation calculée de l'intensité diffusée suivant 001 et la modulation expérimentale obtenue par microdensitométrie du cliché 7a sont comparées sur la figure 7b.

L'intensité de la trainée diffuse située à l = 7 diminue fortement lorsque le cliché est effectué avec un cristal stoechiométrique exempt de défauts de Frenkel.

1.1.3. Mise en évidence par diffusion Raman

La diffusion Raman, comme toute spectroscopie locale, est très sensible au désordre existant à l'échelle de la maille. Ce désordre se traduit par un élargissement des bandes des différents modes de vibrations.

La maille stoechiométrique de l'alumine β est représentée par le groupe facteur D_6h. On attend 165 modes de centre de zone ($k \simeq 0$) mettant en jeu les ions A^{3+} et O^{2-} :

$$\Gamma = 10\,A_{1g} + 3\,B_{1g} + 11\,B_{2g} + 13\,E_{1g} + 14\,E_{2g} + 11\,A_{2u} + 3\,B_{2u} + 11\,B_{1u} + 3\,A_{1u} + 3\,A_{2g} + 14\,E_{1u} + 14\,E_{2u}.$$

Les deux blocs spinelles d'une maille sont liés par un pont A - O - A; si le couplage mécanique entre blocs est faible, le dénombrement peut être limité à un seul bloc de symétrie D_{3d}; ceci réduit le nombre de modes de centre de zone à 81 :

$$\Gamma' = 10\,A_{1g} + 13\,E_g \text{ (actifs en Raman)} + 11\,A_{2u} + 14\,E_u \text{ (actifs en infrarouge)} + 3\,A_{2g} + 3\,A_{1u} \text{ (inactifs)}$$

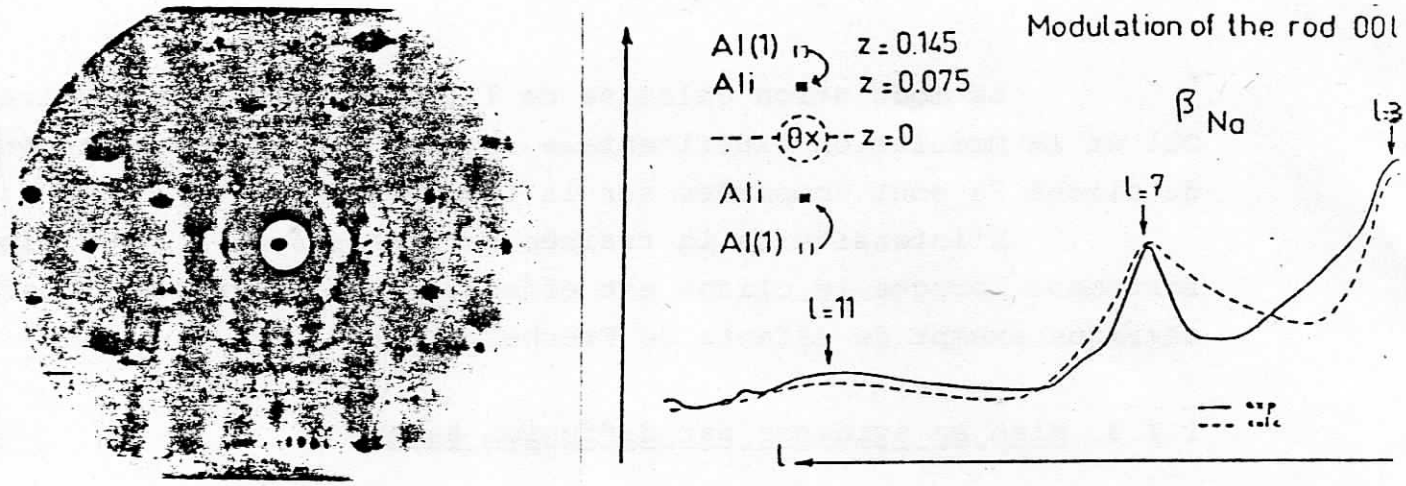
En prenant en compte l'oxygène du pont (O[5]), 24 bandes Raman sont attendues; le couplage interblocs pourra donner naissance à des doublets $E_{1g} - E_{2g}$, provenant de E_g et A_{1g}-E_{1g} issu de A_{1g}.

La comparaison des spectres de l'aluminate et du gallate permet de différencier les types de mouvements : un mode impliquant uniquement le déplacement de l'ion A^{3+} sera caractérisé par un rapport "isotopique"

$$\rho = \frac{\nu_{Al}}{\nu_{Ga}} = \frac{m_{Ga}}{m_{Al}} = 1{,}61$$

alors qu'un mode impliquant le mouvement de l'oxygène seul restera inchangé ($\rho = 1$).

Expérimentalement 23 bandes sont observées sur les spectres Raman (Figure 8) et attribuées aux modes de vibration des blocs spinelles.



(a) (b)

(c) (d)

FIGURE 7 : Mise en évidence des défauts de Frenkel par diffusion des rayons X suivant la méthode de Laüe en rayonnement monochromatique (cf annexe 1) à 300 K; le faisceau de rayons X (radiation MoK_α) est perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ du monocristal.

Le cliché (a) est effectué sur un monocristal d'aluminate de sodium β de composition $x \simeq 0{,}25$; l'axe c est horizontal. Le diagramme (b) compare les modulations observées le long de la direction 00l avec les modulations calculées dans le cas d'un mécanisme type Frenkel. Le cliché (c) correspond au même cristal échangé à l'argent. Un maximum d'intensité pour l = 7 est toujours visible. Par contre sur un cristal d'aluminate d'argent stoechiométrique ($x \simeq 0$), l'intensité diffuse diminue fortement en l = 7 indiquant une forte diminution des défauts de Frenkel.

Les bandes à basses fréquences ($\nu < 100$ cm^{-1}) attribuées aux modes de vibrations des cations conducteurs seront discutées plus loin (cf deuxième partie). Il n'est pas possible d'attribuer chaque bande; la similitude des spectres du corindon (empilement hexagonal compact d'ions oxygènes avec des ions Al^{3+} en site octaédrique) (17) et de ceux du spinelle $MgAl_2O_4$ (18) montre que la règle de Waldron (19) qui différencie les modes de tétraèdres AO_4 de ceux des octaèdres AO_6 ne s'applique pas. Les massifs situés vers 750 cm^{-1}, 650 cm^{-1} et 400 cm^{-1} dans l'aluminate apparaissent caractéristiques de l'empilement compact des ions oxygènes (les rapports ν_{Al}/ν_{Ga} sont proches de 1). Par contre les bandes vers 320, 250 et 100 cm^{-1} sont spécifiques de la structure alumine β et sont attribuées à des mouvements des ions A^{3+} des ponts entre blocs (les rapports ρ sont voisins de 1,61). En particulier la bande à 250 cm^{-1} dans l'aluminate (170 cm^{-1} dans le gallate) est attribuée à un mode du groupement A[3] - O[5] - A[3].

La largeur des bandes des modes de vibration Al-O varie de façon spectaculaire du composé non-stoechiométrique (spectre 8a : $\Delta\nu\frac{1}{2} \simeq 20$ cm^{-1}) au composé stoechiométrique (spectre 8b : $\Delta\nu\frac{1}{2} \simeq 2$ cm^{-1}); cette modification implique une disparition des défauts de Frenkel. Ces défauts se manifestent par une bande à 235 cm^{-1} dans l'aluminate (160 cm^{-1} dans le gallate) qui disparaît pour $x \simeq 0$ et que nous attribuons à un mode du pont formé par les ions interstitiels : $Al_i - O_i - Al_i$.

L'évolution du gallate vers la composition stoechiométrique par traitement thermique du composé à l'ammonium ne provoque pas de modifications importantes du spectre Raman (Figures 8 c et 8d) dans la région des modes A-O, alors que le domaine des modes de cations conducteurs indique clairement que le composé devient stoechiométrique (20) et ordonné dans le plan. L'hypothèse de J.P. Boilot (23) concernant l'existence d'un mécanisme de compensation de charge par oxygènes interstitiels dans les gallates semble vérifiée mais la largeur importante des bandes Ga-O dans le composé $x \simeq 0$ indique que les défauts de Frenkel ne disparaissent pas lors du passage à la stoechiométrie ou que d'autres défauts sont présents dans la structure de ce composé.

Les différentes fréquences observées sont données dans l'annexe 2.

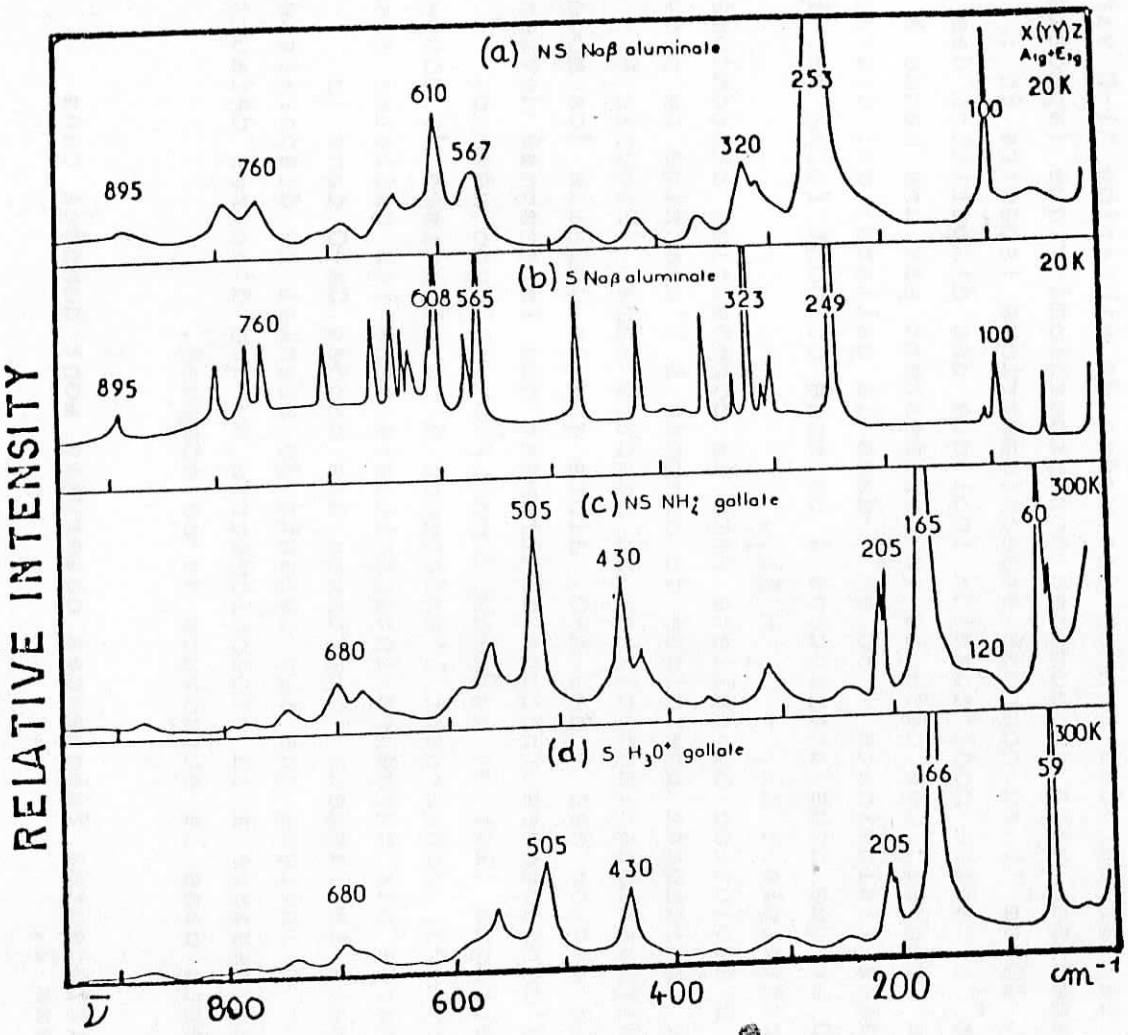
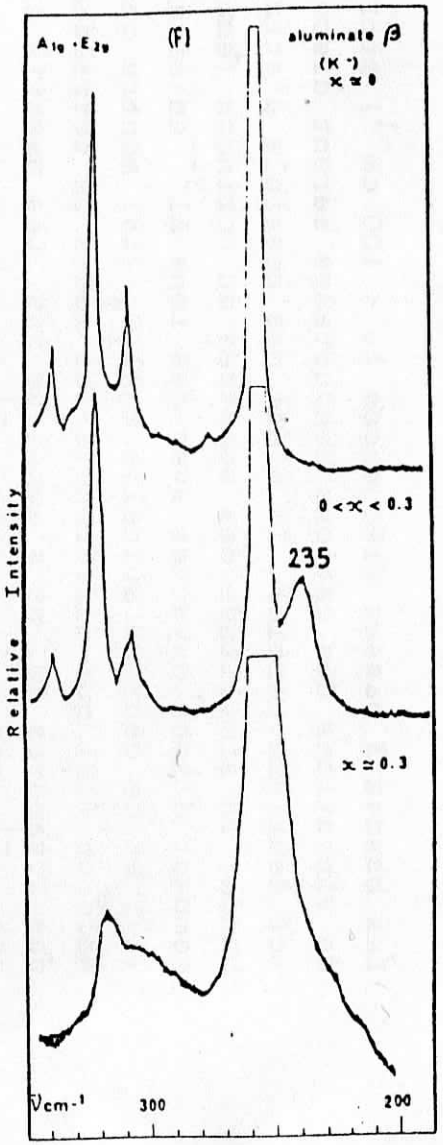


FIGURE 8 : Spectres Raman de monocristaux de type alumine β (polarisation $A_{1g}+E_{2g}$)
Le spectre (a) correspond à la composition péritectique du diagramme de phase Al_2O_3-Na_2O. La largeur importante des bandes est due au désordre existant dans les blocs spinelles.



Le spectre (b) est celui de l'aluminate de sodium stoechiométrique : la finesse des bandes indique que le désordre a disparu. Les spectres (c) et (d) sont respectivement ceux du gallate d'ammonium non stoechiométrique et du gallate d'oxonium stoechiométrique; la largeur des bandes varie peu. La comparaison des spectres des aluminates (a et b) et des gallates (c et d) met en évidence le déplacement isotopique vers les basses fréquences des modes de vibration A-O du fait de la masse importante du gallium $(\rho = \sqrt{\frac{m_{Ga}}{m_{Al}}} = \frac{\nu_{Al}}{\nu_{Ga}})$.

La figure f concerne les modes de vibration du pont Al-O-Al entre blocs spinelles. Quand la stoechiométrie évolue vers x = 0 la largeur des bandes diminue et la bande à 235 cm^{-1} correspondant au pont Al_i-O_i-Al_i créé par le défaut de Frenkel disparaît.

1.2. Mécanismes de compensation de charge par substitution ou par défauts d'ions A^{3+}

La substitution en quantité modérée d'ions Al^{3+} (r = 0.45Å) par des ions B^{2+} de faible rayon ionique (Mg^{2+} : r = 0,66 Å - Co^{2+} : r = 0,72 Å) permet une compensation électrique partielle ou totale de l'excès (x) d'ions conducteurs. La formule de ce composé est : $A_{22-2x}B_x O_{33}, M_{2(1+x)} O$

Remeika et coll. ont étudié des monocristaux obtenus dans un flux de Bi_2O_3 et dopés par des ions Co^{2+}. Selon leurs résultats (21) les ions Co^{2+} compensent électriquement 1/3 des cations excédentaires et aucun défaut de Frenkel n'est mis en évidence. On peut penser que la compensation électrique est complétée par des lacunes d'ions Al^{3+}.

Pour préciser ces différents mécanismes de compensation de charge nous avons déterminé les structures des composés suivants:

- . aluminate d'argent β faiblement dopé au magnésium ($x \simeq 0,25$)
- . aluminate de potassium β fortement dopé au magnésium ($x \simeq 0,6$)
- . ferrite de potassium β ($x \simeq 0,6$).

Les méthodes de préparation de ces cristaux sont données dans l'annexe I.

1.2.1. Composition $x \simeq 0,25$

Ce premier composé, faiblement dopé au magnésium, contient un nombre d'ions conducteurs identique à celui des cristaux obtenus pour la composition péritectique du système binaire Al_2O_3-Na_2O (K_2O).

L'affinement des paramètres de position et d'occupation conduit aux résultats de la table Id. On note l'occupation incomplète du site Al[1] (0,26 ± 0,08 par maille) et la présence d'atomes d'aluminium en position interstitielle Al I (0,25 ± 0,04 par maille). Ces défauts de Frenkel permettent de compenser la moitié des ions conducteurs excédentaires. En supposant que les ions Mg^{2+} assurent effectivement la compensation de charge complémentaire, la composition déduite de l'affinement est :

$$Al_{21,7}\ Mg_{0,3}\ O_{34,15}\ Ag_{2,5}$$

La présence des défauts de Frenkel dans ces cristaux est visible par diffusion des rayons X . Un traitement

II a

ALUMINATE DE POTASSIUM β : x = 0,63

	Positions	Nombre par maille	$x.10^4$	$z.10^4$	$u_{11}.10^4$	$u_{22}.10^4$	$u_{33}.10^4$	$u_{13}.10^4$
Al(1)	12k	12	8330(1)	1056(1)	84(3)	80(3)	86(2)	0(1)
Al(2)	4f	4	3333	250(1)	90(4)	u_{11}	94(5)	0
Al(3)	4f	4	3333	1742(1)	90(4)	u_{11}	63(4)	0
Al(4)	2a	2	0	0	83(5)	u_{11}	41(7)	0
O(1)	12k	12	1543(2)	509(1)	110(6)	130(9)	103(7)	-12(4)
O(2)	12k	12	5023(2)	1463(1)	93(6)	111(8)	93(8)	-4 (4)
O(3)	4f	4	6666	570(2)	114(10)	u_{11}	103(13)	0
O(4)	4e	4	0	1434(2)	101(9)	u_{11}	88(12)	0
O(5)	2c	2	3333	2500	180(16)	u_{11}	90(20)	0
K BR	6h	1,38(2)	6716(15)	2500	208(12)	721(90)	122(13)	0
K mO	6h	1,88(3)	8843(5)	2500	236(13)	461(24)	118(12)	0

R = 3,18 %

487 réflexions indépendantes (a = 5,609 Å c = 22,552 Å)

II b

FERRITE DE POTASSIUM β : x = 0.6

	Positions	Nombre par maille	$x.10^4$	$z.10^4$	$u_{11}.10^4$	$u_{22}.10^4$	$u_{33}.10^4$	$u_{13}.10^4$	$B(Å^2.10^4)$
Fe(1)	12k	12	8324(1)	1064(1)	72(3)	72(3)	127(3)	1(3)	
Fe(2)	4f	3.84(3)	3333	254(1)	66(5)	u_{11}	94(8)	0	
Fe(3)	4f	4	3333	1742(1)	79(5)	u_{11}	92(6)	0	
Fe(4)	2a	2	0	0	87(5)	u_{11}	90(8)	0	
O (1)	12k	12	1547(5)	520(2)	117(13)	136(24)	124(16)	-28(9)	
O (2)	12k	12	5042(5)	1479(2)	107(15)	92(18)	131(16)	15(17)	
O (3)	4f	4	6666	569(4)	125(25)	u_{11}	121(30)	0	
O (4)	4e	4	0	1460(4)	84(21)	u_{11}	163(22)	0	
O (5)	2c	2	3333	2500	334(54)	u_{11}	172(57)	0	
K BR	6h	1.48(5)	6881(22)	2500	223(80)	187(60)	215(30)		
	6h	1.61(5)	8843(11)	2500	330(40)	382(50)	140(32)		

R = 4.97 %

564 réflections indépendantes (a = 5.952 Å c = 23.685 Å)

thermique à 500°C de ce composé échangé à l'ammonium conduit à une structure proche de celle de l'alumine β et caractérisée par un désordre important de la structure des blocs et de leur empilement comme le montre le spectre Raman 9a p 29 et les diagrammes Debye Scherrer (annexe 1) : les principales bandes Raman caractéristiques de l'empilement de blocs compacts séparés par les plans peu denses subsistent et leurs largeurs restent fortes. Les raies 00l des diagrammes D.S. s'élargissent et on observe la présence de satellites.

La présence d'ions Mg^{2+} empêche la formation du composé stoechiométrique et déstabilise la structure β Al_2O_3.

1.2.2. Composition x ≃ 0,6

Par substitution d'une partie importante des ions Al^{3+} par des ions Mg^{2+} (Mg/Al = 0,06 molaire) il est possible de synthétiser des cristaux d'aluminate β riches en ions conducteurs (cf annexe 1), de composition x ≃ 0,6. L'affinement des paramètres structuraux du composé au potassium obtenu par échange du composé au sodium conduit aux résultats de la table II

Dans ce composé aucune densité électronique significative n'est mise en évidence sur le site Al I et aucune lacune n'est observée sur les différents sites de l'aluminium. Le mécanisme de compensation de charge est donc assuré majoritairement par l'introduction de magnésium en accord avec les dosages. La structure des blocs spinelle est identique à celle des autres aluminates β. On observe une diminution importante du paramètre c (cf figure 4 qui se traduit par une diminution de l'écartement entre blocs et des distances Al-O.

Les distances Al-O des ponts passent de 1,775 Å à 1,758 Å (distances Al[3] - O[2]) et de 1,716 Å à 1,710 Å (Al[3] - O[5]) respectivement pour les aluminates de potassium β de composition x = 0,25 (12) et x = 0,63.

Les autres distances Al-O diminuent aussi de 0,01 Å environ à l'exception des distances autour de la position Al[2] :

	x = 0,25	x = 0,55
Al[2]- O[1]	1,802 Å	1,836 Å
Al[2]- O[3]	1,811 Å	1,849 Å

Ceci indique que le site Al[2] est préférentiellement occupé par les ions magnésium assurant la compensation de charge (ce type de mécanisme sera appelé M_2 dans la suite de l'exposé) : le rayon ionique de l'ion Mg^{2+} (r = 0,65 Å) est en effet supérieur à celui de l'ion Al^{3+} (r = 0,45 Å).

1.2.3. Ferrite de potassium β (x ∿ 0,6)

Ce troisième composé a un taux d'ions conducteurs voisin de celui du précédent. Sa couleur noire et sa forte conductivité électronique (22) peuvent s'expliquer par la présence d'ions Fe^{2+}. Ces ions peuvent assurer partiellement ou en totalité la compensation de charge. L'affinement des paramètres structuraux (table II p 25) révèle un autre type de défauts : le site Fe[2] est lacunaire. Par contre aucune lacune ne peut être mise en évidence sur le site Fe[1] et aucune densité électronique n'existe sur la position FEi. Il n'y a donc pas de défauts de Frenkel dans ce composé. 0,17 (±0,03) lacune d'ions Fe^{3+} décelée sur le site Fe[2] peut compenser 0,51 ion K^+ excédentaire par rapport à la composition stoechiométrique; la charge de 0,66 ion K^+ excédentaire restant doit être compensée par des ions Fe^{2+} répartis sur les sites octaédriques Fe[1] et Fe[4]. La composition déduite de l'affinement est :

$$Fe^{3+}_{21,17}\ Fe^{2+}_{0,66}\ O_{34}\ K_{3,16}$$

L'étude des distances Fe-O permet de localiser les ions Fe^{2+}. Un calcul des distances Fe-O à partir des rayons de Pauling (26) conduit pour un ion Fe en site octaédrique à une distance de 2,15 Å si cet ion est ferreux et à 2,0 Å si il est ferrique. Les distances mesurées dans le ferrite de potassium β (2,026 Å pour Fe[1], 2,015 Å pour Fe[4]) sont plus proches des distances théoriques Fe^{3+}-O que celles mesurées dans la magnétite Fe_3O_4 (2,059 Å) car seulement 5 % des octaèdres du ferrite sont occupés par des ions ferreux alors que la proportion est de 50 % dans Fe_3O_4. La distance Fe[2] - O (1,95 Å) est supérieure à celle observée dans Fe_3O_4 pour un site tétraédrique (1,88 Å); ceci confirme la présence de lacune sur le site Fe[2]. La distance Fe[3]- O (1,85 Å) est voisine de celle observée dans Fe_3O_4 car le site Fe[3] n'est pas lacunaire.

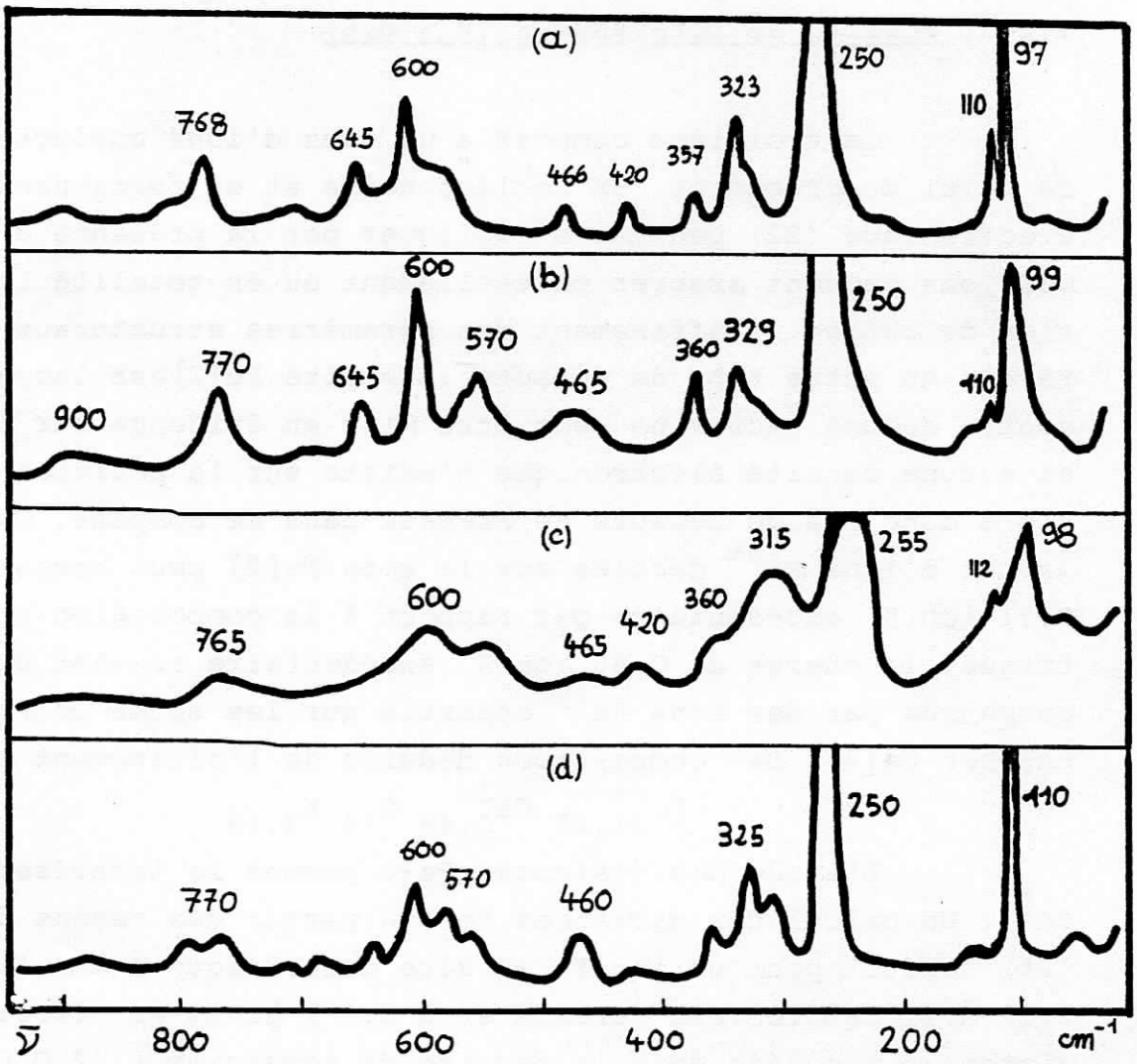


FIGURE 9 : Spectres Raman de monocristaux d'aluminate de sodium observés dans la polarisation $A_{1g} + E_{2g}$ (phase β) ou $A_g + E_g$ (phase β").

Les spectres (a) et (b) correspondent respectivement à des phases β dopées au magnésium de composition $x \simeq 0,25$ et $x \simeq 0,6$. Le spectre c a été obtenu sur un cristal d'aluminate β synthétisé par flux basse température ($x \simeq 0,5$) selon la méthode de Remeika (21). Le spectre de l'aluminate β" stabilisé au magnésium est donné en (d).

Le mécanisme de compensation de charge du ferrite peut être décrit par l'équilibre

$$Fe^{2+} \underset{\text{d'aluminate de sodium}}{\rightleftharpoons} Fe^{3+} + V'_{Fe}$$

Les cristaux obtenus par flux selon la méthode de Remeika (21) présentent un spectre Raman (Figure 9c) caractéristique d'un degré de désordre élevé dans les blocs spinelle. Un mécanisme de compensation de charge par lacune d'ion A^{3+} semble le plus probable.

1.3. Densité et localisation des ions conducteurs

Les résultats des différents affinements de structure moyenne (tables I et II) montrent

. des facteurs d'occupation statistiques pour la plupart des ions conducteurs

. des écarts importants entre les maxima de densité électronique et les sites cristallographiques théoriques (BR, aBR, mO)

. des paramètres thermiques anormalement élevés et fortement anisotropes pour les ions du plan de conduction

. un comportement très différent des ions conducteurs suivant leur rayon ionique.

Pour les faibles concentrations ($x \simeq 0$ à 0,3) les gros ions (K^+, Tl^+, NH_4^+, H_3O^+) occupent de façon préférentielle le site Beevers et Ross et les maxima de densité électronique de ces ions sont peu décentrés par rapport à la position théorique 2d (Figures 10a et 10b).

De nombreux plans mailles (100 % pour $x = 0$, 75 % pour $x \simeq 0,25$, 40 % pour $x \simeq 0,6$ contiennent un ion en Beevers et Ross; les autres plans seront nécessairement en situation de double ou même de triple occupation (l'occupation simultanée des sites BR et mO dans un plan maille est impossible pour des raisons stériques); les ions localisés entre les positions mO et aBR peuvent coexister mais les distances aux oxygènes voisins ($O_{[4]}$) sont beaucoup plus courtes (2,5 à 2,6 Å) que pour les ions en BR (2,8 à 2,9 Å).

Les petits ions (Na^+, Ag^+) occupent relativement peu le site BR et le décentrement par rapport à la position théorique

est important (Figure 10c). Dans le cas de l'aluminate d'argent non stoechiométrique ($x \simeq 0,25$), le décentrement des ions Ag^+ en BR est tel que la répartition de densité électronique a la forme d'une barre située entre les positions mO et BR mais sans que les amplitudes de vibration thermique (Figure 10d) atteignent ces positions. Ces caractéristiques sont très voisines dans les cristaux d'aluminate d'argent quelle que soit la composition ($x \simeq 0$ ou $x \simeq 0,25$). La comparaison de nos résultats avec ceux de W.L. Roth (25) montre une différence importante : Roth trouvait deux sites individualisés, BR et mO, décentrés par rapport aux positions théoriques et séparés de 1 Å. Les facteurs d'occupation de ces deux sites étaient différents. Notre étude montre qu'il s'agit d'une densité quasi-continue avec deux maxima, BRD_1 et BRD_2, de part et d'autre du milieu de la barre :

		Roth	ce travail
BRD_1 ou Ag(1) de Roth	x	0,710	0,701
	occupation	1,34	0,79
BRD_2 ou Ag(3) Roth	x	0,807	0,773
	occupation	0,34	0,84
total BRD_1 + BRD_2		1,68	1,63
distance BRD_1-BRD_2		0,95 Å	0,70 Å
aBR ou Ag(2) Roth	x	0,975	0,976
	occupation	0,86	0,84
nombre d'ions par maille		2,54	2,47

Tous les ions du plan de conduction (Ag^+, O^{2-}) sont fortement décentrés par rapport aux positions cristallographiques [5]. L'importance de ces différents décentrements conduit à une faible coordinence des ions Ag^+. Si l'on ne considère que les distances Ag-O inférieures à 3,1 Å, les distances sont les suivantes :

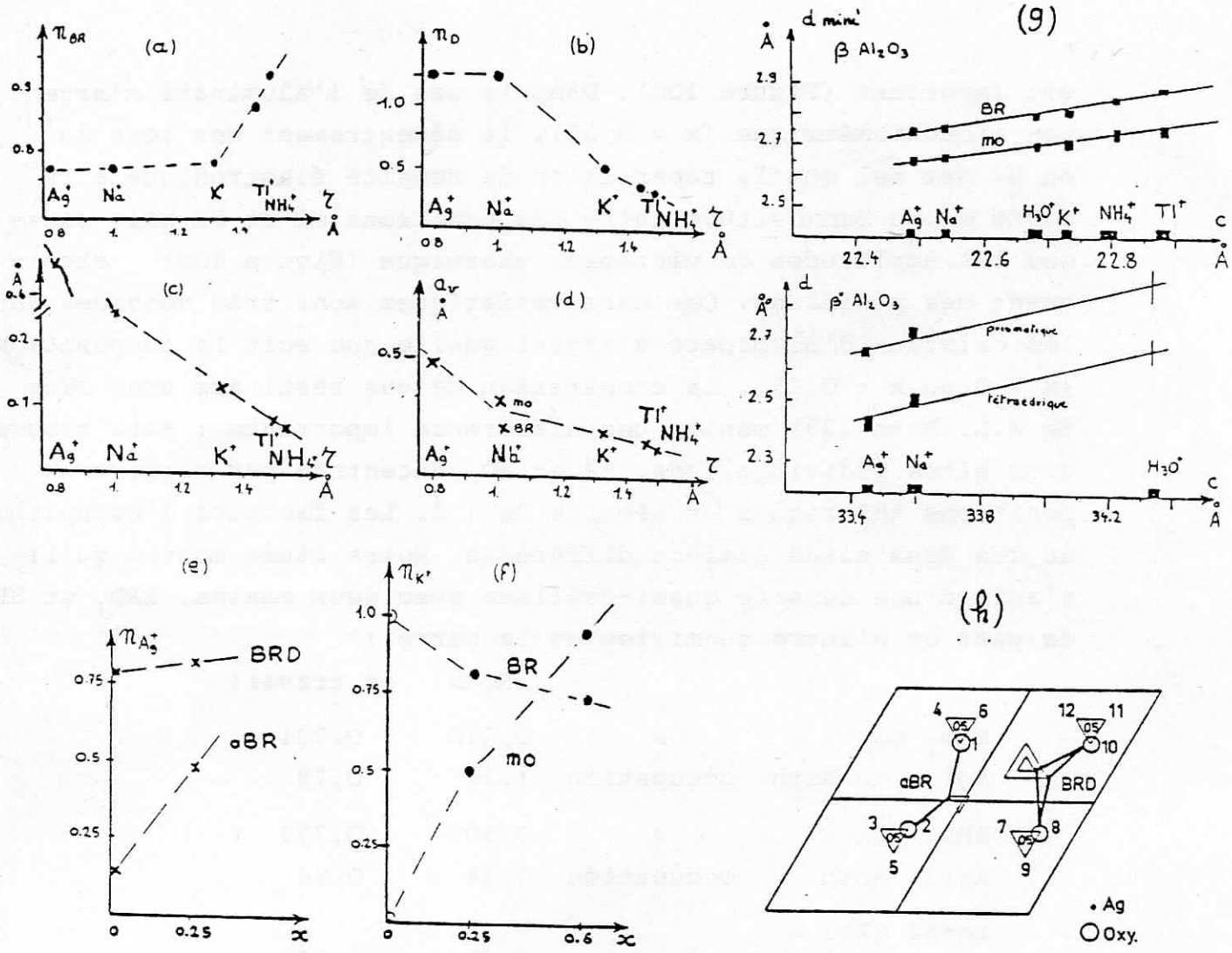


FIGURE 10 : Corrélations déduites des affinements de structures moyennes; les diagrammes a, b, c, d, g et h concernent la composition $x \simeq 0,25$ (sans Mg^{2+}). Le diagramme (a) montre l'évolution du nombre d'ions en BR (par plan maille) en fonction de la taille de l'ion conducteur et le diagramme (b) la diminution du nombre d'ions décentrés par rapport aux positions théoriques. Le diagramme (c) indique la valeur du décentrement pour le site BR.

Les amplitudes de vibration thermique à 300 K sont données en (d). L'évolution des facteurs d'occupation par plan maille en fonction de la stoechiométrie est indiquée pour les aluminates d'argent (e) et de potassium β (f).

La distance centre de gravité de l'ion conducteur- oxygène le plus proche peut être corrélée à la valeur du paramètre c et au rayon ionique de l'ion conducteur (diagramme f) .

Les coordinences des ions argents dans l'aluminate béta sont indiquées sur le schéma h .

		$O_{[2]}$	$O_{[5]}$ 8 et 10	d
NS	BRD_1	4 x 2,74 Å	2 x 2,90 Å	2,79 Å
	BRD_2	4 x 2,71 Å	2 x 2,61 Å	2,68 Å
S	BRD_1	4 x 2,74 Å	2 x 2,86 Å	2,78 Å
	BRD_2	4 x 2,73 Å	2 x 2,64 Å	2,70 Å
		$O_{[4]}$	$O_{[5]}$ 1 et 2	
NS	aBR	2 x 2,41 Å	2 x 2,78 Å	2,59 Å
S	aBR	2 x 2,45 Å	2 x 2,78 Å	2,62 Å

Les numérotations 1 , 2 , 8 , 10 correspondant aux positions de la figure 10e.

La coordinance de l'ion Ag^+ se rapproche de celle d'un plan déformé contenant 2 ions oxygènes O[5] du plan de conduction et deux (site aBR) ou quatre (site BRD) ions oxygènes de blocs spinelle. Les distances particulièrement courtes entre ions Ag^+ et oxygène indiquent l'établissement de liaisons partiellement covalentes. Pour ces différentes raisons le rayon ionique de l'ion Ag^+ dans l'alumine β doit être voisin de 0,8 Å (26). Cet ion est donc plus petit que l'ion sodium. Les différentes corrélations de la Figure 10 justifient cette hypothèse.

Les facteurs d'agitation thermique (u_{ij}) des ions du plan de conduction sont élevés. L'amplitude de vibration à 300 K le long du réseau en nid d'abeilles est portée sur la figure 10d pour la composition $x \simeq 0,25$ (avec défauts de Frenkel). Elle atteint 0,7 Å pour l'ion Ag^+. L'amplitude de vibration des oxygènes O[5] est du même ordre que celle des gros ions conducteurs (K^+, Tl^+, NH_4^+).

Pour un même ion conducteur l'amplitude de vibration est maximale pour la composition $x \simeq 0,25$.

Pour les fortes concentrations en ions conducteurs (1,5 à 1,6 par plan maille) les ions K^+ occupent préférentiellement le site mO comme le montre le diagramme de la figure 10f.
Les amplitudes de vibrations des ions conducteurs deviennent faibles et sont de l'ordre de grandeur des amplitudes des ions

oxygènes de la structure (0,15 Å). Les distances du centre du site BR aux oxygènes environnants sont nettement supérieures (> 2,8 Å) à celles du centre du site mO aux oxygènes de la cage (∿2,65 Å). Les décentrements par rapport aux sites théoriques sont faibles.

Conclusions

Nous avons déterminé les structures moyennes de cristaux de composés de type alumine β de composition comprise entre x = 0 (un ion conducteur par plan maille) et x = 0,55 (1,55 ions conducteurs par plan maille). Différents mécanismes de compensation de charge ont été mis en évidence :

. oxygènes interstitiels (M_1)
. substitution d'ions A^{3+} par des ions B^{2+} (M_2)
. lacunes d'ions A^{3+} (M_3)

Un site préférentiel a été mis en évidence pour la présence des ions Mg^{2+} ou des lacunes de Fe^{3+}.

Pour la composition $x \simeq 0,6$ les amplitudes de vibration thermique des ions conducteurs sont assez faibles (∿ 0,2 Å) contrairement aux autres compositions (0,5 Å).

L'étude des coordinances effectives montre que l'ion argent affectionne une configuration proche du plan carré (4) ce qui nous a conduit à prendre pour rayon ionique r ∿ 0,8 Å.

CHAPITRE II : LA STRUCTURE ALUMINE β"

Dans le système Al_2O_3 - Na_2O l'aluminate β" est une phase métastable qui coexiste en épitaxie avec la phase β (27). Elle ne peut donc pas être obtenue pure sous forme monocristalline. La substitution de certains ions Al^{3+} par des ions Mg^{2+} (28) stabilise la phase β" et il est possible d'obtenir des cristaux de grandes dimensions (cf annexe 1). Dans les systèmes Ga_2O_3 - Na_2O (29, 30) et Fe_2O_3 - K_2O (31) la phase β" est stable, mais la mauvaise qualité des cristaux de gallate β" (fautes d'empilements) et la coloration brune des cristaux de ferrite limitent les techniques d'études utilisables, aussi bien optiques que cristallographiques.

La maille de l'alumine β" est rhomboédrique ($R\bar{3}m$). Les structures β et β" Al_2O_3 diffèrent par le mode d'empilement des blocs spinelle : dans la phase β" le plan de conduction n'est plus un miroir cristallographique et cela se traduit par un environnement très différent pour les ions conducteurs. La phase β" présente les mêmes propriétés d'échangeur d'ions que la phase β et divers ions monovalents (Ag^+, K^+, Tl^+, NH_4^+, H_3O^+...) peuvent substituer l'ion sodium. Les paramètres de la maille varient avec la nature de l'ion de façon analogue à ce qui est observé dans la phase β.

La formule type des aluminates β" stabilisés au magnésium est : $Al_{11-x}\ Mg_x\ O_{17}\ M_{1+x}$. La concentration en ions conducteurs des cristaux que nous avons synthétisés varie entre x = 0,64 et x = 0,74; cette dernière valeur est supérieure à celle des cristaux étudiés par W.L. Roth ($x \sim 0,6$).

La première détermination structurale de l'aluminate de sodium β" est due à Bettmann et col (28). Cette structure fut précisée par diffraction de neutron par W.L. Roth (32). Nous présentons nos résultats concernant les aluminates de sodium et d'argent.

III a

ALUMINATE DE SODIUM β'' : x = 0,7

	Positions	Nombre par maille	$x.10^4$	$z.10^4$	$u_{11}.10^4$	$u_{22}.10^4$	$u_{33}.10^4$	$u_{13}.10^4$
Al(1)	18h	18	1672(1)	9289(1)	50(1)	53(3)	99(6)	0(1)
Al(2)	6c	6	0	3502(1)	63(2)	u_{11}	104(7)	0
Al(3)	6c	6	0	4499(1)	61(2)	u_{11}	73(6)	0
Al(4)	3a	3	0	0	48(3)	u_{11}	76(6)	0
O(1)	18h	18	1633(1)	2350(1)	62(4)	67(5)	119(6)	6(3)
O(2)	18h	18	1537(1)	344(1)	80(3)	105(5)	110(6)	-11(3)
O(3)	6c	6	0	2950(1)	70(5)	u_{11}	135(10)	0
O(4)	6c	6	0	972(1)	57(6)	u_{11}	146(10)	0
O(5)	3b	3	0	5000	495(20)	u_{11}	121(25)	0
Na	18h	5,26(7)	435(14)	-1721(2)	926(50)	2409(200)	385(30)	263(34)

R = 1,70 %

403 réflexions indépendantes (a = 5,61 Å c = 33,541 Å)

ALUMINATE D'ARGENT β'' : x = 0,64

III b

	Positions	Nombre par maille	$x.10^4$	$z.10^4$	$u_{11}.10^4$	$u_{22}.10^4$	$u_{33}.10^4$	$u_{13}.10^4$
Al(1)	18h	18	1675(1)	9284(1)	68(5)	70(6)	53(6)	-1(2)
Al(2)	6c	6	0	3504(1)	81(8)	u_{11}	29(10)	
Al(3)	6c	6	0	4503(1)	82(6)	u_{11}	23(10)	
Al(4)	3a	3	0	0	66(8)	u_{11}	30(10)	
O(1)	18h	18	1633(3)	2347(1)	89(8)	89(10)	100(10)	5(4)
O(2)	18h	18	1536(3)	347(1)	100(10)	131(14)	60(11)	-6(7)
O(3)	6c	6	0	985(1)	72(14)	u_{11}	64(18)	
O(4)	6c	6	0	2948(2)	78(15)	u_{11}	116(20)	
O(5)	3b	3	0	5000	910(75)	u_{11}	43(30)	
Ag	18h	4,93(4)	186(20)	-1695(1)	625(30)	782(80)	121(5)	59(11)

R = 3,67 %

395 réflexions indépendantes (a = 5,63 Å c = 33,45 Å)

2.1. Mécanisme de compensation de charge

Les atomes d'aluminium et de magnésium ont des longueurs de diffusion nettement différentes et W.L. Roth (33) a localisé ces atomes sur différents sites de blocs spinelle : 73 % des ions Mg^{2+} occupent le site tétraédrique Al[2], 18 % le site octaédrique Al[1] et 9 % le site tétraédrique Al[1]. 40 % des sites Al[2] sont occupés par des ions Mg^{2+}.

Par diffraction de RX il n'est pas possible de mettre en évidence directement l'ion Mg^{2+} qui est isoélectronique de l'ion Al^{3+}. Cependant la différence de taille de ces ions ($r_{Mg^{2+}}$ = 0,65 Å; $r_{Al^{3+}}$ = 0,45 Å) nous a permis en comparant les distances A-O de mettre en évidence les sites fortement occupés par Mg^{2+} dans l'aluminate d'argent β" : les distances Al[2]- O[2] (1,848 Å) et Al[2] - O[4] (1,861 Å) sont nettement supérieures à celles observées pour les autres tétraèdres de la structure β" (la distance Al[3] - O[1] est de 1,769 Å) ou pour ceux de la structure β non dopée par Mg^{2+} (les distances Al[2] - O[1] et Al[2] - O[2] sont inférieures à 1,81 Å). On remarque que le site occupé préférentiellement par l'ion Mg^{2+} est le même dans les phases β et β"; ce même site est lacunaire dans le ferrite de potassium β.

L'analyse de la composition du cristal à partir de l'étude de diffraction de neutrons de W.L. Roth ou à partir de dosage par radioactivation montre que le mécanisme majeur de compensation de charge est assuré par les ions Mg^{2+}.

Les spectres Raman (Figure 9a,b et c) des phases β et β" dopées au magnésium sont quasiment identiques dans le domaine des vibrations Al-O ($\nu > 100\ cm^{-1}$); la largeur importante des bandes témoigne d'un désordre important lié à la présence des ions Mg^{2+} dans les blocs spinelle. L'identité des spectres pour les différentes phases (le nombre de bandes reste constant) justifie a posteriori notre dénombrement sur une unité comprenant un seul bloc spinelle.

2.2. Localisation des ions conducteurs

L'environnement des ions conducteurs dans la structure β" est profondément modifié par rapport à celui existant dans la phase β du fait de la disposition du plan miroir : les types de sites

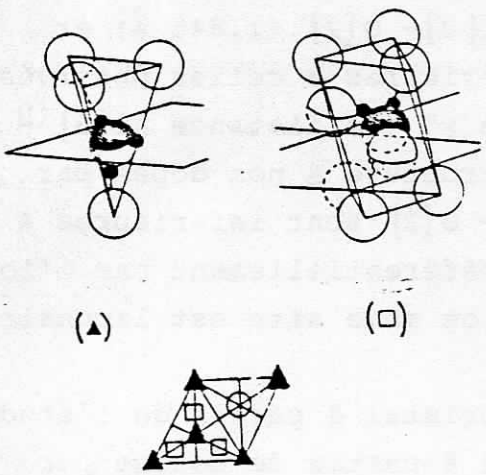


FIGURE 11 : Sites disponibles pour les ions conducteurs dans la structure alumine béta"; le site tétraèdrique correspond aux anciennes positions BR et aBR de la phase β devenues équivalentes dans la phase β";le site prismatique est une position middle-oxygen (mO) .Dans un plan maille les ions conducteurs ne peuvent occuper simultanément que deux sites tétraèdriques ou trois sites prismatiques (anti-prisme).

disponibles dans le plan de conduction ne sont plus de deux types; en effet les positions (0,0) et (1/3,2/3) qui correspondent aux sites aBR et BR dans l'alumine β sont équivalentes et possèdent une coordination tétraèdrique comme l'indique la figure 11, distances entre la position théorique dans le plan de conduction et les oxygènes environnants sont asymètriques, l'oxygène à la verticale de cette position étant nettement plus proche - 2.52 Å contre 2.61 Å pour le composé au sodium, 2.38 Å contre 2.65 Å pour celui à l'argent -. La taille de cette cage tétraèdrique est intermédiaire entre celle des sites BR et aBR de la structure alumine β. Le second type de site que peuvent occuper les ions M^+ dans la structure β" possède une coordination antiprismatique de symètrie 2/m (C_{2h}) ; il correspond à une position " middle oxygen " .La cage formée par les ions oxygènes est vaste et les distances Al-O sont de l'ordre de 2.7 Å.

La localisation effective des ions conducteurs montre:

. des décentrements importants , dans le plan de conduction (0.1 à 0.5 Å) et hors du plan (0.2 Å) par rapport aux positions théoriques.

. des paramètres d'agitation thermique (u_{ij}) élevés dans le plan (0.5 Å) et hors du plan (0.2 Å) .

Les décentrements sont particulièrement importants dans le cas des ions sodium (tableau III): le maximum de densité électronique est observé près de la position tétraèdrique mais décalé en direction de la position mO à environ 1/3 de la distance séparant ces positions; l'amplitude de vibration moyenne est importante (0.5 Å) et l'on observe une densité électronique quasi continue entre les positions tétraèdriques et une localisation à égale distance entre cette position et le site mO.Ces résultats sont très semblables à ceux de W.L. ROTH (33) obtenus pour l'aluminate de sodium β" de composition x = 0.6 .

Dans le cas de l'aluminate d'argent β" le maximum de densité électronique est observé très près du site tétraèdrique (le décentrement est de 0.1 Å en direction de mO).Les amplitudes de vibration moyenne sont plus faibles que celles de d'ion sodium (cf tableau III).

Pour des raisons stériques, on peut supposer que les gros ions (K^+, Tl^+, H_3O^+, NH_4^+) occuperont préférentiellement le

site mO - sa cage est la plus vaste - et qui est aussi occupé préférentiellement dans les phases béta riches en ions conducteurs. Dans la structure alumine β la distance du centre du site occupé à l'oxygène le plus proche est proportionnelle à la valeur du paramètre c et à la taille de l'ion conducteur; l'établissement d'une corrélation du même type pour la structure β" (cf figure 10g) permet d'estimer les distances site - oxygène le plus proche pour les différents composés: ces distances M^{+}-O sont ainsi respectivement de 2.8 Å à 2.9 Å et de 2.6 Å à 2.7 Å pour les ions oxonium en sites prismatiques et tétraèdriques.

CHAPITRE III : CONCLUSIONS DE L'ETUDE DES STRUCTURES MOYENNES

L'étude par diffraction des rayons X des composés de type alumine β et β" a montré l'éxistence d'un désordre important dans la localisation des ions conducteurs.Ce désordre se traduit par:

. une occupation statistique des différents sites accessibles aux ions conducteurs dans le plan de conduction : sites BR, aBR et mO dans la phase β et sites tétraèdriques et prismatiques (mO) dans la phase β" .Pour les compositions supérieures à x = 0 , différentes configurations ayant un , deux ou trois ions conducteurs par plans maille peuvent exister.

. des décentrements importants par rapport aux positions cristallographiques théoriques. Ces décentrements ont lieu dans le plan de conduction, le long du réseau en nid d'abeilles; dans l'aluminate β" on observe en plus un décentrement hors du plan, le long de la direction c. Le décentrement dans le plan est particulièrement important (0,5 Å) pour les ions argent et sodium.

. des paramètres d'agitation thermique exceptionnellement élevés (jusqu'à 0,5 Å).

Ces paramètres sont fortement anisotropes, l'agitation ayant lieu dans le plan de conduction.

Différents mécanismes de compensation de charge ont été mis en évidence :

. oxygènes interstitiels associés à des défauts de Frenkel

. lacunes d'ions A^{3+}

. substitutions d'ions A^{3+} par des ions B^{2+}

Une description statistique des aluminates β et β" ne permet donc pas de préciser l'organisation des ions conducteurs et la nature des désordres observés (statiques ou dynamiques).
Ces points feront l'objet de la suite de ce travail.

PARTIE II

CORRÉLATIONS ENTRE IONS CONDUCTEURS ET STRUCTURES LOCALES

Deuxième partie : CORRELATIONS ENTRE IONS CONDUCTEURS et STRUCTURES LOCALES

Les résultats obtenus dans la première partie montrent un important désordre 2D des ions conducteurs. Ce phénomène est caractéristique des superconducteurs ioniques et certains auteurs ont qualifié cet état de "quasi liquide" d'ions conducteurs à l'intérieur d'un réseau hôte rigide (4). A basse température, deux comportements apparaissent dans ces composés :

. pour certains - PbF_2 (34), AgI (4), $RbAg_4I_5$ (34), $LiAlSiO_4$ (5), Ag_3SI (5) - un ordre cristallin à longue distance apparait.

. pour l'alumine β non stoechiométrique ($x \simeq 0,25$), l'ordre reste local (microdomaines de 20 à 50 Å) (10).

Dans cette partie nous étudions l'influence de la stoechiométrie et de la nature de l'ion conducteur sur l'établissement d'un ordre à courte ou longue distance dans les plans de conduction. Nous ne discuterons que des résultats obtenus à basse température; l'extension spatiale des domaines ordonnés est alors maximale. Le comportement en fonction de la température sera étudié dans la troisième partie.

1 - LA COMPOSITION IDÉALE DE TYPE ALUMINE β : 11 A_2O_3 M_2O

2 - ORGANISATION LOCALE DES IONS CONDUCTEURS DANS LES PHASES β ET β" (x > 0)

3 - NATURE ET LOCALISATION DES ESPÈCES PROTONIQUES

4 - DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE FORCE IONS CONDUCTEURS - RÉSEAU HÔTE

La Composition idéale de type alumine β : 11 Al_2O_3, M_2O

La formule de l'alumine β stoechiométrique est 11 Al_2O_3, M_2O. Nous avons principalement étudié l'aluminate, certaines conclusions ont été précisées à partir d'expériences sur le gallate.

Les études structurales des aluminates stoechiométriques effectuées à 300K par diffraction des rayons X ont permis de localiser statistiquement la majorité des ions conducteurs soit dans une position très voisine du site BR théorique (H_3O^+), soit dans des positions décentrées entre BR et mo (Ag^+) et appelées BRD.

A basse température (20K) les clichés de diffusion des rayons X effectués sur les différents composés, le faisceau incident étant approximativement parallèle à l'axe C, ne présentent aucune tache ou trainée diffuse caractéristique d'un ordre local. On observe pour les composés $\beta_{H_3O^+}$, β_{K^+}, β_{Tl^+} la présence d'un réseau de taches intenses (BRAGG) localisées aux noeuds du réseau moyen de type alumine β; ceci suggère l'établissement d'un ordre à grande distance dans les plans de conduction, les ions M^+ occupant les sites BR, avec conservation de la symétrie correspondant au groupe d'espace $P6_{3/mmc}$. Pour les composés β_{Ag^+} et β_{Na^+}, on observe en dehors du réseau principal de type alumine β, un réseau de taches fines et intenses correspondant à une surstructure (fig. 12) que l'on peut décrire à partir d'une maille hexagonale de paramètre $a\sqrt{3}$. $a\sqrt{3}$ (a paramètre du réseau moyen) orientée à 30^d de la maille moyenne a . a. L'ordonnancement à grande distance dans les plans de conduction s'accompagne donc pour les ions Ag^+ et Na^+ de la formation d'une surstructure qui ne conserve pas la symétrie du groupe $P6_{3/mmc}$.

Dans le cas de l'aluminate d'argent β, les taches de surstructure ne présentent aucun élargissement suivant la direction C^* de la maille réciproque (leur largeur est voisine de celle du réseau moyen), ce qui correspond à l'existence d'un ordre tridimensionnel des ions Ag^+.

En outre pour ce composé, l'ordre est conservé à 300 K ce qui nous a permis de faire une analyse quantitative des taches de surstructure à partir de leur mesure d'intensité sur diffractomètre quatre cercles (Cf annexe 1).

11 Corrélations entre ions Ag^+.

L'étude structurale de ce composé a été menée en deux étapes :

1) Détermination de la structure moyenne à partir des réflexions de sous structure dans la maille hexagonale de l'alumine β ($Pb_{3/mmc}$).

2) Détermination des corrélations M^+- M^+ dans le plan de conduction et entre plans de conduction à partir des réflexions de surstructure.

L'affinement de la structure moyenne a été présenté dans la première partie et nous rappelerons ici seulement les conclusions importantes : la composition est 11 Al_2O_3, 0,95 (± 0,05) Ag_2O et il reste dans le cristal étudié des zones mal ordonnées qui se manifestent par la présence d'ions aluminium en position interstitielle (défauts de Frenkel). Les sites occupés par les ions Ag^+ sont identiques à ceux du composé non stoechiométrique ($x \simeq 0,25$).

431 réflexions de surstructure (dont 340 avec $I > 0$) (maille $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3} \times c$ avec $a = 5.597$ Å $c = 22.545$ Å) ont été collectées sur diffractomètre automatique 4 cercles entre $2\theta = 0^d$ et $2\theta = 50^d$ avec la radiation K_α du molybdène. L'examen de ces reflexions montre :

* une symétrie moyenne hexagonale avec $I(hkl) = I(hk\bar{l})$
* une extinction systématique des réflexions $00l$ pour $l = 2n+1$: l'axe sénaire est hélicoïdal (axe 6_3).
* une symétrie des réflexions par rapport au plan diagonal : $I(hkl) = I(khl)$

On n'observe pas d'extinctions systématiques pour les réflexions $hh\overline{2h}l$ ou $ho\bar{h}l$ quand l est impair.

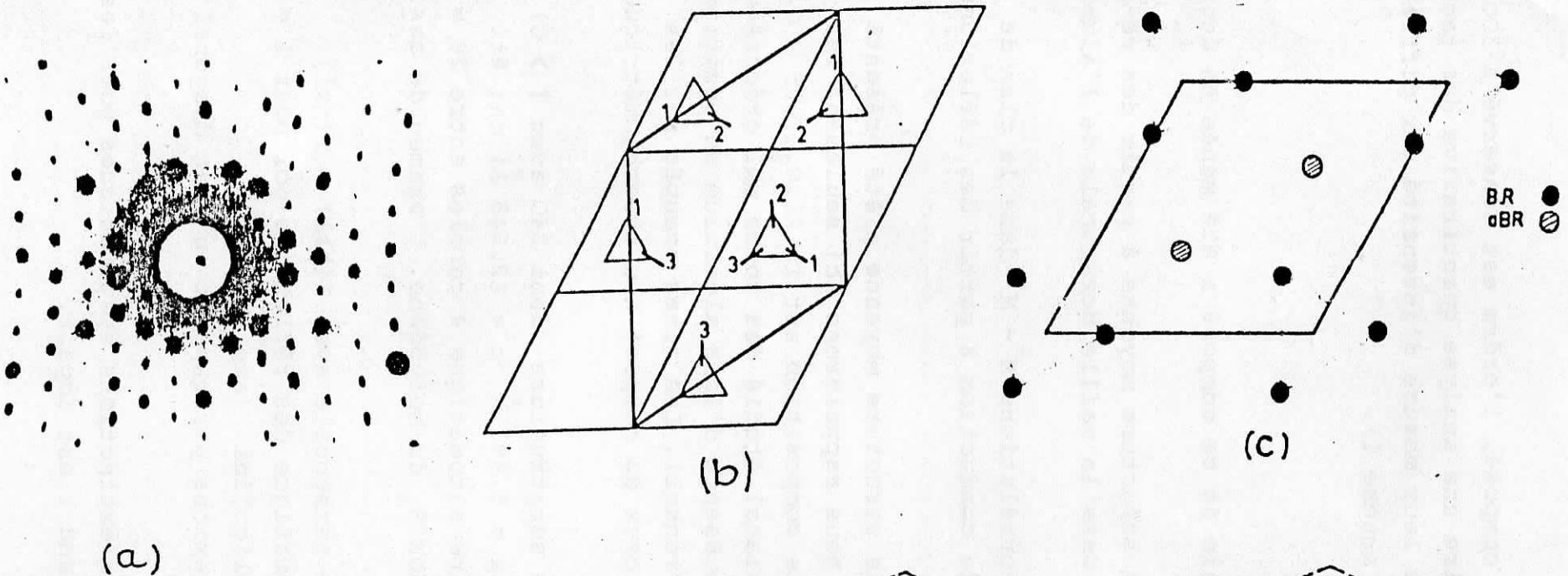
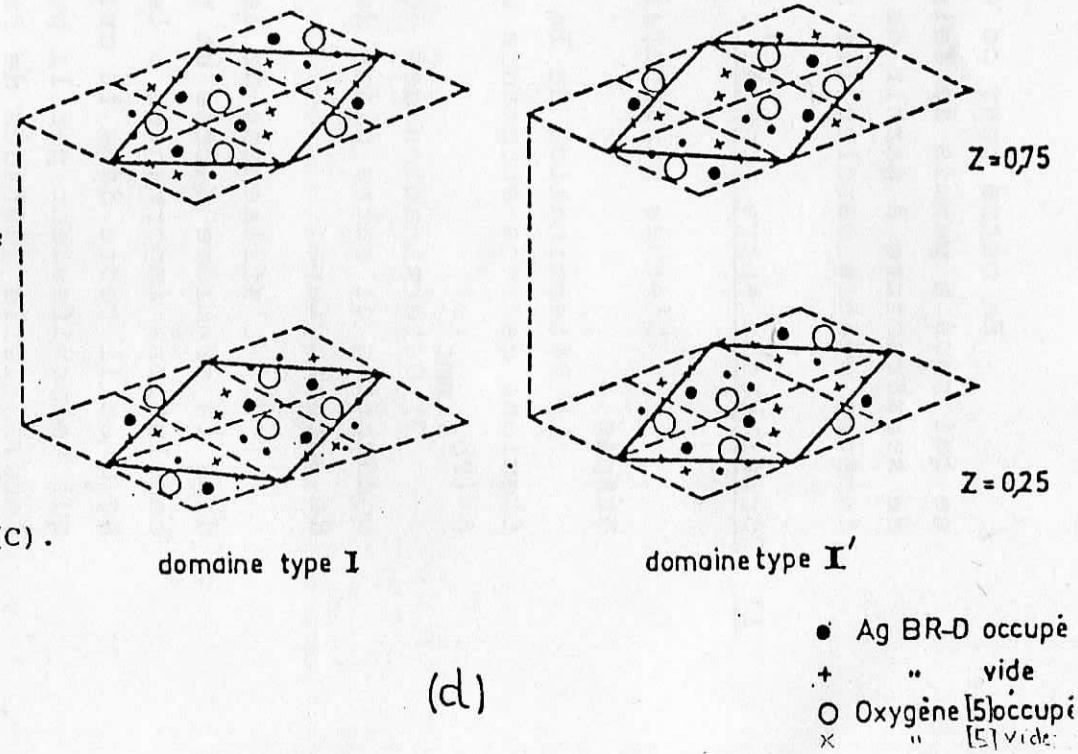


Figure 12: organisation des ions Ag^+ dans l'aluminate d'argent stoechiométrique β (11 Al_2O_3 - Ag_2O).

Le cliché (a) de diffraction RX, obtenu avec l'axe C du cristal colinéaire au faisceau RX incident, montre une surstructure $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3} \times c$. Les affinements des paramètres de la structure moyenne (maille a) indiquent trois localisations possibles pour les ions Ag^+ notés 1, 2 et 3 sur la figure b. Le modèle retenu consiste en un mâclage de deux types de modèles (I et I') correspondant aux positions 1 et 2 (d).
La disposition des ions Ag^+ dans un plan maille est comparable pour les compositions stoechiométrique (x=0) ou non stoechiométrique (x=0,25): les ions Ag^+ excédentaires occupant les sites aBR(C).



Ces différents faits ne peuvent être interprétés que par l'existence d'un mâclage entre deux types de domaines ordonnés, de symétrie $P6_3$ ou $P6_{3/m}$. Cette configuration conduit pour chaque réflexion à sommer les intensités I(hkl) et I(khl); la symétrie apparente est $P6_{3/mcm}$.

Il n'y a pas de cohérence entre deux types de domaines car les extinctions systématiques type $hh\overline{2h}l$ ne sont pas observées (cf annexe II).

Les ions Ag^+ occupent statistiquement 3 sites décentrés autour de la position théorique BR(2/3, 1/3, 1/4). Une occupation correlée de ces positions BRD (numérotées 1, 2, 3 sur la figure b) conduit à une structure $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3} \times c$. La position 1 avec occupation d'une position BRD différente dans chacune des 3 mailles moyennes contenues dans la maille de surstructure ne peut être retenue car elle conduit à une symétrie $P6_{3/mcm}$ dans chacun des deux types de domaines. Un modèle avec occupation statistique des positions 2 et 3 doit être rejeté pour la même raison. Le seul modèle compatible avec les résultats expérimentaux consiste à placer les ions Ag^+ sur une des positions 2 ou 3 dans chacun des domaines et à combiner les intensités. La disposition des ions Ag^+ dans les deux types de domaines est équivalente (fig 2d) : on passe d'un domaine à l'autre en sautant un nombre impair de plans de conduction dans la direction C, ce qui se produit statistiquement avec une chance sur deux en traversant une zone de défauts*. Pour améliorer le modèle on peut introduire les ions oxygènes du plan de conduction (O[5]).

L'affinement conduit aux résultats suivants : un facteur d'accord $R = \dfrac{|F^2_{obs} - F^2_{cal}|}{F^2_{obs}} = 10{,}7\%$ pour les 431 reflexions de surstructure (cf annexe II) et de R = 9% par les 340 réflexions observées différentes de zéro :

* Remarque : le fait que l'on observe, sur le cliché de la figure (a), des taches à tous les noeuds du réseau $a\sqrt{3}$ provient de la mauvaise qualité cristallographique du cristal; ceci a pour effet d'élargir les taches dans la direction C^*. L'étude des profils de raies sur diffractomètre 4 cercles montre que cet élargissement est identique pour une réflexion de sous structure (réseau moyen a x a x c) et pour une réflexion de surstructure (réseau $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3} \times c$).

Site	Nombre dans une maille	Position		
		x 10^3	y 10^3	z 10^3
Ag BRD 1	2.84 (8)	388(2)	59(2)	250
Ag BRD 2	3.16	438(1)	109(1)	250
$O_{[5]}$	6	666	35(1)	250

Le facteur d'accord peut être amélioré, soit en introduisant des déplacements des atomes des blocs spinelles, soit en passant à une symétrie P_3, c'est à dire en décorrélant les occupations de chaque domaine entre plans de cote z = 1/4 et z = 3/4. Mais la faible précision de mesure des réflexions (due à leur faible intensité) ne permet pas d'introduire un grand nombre de paramètres variables.

La corrélation qui s'établit entre ions Ag^+ conduit dans le plan de conduction à une disposition triangulaire d'ions Ag^+ en site BRD autour d'un site aBR vide, identique à celle observée dans l'aluminate d'argent non stoechiométrique (15).

L'absence dans ce composé de régions non stoechiométriques permet aux corrélations entre les ions de s'étendre à longue distance dans le plan et entre les plans de conduction. Le mâclage observé est provoqué par des zones résiduelles de défauts qui détruisent la succession suivant C de triangles BRD occupés et de triangles BRD vacants (figure 12d). Dans notre modèle l'introduction de deux maxima de densité électronique pour la position BRD ou l'introduction d'ions Ag^+ en site aBR n'améliore pas le facteur R. L'interprétation de ces faits sera discutée dans la troisième partie (étude dynamique).

12 Corrélations entre ions Sodium.

On observe en dessous de 100 K une structure $a\sqrt{3}$ x $a\sqrt{3}$ dans les plans (a^*,b^*) (figure 29). La largeur des taches est égale à celle des taches de Bragg du réseau moyen de l'alumine β. L'absence de symétrie sénaire sur le cliché indique que l'organisation à longue distance des ions sodium est tridimensionnelle. La surstructure peut s'interpréter suivant un modèle comparable à celui décrit pour les ions Ag^+ : les ions Na^+ occuperont une position située entre les sites BR et aBR.

TABLEAU IV : Règles de sélection pour les modes de translation des ions conducteurs

SITE				TYPE DE MOUVEMENT	GROUPE FACTEUR
Ions	Designation	Multiplicité cristallographique	Symétrie	T'	D_{6h}
Oxygène (5)		2	D_{3h}	A''_2	$B_{2g} + A_{2u}$
				E'	$E_{2g} + E_{1u}$
Cation M^+	aBR, BR	2	D_{3h}	A''_2	$B_{2g} + A_{2u}$
				E'	$E_{2g} + E_{1u}$
	mO, BRD	6	C_{2v}	A_1 dans le plan	$A_{1g} + E_{2g} + E_{2u} + E_{1u}$
				B_1 dans le plan	$A_{2g} + E_{2g} + B_{2u} + E_{1u}$
				B_2 hors du plan	$B_{1g} + E_{1g} + A_{2u} + E_{2u}$
					C_{6h}
Cation M^+	BRD	6	C_s	A' dans le plan	$Ag + E_{2g} + E_{1u} + Bu$
				A' dans le plan	$Ag + E_{2g} + E_{1u} + Bu$
				A" hors du plan	$Bg + E_{1g} + E_{2u} + Au$

les modes A_{2u}, E_{1u}, A_u sont actifs en IR
et les mdes E_{2g}, A_{1g}, E_{1g}, A_g sont actifs en Raman

13 Modes de vibration des ions conducteurs ($M^+ = Na^+, Ag^+, K^+, Tl^+$).

Dans les superconducteurs ioniques les ions assurant la conduction diffusent facilement (4) et les puits de potentiel correspondants doivent être peu profonds. Les modes de vibration dans lesquels ils sont impliqués seront par conséquent situés à basse fréquence. Pour des composés comme AgI ou $RbAg_4I_5$ les fréquences observées sont inférieures à 200 cm^{-1} (38,39).

Dans cette partie, nous nous intéressons aux modes de vibrations observés, par diffusion Raman et absorption IR entre 200 et 4 cm^{-1} (cf annexe II), c'est à dire à des fréquences inférieures à celles caractéristiques de la structure alumine β. Les composés sont étudiés dans l'état d'ordre maximum (basse température).

131 Considérations structurales :

La table IV indique les modes de vibrations attendus pour les ions du plan de conduction en fonction de leur site. Pour certains composés, le groupe d'espace de la structure alumine β ($P6_{3/mmc}$) est modifié avec l'apparition d'une surstructure $a\sqrt{3}$. $a\sqrt{3}$. c. Nous discuterons dans un premier temps les règles de sélection en fonction du groupe facteur de la structure moyenne (D_{6h}).

Les modes actifs en diffusion Raman dans le groupe D_{6h} sont de symétrie A_{1g} et E_{2g} (mouvements dans le plan) ou E_{1g} (mouvements hors du plan). Les modes actifs en absorption IR sont respectivement E_{1u} et A_{2u} pour les mouvements dans le plan et hors du plan.

Un seul mode Raman (E_{2g}) et deux modes IR (E_{1u}, A_{2u}) sont attendus pour un site de symétrie D_{3h} (sites BR ou aBR non décentrés). Un abaissement de symétrie (sites décentrés le long de la ligne BR-mO-aBR : C_{2u}) provoque un éclatement du mode E_{2g} correspondant aux oscillations dans le plan : le mouvement parallèlement à l'axe C_2 (ligne BR-aBR) donne un mode $A_1 + E_{2g}$ et le mouvement perpendiculaire un mode E_{2g}. Le couplage à travers le centre d'inversion du centre des blocs spinelles conduit à deux modes E_{1u} actifs en IR.

TABLEAU V : (a) Modes de basse fréquence dans les aluminates β stoechiométriques

$\frac{C_{2v}}{Na^+}$		$\frac{C_{2v}}{Ag^+}$		$\frac{D_{3h}}{K^+}$		$\frac{D_{3h}}{Tl^+}$		$\frac{D_{3h}}{H_3O^+}$		Attribution
R	I R	R	I R	R	I R	R	I R	R	I R	
56 E_{2g} f	60 E_{1u} F	20 E_{2g} TF	30 E_{1u} F	78 E_{2g} TF	86 E_{1u} TF	37 E_{2g} TF	46 E_{1u} F	140 E_{2g} M		dans le plan | modes des ions
83	126 A_{2u} F	60 E_{1g} M	105 A_{2u} M	in	172 A_{2u} F	in	86 A_{2u} F			hors du plan | conducteurs
99 E_{2g}	211	108 E_{2g}	215	116 E_{1g}	220	104	183	98 E_{2g}		
110 E_{1g}		108 E_{1g}				119				
						195	225	112 E_{1g}		Al - O - Al modes
250	270	249	274	253	270	254	278	248	265	des ponts

(b) Modes de basse fréquence dans les gallates β "stoechiométriques"

Na^+		Ag^+		K^+		Tl^+		H_3O^+		
R	I R	R	I R	R	I R	R	I R	R	I R	
~ 60	60	25 E_{2g} TF	(35) f	83 F	84 M	29 E_{2g} TF	37 E_{1u} F			dans le plan | modes des ions
		67 M	(70) f	in	160 M	in	80 A_{2u} F			hors du plan | conducteurs
57 E_{2g}	140	57 E_{2g}	135	52 E_{2g}	140	71 E_{2g}	115	58 E_{2g}	140	
170	190	170	187	175	190	170	140 187	165	190	Ga - O - Ga modes des ponts

R : Raman à 10 K IR : infrarouge à 300 K F : fort TF : très fort M : Moyen f : faible

Dans le groupe facteur de la surstructure (C_{6h}), pour un site décentré (type BRD), les mouvements dans le plan donnent naissance à deux modes actifs en Raman de symétrie A_{g+} E_{2g}, et à deux modes actifs en IR, de symétrie E_{1u} - les mouvements hors du plan sont de symétrie E_{1g} (Raman) et A_u (IR)-

132 Discussion et attribution des spectres :

Les bandes dont la fréquence est inférieure à 200 cm^{-1} et pour lesquelles le rapport isotopique = $\frac{\nu \text{ aluminate}}{\nu \text{ gallate}}$ est voisin de 1, sont attribuées aux modes de vibration des ions conducteurs (figure 13 et table V). L'intensité des modes Raman est particulièrement sensible à la polarisabilité de l'ion conducteur (figure 14).

Les bandes à environ 100 cm^{-1} sont attribuées à des modes mettant en jeu des atomes A^{3+} des blocs spinelles; le rapport isotopique ρ de ces modes est particulièrement élevé (1,61). Ces modes ne semblent pas couplés mécaniquement à ceux des ions conducteurs (leurs fréquences varient peu en fonction du cation M^+) mais le couplage électrique est important : l'intensité des bandes à 100 cm^{-1} est proportionnelle à la polarisabilité de l'ion conducteur (figure 14b).

La polarisation des modes IR a été déduite de la comparaison de nos données expérimentales où toutes les configurations sont observées (moyenne de poudre) avec celles de la bibliographie sur les composés non stoechiométriques (40 à 42): dans ces travaux les mouvements dans le plan (E_{1u}) sont les seuls observés (réflectivité sur la face [a,a*]).

133 Localisation des ions conducteurs :

Les mouvements hors du plan de conduction (E_{1g}, A_{2u}) sont observés à des fréquences environ doubles de celles des mouvements dans le plan (E_{2g}, E_{1u}).

Une bande E_{2g}, une bande E_{1u} et une bande A_{2u} sont observées pour les gros ions ($M^+ = K^+$, Tl^+, H_3O^+) : ils occupent donc un site D_{3h} qui ne peut être pour des raisons stériques que le site Beevers et Ross. La finesse des bandes est caractéristique de l'ordre existant dans ces composés (figure 13).

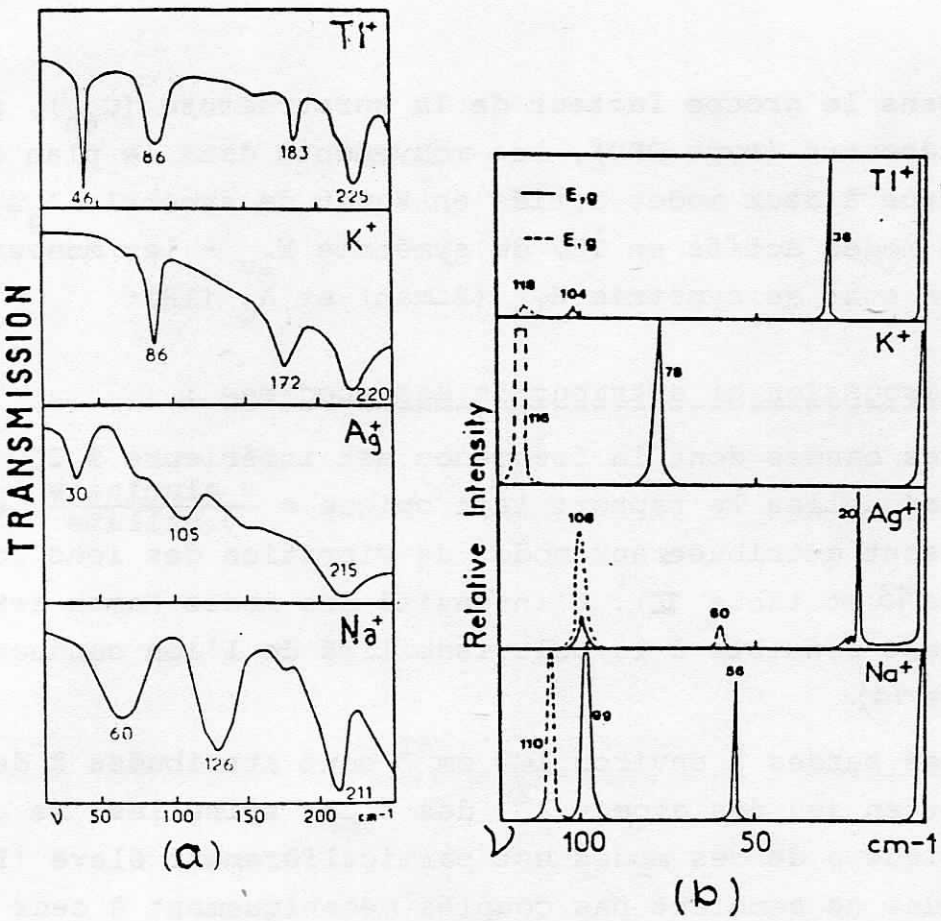


Figure 13:Spectres IR(a) et Raman(b) des aluminates β stoechiométriques.
Les modes de plus basse fréquence sont attribuées aux oscillations dans le plan des ions conducteurs. Les modes dont la fréquence est environ le double sont attribuées aux oscillations hors du plan.
Les bandes vers 100 cm^{-1} en Raman et vers 200 cm^{-1} en IR sont des modes de vibration du réseau hôte.
Dans le cas de l'aluminate de thallium ces bandes éclatent en plusieurs composantes du fait du couplage important entre ions conducteurs et blocs spinelles.

Dans les composés à l'argent une bande de symétrie E_{1g} existe, en plus des bandes E_{2g}, E_{1u} et A_{2u} : la symétrie du site occupé par l'ion Ag^+ dans le plan de conduction sera C_{2v} dans le groupe facteur D_{6h} (structure moyenne) ou C_s dans le groupe C_{6h} (surstructure). Dans les deux cas le site est situé entre aBR et BR (site fortement décentré).

Le spectre Raman de l'aluminate de sodium présente une bande E_{2g} à 56 cm^{-1} de faible intensité. Une bande encore plus faible apparaît à 83 cm^{-1} pour la polarisation E_{1g}. L'ion Na^+ peut être localisé sur une position de symétrie C_{2v} mais dont la configuration reste voisine de D_{3h}.

Les bandes Raman sont extrêmement fines ($\Delta\nu_{\frac{1}{2}} < 2$ cm^{-1}) à basse température (20 K); cela indique que les ions Na^+ et Ag^+ sont ordonnés. Les spectres IR, obtenus à 300 K, présentent des bandes beaucoup plus larges ($\Delta\nu_{\frac{1}{2}} \simeq 20$ cm^{-1}) car les ions conducteurs sont dynamiquement désordonnés à cette température. Ceci fera l'objet de la troisième partie de cette étude.

134 Couplages entre ions :

L'éclatement $E_{1u} - E_{2g}$ des modes de mouvement dans le plan traduit le couplage des ions conducteurs des plans z = 1/4 et z = 3/4 à travers le centre d'inversion des blocs spinelles.

Cet éclatement est assez faible dans le cas de gros ions (inférieur à 10 cm^{-1} pour K^+ et Tl^+). Il est encore plus faible pour les composés du sodium (moins de 5 cm^{-1}). Les corrélations vibrationnelles entre plans de conduction ne sont donc pas très importantes.

Pour les composés à l'argent, l'éclatement $E_{1u} - E_{2g}$ est supérieur à 10 cm^{-1}. Le couplage entre plan de conduction est donc plus important : ceci est à relier avec l'observation par RX d'un ordre tridimensionnel pour les ions Ag^+ et bidimensionnel pour les gros ions.

Le rapport isotopique ρ permet d'estimer le degré de couplage entre les modes de cations conducteurs et les modes des ions A^{3+}

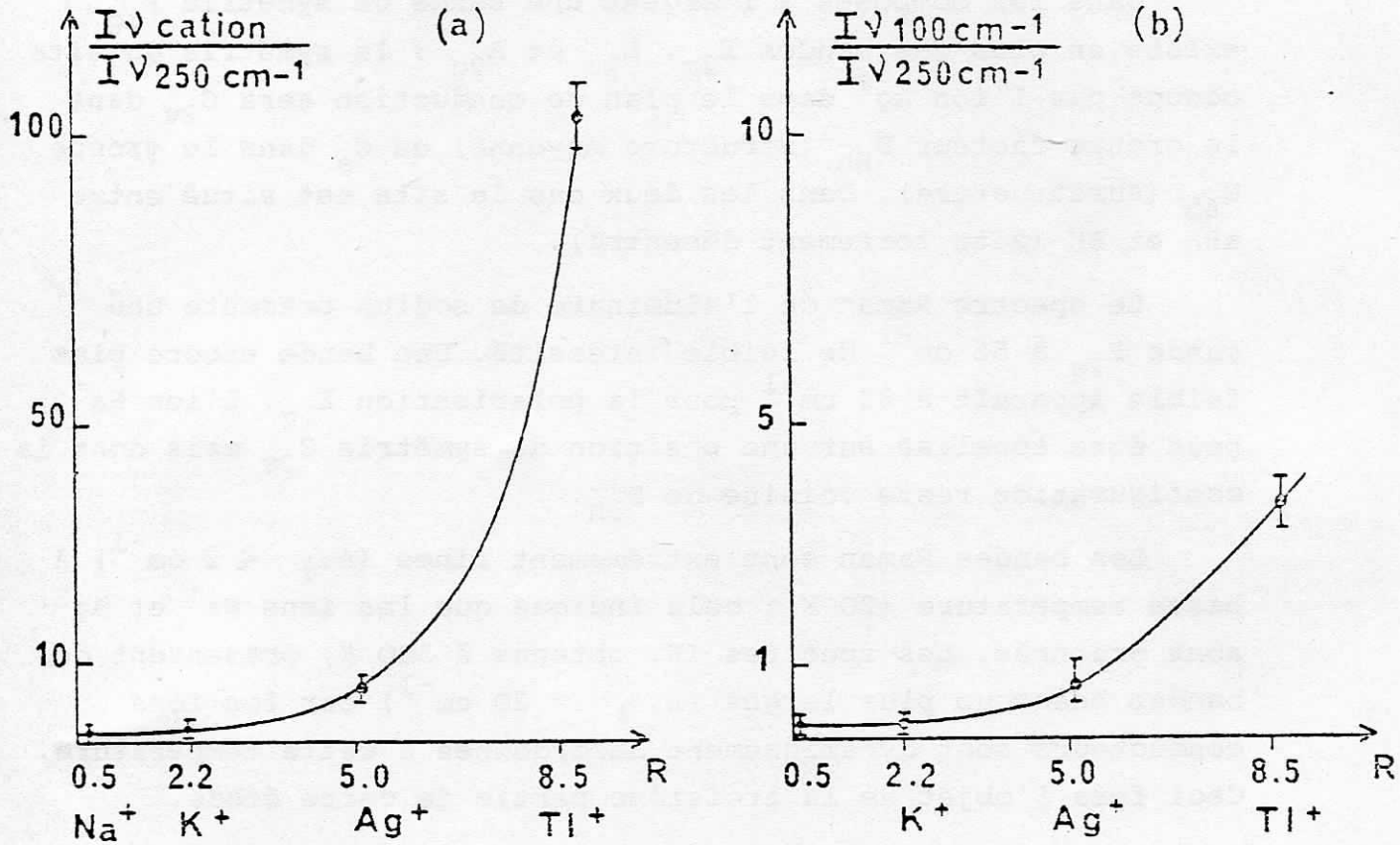


Figure 14: Evolution de l'intensité des modes Raman de basse fréquence en fonction de la polarisabilité (α) de l'ion conducteur; R est la réfractivité molaire : $R = \frac{4}{3} \pi N \alpha$.

Les modes des blocs spinelles ($\nu \simeq 100$ cm^{-1}) sont couplés aux modes de vibration des cations conducteurs.

des blocs spinelles. Il ne diffère nettement de 1 que pour l'ion Tl^+ ($\rho \simeq 1,25$); le couplage de cet ion avec les blocs spinelles se manifeste aussi par l'apparition des bandes vers 190 cm^{-1} (aluminate) ou 140 cm^{-1} (gallate). Ces modes doivent correspondre à des modes du pont A-O-A entre blocs spinelles.

Les bandes faibles observées vers 25 et 28 cm^{-1} dans l'aluminate d'argent (Fig 13 b) peuvent être attribuées au couplage entre ions Ag^+ d'une même maille de surstructure ($a\sqrt{3}$) mais appartenant à 3 mailles moyennes (a) différentes. Par conséquent les couplages vibrationnels entre ions d'un même plan de conduction sont peu importants et les modes d'oscillation des ions conducteurs au fond de leur puit de potentiel seront peu dispersifs. (pas de couplage intra plan.) Dans la suite de cette étude nous conviendrons de prendre la moyenne des fréquences Raman et IR comme fréquence de l'oscillateur.

1.4. Influence de la non stoechiométrie :

Nous ne discuterons que des composés présentant des propriétés de supercondctivité ionique : aluminate d'argent, de sodium et de potassium. La figure 15 compare l'évolution des modes d'oscillation des ions conducteurs, actifs en Raman, pour différentes compositions de type alumine β (x = 0, x = 0,25, x ≃ 0,6) ou alumine β" (x ≃ 0,8).

L'allure générale des spectres des aluminates β est conservée mais la fréquence du mode d'oscillation dans le plan augmente d'environ 20% quand x passe de zéro à 0,6. Le changement de type de mécanisme de compensation de charge modifie plus le spectre que l'augmentation de la densité d'ion conducteur dans le cas des aluminates d'argent et de sodium. La non stoechiométrie se traduit principalement par un élargissement des bandes. Nous prendrons en première approximation comme fréquence de vibration des différents aluminates celle du maximum de la bande observée sans tenir compte de l'élargissement.

Le passage à la forme β" modifie radicalement les spectres : dans le cas de l'aluminate β" d'argent on observe un pied de Rayleigh très intense, dans le cas de l'aluminate de potassium β" le pied de Rayleigh est moins intense et une bande

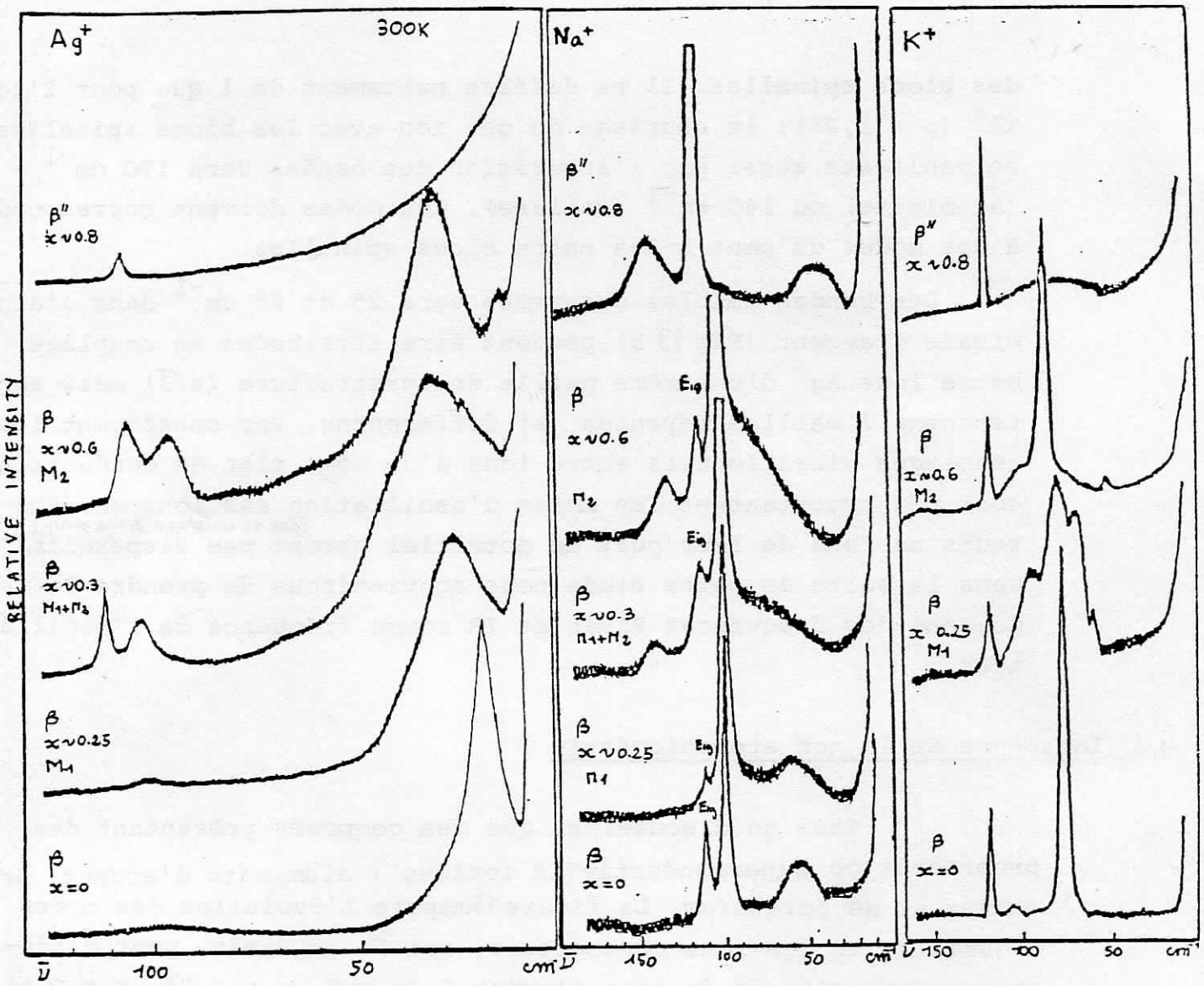


Figure 15: Evolution des spectres Raman des aluminates β et β'' à 300 K dans les polarisations $A_{1g} + E_{2g}$ (phase β) et $A_{1g} + E_g$ (phase β'') pour des compositions comprises entre x = 0 et x = 0,8. Pour les aluminates β de sodium et d'argent β (composition x=0.25) l'influence du mécanisme de compensation de charge (mécanisme M_1 ou M_2) est comparée.

Les bandes vers 100 cm^{-1} sont des modes de vibration des ponts des blocs spinelles.

très large est observée à une fréquence voisine des modes d'oscillation des ions potassium dans l'aluminate β ($\nu \simeq 80$ cm^{-1})*. Deux bandes larges sont observées dans l'aluminate β" de sodium, vers 40 et 140 cm^{-1}. Seuls des résultats préliminaires ayant été obtenus sur l'aluminate de sodium β", il n'est pas possible d'attribuer les deux modes de cation observées de façon certaine; mais comme les ions Na^+ occupent des sites de symétries voisines de C_{3v}, nous attendons un mode E_g d'oscillation dans le plan et un mode A_{1g} hors du plan (cf annexe II); par analogie avec la phase β, le mode le plus bas peut être attribué au mouvement dans le plan.

La largeur importante des bandes Raman indique un désordre élevé dans la répartition des ions conducteurs.

* Remarques : 1) dans l'aluminate d'argent β" une légère bosse est observée à 30 cm^{-1} (cf figure 37).

2) dans les aluminates de potassium β et β" de composition $x \simeq 0{,}6$-$0{,}8$ on observe à basse température une bande à 13 cm^{-1} qui se fond dans la Rayleigh à 300 K (figure 37 page 79).

1.5. Conclusions :

Dans les composés stoechiométriques de type alumine β - 11 A_2O_3 M_2O - les ions conducteurs sont ordonnés (à basse température) à longue distance dans un état 2D (K^+, Tl^+) ou 3D(Ag^+, Na^+). Les gros ions - K^+, Tl^+ - occupent le site Beevers et Ross théorique (modèle I de maille a) tandis que les petits ions - Na^+, Ag^+ - occupent un site situé entre BR et aBR (modèle I bis de maille $a\sqrt{3}$ x $a\sqrt{3}$).

Les couplages vibrationnels sont faibles entre ions conducteurs d'un même plan de conduction. Par contre des couplages importants existent entre les ions argent de différents plans de conduction et entre les ions thallium et les blocs spinelles.

L'augmentation de la densité d'ion conducteur augmente d'environ 20% la fréquence d'oscillation dans le plan des ions conducteurs de la phase β ($0<x<0,6$) et provoque un élargissement important des modes actifs en Raman; ceci traduit un désordre local important (échelle d'une maille). Dans les aluminates β" le désordre est encore plus important.

CHAPITRE II : ORGANISATION LOCALE DES IONS CONDUCTEURS DANS LES PHASES β ET β" (x > 0)

Les corrélations entre ions conducteurs s'étendent, à basse température, à grande distance, tridimensionnellement pour la composition stoechiométrique - $11Al_2O_3, M_2O$ - de la structure alumine β. Nous avons observé pour cette composition deux types d'organisation des ions conducteurs:

. lorsque l'ion est Na^+ ou Ag^+ (cas des petits ions) ,il occupe statistiquement dans une maille moyenne (a..a..c) trois positions décentrées par rapport à la position théorique BR (figure 12 b).L'occupation ordonnée de ces trois positions conduit à une surstructure 3D ($a\sqrt{3}.a\sqrt{3}.c$); dans la suite de l'exposé nous appellerons cette organisation le modèle I .

. lorsque l'ion est K^+,Tl^+ou H_3O^+ (cas des gros ions), il occupe dans une maille de la structure moyenne , la position théorique Beevers et Ross.L'organisation des ions ne provoque pas l'apparition d'une surstructure (modèle Ibis).

Les études antérieures effectuées sur des composés non stoechiométriques obtenues par synthèse à 2000°C (x = 0.25) (37) ou par flux vers 1200°C (x = 0.4) (21) ont montré que les ions M^+ s'ordonnaient seulement à courte distance dans l'état de basse température.Les longueurs de cohérence sont comprises entre 10 Å (Na^+) et 40 Å (Ag^+,K^+ ,Tl^+) dans le composé x = 0.25 et atteignent 100 Å (K^+) dans le composé x = 0.4 .Les spectres Raman de ces différents cristaux (fig 9 p.18) montrent un désordre important dans les blocs spinelles .

Remarque: il est possible qu'un léger décentrement existe par rapport à la position BR, mais l'intensité des taches de surtructure sera très faible et nous ne pourrions les voir.

En outre, l'existence dans les composés non stoechiomètriques de mailles moyennes occupées par plusieurs ions conducteurs ne permet pas de rendre compte de l'organisation des ions conducteurs avec les seuls modèles de type I et I bis.

Dans ce chapitre nous étudions l'influence de la densité d'ions conducteurs et des mécanismes de compensation de charge sur l'organisation de ces ions.Cette étude par diffusion des rayons X se fait dans l'état de basse température où les corrélations sont maximales.L'évolution en fonction de la température , de l'ordre dans les plans de conduction, sera examinée dans la troisième partie.

2.1. DETERMINATION DES MODELES DE STRUCTURE LOCALE-BASES DE CALCUL :

La diffusion des rayons X permet de déterminer l'organisation locale des ions conducteurs (cf annexe I).Dans le cas d'un désordre bidimensionnel, l'intensité diffusée est localisée suivant des axes diffus perpendiculaires aux plans désordonnés.Les clichés de diffusion réalisés avec l'axe c de la maille hexagonale parallèle au faisceau des rayons X incidents présenteront un ensemble de taches diffuses correspondant à l'intersection des axes avec la sphère d' Ewald.La longueur de cohérence est déduite de la largeur à mi-intensité des taches diffuses : on utilise la formule de Scherrer (51) :

$$\Delta(2\theta) = \lambda / \xi \cdot \cos\theta_o$$

où $\Delta(2\theta)$ est la largeur à mi-intensité

θ_o est l'angle de Bragg

ξ est la longueur de cohérence

λ est la longueur d'onde des RX

Dans les différents types de désordre l'intensité diffusée est proportionnelle au carré de l'écart moyen à la structure moyenne déterminée par diffraction classique (Bragg).Pour l'exécution des calculs d'intensité nous avons admis qu'il n'y avait aucune corrélation entre les microdomaines.L'intensité diffusée totale est la somme des intensités diffusées par chaque microdomaine et le calcul se ramène à celui d'un seul microdomaine.En faisant cette approximation, nous traitons le domaine comme un petit cristal

l'intensité diffusée est égale à $I_d = \langle F_c \rangle^2 = \langle F - \langle F \rangle \rangle^2$ où

F est le facteur de structure d'une maille du réseau correspondant au modèle d'ordonnancement des ions conducteurs

$\langle F \rangle$ est le facteur de structure du réseau moyen obtenu en utilisant les paramètres de la structure moyenne.

F_c est le facteur de structure calculé pour le domaine ordonné dans une maille de surstructure rendant compte des diffusions observées.

La détermination de l'organisation locale des ions conducteurs s'effectue en comparant les intensités diffusées observées (l'intensité est mesurée au microdensitomètre) avec les intensités calculées à partir de la formule précédente.

2.2. COMPOSES DE TYPE ALUMINE β ET β" RICHES EN IONS CONDUCTEURS :

(x = 0.6 à 0.8)

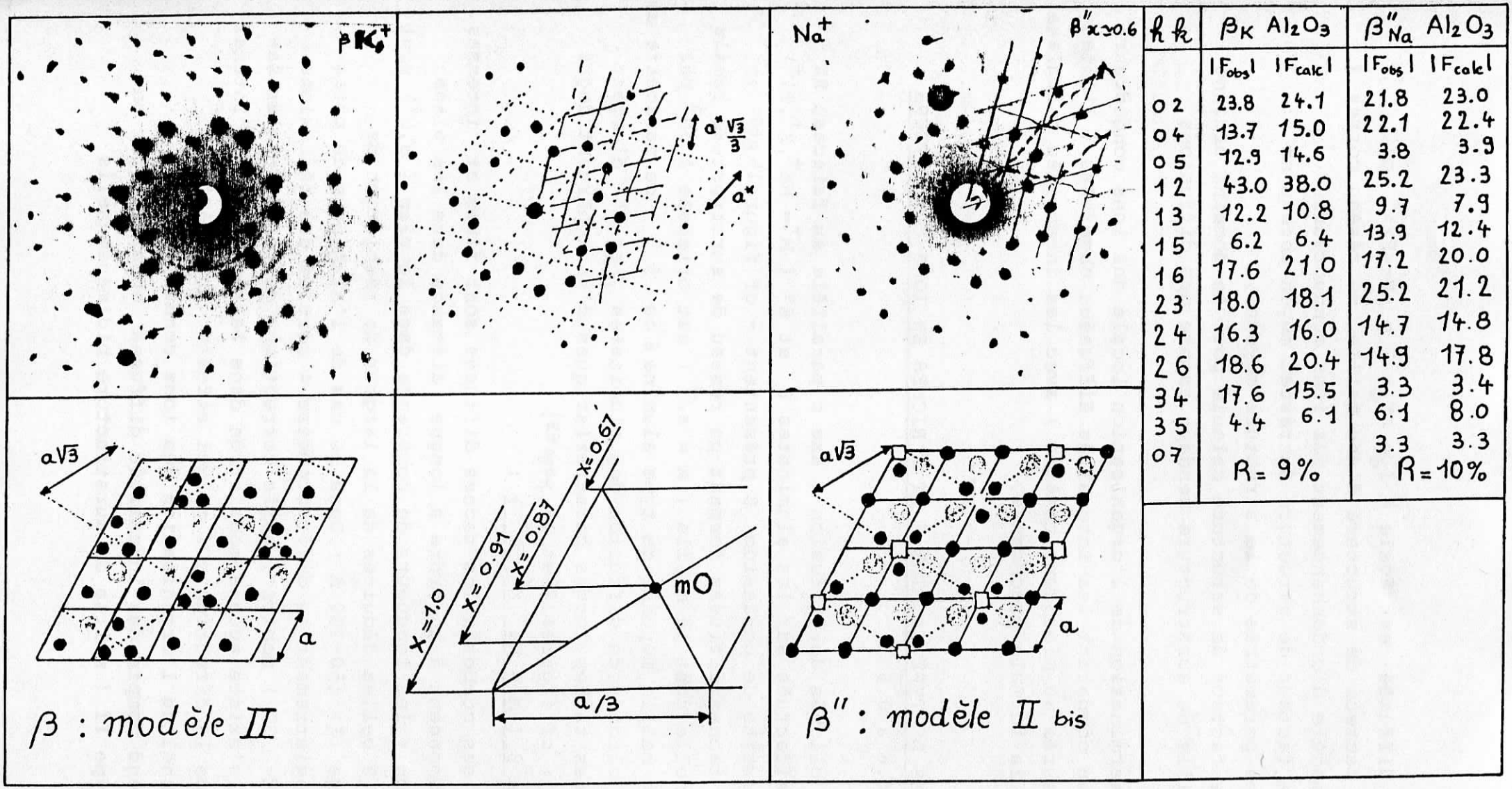
Les clichés de diffusion (axe c parallèle au faisceau RX incident) effectués sur les aluminates β et β" ($M^+ = Na^+, K^+, Tl^+$) et sur le ferrite de potassium β présentent - cf figure 16 p.60- un ensemble de taches diffuses formant un réseau de surstructure locale bidimensionnelle dont la maille ($A = a\sqrt{3}$) est orientée à 30^d par rapport à la maille moyenne de type alumine β ou β " (de paramètre a).

Les clichés de diffusion des aluminates β et β" d'argent présentent des taches larges caractéristiques d'un important degré de désordre (cf figures 17 et 19, page 63).

Aluminates β ($M^+ = Na^+, K^+, Tl^+$) :

Pour ces composés les taches diffuses sont fines et intenses. Elles correspondent à un ordre à longue distance dans les plans de conduction : les longueurs de cohérence dans le plan (a^*, b^*) sont supérieures à celles déduites de la largeur de résolution de notre montage ($\xi > 150\text{-}200$ Å). Dans le cas de l'aluminate de potassium, l'enregistrement au diffractomètre 4 cercles des réflexions 12ℓ ($-30 < \ell < 30$) montre , après corrections de Lorentz-Polarisation, qu'il n'existe aucune modulation dans la répartition d'intensité le long de la direction c , ce qui atteste du caractère bidimensionnel de l'organisation des ions conducteurs.

On rend compte des intensités diffuses observées par un modèle de type II (maille de surstructure bidimensionnelle



h k	β_K Al_2O_3		β''_{Na} Al_2O_3	
	$\lvert F_{obs}\rvert$	$\lvert F_{calc}\rvert$	$\lvert F_{obs}\rvert$	$\lvert F_{calc}\rvert$
0 2	23.8	24.1	21.8	23.0
0 4	13.7	15.0	22.1	22.4
0 5	12.9	14.6	3.8	3.9
1 2	43.0	38.0	25.2	23.3
1 3	12.2	10.8	9.7	7.9
1 5	6.2	6.4	13.9	12.4
1 6	17.6	21.0	17.2	20.0
2 3	18.0	18.1	25.2	21.2
2 4	16.3	16.0	14.7	14.8
2 6	18.6	20.4	14.9	17.8
3 4	17.6	15.5	3.3	3.4
3 5	4.4	6.1	6.1	8.0
0 7			3.3	3.3
	R = 9 %		R = 10 %	

FIGURE 16: Organisation des ions conducteurs dans les composés de type alumine β et β'' riches en ions conducteurs (x= 0.6 à 0.8).Les clichés de diffusion sont réalisés avec l'axe c du cristal parallèle au faisceau RX incident.Les modèles correspondants - β modèle II et β " modèle IIbis - sont indiqués en-dessous de chaque cliché : les ronds noirs représentent les ions conducteurs et les ronds gris les ions oxygène ($O_{[5]}$) du plan de conduction;le modèle III correspond à l'occupation des sites vacants (carrés) du modèle IIbis et au déplacement des ions des triangles de la position X = 0.91 à la position X = 0.67 , toutes les positions tétraèdriques sont alors occupées.Les facteurs de structures observés et calculés sont donnés dans le tableau.

correspondant au groupe d'espace p31m) caractérisé par l'existence de clusters formés de trois ions en positions intermédiaires entre mO et aBR dans une même maille moyenne , qui se groupent autour d'un site BR vide.Les mailles voisines de celles contenant le cluster sont occupées par des ions en position BR (figure 16).La composition moyenne correspondant à ce modèle II est de 1.66 ions conducteurs par maille (a . a . c).

Dans le cas de l'aluminate de potassium β , le meilleur facteur d'accord entre les intensités observées et calculées (R ≃9%) est obtenu pour les paramètres de position des ions déterminés lors de l'étude de la structure moyenne (tableau II).Notons que ce calcul ne fait intervenir aucun paramètre variable et que le facteur d'accord obtenu est voisin des incertitudes de mesure d'un enregistrement densitomètrique de taches faibles.La composition moyenne du cristal d'aluminate de potassium déterminée par rayons X (structure moyenne) et par radioactivation - x = 0.64- est très voisine de la composition théorique du modèle II : x = 0.66 . La répartition des ions potassium dans les différents sites, déterminée par diffraction, est également voisine : 42 % en BR et 58 % en mO au lieu de 40 % et 60 % pour le modèle théorique.Ceci explique la possibilité d'obtenir un ordre à grande distance pour les ions conducteurs.

Pour certains cristaux , l'intensité des taches de surstructure est comparable à celle de taches de Bragg de la structure moyenne:la figure 17 présente le cliché d'un cristal d'aluminate de sodium β .La composition de ce cristal doit être très proche de la composition théorique x = 0.66 du modèle II et ceci permet une extension spatiale maximale de l'organisation des ions conducteurs. (Du fait d'un gradient thermique important ,la composition de nos cristaux peut varier entre x = 0.5 et 0.7 : cf annexe I).

Pour les ions Na^+,K^+,Tl^+ ,la composition x = 0.66 est donc une composition stoechiomètrique pour laquelle on observe un ordre à longue distance 2D.Ceci est en accord avec la minimisation d'entropie observée à cette composition par B.C. Steele et G.Duddley (22) lors d'une étude thermodynamique en fonction de x dans le ferrite de potassium β.

Aluminates β" ($M^+ = Na^+, K^+, Tl^+$) :

Pour ces composés les taches diffuses sont larges. Elles correspondent à un ordre à courte distance dans les plans de conduction: les longueurs de cohérence dans le plan vont de $\xi = 80$ Å (pour le sodium) à $\xi = 20$ Å (pour l'ion thalium): la longueur de cohérence diminue lorsque la taille de l'ion conducteur augmente contrairement à ce qui a été observé dans les aluminates β de composition x = 0.25 (11) .

L'enregistrement microdensitomètrique le long de la direction c^* (figure 18) montre qu'il n'existe pas de modulation et que les corrélations sont uniquement bidimensionnelles.

On rend compte des intensités diffusées par un modèle de type II bis (maille de surstructure bidimensionnelle correspondant au groupe d'espace p31m) très voisin du modèle II: il se caractérise aussi par l'existence de clusters de trois ions en positions intermédiaires entre le site antiprismatique (mO : X =0.87) et le site tétraèdrique (X =1) dans une même maille moyenne qui se groupent autour d'un site tétraèdrique vacant (figure 16); six sites tétraèdriques autour d'un site vacant sont occupés. La maille de surstructure ($A = a\sqrt{3}$) contient deux ions en site tétraèdrique et un cluster ce qui correspond à 1.66 ions conducteurs par maille moyenne (a . a . c) .

Le meilleur facteur d'accord - R ≃ 10 % - entre les intensités observées (figure 16) et les intensités calculées est obtenu pour les paramètres de positions suivants :

Na en site tétraèdrique: X =I

Na en site mO décentré : X =0.91

O en site décentré : X =0.32

la position X = 0.91 est intermédiaire entre le site mO et le site tétraèdrique (cf figure 16).

Or les résultats d'affinements de la structure moyenne (tableau II) conduisent à une localisation légèrement différente (X = 0.95) , c'est à dire à mi-chemin entre la localisation du modèle II bis

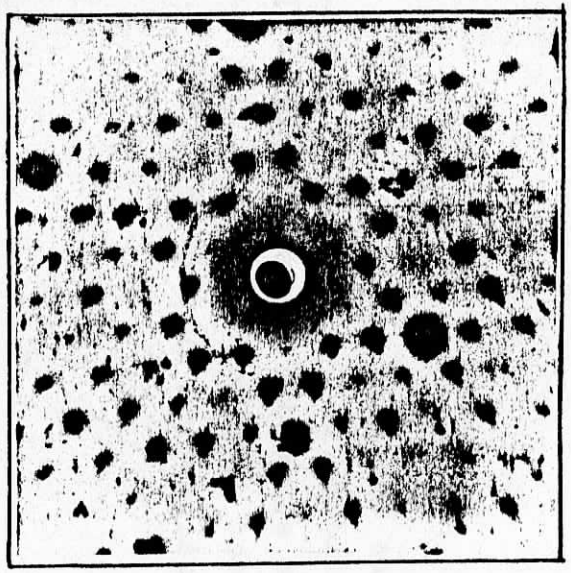


FIGURE 17 : Cliché de diffusion d'un cristal d'aluminate de sodium β dont la composition est voisine de x = 0.66, réalisé à 300 K avec l'axe c du cristal parallèle au faisceau RX .

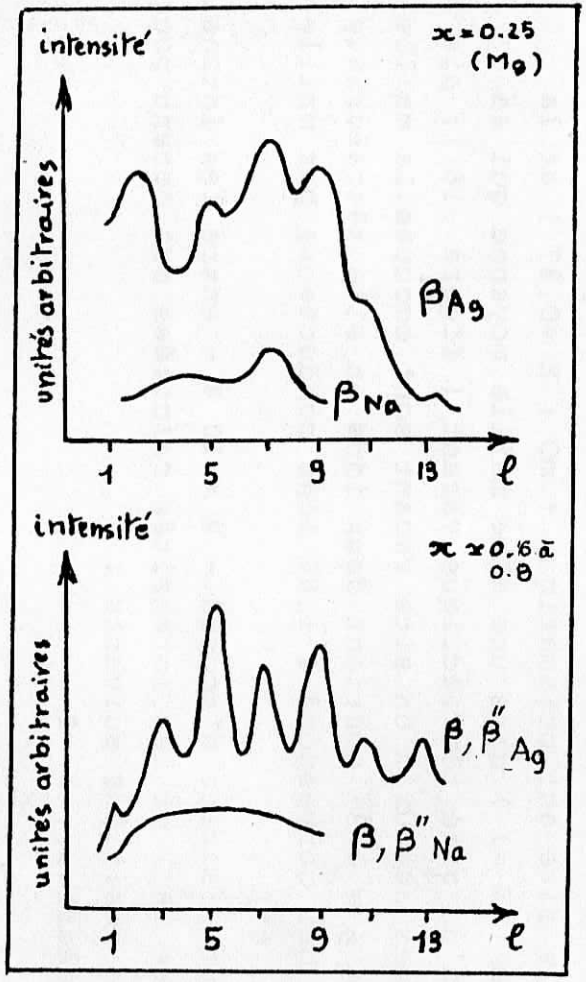


FIGURE 18 : Comparaisons des modulations de l'intensité diffusée le long de la direction c^* pour les aluminates de sodium et d'argent.

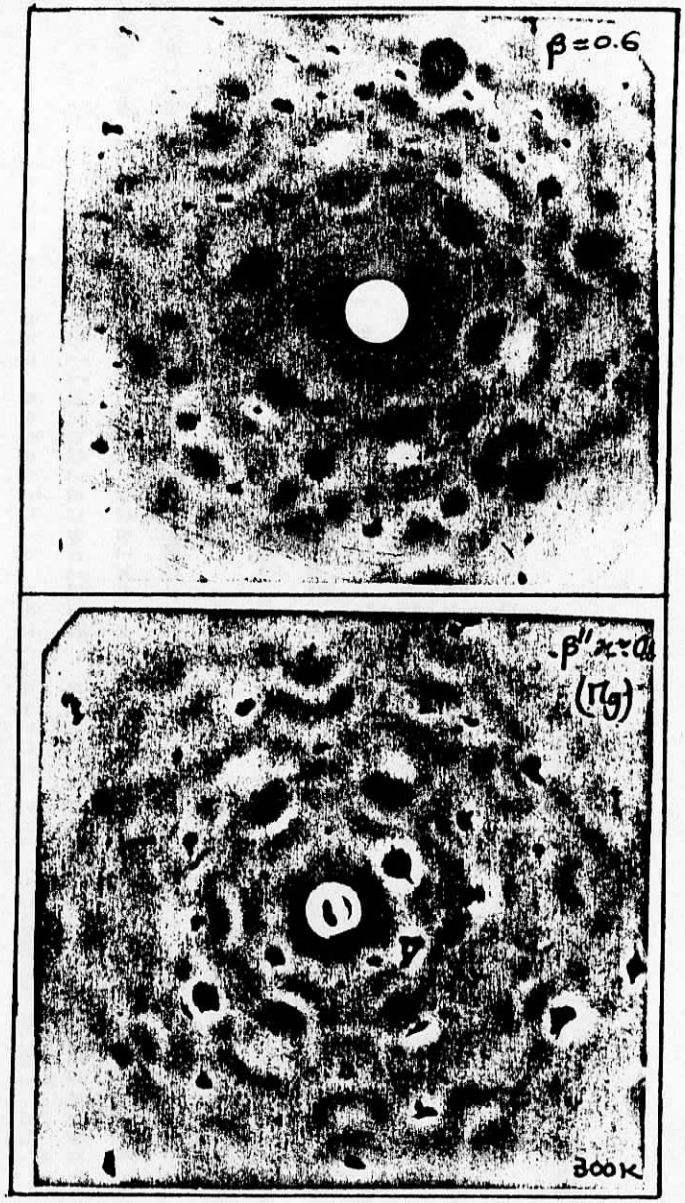


FIGURE 19 : Clichés de diffusion des aluminates d'argent β et β" de compositions voisines et dopés au magnésium , réalisés avec l'axe c du cristal parallèle au faisceau RX.

et le site tétraèdrique.Cette contradiction apparente peut être levée facilement: la composition de nos cristaux d'aluminate de sodium β" est de 1.74 ions conducteurs par plan maille , ce qui est plus riche que le modèle IIbis (1.66); un deuxième type d'organisation locale peut exister dans les plans de conduction :il correspondrait à un modèle où tous les sites tétraèdriques (deux par maille) sont occupés (modèle III).La structure moyenne donne la superposition des deux types de modèles (III et IIbis) et ceci conduit à un maximum de densité électronique intermédiaire entre les positions X =0.91 (modèle IIbis) et X = 1 (modèle III).

La composition x =0.66 est peut être aussi une composition stoechiométrique pour les aluminates β" de sodium , de potassium et de thalium ; la composition théorique de la phase β" - x = 1 - existe localement et sa synthèse est peut être possible.Il semble que , jusqu'à x = 0.66 la phase β soit la plus stable tandis qu'au dessus de cette composition ce soit la phase β" .

_Aluminates_d'argent_:

Le cas des aluminates d'argent est totalement différent des autres aluminates (sodium , potassium , thallium): dans le plan ($a^* b^*$) la longueur de cohérence est inférieure à 10 Å à 30 K , aussi bien dans la phase β que dans la phase β", les clichés de ces composés étant quasiment identiques (fig 19) .Par contre on observe une modulation importante de l'intensité diffusée le long de la direction c^* (cf figure 18); on peut rendre compte de cette modulation par la corrélation locale des occupations des différents sites tétraèdriques de plans de conductions différents, chaque site étant alternativement vide ou occupé le long de la direction c ; ceci rend compte en particulier des taches diffuses larges suivant un réseau $a\sqrt{3}/3 \cdot a\sqrt{3}/3$ observées sur les clichés de diffusion réalisés avec l'axe c du cristal parallèle au faisceau RX incident (figure 19).

Dans les composés à l'argent la composition x = 0.66 n'apparait pas comme une composition particulière.

2.3 RAPPELS SUR L'ORGANISATION DES IONS CONDUCTEURS POUR LA COMPOSITION PERITECTIQUE DE L'ALUMINE β : x = 0.25 :

Les aluminates β de composition x = 0.25 ,ayant un mécanisme de compensation de charge de type M_1 (oxygènes

interstitiels) ont été étudiés par diffusion des rayons X par J.P. Boilot et G.Collin (11,37).Les résultats principaux de leur étude sont les suivants :

. les clichés de diffusion des aluminates de potassium et de thallium β s'interprètent par l'existence simultanée dans les plans de conduction des types d'organisation locale des modèles II , de composition x = 0.66 , et Ibis , de composition x = 0 (cas des gros ions). La longueur de cohérence est au maximum de 50 Å . Cette valeur limite correspond à une destruction de la cohérence par une répartition homogène des oxygènes interstitiels (0.12 par plans maille).

. les clichés de diffusion des aluminates d'argent (figure 20) s'interprètent suivant un modèle voisin de celui observé dans l' aluminate d'argent β stoechiométrique (x = 0) donné figure 12c mais où les sites aBR sont partiellement occupés par des ions argent.

. le cas de l'aluminate de sodium β (figure 20) est particulièrement délicat à interpréter car il correspond à un désordre quasi-total des ions conducteurs; un motif de trois paires d'ions sodium en site mO autour d'un site aBR vide permet de rendre compte d'une partie importante du diagramme.

La longueur de cohérence atteint 50 Å pour les ions argent alors qu'elle ne dépasse pas 20 Å pour les ions sodium (même à 30K).

2.4. INFLUENCE DU MECANISME DE COMPENSATION DE CHARGE :

Nous avons étudié de façon qualitative l'influence du mode de compensation de charge sur l'organisation locale des ions conducteurs pour deux types de mécanismes dans les cristaux x = 0.25:

. mécanisme M_1 : oxygènes interstitiels associés à un défaut de Frenkel (cf figure 5)

. mécanisme M_2 : substitution d'ions Al^{3+} par des ions Mg^{2+} (cf § 1.2. première partie).

Dans les cristaux étudiés par Boilot et Collin, Le Cars (37, 84) mécanisme M_1 assure la totalité de la compensation électrique des x ions conducteurs excédentaires; dans les cristaux dopés au magnésium les mécanismes M_1 et M_2 concourent à part égale à la compensation de charge.

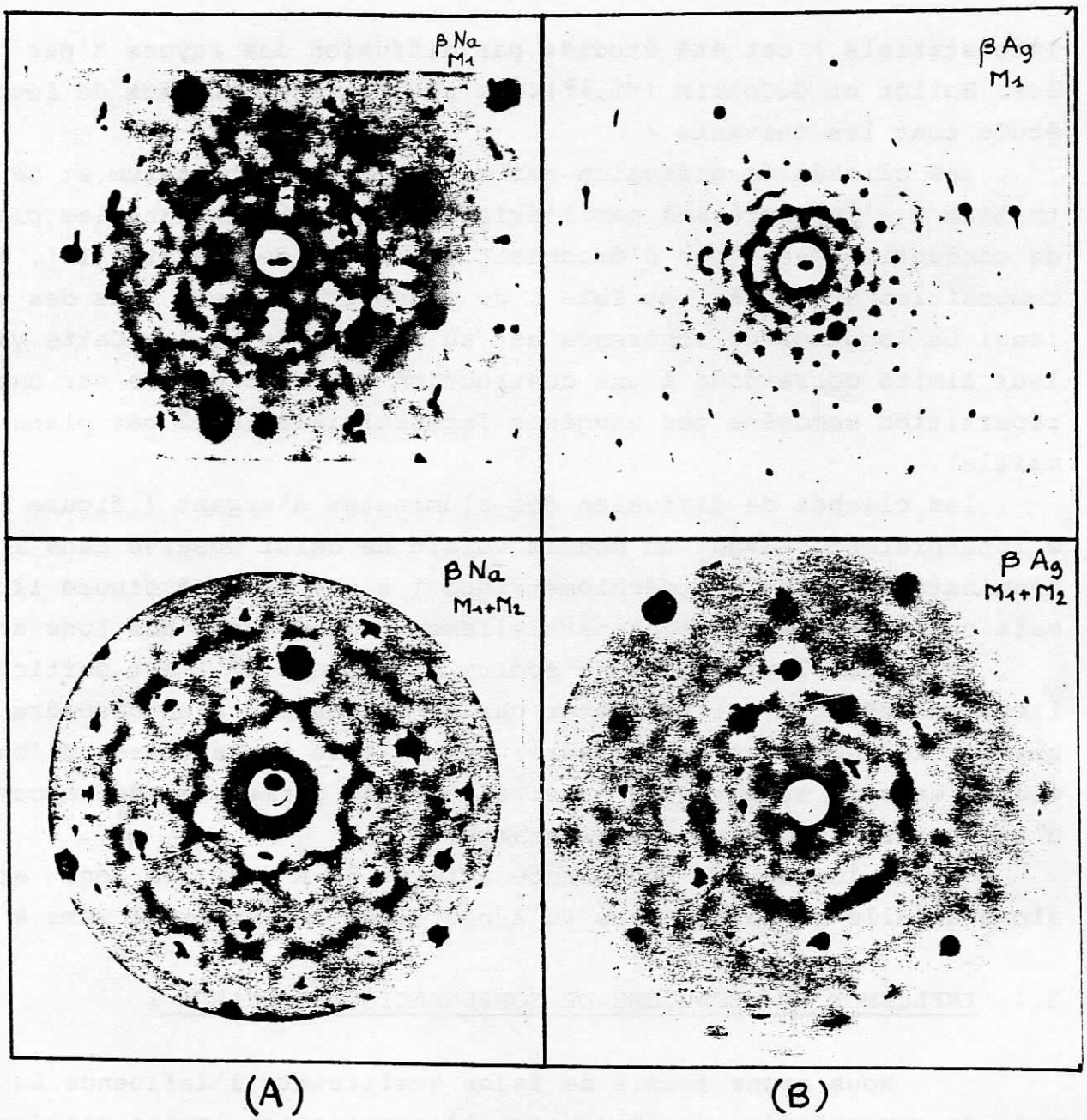


FIGURE 20 : Comparaison des clichés de diffusion RX réalisés avec l'axe c du cristal parallèle au faisceau RX incident , pour des cristaux d'aluminates de sodium (A) et d'argent (B) de composition x = 0.25 (phase β).Les clichés supérieurs correspondent aux composés dont le mécanisme de compensation électrique des x cations excédentaires est assuré uniquement par des ions interstitiels O^{2-}(M_1).Les clichés inférieurs correspondent à des cristaux où le mécanisme M_1 et la substitution d'ions Mg^{2+} aux ions Al^{3+} (mécanisme M_2) assurent à part égale la compensation de charge.

Les clichés des aluminates de potassium et de thalium sont identiques quelque soit le mécanisme de compensation de charge.

Le cliché de l'aluminate de sodium dopé à la magnésie (figure 20) est très voisin de ceux des aluminates de potassium et de thallium et l'on peut rendre compte de la majeure partie des diffusions par l'existence simultanée de microdomaines de type Ibis et II dans les plans de conduction.Les longueurs de cohérence sont légèrement plus grandes : sodium : $\xi \simeq 20$ Å; potassium $\xi \simeq 60$ Å (cf figure 36 page 111). La figure 20 compare les clichés des aluminates d'argent: celui du cristal dopé au magnésium apparait comme la superposition du motif observé pour les compositions $x = 0$ et $x = 0.25$ $-M_1$ .La longueur de cohérence est bien inférieure ($\xi = 10$ Å) ,dans les cristaux dopés, à celle observée dans les composés avec oxygènes interstitiels. L'influence de ces ions semble opposée suivant l'ion conducteur: la présence d'ions O_i^{2-} limite l'organisation des ions sodium alors qu'elle apparait favoriser l'ordonnancement des ions argent; ceci est à mettre en rapport avec la formation de liaisons Ag-O (cf ch.1 première partie).

2.5. CONCLUSIONS :

L'étude par diffusion des RX des aluminates β et β" de composition $x = 0.6$ à0.8 met en évidence deux types de comportement:

. les ions Na^+, K^+, Tl^+ peuvent s'ordonner à plus ou moins longue distance dans les plans de conduction (ordre 2D) et la composition $x = 0.66$ apparait comme une composition stoechiomètrique (ordre à longue distance).*

. les ions Ag^+ sont corrélés le long de la direction c alors que dans les plans de conduction les corrélations restent limitées à une ou deux mailles moyennes ($\xi = 10$ Å).

Les compositions intermédiaires entre $x = 0$ et $x = 0.66$ de la phase β se caractérisent par l'existence dans les plans de conduction des modèles d'organisation correspondant aux stoechiométries limites ($x=0$ et $x=0.66$).Cependant dans le cas des petits ions (argent , sodium) le mécanisme de compensation de charge modifie l'organisation locale: la présence d'oxygènes interstitiels induit un désordre plus important des ions sodium mais un ordre plus grand des ions argent, sans doute du fait de l'existence de liaisons partiellemnt covalentes Ag-O.

*Rq : une étude thermodynamique (Steele et al,22) avait mis en évidence un phénomène d'ordre pour $x \simeq 0.66$.

Cette étude conduit aux interrogations suivantes:

. pourquoi l'ordre entre les ions sodium, potassium et thallium reste-t-il bidimensionnel alors qu'il est à grande distance ($\xi > 200$ Å)?

. pourquoi les ions argent sont-ils corrélés de plan à plan alors que les corrélations dans un plan de conduction sont à très faible distance ($\xi \simeq 10$ Å) ?

L'influence du réseau hôte est faible mais le désordre est plus élevé dans la phase β" (ξ est toujours inférieure à 80 Å) et l'on observe que contrairement au cas de la phase β la longueur de cohérence décroit avec la taille de l'ion conducteur. Ceci peut s'expliquer par des raisons stériques: les sites disponibles dans la phase β pour les gros ions sont plus vastes et mieux définis que dans la phase β".

Les comportements différents des ions conducteurs semblent indiquer que les interactions entre ions sont responsables de l'ordonnancement.Dans la suite de notre étude nous essayerons de déterminer la nature - statique ou dynamique - des désordres observés.

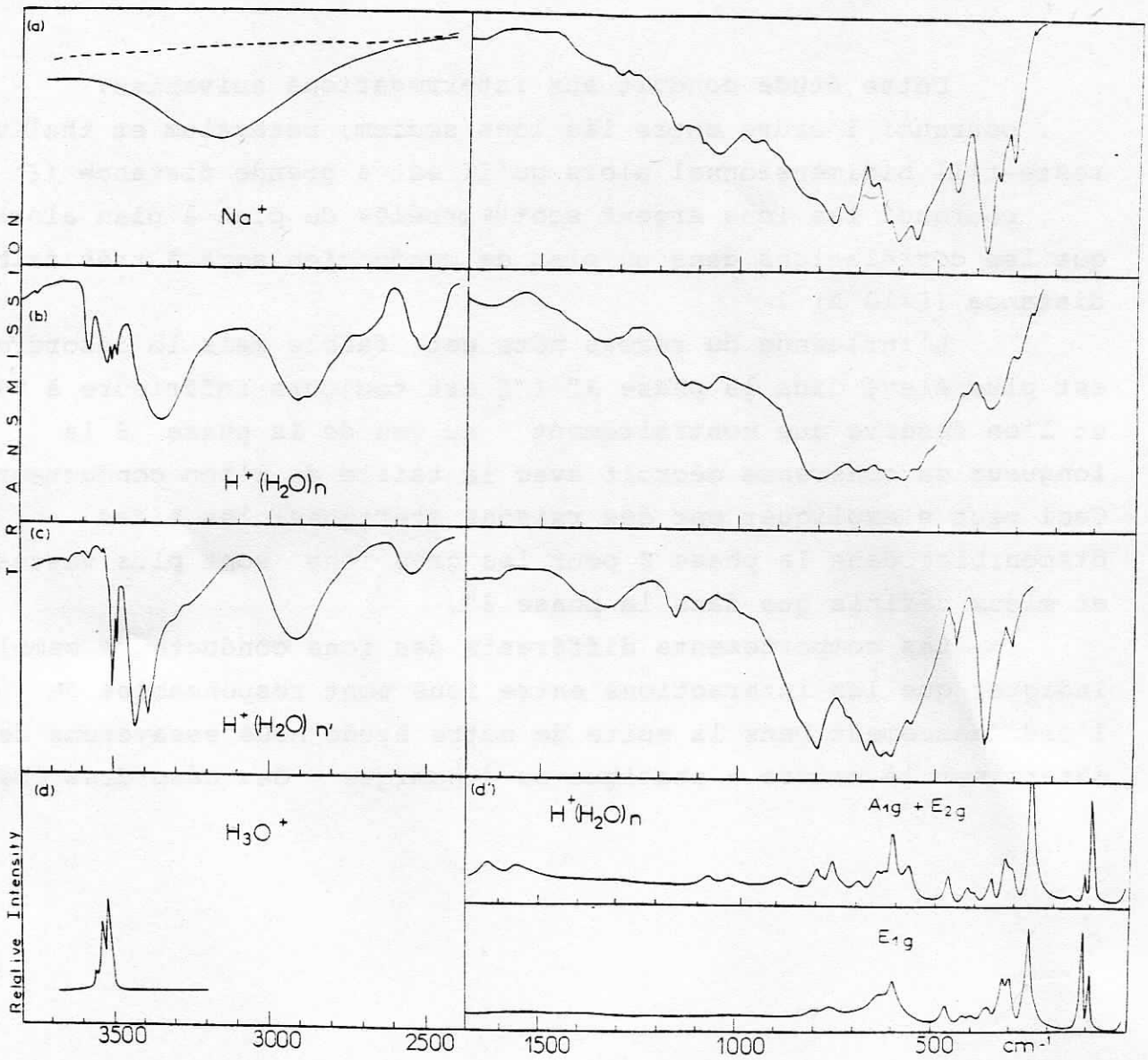


FIGURE 21 (A) : Spectres de vibration des aluminates d'hydroxonium β (b, c : IR; d, d' : Raman) Le spectre IR de l'aluminate de sodium β est donné en référence (a); le spectre en --- est obtenu après déshydratation à 300°C. Le spectre Raman de l'aluminate d'oxonium β (d) est celui du composé stoechiométrique obtenu par traitement thermique du composé à l'ammonium (cf annexe).

Chapitre 3 : NATURE ET LOCALISATION DES ESPECES PROTONEES

Dans ce chapitre, nous étudions la nature et la localisation d'espèces protonées dans les réseaux hôtes de type β et β" Al_2O_3.

La possibilité d'échanger les cations Na^+ par des espèces protonées a été mise en évidence par H. Saalfeld (43) et J.T. Kummer (13) mais la nature exacte de ces espèces était inconnue. Nous avons essentiellement travaillé en utilisant l'absorption infrarouge car les atomes d'hydrogène des ions NH_4^+ ou $H^+(H_2O)_n$ sont difficilement visibles par diffraction de RX et ils ne donnent pas lieu à une diffusion Raman importante.

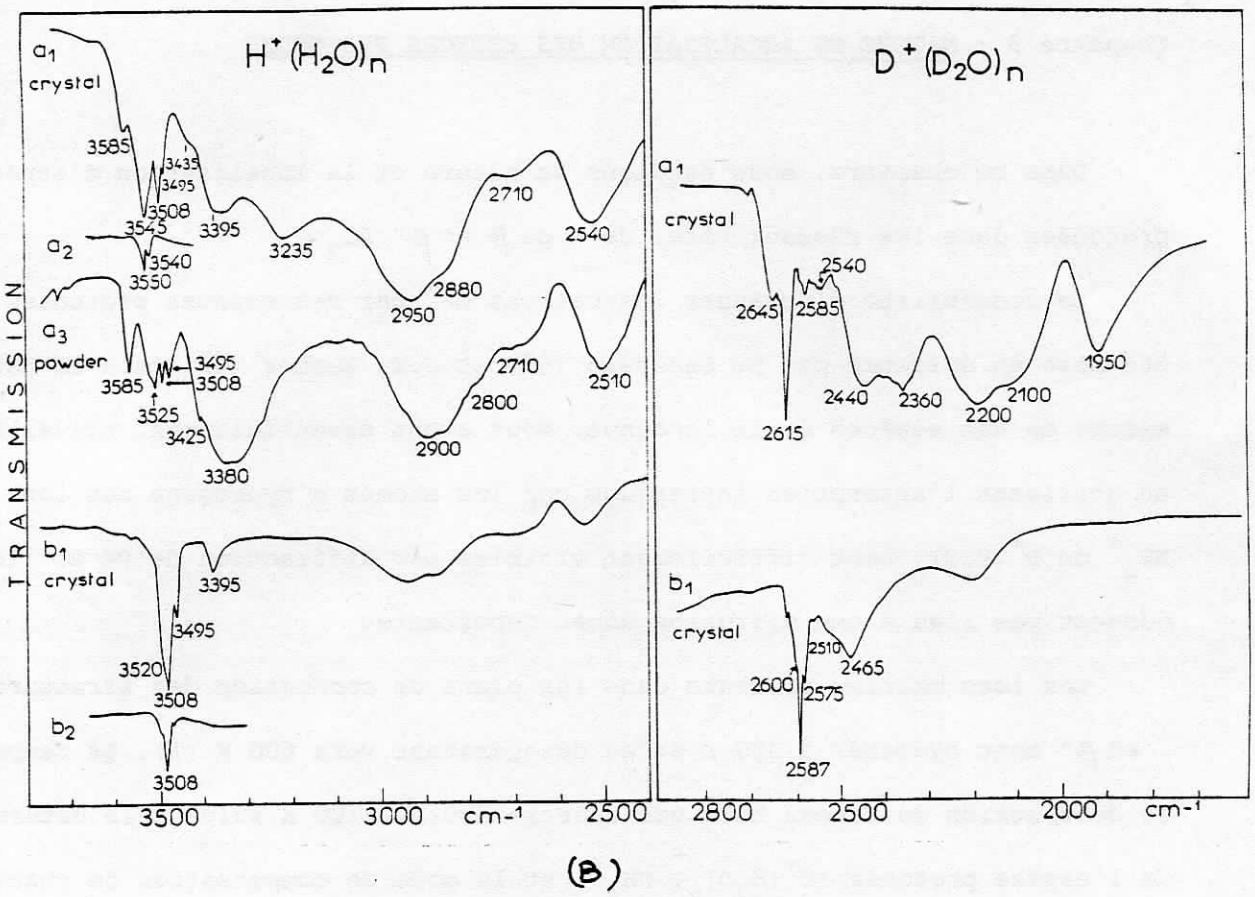
Les ions oxonium présents dans les plans de conduction des structures β et β" sont hydratés à 300 K et se déshydratent vers 600 K (16). La température de destruction du réseau hote varie entre 800 et 1100 K suivant la nature de l'espèce protonée ($H^+(H_2O)_n$, NH_4^+) et le mode de compensation de charge.

Le domaine des vibrations de valence ν_{O-H} et ν_{N-H} s'étend entre 1000 et 4000 cm^{-1} selon la force des liaisons hydrogènes. Dans ce domaine, aucun mode de vibration du réseau hote n'est observé et les multiples bandes présentes peuvent être attribuées à des groupements A-H (A = N ou O) car elles se déplacent de façon appropriées par deutération. Pour les identifier nous avons utilisé les techniques suivantes : déshydratation progressive, dichroïsme, dilution isotopique, échange partiel par des cations M^+ dont la localisation est connue et qui ne donnent pas de modes de vibration dans la région ν_{O-H} ($M^+ = Na^+$, Ag^+, K^+). Les résultats concernant les aluminates d'hydroxonium β et β" seront discutés en premier ; les aluminates, gallates et ferrite β d'ammonium seront ensuite étudiés.

3.1 - HYDRATES DE PROTONS

31 - Structure β Al_2O_3

La composition de l'aluminate d'hydroxonium β est 11 Al_2O_3, n H_2O avec n voisin de 6 pour la forme "hydratée" et n voisin de 4 pour la forme déshydratée



(B)

FIGURE 21β: Spectres de vibrations des aluminates d'hydroxonium β.

Comparaison des spectres des aluminates hydratés (a_1, a_2, a_3) et déshydratés (b_1, b_2).

Les spectres a_2 et b_2 correspondant aux composés isotopiquement dilués.

(aluminate d'oxonium). Le mode de préparation des composé est indiquée dans l'annexe 1.

311 - Composé déshydraté (H_3O^+) :

- Considérations structurales :

Les sites possibles pour l'ion H_3O^+ sont BR, aBR et mo. Le rayon ionique est assez important (r = 1.38 Å) pour que le site BR soit occupé (partie I). Le site aBR peut être exclu car la distance trop courte $O_{H_3O^+}$ - H...$O_{(4)}$ (2.4 à 2.5 Å) conduirait à une liaison hydrogène forte et symétrique dont la bande intense caractéristique vers 1500-2000 cm^{-1} (46) n'est pas présente sur les spectres.

Les configurations probables (distances O - H...O et angles OHO) des ions H_3O^+ en BR et mO sont indiquées sur la figure 22(c). Les liaisons hydrogènes sont supposées linéaires. Dans la situation où il y a un seul ion par plan maille, les sites BR ou mO peuvent être occupés ; si deux ou trois ions H_3O^+ coexistent dans un même plan maille, la position mO est la seule possible pour des raisons stériques. Dans ces configurations, les ions H_3O^+ se repoussent vers les sites aBR et l'ion H_3O^+ est déformé.

- Attributions :

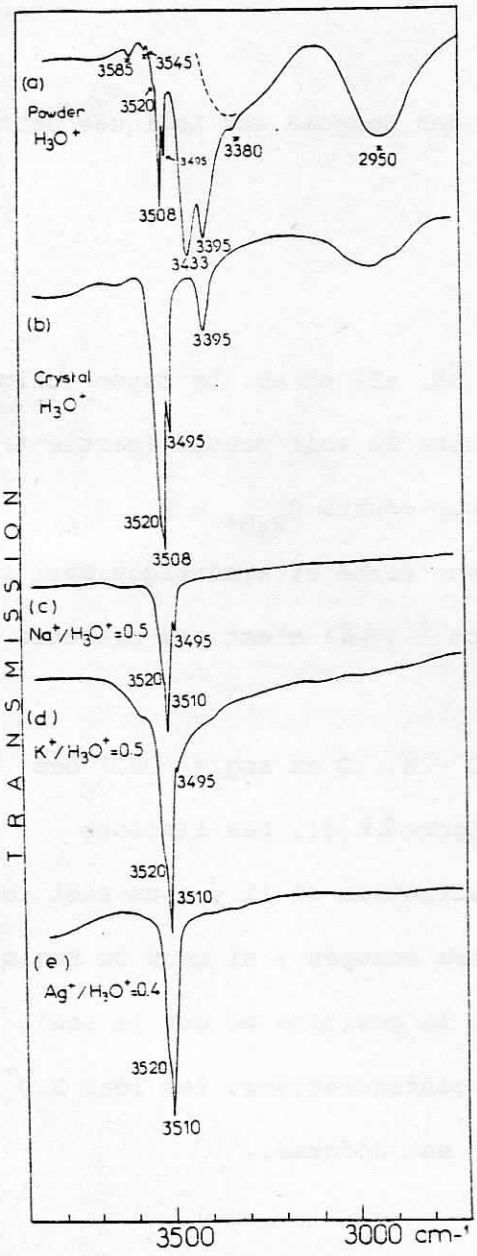
La figure 21 présente le spectre infrarouge d'un monocristal deshydraté ; on observe :

une bande forte à 3508 cm^{-1} avec une épaule à 3520 cm^{-1},

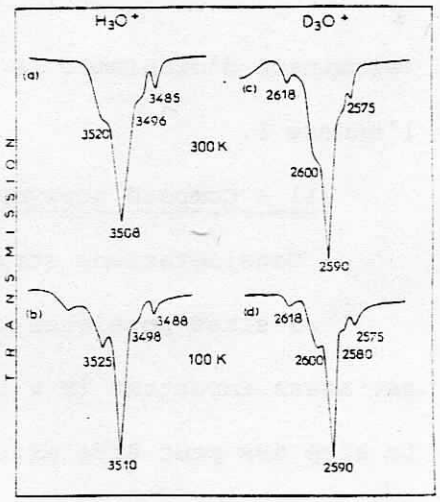
une bande très faible à 3495 cm^{-1}

une bande d'intensité intermédiaire à 3395 cm^{-1}.

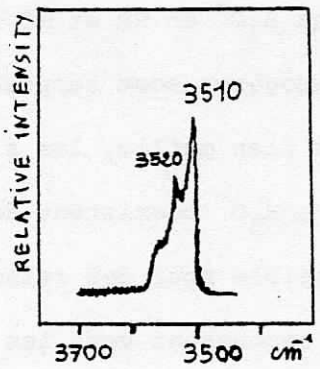
L'intensité relative des deux bandes à hautes fréquences augmente dans les composés mixtes Na^+-H_3O^+ et K^+-H_3O^+ et ces deux bandes sont les seules observées dans le composé mixte H_3O^+-Ag^+. Une bande, inobservée dans le spectre du monocristal (21Bb), apparait forte dans le spectre d'un échantillon polycristallin. La symétrie de ce mode de vibration est donc A_{2u} tandis que celle des modes observés dans le spectre du monocristal est E_{1u} (cf. annexe 1).



(C)



(E)



(D)

Fig : 21 :

(C) Comparaison des spectres de l'aluminate d'oxonium pur et de ceux de cristaux mixtes $M^+ - H_3O^+$ avec $M^+ = Na^+, K^+, Ag^+$.

(D) Spectre Raman de l'aluminate d'oxonium β stoechiométrique.

(E) Effet de température sur les bandes ν_{O-H} des ions H_3O^+ seuls (BR et mO).

Site BR :

Sachant que les gros ions occupent préférentiellement le site BR, on peut penser que dans un composé mixte M^+-H_3O^+ ($M^+ = Na^+, Ag^+$) l'ion H_3O^+ occupera le site BR.

La bande (ν = 3508 cm^{-1}) qui subsiste dans les composés mixtes (le rapport de M^+/H_3O^+ est supérieur à 0,4) est attribuée à un ion H_3O^+ en site BR tandis que les bandes qui disparaissent sont attribuées à des ions en situation de double occupation.

Cette attribution est confirmée par les spectres IR et Raman (figure 6) de l'aluminate d'oxonium stoechiométrique où seule la bande à 3508 cm^{-1} et son épaule à 3520 sont observée. L'ion H_3O^+ a été localisé en BR par diffraction de RX dans ce composé (partie I).

La fréquence du mode de vibration est particulièrement élevée et elle correspond à un ion très peu lié par liaison hydrogène. Les bande ν OH sont fines (10 cm^{-1} à mi-hauteur à 300 K) et leurs fréquences augmentent quand on abaisse la température. Ceci démontre que les oscillateurs O-H sont quasiment libres de toute liaison hydrogène comme la distance BR-oxygène voisin (2,85 Å) le laissait prévoir. Cet ion H_3O^+ est aussi caractérisé par l'absence de couplage intermoléculaire. Les bandes ν O-H du composé isotopique dilué (H/D $\simeq$ 5 % : soit environ 0,01 % espèces HOD_2^+ par plan maille) sont aux mêmes fréquences que celles du composé hydrogéné (tableau VI et figure 21 A).

Cela indique l'existence de deux distances O - H...O non équivalentes mais de longueurs très voisines : la corrélation établit par A. Novak (45) entre la variation de fréquence $\Delta\nu$ de la vibration de valence et la variation de distance O - H...O, r, permet de chiffrer la différence à moins de 0,01 Å.

La similitude des bandes ν O-H des espèces H_3O^+ et HOD_2^+ pose le problème du couplage intramoléculaire, c'est-à-dire de l'existence de vibrations symétriques ν_s et antisymétrique dégénérée ν_d pour cet ion H_3O^+. Les rapports isotopiques (tableau VI) sont identiques pour les deux bandes ν_{O-H} (3508 et

TABLEAU VI (A) : Modes attendus pour un ion H_3O^+ de symétrie C_s dans le groupe facteur D_{6h} :

ν_3, δ_3 $\quad A'$ $\quad \underline{A_1g} + A_2g + B_1u + B_2u + \underline{E_2g} + \underline{E_1u}$

ν_1, δ_1 $\quad \begin{cases} A' & \underline{A_1g} + A_2g + B_1u + B_2u + \underline{E_2g} + \underline{E_1u} \\ A'' & B_1g + B_2g + \underline{E_1g} + A_1u + \underline{A_2u} + E_2u \end{cases}$

Les modes actifs sont soulignés : IR —
Raman ═

TABLEAU VI B : Vibrations de valence ν_{O-H} observées en I.R. pour les ions H_3O^+ et D_3O^+ dans les différents sites de la structure βAl_2O_3

Site	H_3O^+ monocristal[a] cm^{-1}	H_3O^+ poudre	D_3O^+ monocristal cm^{-1}	$\frac{\nu_H}{\nu_D}$	Symétrie D_{6h}	Attribution ion C_s	Attribution contact
BR[b]	3520 ep	3520 ep	2600 ep	1.354	E_{1u}	ν_{O-H}	O-H...O 2
(toujours occupé)	3508 F	3508 F	2590 F	1.354		ν_{O-H}	O-H...O 5
mO(1)[b] inoccupé	3500 ep	...	2580 ep	1.357	E_{1u}	ν_{O-H}	O-H...O 2
après substitution par Ag^+	3495 m	3496 m	2575 m	1.357		ν_{O-H}	O-H...O 5
mO(2)[b] inoccupé après toute substitution (Na^+,Ag^+,K^+)	...	3433 F	...	...	A_{2u}	A'' ν_d	O-H...O 4
	3395 F	3395 F	2465 F	1.35	E_{1u}	A' ν_s	O-H...O 5

a : les modes observés sur les monocristaux dans notre montage (cf annexe 1) sont de symétrie E_{1u}

b : les configurations des ions H_3O^+ dans les différents sites sont donnés sur la figure 22 : BR : Beevers et Ross; mO(1) : site mO de simple occupation (22b) mO(2) : site mO en double occupation (22c).

Les modes actifs en I.R. pour le groupe facteur D_{6h} sont de symétrie E_{1u} et A_{2u}

3520 cm^{-1}) alors que le rapport isotopique d'une vibration ν_{O-H} symétrique est attendue supérieure de façon significative (46) à celui d'une vibration antisymétrique.

Le spectre Raman correspondant présente (44) deux bandes à 3510 et 3520 cm^{-1} respectivement. L'intensité semblable de ces bandes est une raison supplémentaire pour proposer une attribution en terme de deux types de vibrateurs O-H relativement indépendants. La symétrie de cet ion serait celle d'une pyramide distordue.

Site MO :

Les bandes à 3433 et 3395 cm^{-1} qui disparaissent (fig.21) des cristaux mixtes sont attribuées à des clusters d'ions H_3O^+ occupant deux (ou trois) sites MO dans un même plan maille ; cette configuration est décrite figure 21C. La bande de symétrie A_{2u} (ν = 3433 cm^{-1}) dans le groupe facteur D_{6h} est attribuée à la vibration antisymétrique ν_d (A") de l'ion H_3O^+ (tableau VI) et la bande de symétrie E_{1u} (ν = 3395 cm^{-1}) est attribuée à la vibration symétrique. Cette attribution basée sur les polarisations (cf. tableau VI) est confirmée par les rapports isotopiques (ρ = 1.37). Il est aussi significatif que l'écart $\nu_d - \nu_s$ (38 cm^{-1}) soit nettement supérieur à celui observé pour les bandes ν_{O-H} des vibrateurs découplés de H_3O^+ en BR (12 cm^{-1}).

Ces ions H_3O^+ situés en MO apparaissent faiblement liés par liaison hydrogène. La fréquence moyenne des bandes ν_{O-H} est environ 100 cm^{-1} plus basse que celle des ions H_3O^+ en BR et elle correspond à une distance $O_{H_3O^+} \cdots O_{cage}$ de l'ordre de 2,75 Å (45). Corrélativement leur largeur ($\Delta\nu_{1/2}$ = 40 cm^{-1}) est plus forte.

Les bandes de faible intensité, situées à ν = 3500 et 3495 cm^{-1} (table VI) disparaissent seulement dans le composé mixte A_g^+-H_3O^+ (figure 21B). Elles sont attribuées à un ion H_3O^+ situé en MO dans un plan maille simplement occupé. La fréquence, la largeur des bandes et les rapports isotopiques correspondent à un environnement comparable à celui du site BR, ce qui est en accord avec

TABLEAU VI C : Vibrations de valence[a] ν_{O-H} observées en I.R. dans les aluminates d'hydroxonium β : $H^+(H_2O)_n$ β Al_2O_3

ν_{OH} cm^{-1}	ν_{OD} cm^{-1}	ν_H/ν_D	Attribution
3380 F	2440 F	1.355	vibrateur terminal de H_2O
2900 F	2200 F	1.34	vibrateur terminal de H_3O^+
2540 F	1950 F	1.30	liaison centrale O-H...O

ν_{OH} cm^{-1}	ν_{OD} cm^{-1}	ν_H/ν_D	Attribution
3585mF	2645 mF	1.355	vibrateur terminal de H_2O
3545 F	2615 F	1.355	
3235 F	2360 mF	1.365	vibrateur terminal de H_3O^+
2880 F	2150 ep	1.34	liaison centrale O-H...O
2710ep			

F : forte mF : moyennement forte ep : épaule

a : ces bandes se superposent à celles du tableau VI B dans les composés non traités thermiquement à 400°C

la localisation proposée. La concentration de cette espèce est faible.

Les bandes d'absorption IR des modes de déformation des différents ions H_3O^+ sont situés vers 1615 (δ_{O-H}) et 1160 (γ_{O-H}). Leur faible intensité ne permet pas une différentiation selon les sites.

CONCLUSION

L'analyse des spectres de vibration est cohérente avec l'existence d'ions H_3O^+ dans les plans de conduction.

Les ions dans une configuration stoéchiométrique (un seul ion par plan maille) occupent le site BR. Les ions en situation d'occupation multiple (deux ou trois par plan maille) sont localisés près de la position MO. Tous ces ions sont peu liés par liaison hydrogène en particulier l'ion en BR est remarquablement libre.

312 - Composé "hydraté" (H_3O^+, n H_2O) dans γ

Des molécules d'eau peuvent pénétrer les plans de conduction et solvater les ions H_3O^+ ; différentes espèces $H^+(H_2O)_n$ peuvent se former.

- Présentation des spectres :

De nouvelles bandes d'absorption vers 3600, 3300, 2900 et 2500 cm^{-1} se superposent à celles observées dans le composé déhydraté (fig. 21), dans les homologues deutérés les bandes sont observées respectivement vers 2650, 2450, 2200 et 1950 cm^{-1} (tab. VI) et les rapports isotopiques correspondants varient entre 1,36 et 1,3.

Le spectre d'échantillons saturés d'eau (fig. 21A) présente des bandes supplémentaires larges vers 3255, 2880 et 2710 cm^{-1} et fines à 3585 et 3545 cm^{-1}. Les caractéristiques des bandes ν_{O-D} correspondantes sont données dans le tableau VI C.

- Discussion

Les bandes spécifiques des composés hydratés sont attribuées à des espèces H_3O^+-H_2O et H_3O^+-2 H_2O.

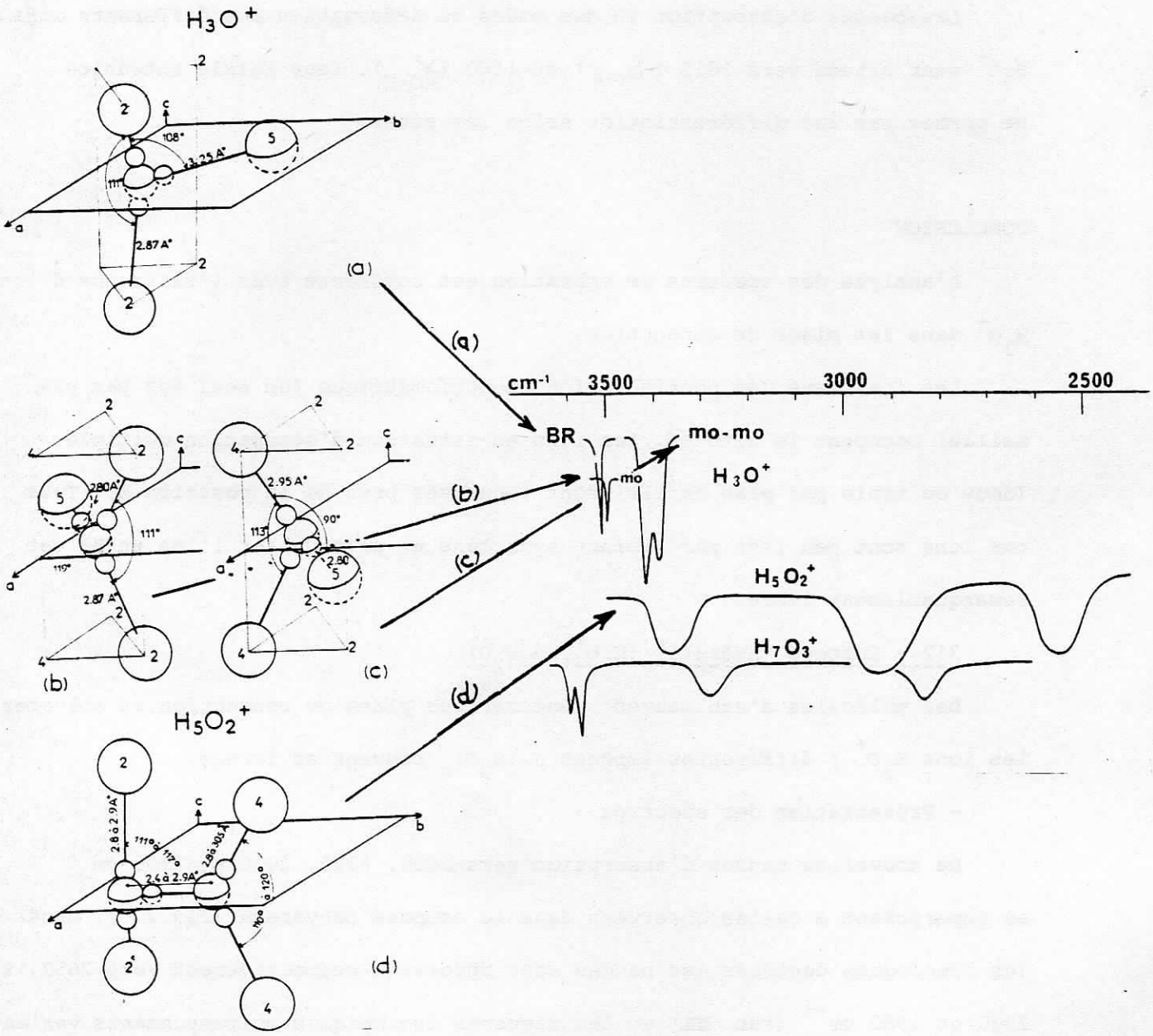


FIGURE 22 : Diagramme résumant les localisations et les attributions des différentes espèces $H^+(H_2O)_n$.

L'espèce H_3O^+-H_2O (ion hydroxonium) peut se présenter sous une forme symétrique ($H_5O_2^+$) ou assymétrique (H_3O^+-H_2O) suivant la force de la liaison centrale O-H-O.

La forme symétrique implique une liaison hydrogène courte de l'ordre de 2,4 à 2,5 Å et elle se traduit par une bande d'absorption IR large et intense vers 1000 cm^{-1}. Une telle bande n'est pas observée sur nos spectres. Les ions hydroxonium présents dans nos composés sont de type asymétrique ; la bande à 2540 cm^{-1} est attribuée à la liaison centrale. La corrélation de Novak (45) permet d'estimer la distance O-H-O à 2,58 Å. Les bandes à 2950 cm^{-1} et 3380 cm^{-1} sont attribuées aux vibrateurs terminaux respectivement de H_3O^+ et de H_2O. Les distances O-H...O déduites de la corrélation (45) sont en bon accord avec la localisation donnée figure 22 d , les atomes d'oxygène de $H_5O_2^+$ étant situés en site MO décentré.

Les bandes caractéristiques du composé saturé d'eau sont attribuées à des espèces $H_7O_3^+$ ($(H_3O^+)_2$, 2 H_2O). Les bandes fines à haute fréquence ($\nu \simeq 3600$ cm^{-1}) correspondent aux vibrateurs terminaux des molécules d'eau ; la forte absorption à 3255 cm^{-1} est attribuée à la vibration centrale. Les atomes d'oxygène de cette espèce sont aussi localisés en mO.

- Conclusion :

Différentes espèces d'hydrates de protons sont présentées dans les plans de conduction de l'aluminate d'hydroxonium : ions oxonium, ions hydroxonium asymétriques (H_3O^+-H_2O), ions dihydroxonium (H_3O^+- 2 H_2O). Les atomes d'oxygènes des différentes espèces sont localisées près des positions mO.

32 - Structure β" Al_2O_3

Considérations structurales

La détermination de la structure moyenne montre qu'il existe deux sites tétraédriques et trois sites prismatiques par plan maille dans la phase β" (fig.23).

La transposition à la structure β" Al_2O_3 de la corrélation entre la distance de l'oxygène le plus proche pour les différents sites et le paramètre C de la maille alumine permet d'estimer les distances O-H-O : 2,6 à 2,7 Å pour

TABLEAU VII : Comparaisons des fréquences et largeur de bande ν_{O-H} des aluminates d'hydroxonium β et β"

ν_{O-H}	$\Delta\nu_{\frac{1}{2}}^{O-H}$	ν_{O-D}	$\Delta\nu_{\frac{1}{2}}^{O-D}$	Espèce	Structure hôte
cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}		
3680	20	2690	-	H_2O	
3500	300	2600	180	H_3O^+ (mixte H_3O^+-Ag^+)	
3450	400	2550	250	"cluster" H_3O^+	β" Al_2O_3
3420	250	-	-	HOD_2^+	
3300	-	-	-		
3050	-	2300	-	$H_5O_2^+$	
2560	350	1950	200	$H_5O_2^+$	
3508	15	2590	11	H_3O^+ en BR (mixte H_3O^+-Ag^+)	β Al_2O_3
3395	42	2465	30	"cluster" H_3O^+ en mO	

un site tétraédrique, 2,8 à 2,9 Å pour un site prismatique (figure 10 g). D'après la corrélation (45) les fréquences ν_{O-H} d'ion H_3O^+ dans ces configurations seront respectivement de l'ordre de 3000 et de 3500 cm^{-1}.

Les résultats d'analyse thermogravimétrique (47,48) montrent la présence dans un plan maille de 2,8 espèces H_3O^+ ou H_2O dans le composé hydraté et de 1,8 espèces dans le composé déshydraté. Le site prismatique est donc prédominant dans le premier composé ; les deux types de sites peuvent être occupés dans le second.

321 - Composé "deshydraté" $(H_3O)^+$

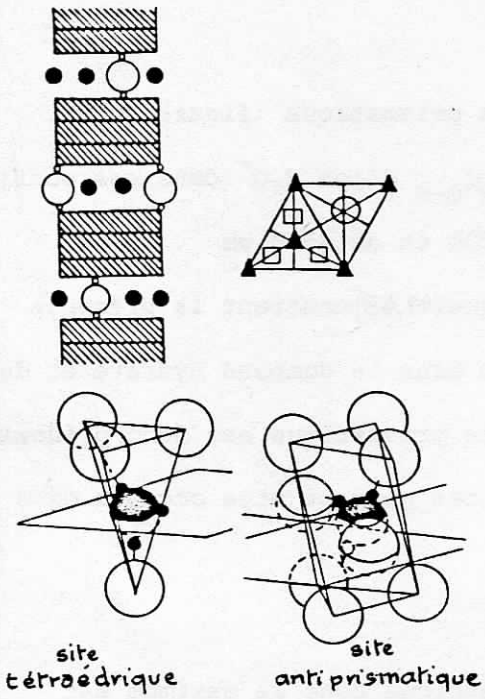
On observe une absorption large et asymétrique dont le maximum est situé vers 3450 cm^{-1} (fig. 23B et table VII) et qui n'est pas polarisée. Dans le spectre de l'échantillon isotopiquement dilué (fig.23Bb) le maximum de la bande d'absorption descend à 3420 cm^{-1}.

Ce massif est attribué à des ions H_3O^+ occupant des sites prismatiques (antiprismes) voisins plus ou moins décentrés. Le nombre moyen d'ions conducteurs (1,6/plan maille) permet l'existence fréquente de configurations ou plusieurs ions occupent un même plan maille et on peut remarquer que la fréquence du massif ν_{O-H} est semblable à celle observée dans la phase β pour des ions H_3O^+ en double occupation (site mO).

La substitution partielle des ions H_3O^+ par des ions Ag^+ fait disparaitre les configurations H_3O^+-H_3O^+ et le maximum d'absorption se déplace vers 3500 cm^{-1}, fréquence voisine de celle d'un ion isolé dans la phase β.

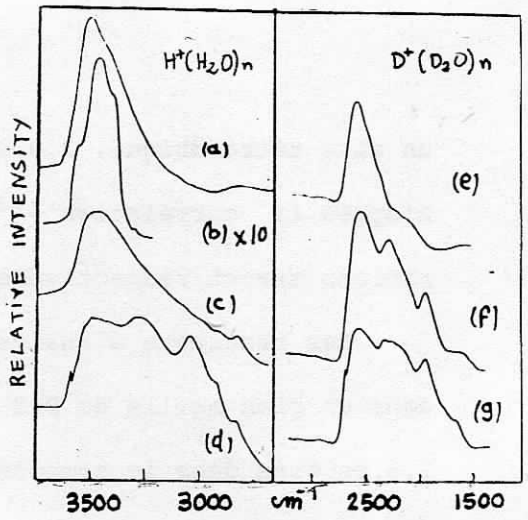
Conclusion

Les ions H_3O^+ occupentprincipalement les sites prismatiques ; dans les configurations où coexistent plusieurs H_3O^+ dans un même plan maille, des décentrements par rapport aux positions théoriques se produisent. Il s'en suit un désordre statique important qui se manifestent par une largeur de raie (tableau VII et figure 23) inhabituelle pour des composés peu lié par liaison hydrogène.

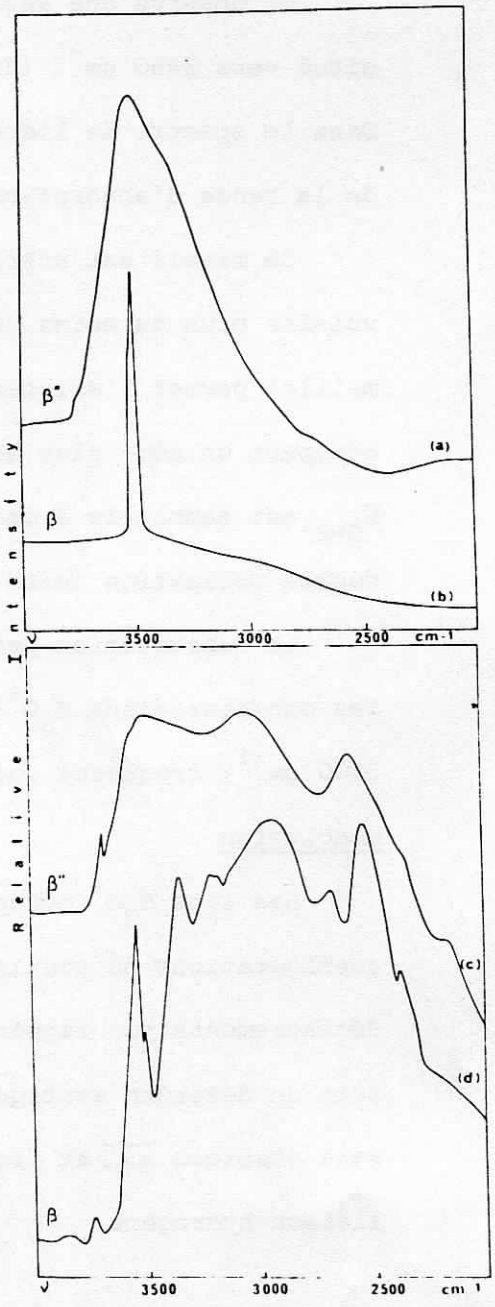


(▲) (□)

(A)



(B)



(C)

FIGURE 23 : Configurations des ions H_3O^+ dans le plan de conduction et spectres IR de l'aluminate d'hydroxonium β'' .

(A) deux types de sites sont disponibles dans le plan de conduction.

(B) Spectres des composés hydrogénés et deutérés à différents états d'hydratation :
cristal mixte H_3O^+-Ag^+ (a) et D_3O^+-Ag^+ (e)
composés isotopiquement dilués (b)
composés déshydratés (c) et (f)
composés hydratés (d) et (g)

(C) Comparaison des spectres IR des aluminates d'hydroxonium β et β'' :
composés mixtes H_3O^+-Ag^+ (a) et (b)
composés hydratés (c) et (d).

3122 - Composé hydraté (H_3O^+, n H_2O)

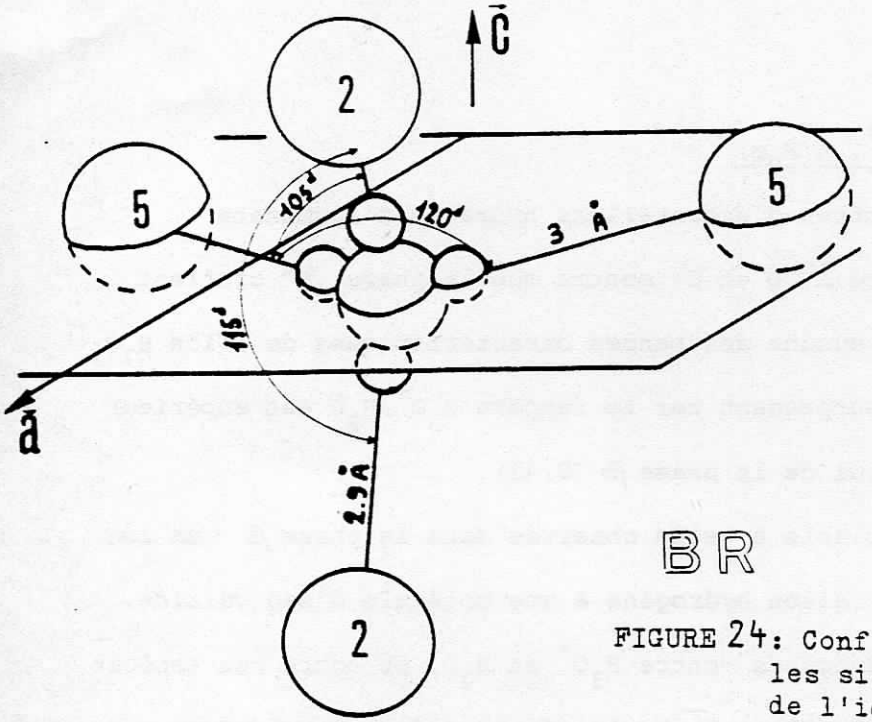
La comparaison des spectres d'échantillons hydratés d'aluminate d'hydroxonium β et β" (figure 23 B et C) montre que la phase β" contient les espèces H_3O^+ et $H_5O_2^+$; aucune des bandes caractéristiques de l'ion $H_7O_3^+$ n'apparait. Ceci n'est pas surprenant car le rapport H_3O^+/H_2O est supérieur dans la phase β" (0,6) à celui de la phase β (0,43).

L'espèce $H_5O_2^+$ est semblable à celle observée dans la phase β : un ion H_3O^+ est fortement lié par liaison hydrogène à une molécule d'eau voisine. Les différentes liaisons hydrogènes -entre H_3O^+ et H_2O, et entre ces espèces et les oxygènes des blocs spinelles- sont plus faibles dans la phase β" que dans la phase β : en effet les fréquences de vibrations des différents vibrateurs O-H sont plus élevées. La largeur importante des bandes est provoquée par le désordre de localisation des ions conducteurs.

32 - IONS AMMONIUMS

La détermination structurale de l'aluminate d'ammonium β de composition x = 0,25 indique que 72 % des ions NH_4^+ occupent le site BR. Les autres ions sont localisés entre les positions mO et aBR. La figure 25 compare les spectres Raman et infrarouge dans les domaines de vibrations ν_{N-H} et δ_{N-H} ; la figure B présente les spectres infrarouges de monocristaux de gallate et ferrite d'ammonium (x $\simeq$ 0,5 à 0,6). La figure C donne le spectre Raman dans la région des modes d'oscillation des ions conducteurs (3 -400 cm^{-1}).

Les différentes bandes observées dans la région 1200-4000 cm^{-1} sont toutes attribuées à des vibrations NH : elles se déplacent par deutération dans des rapports appropriés (table VII). Le spectre ne varie pas entre 300 et 750 K ; aucune bande n'est attribuée à des vibrateurs O-H. L'hydratation de l'aluminate d'ammonium β est particulièrement difficile : un séjour à 250°C en présence d'eau (ampoule scellée) ne fait pas pénétrer de molécules d'eau dans les plans



BR

FIGURE 24: Configuration des ions ammonium occupant les sites BR et mO . Le centre de gravité de l'ion a été positionné d'après les résultats de diffraction RX .

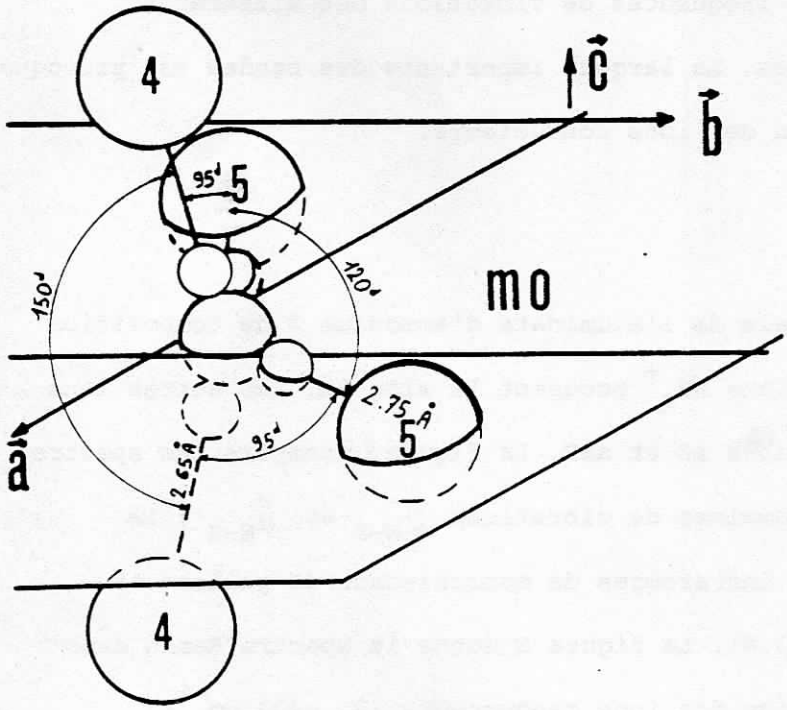


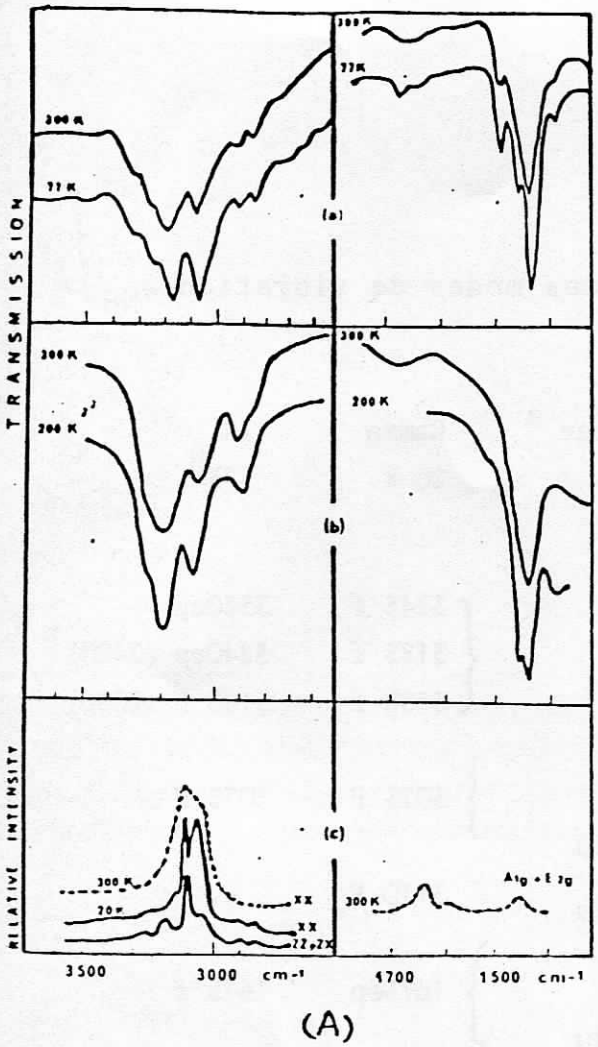
TABLEAU VIII : Attribution des modes de vibration ν_{NH}

Vibration NH de l'ion isolé (Td)		Groupe du site	Groupe facteur [a]	Raman	IR
Description	Symétrie	C_{2v}	D_{6h}	20 K	77K [b]
ν_3	F_2	B_1	$E_{2g} + E_{1u}$	3245 f 3185 f 3150 f	3320ep 3240ep (2420) 3180 F (2350)
		B_2	$E_{1g} + A_{2u}$	3075 F	3075 F
		A_1	$A_{1g} + E_{2g} + E_{1u}$		
ν_1	A_1	A_1	$A_{1g} + E_{2g} + E_{1u}$	3110 F	-
ν_2	E	A_2		1675ep	1675 f
		A_1	$A_{1g} + E_{2g} + E_{1u}$		
ν_4	F_2	B_2	$E_{1g} + A_{2u}$	1630 m	
		A_1	$A_{1g} + E_{2g} + E_{1u}$	1590ep	1490 m
		B_1	$E_{2g} + E_{1u}$	1455 m	1460ep 1435 F

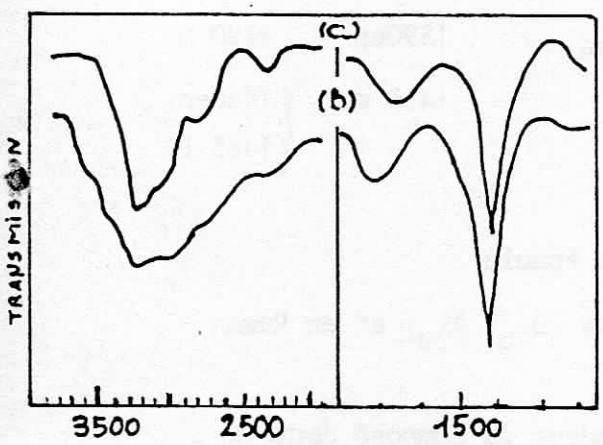
F : fort m : moyen f : faible ep : épaule

a : seules les représentations actives en IR (E_{1u}, A_{2u}) et en Raman (A_{1g}, E_{1g}, E_{2g}) sont données.

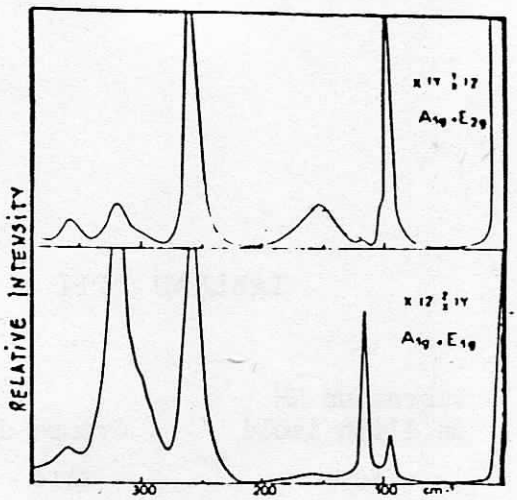
b : les nombres entre parenthèses correspondent au composé deutéré



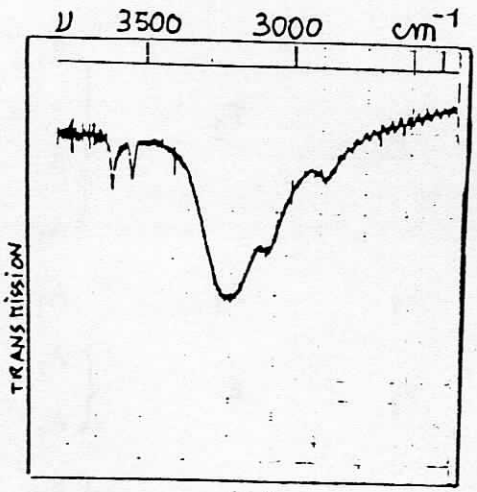
(A)



(B)



(C)



(D)

FIGURE 25 : Spectres infra-rouge (A,B,D) et Raman (Ac,C) de composés de type alumine β dont les ions conducteurs sont des ions ammonium.
La figure A compare les spectres de l'aluminate d'ammonium dans les domaines ν NH et δ NH pour des échantillons polycristallins (a) ou monocristallins (b,c) à différentes températures.
La figure B compare les spectres du ferrite d'ammonium β (a) et du gallate β (b) sous forme de monocristal.
La figure C montre le spectre Raman dans le domaine des basses fréquences de l'aluminate d'ammonium β : entre les modes de vibration des blocs spinelles on voit vers I65 cm^{-I} l'oscillation de translation de l'ion ammonium.
Le spectre D montre l'apparition de deux bandes fines vers 3600cm^{-1} après séjour à 250 °C en ampoule scéllée .

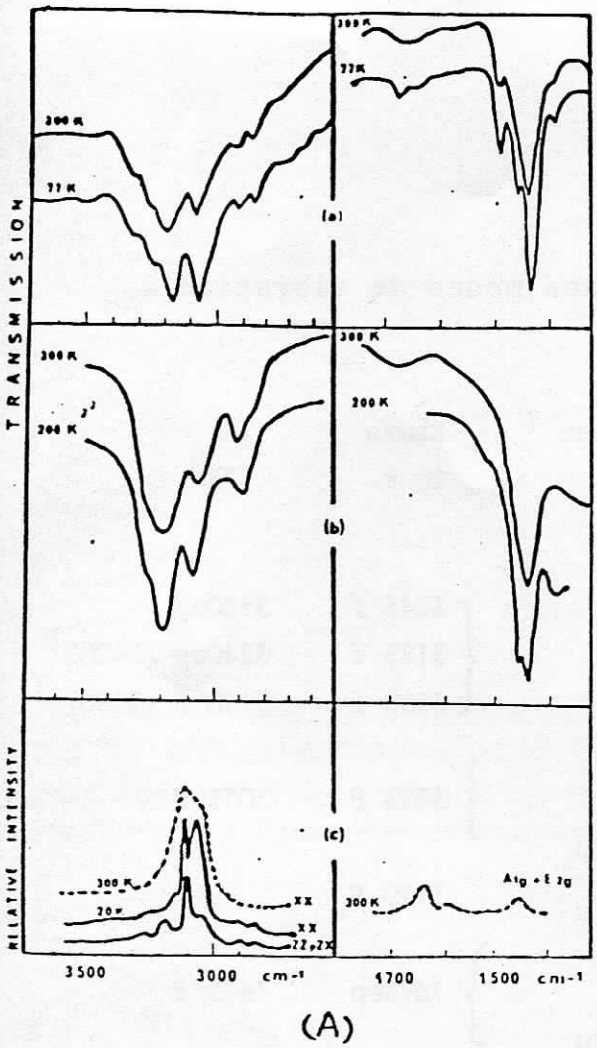
TABLEAU VIII : Attribution des modes de vibration ν_{NH}

Vibration NH de l'ion isolé (Td)		Groupe du site C_{2v}	Groupe facteur [a] D_{6h}	Raman 20 K	IR 77K[b]
Description	Symétrie				
ν_3	F_2	B_1	$E_{2g} + E_{1u}$	3245 f 3185 f 3150 f	3320ep 3240ep (2420) 3180 F (2350)
		B_2	$E_{1g} + A_{2u}$	3075 F	3075 F
		A_1	$A_{1g} + E_{2g} + E_{1u}$		
ν_1	A_1	A_1	$A_{1g} + E_{2g} + E_{1u}$	3110 F	-
ν_2	E	A_2		1675ep	1675 f
		A_1	$A_{1g} + E_{2g} + E_{1u}$		
ν_4	F_2	B_2	$E_{1g} + A_{2u}$	1630 m	
		A_1	$A_{1g} + E_{2g} + E_{1u}$	1590ep	1490 m
		B_1	$E_{2g} + E_{1u}$	1455 m	1460ep 1435 F

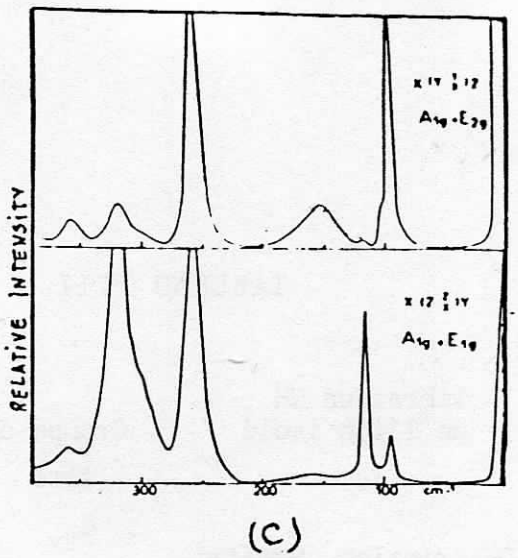
F : fort m : moyen f : faible ep : épaule

a : seules les représentations actives en IR (E_{1u}, A_{2u}) et en Raman (A_{1g}, E_{1g}, E_{2g}) sont données.

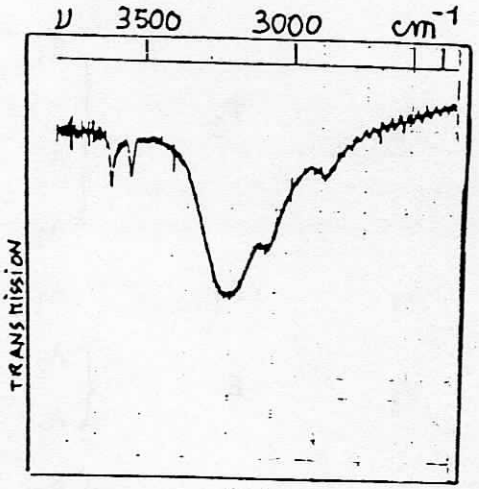
b : les nombres entre parenthèses correspondent au composé deutéré



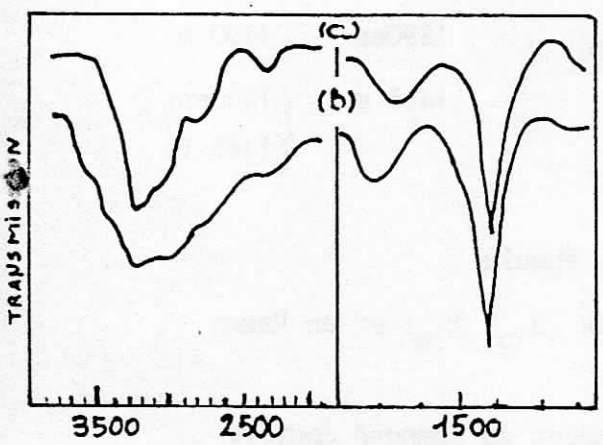
(A)



(C)



(D)



(B)

FIGURE 25 : Spectres infra-rouge (A,B,D) et Raman (Ac,C) de composés de type alumine β dont les ions conducteurs sont des ions ammonium.
La figure A compare les spectres de l'aluminate d'ammonium dans les domaines ν NH et δ NH pour des échantillons polycristallins (a) ou monocristallins (b,c) à différentes températures.
La figure B compare les spectres du ferrite d'ammonium β (a) et du gallate β (b) sous forme de monocristal.
La figure C montre le spectre Raman dans le domaine des basses fréquences de l'aluminate d'ammonium β : entre les modes de vibration des blocs spinelles on voit vers 165 cm^{-1} l'oscillation de translation de l'ion ammonium.
Le spectre D montre l'apparition de deux bandes fines vers 3600 cm^{-1} après séjour à 250 °C en ampoule scéllée .

de conductions ; deux bandes fines et peu intenses sont observées à haute fréquence (fig25D) et attribuées à des molécules d'eau de surface.

Localisation des ions NH_4^+

* Site BR

Les bandes principales vers 3200 cm^{-1} sont attribuées aux ions NH_4^+ localisés en Beeverset Ross (table IV). La figure 24 donne la configuration d'un ion dans ce site. La distance N-H...O_{bloc} est en accord avec celle calculée à partir de la corrélation (49) : $\nu_{N-H} = f(d_{N-H...O})$: l'oxygène le plus proche $O_{[2]}$ est à 2,85 Å. Les différents modes sont donnés dans la table . L'éclatement des modes observés indique une légère déformation de l'ion ammonium. Dans la phase basse température, la bande Raman forte, de fréquence ν = 3075 cm^{-1}, correspond à un mouvement dans le plan $(A_{1g}+E_{2g})$; elle est attribuée à la vibration symétrique ν_s-N-H...$O_{[5]}$. La bande à 3110 cm^{-1} qui correspond à un mouvement hors du plan peut être attribuée à la vibration symétrique ν_s N-H...$O_{[2]}$.

* sites MO décentrés

Les bandes vers 2900 cm^{-1} de faible intensité dans l'aluminate d'ammonium sont attribuées aux ions NH_4^+ localisés entre MO et aBR. Leurs intensités sont beaucoup plus fortes dans les spectres de gallates et ferrites d'ammonium β ; la composition de ces matériaux ($x \simeq 0,5$ à 0,6) implique une occupation plus importante de ce type de position.

La configuration d'un ion NH_4^+ localisé entre mO et aBR est donné figure24. Les distances (mesurées par diffraction RX) N-H...O sont en bon accord avec celles calculées à partir de la fréquence moyenne ν_{N-H} et la corrélation (49).

Les ions dans cette configuration appartiennent à des plans mailles où coexistent deux ou trois ions NH_4^+. Ils se repoussent les uns les autres vers aBR et le tétraèdre NH_4^+ est fortement déformé.

Les ions ammonium en site BR sont particulièrement libres de liaison hydrogène tandis que les ions localisés entre mO et aBR établissent une liaison hydrogène avec les oxygènes de la structure hôte.

33 - CONCLUSIONS

Les différentes espèces protoniques (H_3O^+, NH_4^+) que peuvent héberger les structures alumine β et alumine β" apparaissent très libres de liaison hydrogène ; c'est en particulier le cas des ions H_3O^+ occupant les sites BR (phase β) ou prismatique (phase β").

Les phases β et β" présentent de profondes différences : dans la phase β les sites sont bien définis ; dans la phase β" le désordre statique est très important. Cette différence provient de la disparition du goulet d'étranglement que fournit le site aBR dans la structure β ; dans la phase β" les ions H_3O^+, qui sont pour la plupart à deux dans un plan maille, se distribuent le long des lignes du réseau nid d'abeille autour des ions oxygène du plan de conduction. Un désordre dynamique peut se superposer à ce désordre statique. Nous étudierons la dynamique dans la troisième partie.

Les composés hydratés d'aluminate d'hydroxonium contiennent principalement des espèces H_3O^+-H_2O. Dans les compositions peu riches en ions conducteurs ($x \simeq 0,25$) des espèces telles que H_3O^+- 2 H_2O sont aussi présentes.

DETERMINATION DES CONSTANTES DE FORCES

Dans les composés stoechiométriques (x = 0), les vibrations des ions conducteurs peuvent être décrites par un modèle d'ions localisés oscillant indépendamment les uns des autres (oscillateurs d'Einstein). Les couplages entre ions sont en effet faibles. Nous avons vu que la non stoechiométrie ne modifiait pas fondamentalement ce comportement dans le cas des ions argent, sodium et potassium.

L'anisotropie importante des structures type alumine β et alumine β" permet de considérer indépendamment les liaisons ion conducteur-réseau hote, dans le plan, et, hors du plan. Les constantes de force sont calculées dans l'approximation harmonique : $k = 4\pi^2 \langle\nu\rangle c^2 m$ (m est la masse de l'ion conducteur, $\langle\nu\rangle$ la fréquence moyenne du mouvement (en cm^{-1}) et c la vitesse de la lumière. Nous prenons comme fréquence d'oscillation dans le plan de conduction la moyenne des fréquences des modes E_{2g} (Raman) et E_{1u} (infrarouge). La fréquence d'oscillation hors du plan est prise égale à celle du mode infrarouge A_{2u}, ce mode étant le seul de ce type qui soit actif en spectroscopie de vibration (optique).

Aluminates et gallates stoechiométriques ($M^+ = Ag^+, Na^+, K^+, Tl^+$) :

Les valeurs des constantes de force ion-réseau calculées dans l'approximation décrite ci-dessus sont reportées dans le tableau IX.

Le calcul de la constante de force $k_\perp$ uniquement à partir de la fréquence du mode infrarouge conduit à une valeur surestimée du fait de l'éclatement g-u. Cet éclatement varie avec la polarisabilité de l'ion conducteur (Na^+ : 7%, K^+ : 12%, Tl^+ : 20%); il est particulièrement fort pour l'ion argent: 30%. En corrigeant la fréquence du mode A_{2u} de cet effet on obtient les valeurs indiquées sur le tableau ($k_{\perp\ corrigé}$). La constante

TABLEAU IX.

CONSTANTES de FORCES IONS CONDUCTEURS - RESEAU HOTE

(Composés stoechiométriques x = 0)

ION CONDUCTEUR	MASSE ATOMIQUE	RAYON IONIQUE	ALUMINATE β						GALLATE β					
			C	$\langle\nu_{//}\rangle$	$\langle\nu_{\perp}\rangle$	$k_{//}$	$k_{\perp}$	$k_{\perp}$ corrigé	C	$\langle\nu_{//}\rangle$	$\langle\nu_{\perp}\rangle$	$k_{//}$	$k_{\perp}$	$k_{\perp}$ corrigé
	g	Å	Å	cm^{-1}		m_dyne. $Å^{-1}$			Å	cm^{-1}		m_dyne. $Å^{-1}$		
Ag^+	108	0,8	22,55	25	105	4.10^{-2}	71.10^{-2}	20.10^{-2}	-	30	100	6.10^{-2}	64.10^{-2}	20.10^{-2}
Na^+	23	1	22,65	58	126	$4,5.10^{-2}$	21.10^{-2}	18.10^{-2}	23,4	60	-	5.10^{-2}	-	-
K^+	39	1,3	22,75	82	172	$15,5.10^{-2}$	68.10^{-2}	50.10^{-2}	23,55	83	160	16.10^{-2}	59.10^{-2}	45.10^{-2}
Tl^+	204	1,5	22,83	41	86	21.10^{-2}	92.10^{-2}	50.10^{-2}	-	33	80	14.10^{-2}	80.10^{-2}	45.10^{-2}
H_3O^+	19	1,35	22,63	130	-	21.10^{-2}	-	-	-	-	-	-	-	-
NH_4^+	18	1,48	22,78	165	-	30.10^{-2}								

de force hors du plan est environ 3 à 4 fois plus forte que la constante dans le plan. Les constantes de force sont d'autant plus faibles que le rayon ionique est faible. Pour les gros ions conducteurs - et notamment le thallium - la liaison ion conducteur - réseau hote est plus faible dans le gallate. On peut relier cette différence au fait que les paramètres cristallins du gallate sont plus élevés (environ 5%) que ceux de l'aluminate; les chemins de conduction sont ainsi plus larges.

Composés protoniques :

Comme tous les gros ions, l'ammonium et l'oxonium sont localisés en Beevers et Ross dans les aluminates et gallates β stoéchiométriques. Dans les composés plus riches en ions conducteurs ($x \simeq 0,3$), la majeure partie des ions occupe aussi ce site. Les fréquences d'oscillation dans le plan ont été déterminées par absorption infrarouge et diffusion Raman (cf tableau IX et figure 26): elles sont de 140 cm^{-1} et de 165 cm^{-1} respectivement pour les ions oxonium et ammonium dans l'aluminate β. L'attribution de ces modes à des translations - et non à des librations - a été confirmée par la détermination du rapport isotopique $\rho = \frac{\nu_{NH_4^+}}{\nu_{ND_4^+}}$ par Bates (50) : le rapport observé est de $\rho = 1,105$; les rapports théoriques pour une translation et pour une libration sont respectivement de 1,106 et de 1,414.

Ces résultats ont été confirmés par diffusion de neutrons où, du fait de la différence des valeurs des longueurs de diffusion, des divers atomes, les modes de vibration observés sont principalement ceux des espèces protoniques.

Nous avons déterminé la fonction $P(\alpha,\beta)$ avec $\alpha = \frac{\hbar^2 Q^2}{2kTM}$, $\beta = \frac{\hbar\omega}{kT}$; $P(\alpha,\beta) \propto \omega^2 \times \frac{S(Q,\omega)}{Q^2}$ (cf figure 26 page). (63) [$S(Q,\omega)$ est la densité spectrale et Q le moment transféré] et représente la transformée de Fourier de la fonction de corrélation des vitesses des particules diffusantes (protons) : $\langle v(t).v(0) \rangle$; elle peut être comparée aux spectres de vibration Raman et infrarouge : les maxima de $P(\omega)$ correspondent aux fréquences des modes de vibration.

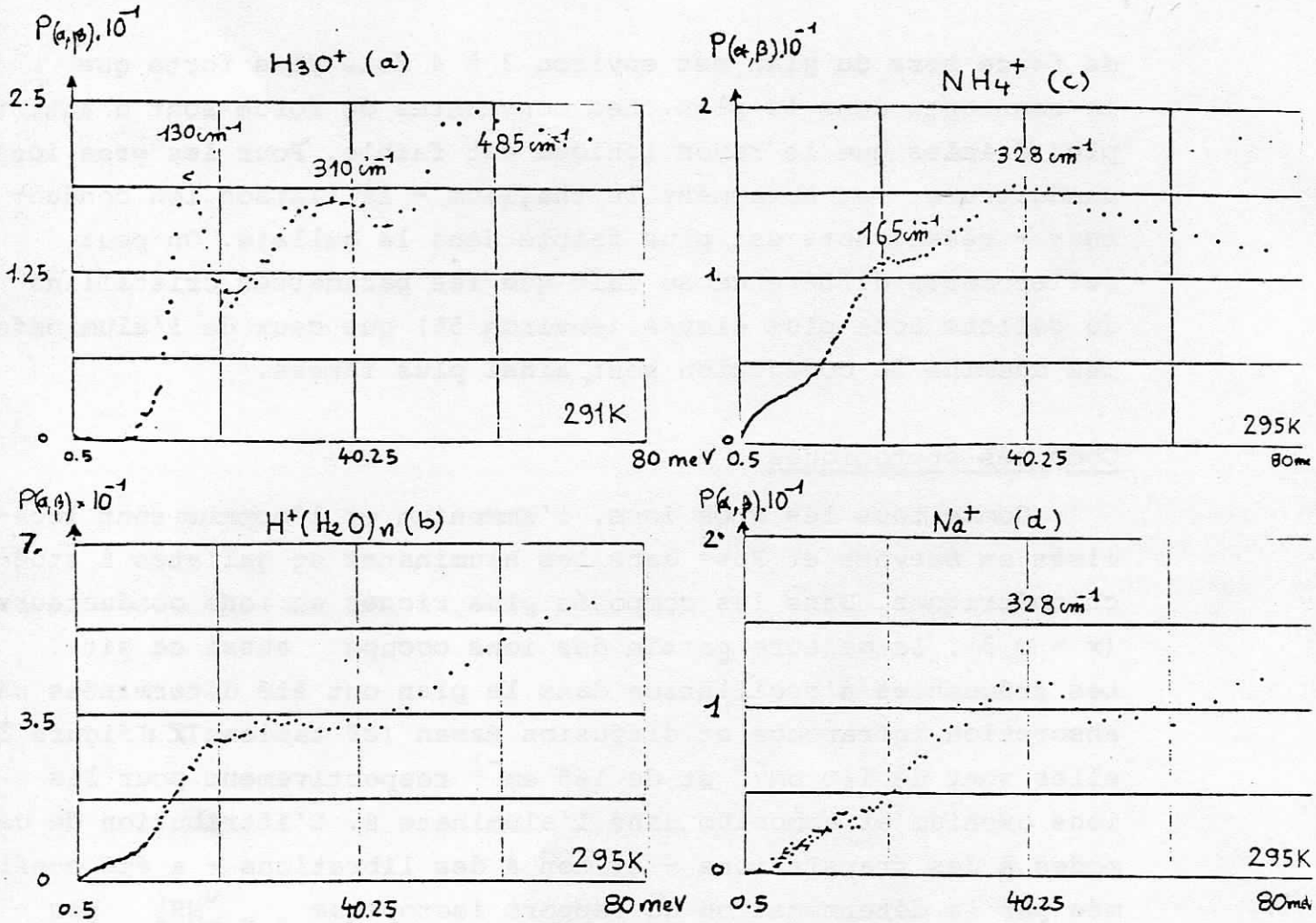


FIGURE 26: Fonctions $P(\alpha,\beta)$ des différents composés protoniques de type alumine β :

aluminate d'oxonium-H_3O^+- (a)

aluminate d' hydroxonium - $H^+(H_2O)_n$-(b)

aluminate d'ammonium - NH_4^+ - (c)

La fonction $P(\alpha,\beta)$ de l'aluminate de sodium est donnée en comparaison (d). Pour les spectres (b) et (c) la contribution du réseau hôte (c.a.d. (d)) a été soustraite.

Les différents spectres obtenus sont donnés sur la figure 26. On remarque que le mode de translation de l'ion H_3O^+ (130 cm^{-1}) disparait quand le composé est saturé d'eau et que se forment les espèces $H_5O_2^+$ et $H_7O_3^+$.

Les constantes de force dans le plan calculées à partir de ces données sont reportées dans le tableau IX. Les valeurs sont de l'ordre de grandeur de celles attendues pour des ions de fort rayon ionique (20 et 30.10^{-2} mdyne $Å^{-1}$), l'ion le plus petit (H_3O^+) ayant la valeur la plus faible.

Conclusions :

Les constantes de force ion conducteur-réseau hôte sont remarquablement faibles pour les ions argent et sodium ($k_{//}$ = 4.10^{-2} mdyne $Å^{-1}$ $k_{\perp}$ = 20.10^{-2} mdyne $Å^{-1}$). Les gros ions (K^+, Tl^+, NH_4^+, H_3O^+) sont plus liés. Nous avons vu au chapître précédent que les fréquences Raman des modes d'oscillation dans le plan augmentaient d'environ 20% quand la composition passait de x = 0 à x ≃ 0,6. Ceci se traduira par une augmentation d'environ 40% des constantes de force ion-réseau.

Ces valeurs restent cependant très faibles et une augmentation modérée de température pourra "casser" ces liaisons et induire un désordre dynamique important. C'est l'objet de l'étude de la troisième partie.

PARTIE III

COMPORTEMENT DYNAMIQUE DES IONS CONDUCTEURS

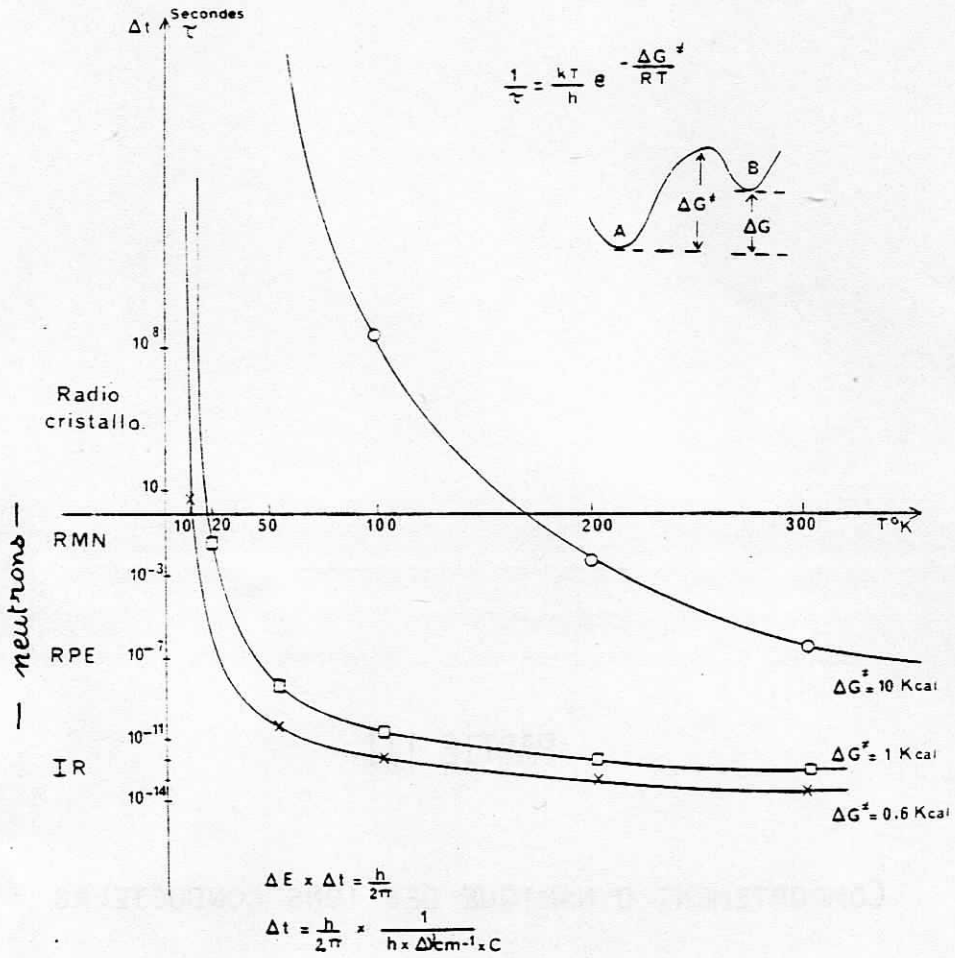


FIGURE 27: Comparaison des méthodes d'observation d'un processus dynamique : diffusion de la lumière, diffusion de neutrons et diffusion RX. L'inverse de la fréquence de saut est portée en fonction de la température (Loi d' Arrhénius).

Les matériaux superconducteurs ioniques se caractérisent par une diffusion facile de certains de leurs ions dans la structure. Ceci se traduit par:

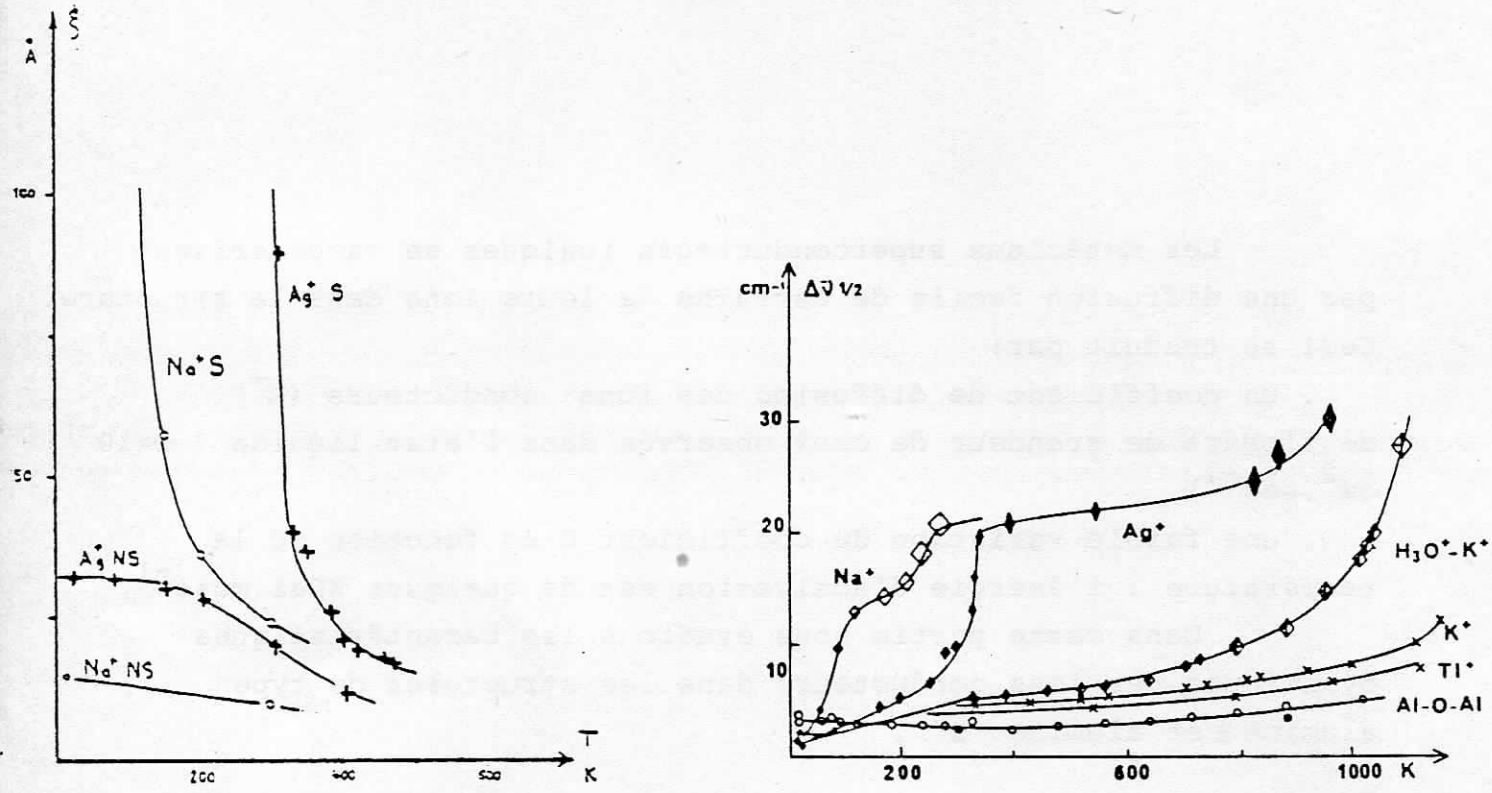
. un coefficient de diffusion des ions conducteurs (M^+) de l'ordre de grandeur de ceux observés dans l'état liquide ($D \simeq 10^{-5}$ $cm^2.sec^{-1}$).

. une faible variation du coefficient D en fonction de la température : l'énergie d'activation est de quelques $KCal.mole^{-1}$.

Dans cette partie nous étudions les caractéristiques dynamiques des ions conducteurs dans les structures de type alumine β et alumine β" .

Au niveau microscopique, la diffusion d'une particule peut être décrite par un saut au dessus d'une barrière de potentiel suivant un processus thermiquement activé.On aura une photographie éxacte de la situation si ,pendant le temps de pose , la distance parcourue par une particule est inférieure à la résolution.La figure 27 compare les possibilités de différentes techniques.La diffusion des neutrons permet d'analyser un vaste domaine de fréquences; la radiocristallographie moyenne les différentes configurations; les techniques de diffusion de la lumière et en particulier la diffusion Raman, permettent de figer des processus rapides ($\tau \simeq 10^{-12}$ sec.). Dans une première approche on peut considérer que la largeur des bandes et des raies - en l'absence de désordre statique - est proportionnelle au temps de vie de l'espèce dans la configuration observée par la méthode.

L'étude de la largeur des bandes Raman en fonction de la température permet de suivre l'évolution dynamique du diffuseur.



(A) (B)

FIGURE 28: Evolution de la largeur à mi-hauteur des taches diffuses (RX)(A) et des bandes Raman (B): le diagramme (A) montre les variations de la longueur de cohérence ξ , proportionnelle à la largeur des taches, pour les compositions x = 0 et x = 0.25 de l'alumine β (M^+=Na^+,Ag^+). Le diagramme (B) présente l'évolution de la largeur de raie à mi-hauteur des modes de vibration dans le plan des ions conducteurs pour la composition x = 0; les modes des ponts Al-O-Al sont donnés en référence.

L'étude de la largeur des taches de diffusion RX permet de suivre la variation de l'étendue des domaines ordonnés (longueur de cohérence) dans les plans de conduction.Nous étudions successivement les composés stoechiométriques de type alumine β, le rôle de la non stoechiométrie et de la nature de l'ion conducteur : sodium, argent, potassium et espèces protoniques.

1 - COMPOSÉS STOECHIOMÉTRIQUES DE TYPE ALUMINE β
($x = 0$)

2 - INFLUENCE DE LA NON-STOECHIOMÉTRIE SUR L'ÉVOLUTION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DES CORRÉLATIONS ENTRE IONS CONDUCTEURS

3 - COMPORTEMENT DYNAMIQUE DES ESPÈCES PROTONIQUES

CHAPITRE I — COMPOSITION STOECHIOMETRIQUE DE TYPE ALUMINE β (x=0)

Les figures 28 A et 28 B montrent respectivement l'évolution en fonction de la température des largeurs de taches (diffusion RX) et des largeurs des bandes Raman relatives aux ions conducteurs. Une brusque variation apparait pour les aluminates d'argent et de sodium. Un tel comportement est caractéristique du passage des ions conducteurs d'un état cristallin avec ordre à longue distance à un état quasi liquide : l'exemple type est la transition AgIβ→ AgIα (4,5).

1.1. MISE EN EVIDENCE D'UNE TRANSITION ORDRE-DESORDRE DES IONS Na^+ ET Ag^+.

Aluminate d'argent:

La figure 29 a présente un diagramme réalisé à 295 K avec un monocristal, l'axe c étant parallèle au faisceau RX incident. En plus des taches de Bragg correspondant au réseau moyen de l'alumine β (a= 5.6 Å) ,on observe celles correspondant à une surstructure $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3} \times c$; cette surstructure provient de l'organisation à longue distance des ions Ag^+ dans les trois directions de l'espace (cf deuxième partie). La figure 29 e correspond au même cristal observé à la même température (295 K) , mais avec l'axe c du cristal perpendiculaire au faisceau de rayons X .

A 315 K - cliché f - des trainées diffuses , parallèles à c^* , sont apparues; elles indiquent une perte de corrélation brutale entre les ions argent appartenant à des plans de conduction différents. Par contre ,comme le montre le cliché b réalisé avec l'axe du cristal parallèle au faisceau RX, les ions argent sont encore organisés à grande distance dans les plans de conductions ($\xi \simeq 100$ Å). Les clichés c et d réalisés respectivement à 400 et 700 K montrent un élargissement progressif des taches de diffusion qui conduit à des anneaux diffus caractéristiques d'un état amorphe ou d'un état liquide ($\xi < 10$ Å). L'observation à haute température (> 500 K) de cylindres de diffusion colinéaires à l'axe c^* implique que la décorrélation entre les ions argent de plans de conduction

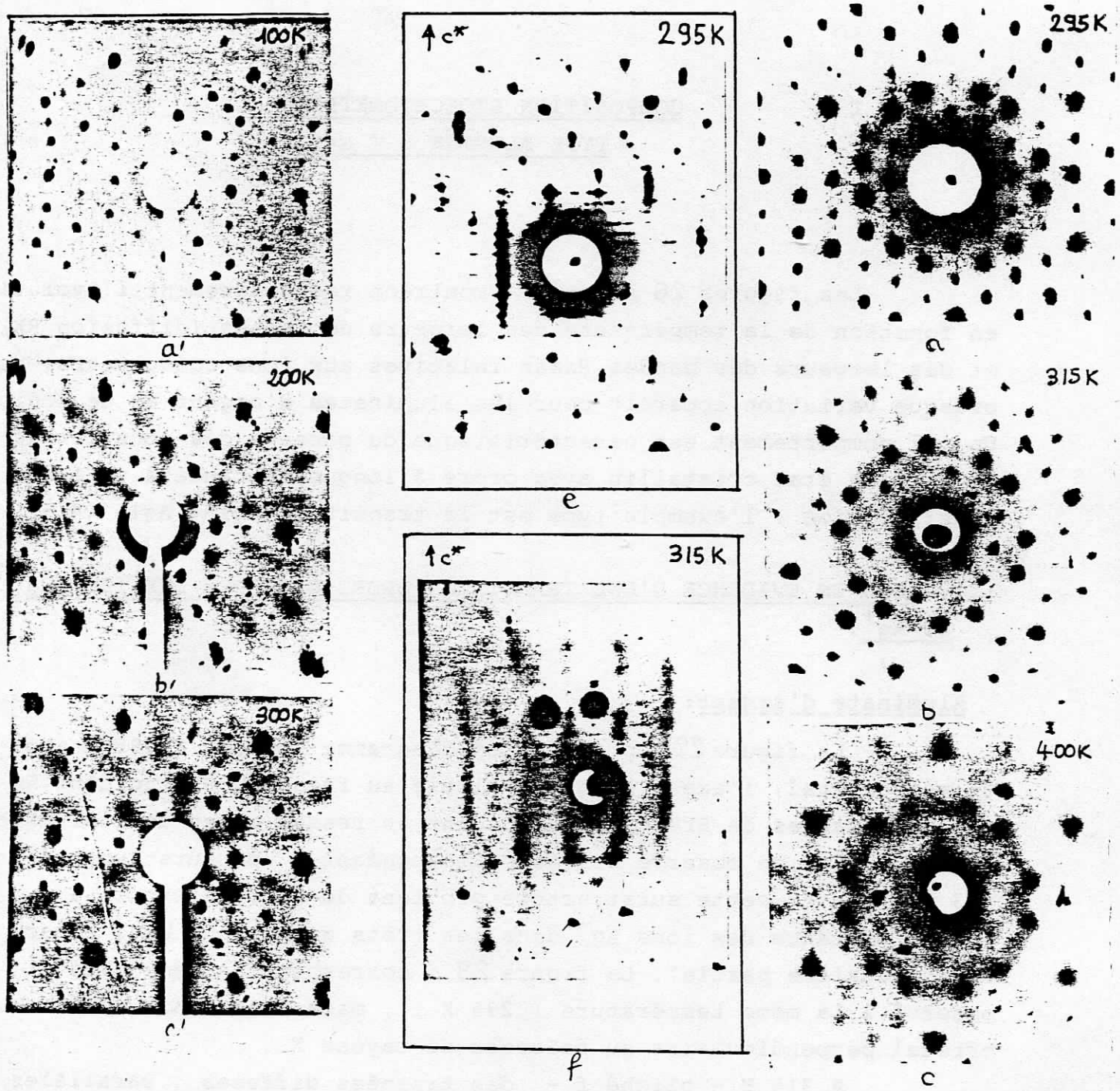


FIGURE 29: Observation par diffusion des rayons X de la transition ordre -désordre des ions conducteurs dans les aluminates β stoechiométriques d'argent (a,b,c,d,e,f) et de sodium (a',b',c'); les clichés a,b,c,d et a', b',c' sont réalisés avec l'axe c du cristal parallèle au faisceau RX incident; les clichés e et f sont réalisés avec l'axe c perpendiculaire au faisceau RX .

différents est à peu près totale et que le désordre dans chaque plan est quasi-isotrope: les ions conducteurs doivent "sortir" de la ligne BR-aBR du réseau nid d'abeille. Cependant cette direction reste privilégiée car les anneaux observés à haute température sont " structurés".A partir de la position du premier anneau, il est possible de calculer un ordre de grandeur de la distance entre premiers voisins (51): d = 3.6 Å ; cette distance correspond à celle entre un site BRD et un site aBR décentré appartenant à une maille voisine.

_Aluminate_de_sodium_:

L'aluminate de sodium β présente un comportement analogue, mais la température de transition est déplacée vers les basses températures (≈100 K). Le cliché de la figure 29 a', l'axe du monocristal étant parallèle au faisceau RX incident, montre une surstructure $a\sqrt{3}$ x $a\sqrt{3}$ x c. La largeur des taches de la surstructure est comparable à celle des taches de Bragg du réseau moyen a x a x c. Vers 150 K - cliché c' - il ne subsiste que des trainées diffuses suivant un réseau hexagonal. On n'observe pas l'apparition d'anneaux diffus comme dans le composé à l'argent: le désordre des ions sodium reste très anisotrope et l'état liquide de ces ions doit se limiter à la direction BR-aBR. Une étude dans la direction c^* serait nécessaire pour déterminer l'évolution de la perte de corrélation entre les plans de conduction.

Dans le cas des aluminates de potassium et de thallium aucune modification n'est observée entre 20 K et 1250 K. Les corrélations entre ions restent très importantes et aucun état quasi-liquide n'apparait.

_Nature_de_la_transition_ordre-désordre_dynamique_:

Des transitions ordre-désordre dynamiques ont été observées dans de nombreux superconducteurs ioniques à l'argent: AgI , $(C_5H_5NH)Ag_5I_6$, $RbAg_4I_5$, Ag_3SI ; ces transitions sont généralement du premier ordre (4,5,34). Dans d'autres composés Na_2S , Li_4SiO_4 , PbF_2 des transitions diffuses - ou transitions de Faraday - ont été mises en évidence (34,52) Elles se traduisent

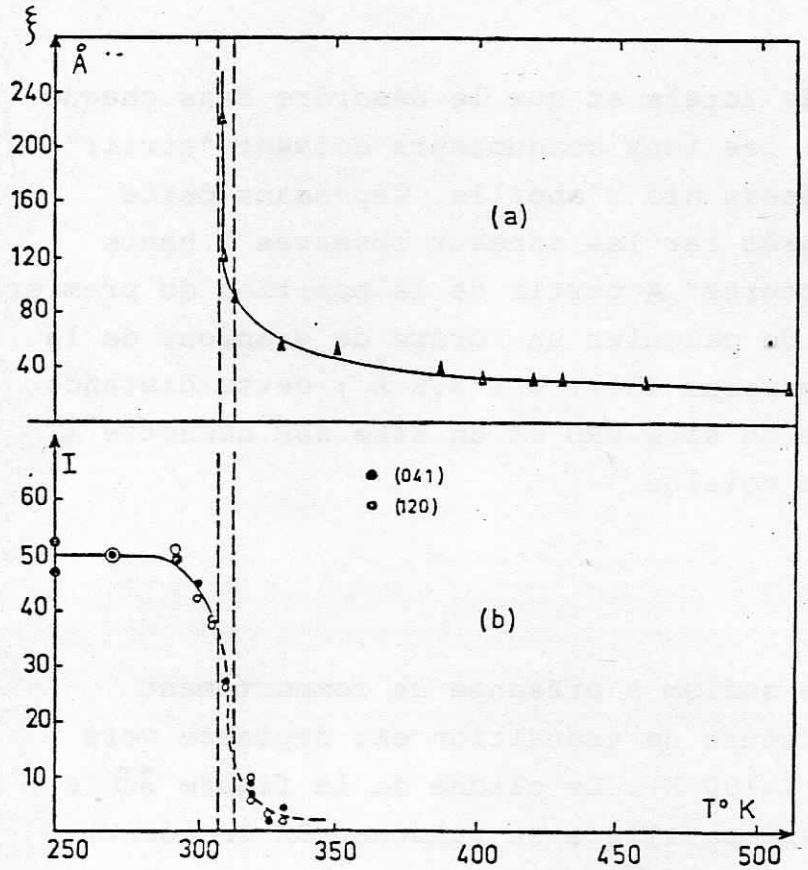
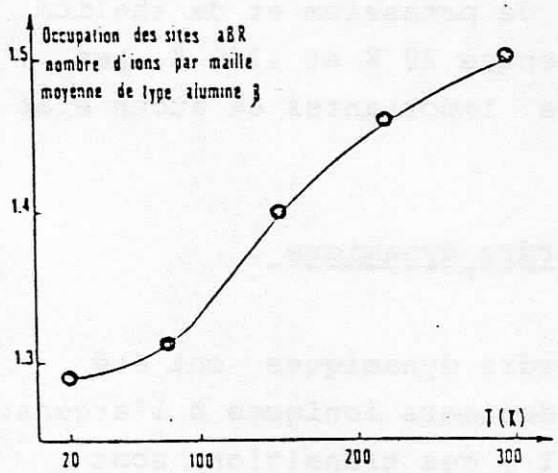
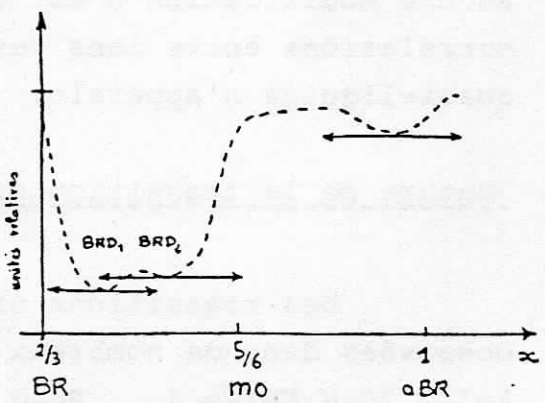


FIGURE 30 : Evolution de la longueur de cohérence ξ (a) et de l'intensité des taches de surstructure 041 et 120 (b) pour l'aluminate d'argent β (x = 0).

FIGURE 31 : Repopulation du site aBR pendant la transition diffuse ordre local 2D→ quasiliquide dans l'aluminate d'argent β NS (x = 0.25) d'après la réf. 37.

FIGURE 32 : Représentation schématique des populations des sites BRD et aBR dans l'aluminate d'argent β stoechiométrique (x = 0) à 300K. Les flèches représentent les amplitudes de vibration moyenne.





par une variation progressive de la conductivité. Une transition de ce type à été observée par J.P. Boilot dans l'aluminate d'argent non stoechiométrique de composition x = 0.25 (mécanisme M_1) (37, 84). Au niveau microscopique cette transition se manifeste par le passage des ions conducteurs d'un état ordonné 2D à courte distance ($\xi \simeq$ 40 Å) à un état quasi-liquide ($\xi \simeq$ 10 Å), par le peuplement du site aBR au dépend du site BRD (figure 31).

Dans l'aluminate d'argent stoechiométrique (x=0), la transition s'effectue en deux étapes:

. une transition rapide vers 307 K ordre $3D^+ \rightarrow$ ordre 2D qui correspond à la perte de corrélation entre ions argent de plans de conduction différents.

. une transition diffuse ordre 2D → état quasiliqide qui correspond à la perte de corrélation entr ions argent d'un même plan de conduction.

Nous avons suivi l'évolution en fonction de la température de l'intensité des taches de surstructure 041 et 120 (figure 30) à partir de l'enregistrement des profils de raies sur diffractomètre 4 cercles $P2_1$ Synthex entre 250 K et 400 K; la raie de sous structure 600 (220) a été utilisée comme réflexion de référence. La température de la transition , déterminée à partir de ces mesures est de 307 K $\pm$ 5 K. L'exposant critique correspondant β ($I = (T-T_c)^{\beta}$) est de 0.5 : cette valeur d'exposant critique du paramètre d'ordre correspond à un modèle sphérique (53) et peut être relié à l'existence de fortes corrélations entre les ions argent de plans de conduction différents, comme le montre l'étude spectroscopique (éclatement g-u important).

Le cas de la seconde transition est différent : la dimensionnalité restreinte (2D) du réseau "cristallin" d'ions argent dans chaque plan correspond au modèle de"fusion" décrit par Onsager (53). Dans ce modèle l'ordre est dû à des interactions à longue distance et l'exposant critique γ de la longueur de corrélation ξ doit être égal à 1 : $\xi = (T-T_c)^{\gamma}$;

.Il serait interessant d'étudier la transition des ions sodium car c'est la seule de ce type connue pour les superconducteurs ioniques au sodium.

Remarque: un enregistrement des profils des taches de sursturcture et de sous -structure montre un léger élargissement des premières, même à 250 K : la longueur de cohérence correspondante est d'environ 300 Å) cf figure 48 annexe 2.

1.2. VIBRATION ET DIFFUSION DES IONS CONDUCTEURS ($M^+ = Na^+, Ag^+, K^+, Tl^+$):

La largeur d'une bande Raman peut avoir de multiples causes:

.inhomogénéités de puits de potentiel: différents sites sont disponibles pour les ions oscillants;en dessous de la transition les ions conducteurs occupent un seul type de site bien défini. A haute température deux types de sites sont occupés mais les puits de potentiel sont comparables. Pour ces raisons , dans la suite de notre travail sur les composés stoechiométriques , nous considèrerons que le désordre statique ne détermine pas la largeur des bandes.

. si le mode de vibration est dispersif, le désordre statique rend actif en centre de zone les modes de bord de zone;la bande Raman reflète alors la projection de la densité d'états sur l'axe des énergies. Ce n'est pas le cas dans le modèle de l'oscillateur harmonique d'Einstein que nous avons retenu pour décrire nos composés (cf première partie).

. des processus thermiquement activés (couplage avec les autres phonons) peuvent limiter la durée de vie des états vibrationnels: la largeur de raie varie de façon exponentielle avec la température.

. un couplage mécanique du premier ,du second ordre ou plus , du mode observé avec d'autres modes du réseau introduit un amortissement dans l'équation différentielle de l'oscillateur harmonique (54); la dépendance de la largeur de raie en fonction de la température est, au premier ordre, linéaire.

. dans une approche quantique, l'élargissement d'une bande est expliqué en terme d'anharmonicité.L'anharmonicité du puits de potentiel provoque un rapprochement des niveaux vibrationnels supérieurs. Comme la contribution à l'intensité Raman est proportionnelle au nombre quantique vibrationnel v , la bande résultante sera la convolution des bandes des différentes transitions $\Delta v = 1$, la population de chaque niveau étant donnée par la statistique de Boltzmann.Généralement le puits de potentiel d'un oscillateur est de l'ordre de 50 KCal.mole^{-1} et dans ces conditions les niveaux impliqués sont les niveaux inférieurs. Par contre pour des modes liés à la diffusion facile des atomes, le continuum peut être peuplé et la

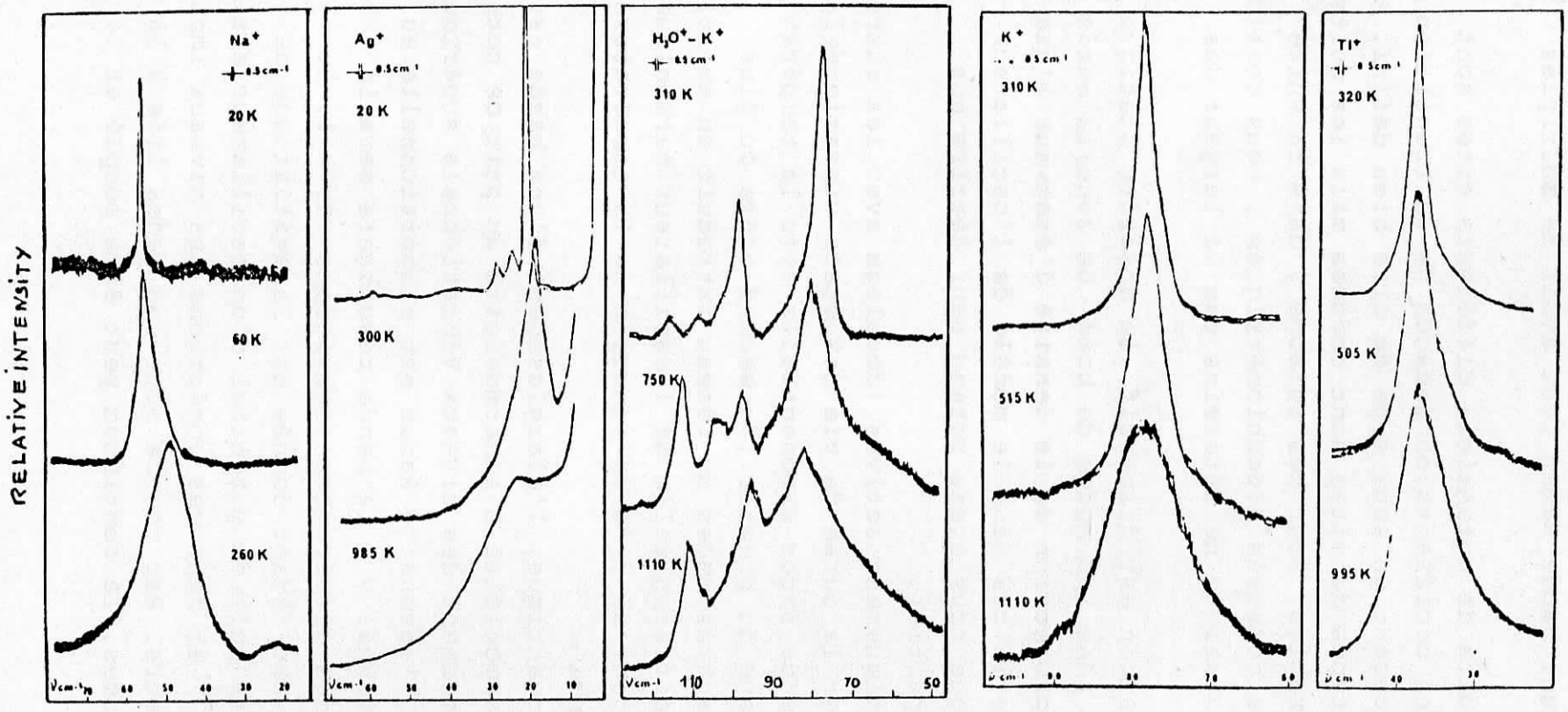


FIGURE 33:

Evolution en fonction de la température des modes de cations conducteurs : Na^+(a) , Ag^+(b) ,H_3O^+-K^+(c) K^+(d) ,Tl^+(e) dans les aluminates β stoechiomètriques .Les modes Raman sont observés dans les polarisations $A_{1g}+E_{2g}$;les intensités ne sont pas normalisées entre les différents spectres.

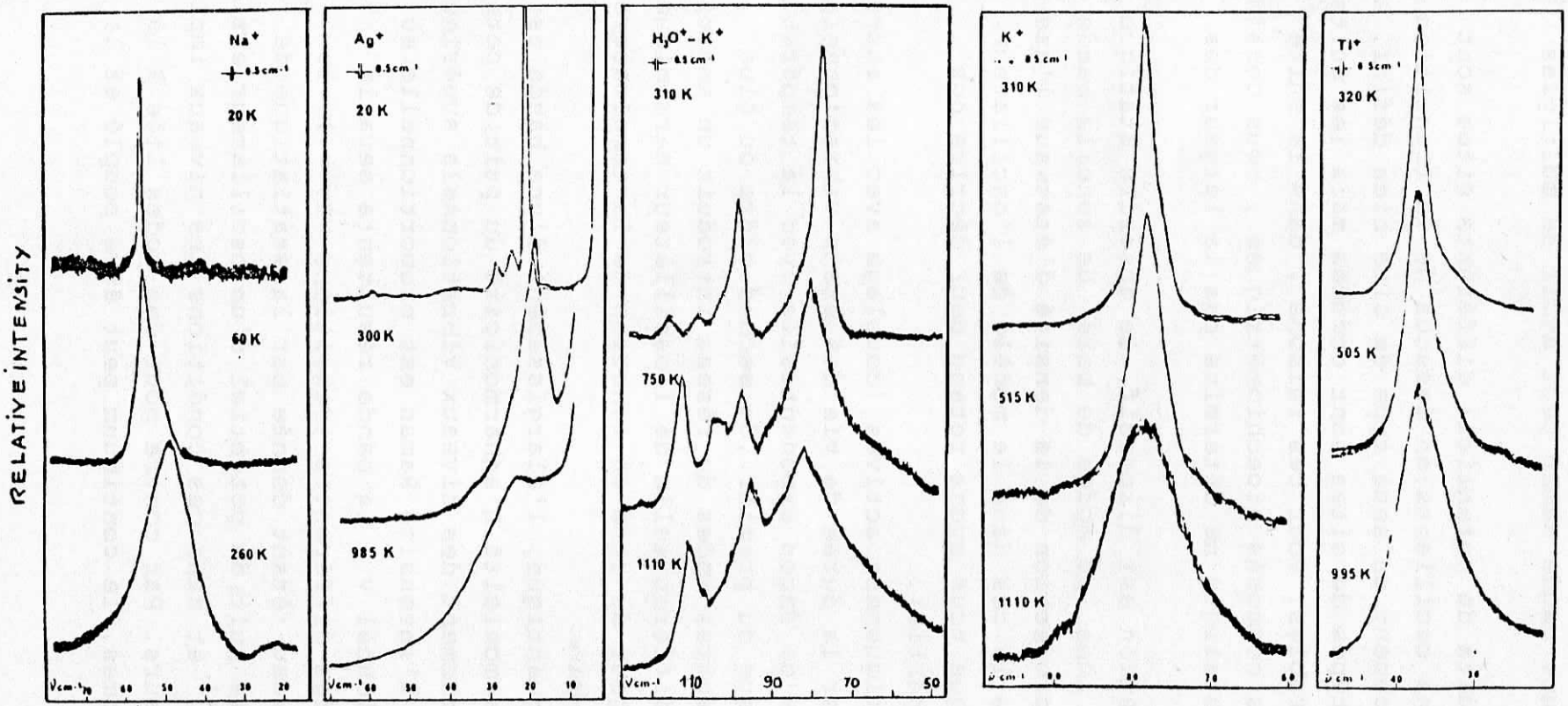


FIGURE 33:

Evolution en fonction de la température des modes de cations conducteurs : Na^+(a) , Ag^+(b) , H_3O^+-K^+(c) K^+(d) , Tl^+(e) dans les aluminates β stoechiomètriques .Les modes Raman sont observés dans les polarisations $A_{1g}+E_{2g}$;les intensités ne sont pas normalisées entre les différents spectres.

bande s'élargit: à la température où les niveaux élevés commencent à être aussi peuplés que les niveaux inférieurs, la largeur de la bande se sature tandis que l'intensité corrigée du facteur de population décroit proportionnellement au nombre d'ions échappant au comportement oscillatoire : un ion diffusant ne donne pas de signal en diffusion Raman mais en diffusion Rayleigh.

Nous avons adopté pour décrire le comportement oscillatoire des ions conducteurs le modèle de l'oscillateur harmonique amorti. L'amortissement traduit le couplage de l'oscillateur avec les autres ocillateurs (55).

La fonction densité spectrale obtenue par diffusion Raman est égale à :

$S(\omega) = K' \cdot n(\omega)+1 \cdot \chi''(\omega)$ théorème de Fluctuation-dissipation

où χ'' est la partie imaginaire de la susceptibilité électrique,

$n(\omega)$ est le facteur de Bose-Einstein : $n = \left(\exp \frac{\hbar.\omega}{kT} - 1 \right)^{-1}$

Pour un oscillateur harmonique amorti la susceptibilité $\chi''(\omega)$ est égale à :

$$\chi''(\omega) = \frac{\omega \gamma}{(\omega_o^2-\omega^2)^2-\omega^2\gamma^2}$$

où ω_o est la fréquence de l'oscillateur et γ l'amortissement.

La susceptibilité se calcule à partir de l'équation suivante :

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + m\omega_o x = F(t)$$

où m est la masse de l'oscillateur et F(t) la force extérieure maintenant l'oscillation. Lorsque la force dépend du temps de façon sinusoïdale , comme c'est le cas pour la lumière ($F \propto F_o \exp i\omega t$), le déplacement est égal à $\chi \exp i\omega t$ avec :

$$\frac{\chi}{F_o} = \frac{1}{m((\omega_o^2-\omega^2) + i\omega\gamma)} = \frac{\chi(\omega)}{m}$$

et la susceptibilité est égale à :

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$$

d'où

$$S(\omega) = K'.(n(\omega) +1) \cdot \frac{\omega\gamma}{(\omega_o^2-\omega^2)^2+\omega^2\gamma^2}$$

K' est proportionnel à la polarisabilité dérivée $\left| \frac{\partial\alpha}{\partial q} \right|^2$ qui définit les règles de sélection de la spectroscopie Raman ; α est la polarisabilité et q un mode normal (54 à 59).

L'approximation classique est donnée par $\hbar\omega < kT$. Elle conduit à :

$$n(\omega) + 1 \simeq \frac{kT}{\hbar\omega} \quad \text{et} \quad S(\omega) \propto \frac{kT\gamma}{(\omega_o^2-\omega^2)^2+\omega^2\gamma^2}$$

Cette approximation est très bonne pour $\omega < 100\ cm^{-1}$ ou $T > 200$ K. Lorsque $\gamma/\omega_o < 1$, $\frac{\gamma}{(\omega_o^2-\omega^2)^2+\omega^2\gamma^2}$ est très bien décrit par une lorentzienne ou même par une fonction $\frac{\pi}{\omega_o}\,\delta(\omega-\omega_o)$.

Dans la suite du travail nous utiliserons comme modèle l'approximation classique intermédiaire (55) :

$$I_{\text{expérimentale}} = (n(\omega)+1)\frac{A\ \omega}{(\omega_o^2-\omega^2)^2+\omega^2\gamma^2}$$

$$\propto \frac{A\ kT\ \omega}{(\omega_o^2-\omega^2)^2+\omega^2\gamma^2}$$

l'amortissement et la fréquence de l'oscillateur sont déterminés en supposant que la forme de la raie est bien lorentzienne (55), à partir du maximum de fréquence de la bande ω_{max} et de la fréquence du point à mi-hauteur de fréquence maximale (ω_1) :

$$\omega_{max}^2 = \omega_o^2 - \frac{\gamma^2}{2}$$

$$\omega_1 = \omega_o^2 - \gamma^2/2 \cdot \gamma\sqrt{(\omega_o^2-\gamma^2/4)}$$

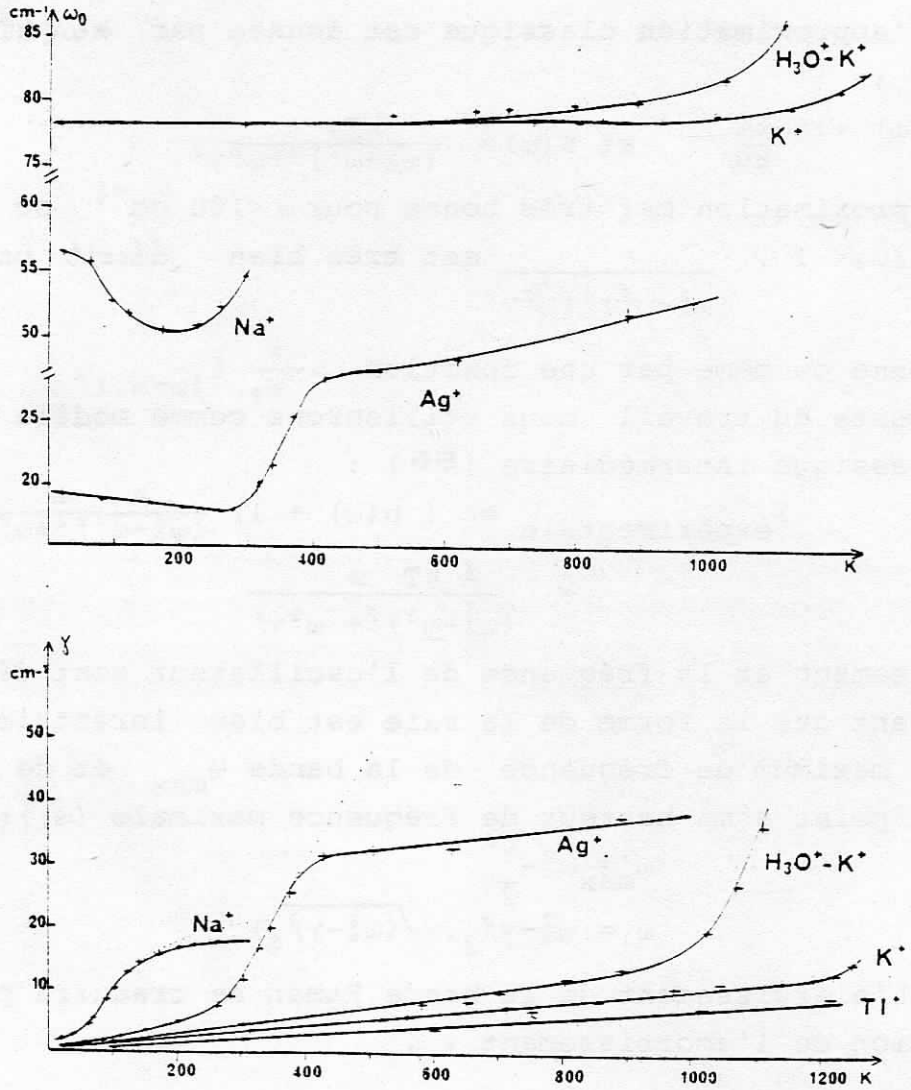
L'élargissement de la bande Raman se traduira par une augmentation de l'amortissement γ .

Effet de la température sur les modes de vibration des ions conducteurs:

La figure 33 montre l'évolution des modes de cations conducteurs en fonction de la température . La figure 28b compare l'évolution de la largeur de raie à mi-hauteur à celle des modes des ponts Al-O-Al ($\nu \simeq 100\ cm^{-1}$) . Les modes de cations observés sont de symétrie E_{2g} et correspondent aux oscillations dans le plan de conduction. La fréquence ω_o et l'amortissement γ de l'oscillateur sont donnés figure 34A . Ils varient linéairement en fonction de la température pour les ions potassium et thallium. Des accidents sont observés pour les ions sodium et argent.

Dans un formalisme plus général Zeller et col. (56) utilisent l'équation de Langevin pour décrire les comportements oscillatoires et diffusionels des ions conducteurs :

$$m\ddot{x} + m\Gamma\dot{x} + f(x,t) = K(t)$$



(A)

FIGURE 34: Evolution (A) de l'amortissement et de la fréquence de l'oscillateur M^+ dans les plans de conduction de l'alumine β stoechiométrique. Les pointillés représentent les valeurs calculées pour les paramètres reportés dans le tableau X .

où f(x,t) est la force de rappel (non linéaire) de l'oscillateur et K (t) est une force aléatoire.Afin que cette équation décrive un comportement oscillatoire à haute fréquence et un comportement diffusif lorsque ω tend vers zéro , la fonction f(x,t) est remplacée par une " fonction mémoire " :

$$f(x) = m\omega_0^2 \cdot \int M(t-t')\dot{x}(t')\,dt'$$

la plus simple des fonctions mémoires est la fonction exponentielle:

$$M(t) = \exp -\alpha t$$

l'amortissement est alors de la forme :

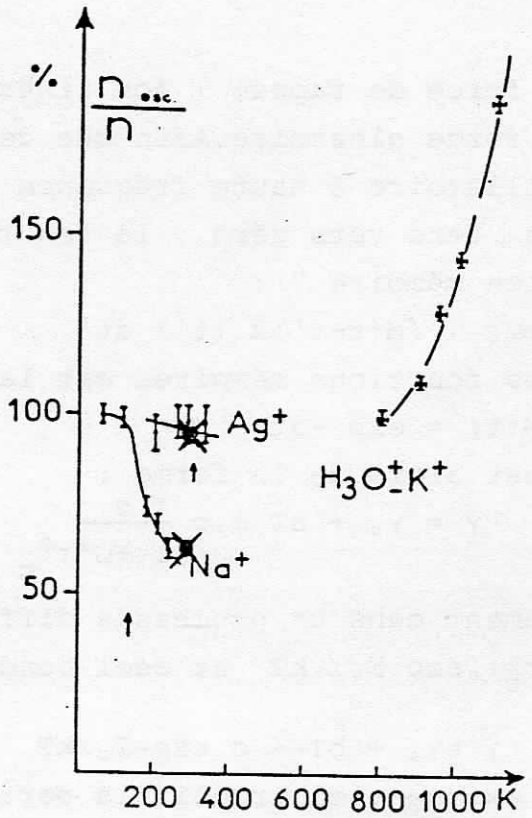
$$\gamma = \gamma_0 + bT + c\,\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2}$$

Généralement dans un processus diffusif on admet que τ_c est de la forme $\tau_c = \tau_0 \exp E_0/kT$ et ceci conduit à la forme :

$$\gamma = \gamma_0 + bT + c \exp -E_0/kT \qquad (57,58)$$

Le terme exponentiel traduit la perte de stationnarité de l'oscillateur.Les valeurs des paramètres γ_0, b , c et E_0 sont reportées dans le tableau X (γ_0 est la valeur extrapolée à O K : 0.5 cm^{-1}).Dans le domaine des basses températures γ varie linéairement; cela traduit l'anharmonicité de l'oscillateur. Selon les ions b est compris entre 0.65 10^{-2} et 2 10^{-2} cm^{-1} $.K^{-1}$. Ces valeurs sont faibles par comparaison à celles mesurées dans un autre supraconducteur ionique, PbF_2 , où l'amortissement γ est près de vingt fois plus fort ( ) . Le modèle de l'oscillateur harmonique faiblement amorti est donc bien adapté à la description du comportement oscillatoire des ions conducteurs à basse température.

Dans les aluminates de sodium et d'argent l'amortissement acquiert un comportement exponentiel dont l'énergie d'activation est donnée dans le tableau X . Un point d'inflexion se situe à environ $T_c = E_0/2R$ vers 100 K pour l'ion sodium et vers 350 K pour l'ion argent. Dans le composé mixte H_3O^+- K^+ (% de K^+ supérieur à 80 %) , le point d'inflexion serait vers 1300 K.L'accord avec le modèle est très bon pour les ions sodium. Dans le cas du composé à l'argent (figure 34) l'amortissement mesuré est inférieur à celui calculé . Ceci peut provenir de la difficulté de déterminer



(B)

Figure 34:

Variation (B) du pourcentage d'ions conducteurs oscillants par rapport au nombre total d'ions M^+ , en fonction de la température. Les flèches indiquent la transition ordre des ions conducteurs - état quasi-liquide ; le pourcentage est mesuré à partir de l'intensité des modes Raman; les croix indiquent les valeurs calculées à partir des paramètres du tableau XI .

Ces modèles ne sont pas valables pour un composé mixte H_3O^+-K^+ où l'élargissement des modes Raman n'est pas du à l'apparition d'un désordre dynamique des ions potassium.

les largeurs de raies, le mode du cation étant très près de la raie Rayleigh.

Comportement diffusif et comportement oscillatoire:

Le nombre de cations oscillants au fond d'un puits de potentiel est proportionnel à l'intensité du mode d'oscillation corrigée des effets de population. Les bandes des blocs spinelle ($\nu \simeq 100$ cm^{-1}) sont utilisées comme références internes afin de s'abstraire des fluctuations expérimentales (ces bandes sont quasiment indépendantes de la température). Les résultats sont donnés sur la figure 34 B pour les ions sodium , argent et potassium (composé mixte). La variation d'intensité a été normalisée par rapport à l'intensité mesurée à basse température.

On observe au dessus de 100 K une diminution importante du nombre d'ions sodium oscillants et une diminution plus faible vers 300 K dans le cas des ions argent. Dans le cas de ces ions les mesures d'intensité sont délicates: l'intensité du mode de cation conducteur est très supérieure à celle de la référence (modes des blocs spinelle) et de plus le mode est voisin de la raie Rayleigh. Cependant le fait que l'on observe une bande (figure 33) même à haute température , exclut le modèle d'un oscillateur devenant suramorti ($\omega \to 0$) et qui se traduirait par le passage d'un spectre de raie à une diffusion Rayleigh.Dans le cas des ions sodium ces difficultés expérimentales n'existent pas car la fréquence ω_o de l'oscillateur est loin de la raie centrale ($\omega_o \simeq 60$ cm^{-1}) et de plus les modes de références sont intenses.

Le nombre d'ions oscillant (%) peut aussi être calculé à partir de la hauteur de la barrière E_o s'opposant à la libre conduction des ions conducteurs (cf tableau X) : le nombre d'ions conducteurs (n) dont l'énergie est supérieure à E_o - ions dans l'état quasi liquide - est égal à :

$$n = n_{osc} \exp - E_o/kT \qquad n + n_{osc} = n_T$$

où n_T est le nombre total d'ions conducteurs ;le rapport n/n_{osc} est de 0.1 pour les ions argent à 300 K et de 0.3 pour les ions sodium a cette même température. Ces résultats sont en bon accord avec les

TABLEAU X : Paramètres de l'amortissement $\gamma = \gamma_o + bT + C \exp -\frac{E_o}{kT}$

ion conducteur	γ_o cm^{-1}	b $cm^{-1}K^{-1}$	C cm^{-1}	E_o $kcal.mole^{-1}$
Na^+	0.5	2.10^{-2}	20±5	0.2 ± 0.1
Ag^+	0.5	$1.5.10^{-2}$	300±50	2 ± 1
K^+	0.5	$0.9.10^{-2}$	1000±100	> 9
Tl^+	0.5	$0.65.10^{-2}$	-	-

mesures d'intensité (figure 34B).

Dans le cas des ions potassium appartenant à un composé mixte H_3O^+-K^+ , on observe au dessus de 1000 K une augmentation de l'intensité du mode d'oscillation des ions potassium ($\nu \simeq 80\ cm^{-1}$) bien que , comme dans les autres cas les spectres aient été corrigés du facteur de population $n(\omega)$.A la même température, on observe par diffraction et diffusion des RX, l'apparition d'une nouvelle phase ,intermédiaire entre les phases alumine α et alumine γ ; cette phase se caractérise par une surstructure 3a dans les plans de conduction et un désordre d'empilement, le long de la direction c. (cf annexe I) Les ions H^+ doivent diffuser dans les blocs et stabiliser la forme spinelle. L'élargissement du mode de l'ion K^+ n'est pas dû à une transition ordre - désordre dynamique et il n'est pas étonnant que l'intensité de ce mode n'ait pas le comportement observé pour cette transition.

La loi d'Arrhénius permet d'estimer le temps de vie de l'oscillateur à partir de : $1/\tau_R = \nu_o \exp -E_o/RT$

Pour l'ion argent ,le temps de résidence de l'ion - ou temps de vie de l'oscillateur - est de l'ordre de 3.10^{-8} sec. à 20 K et de 3.10^{-11} sec. à 300 K. Pour l'ion sodium cette valeur de 3.10^{-11}sec est atteinte vers 100 K , c'est à dire aussi à la température où les ions sont dans l'état quasi-liquide. Eckold et Funke (60,5) ont montré , dans une étude par diffusion inélastique de neutrons de l'iodure d'argent AgI α, que le temps de résidence τ_R était de l'ordre de $5\ 10^{-11}$ sec et qu'il était du même ordre que le temps de vol entre deux sites (τ_V). Comme la distance entre deux sites est de l'ordre de quelques A , il est possible ,en utilisant le modèle de diffusion le plus simple (modèle d'Einstein)(1) d'estimer l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion des ions sodium (au dessus de 100 K) et des ions argent (au dessus de 300 K) dans les aluminates β stoechiométriques :

$$\tau_R + \tau_V \simeq \bar{d}^2/D$$

$\bar{d}$ est la distance moyenne de saut.

Ce calcul conduit à un coefficient de diffusion D voisin de $10^{-5} cm^2 sec^{-1}$, ce qui est bien caractéristique d'un liquide ou d'un

superconducteur ionique.Nous discuterons plus loin de la détermination des paramètres gouvernant la diffusion (distances de saut, énergie d'activation) à partir des données spectroscopiques.

1.3. CONCLUSIONS:

Une transition ordre-désordre dynamique a été mise en évidence vers 100 K pour les ions sodium et vers 307 K pour les ions argent: le temps de vol entre deux sites devient comparable au temps de résidence, ce qui est caractéristique d'un état quasi liquide des ions conducteurs. Pour les ions potassium et thallium aucun désordre dynamique n'a été mis en évidence entre 20 K et 1500K. Comme dans le cas du composé non-stoechiométrique (x =0.25) , l'apparition de l'état quasi liquide des ions argent est due au peuplement du site aBR aux dépens du site BRD. La distance entre premiers voisins, calculée à partir de la position de premier anneau de diffusion, correspond à la distance entre ces deux sites. Notre détermination de la structure moyenne de l'aluminate d'argent β de composition x =0 a montré que le facteur d'occupation du site aBR était différent de zéro et que le site BRD présentait deux sous-maxima de densité électronique : BRD_1 et BRD_2 (figure 32). Or à 300 K ,le facteur d'amortissement γ est élevé et l'intensité de la surstructure s'affaiblit. Les ions Ag^+ présents en aBR sont sans doute liés à l' amorce de l'état superconducteur et l'existence des deux maxima peut s'expliquer par l'anharmonicité importante du puits de potentiel juste avant la transition;la variation de la fréquence ω_o observée pendant la transition (10 à 20 %) doit correspondre à la différence des potentiels des sites BRD et aBR.

CHAPITRE 2 : INFLUENCE DE LA NON-STOECHIOMETRIE SUR L'EVOLUTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DES CORRELATIONS ENTRE IONS CONDUCTEURS.

Contrairement aux autres superconducteurs ioniques, aucune véritable transition n'avait été mise en évidence dans l'alumine β. Nous avons montré dans le chapitre précédent qu'un transition existait pour la composition stoechiométrique. Nous étudions maintenant l'influence de la non-stoechiométrie (x variant de 0 à0.8) sur l'existence de transitions ordre-désordre dynamiques pour le réseau d'ions conducteurs. Les composés au sodium et à l'argent seront plus particulièrement étudiés car ce sont les seuls vrais superconducteurs ioniques. Le rôle de la structure hôte - phase β ou β" - sera abordé pour chaque composé.

2.1. ALUMINATES D'ARGENT β ET β" :

Le comportement dynamique des ions argent a été suivi par diffusion Raman et diffusion des rayons X;les résultats sont reportés sur la figure 35 . Pour x=0 on observe la rupture de pente caractéristique de la transition ordre-désordre; pour x=0.25 cette rupture est amortie et est déplacée vers les basses températures; pour x=0.6 aucune variation de la longueur de cohérence n'est observée dans la phase β; la largeur de raie des modes Raman amorce cependant une diminution vers 60 K.

Il semble donc que le désordre dynamique des ions argent soit maximal pour les fortes concentrations en ions. Le rôle des liaisons Ag-O semble important: dans les composés étudiés le rapport Ag/O diminue lorsque la concentration en ions argent augmente.Pour une même composition (x=0.25) le désordre est plus important si une partie des ions oxygènes interstitiels a disparu du fait de la substitution de certains ions Al^{3+} par des ions Mg^{2+}.

Le spectre Raman de l'aluminate β" présente un pied de Rayleigh très important comparable à ce qui est observé pour les liquides; cependant une légère épaule est visible (cf figure 37).

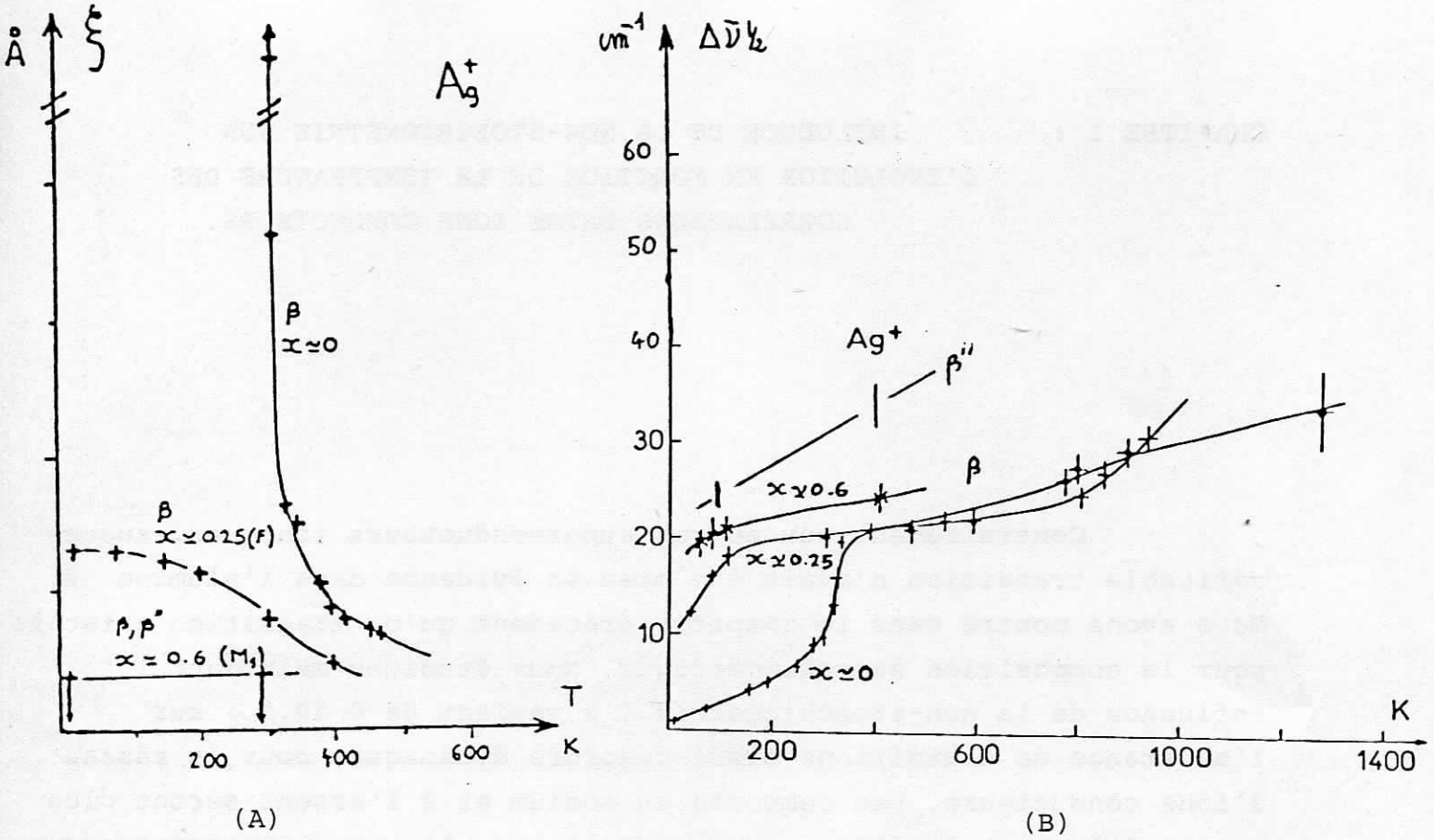


FIGURE 35 : Evolution du désordre des ions argent dans les aluminates β et β" pour différentes compositions ($0 < x < 0.8$).

Les longueurs de cohérence ξ sont portées sur le diagramme (A) .Les largeurs à mi-hauteur des modes Raman d'oscillation dans le plan de conduction sont indiquées sur le diagramme (B); pour l'aluminate β" la largeur portée est celle du pied de la Rayleigh .

Ceci indiquerait qu'un nombre important des ions garde un comportement oscillatoire. Plusieurs raisons permettent d'attribuer cette diffusion à un désordre dynamique:

. la largeur à mi-hauteur du pied de Rayleigh diminue de 60 cm^{-1} à environ 40 cm^{-1} entre 300 K et 60 K (les températures sont mesurées à partir du rapport Stokes/AntiStokes ; mais bien que le cristal baigne dans l'hélium liquide , sa température ne descend pas au dessous de 60 K du fait de l'echauffement provoqué par le laser).

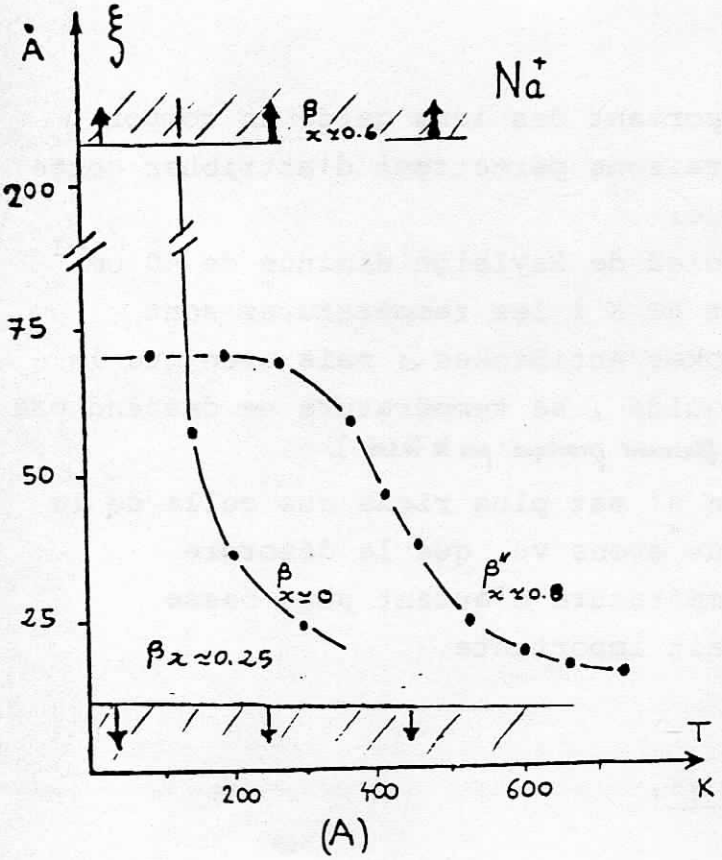
. la composition de la phase β" est plus riche que celle de la phase β (0.8 contre 0.6) et nous avons vu que le désordre dynamique apparaissait à une température d'autant plus basse que la densité d'ions argent était importante.

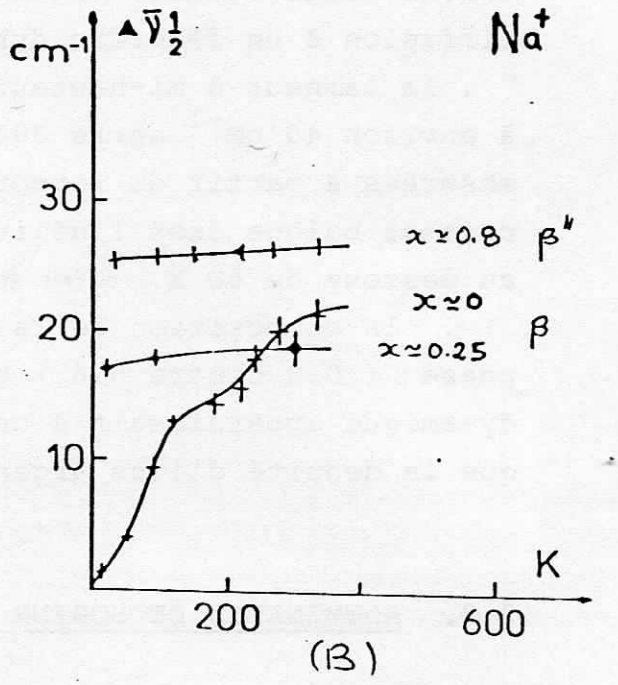
2.2. ALUMINATES DE SODIUM β ET β":

Bien qu'une transition ordre-désordre soit aussi observée pour la composition x = 0, le comportement dynamique des ions sodium est très différent de celui des ions argent. Par diffusion des rayons X , le désordre maximal est observé pour les compositions x = 0.25 de la phase β: la longueur de cohérence reste inférieure à 20 Å quelque soit la température (figure 36 A). Par contre pour l'aluminate β riche en ions conducteurs (x = 0.6) ,les longueurs de cohérence ξ restent à longue distance dans toute la gamme de température étudiée: 20 - 1000 K .

Pour l'aluminate β" de composition très voisine -x=0.8- la longueur de cohérence varie de façon importante: en dessous de 300 K elle est d'environ 80 Å ;elle diminue ensuite progressivement pour se stabiliser vers 20 Å à environ 600 K.(cf figure 36 A). La largeur des modes de vibration Raman n'a pas été étudiée dans cette gamme de température.

Dans le cas des aluminates de potassium β- x variant de o à 0.6 - aucun comportement particulier n'a été mis en évidence; la largeur des modes Raman (cf figure 36 C) évolue de façon monotone en fonction de la température ;dans le cas des aluminates de potassium riches en ions conducteurs (β et β") on observe la résolution progressive du pied de la Rayleigh vers 80 K , en une bande à I3 cm^{-1} (figure 37 A); ceci peut correspondre à des ions en sites interstitiels.





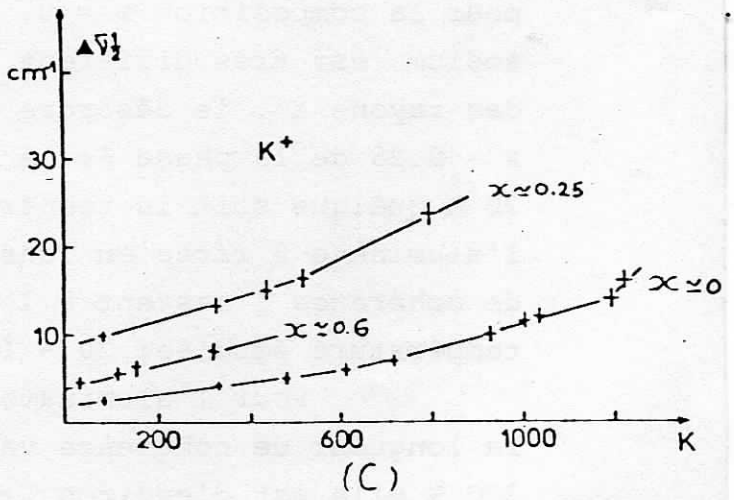
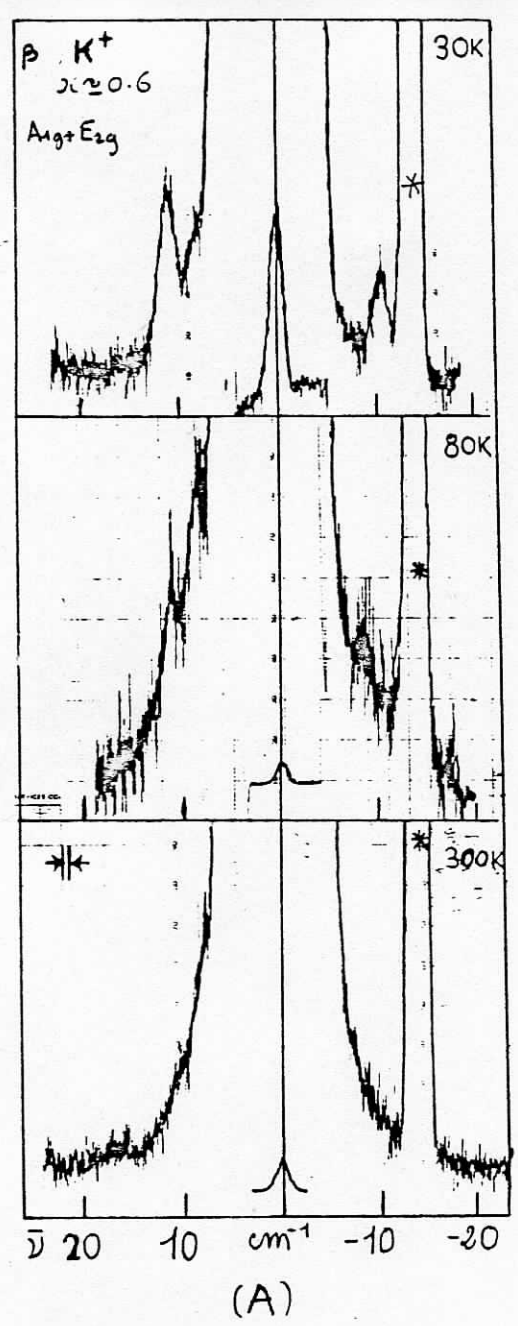


FIGURE 36: Evolution de la longueur de cohérence (A) et de la largeur des bandes Raman (B) pour les aluminates de sodium de différentes compositions ($0 < x < 0.8$). Le diagramme (C) montre l'évolution de la largeur des bandes Raman du mode d'oscillation des ions potassium dans différents aluminates β ($0 < x < 0.6$).



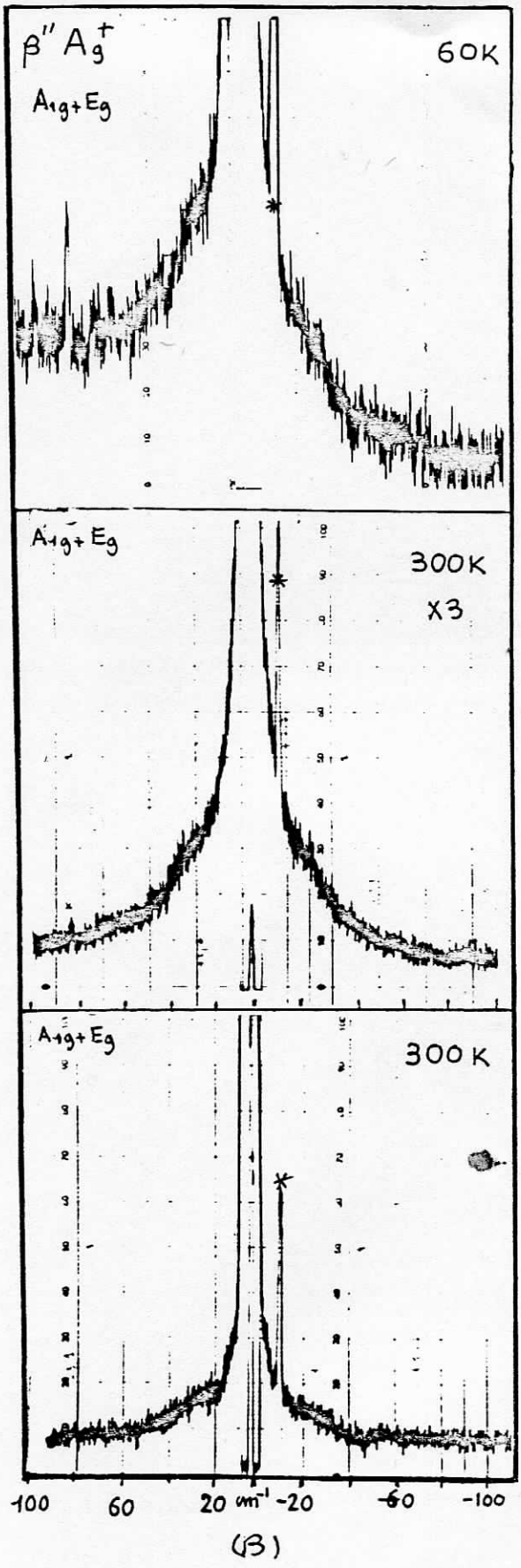


FIGURE 37: Evolution en fonction de la température des spectres Raman des aluminates de potassium (A) et d'argent (B) riches en ions conducteurs (x = 0.6 à 0.8). La raie marquée * est un parasite du laser.

2.3. CONCLUSIONS :

L'étude des longueurs de cohérence et des largeurs de raie Raman en fonction de la température met en évidence un désordre important des ions sodium et des ions argent . Des transitions ordre-désordre sont observées pour les compositions stoechiométriques x = 0. Pour les compositions plus riches en ions conducteurs des transitions diffuses sont observées dans l'aluminate d'argent β de composition x =0.25 (mécanisme de compensation électrique par oxygènes interstistiels :M_1) et dans l'aluminate de sodium β" (x= 0.8). Les températures de ces transitions sont respectivement de 110 K et de 450 K. Il semble que les ions argent forment un état quasi-liquide à une température d'autant plus basse que la concentration en ions argent est forte:

x = 0 : T_c = 307 K ; x = 0.25 : T_c = 110 K ; x = 0.6 : T_c < 60 K

Le rôle des ions oxygènes interstitiels est important du fait de la possibilité de former des liaisons Ag-O .

Aucune transition n'a clairement été mise en évidence dans le cas des ions potassium; pour les faibles concentrations en ions conducteurs (x < 0.6) la largeur des bandes Raman peut être attribuée à l'anharmonicité des vibrateurs ou à de faibles désordres statiques, pour les compositions riches en ions conducteurs (x=0.6 à 0.8) ,la largeur du pied de Rayleigh et , dans la phase β" la forte largeur du mode Raman , semblent indiquer un désordre dynamique.

CHAPITRE 3 : COMPORTEMENT DYNAMIQUE DES ESPECES PROTONEES

Dans la deuxième partie de notre étude nous avons vu que différentes espèces protonées pouvaient exister dans les plans de conduction: ions ammonium, ions oxonium, molécules d'eau, ions hydroxonium. Plusieurs types de mouvements peuvent se produire: rotations de NH_4^+, de H_3O^+ ou de H_2O; translation(diffusion) des ions ammonium ou oxonium ou bien du proton H^+; combinaison translation-rotation. Dans ce chapitre nous étudions, principalement par diffusion incohérente de neutrons, les mouvements de ces différentes espèces dans la structure alumine β (x = 0.25).

La diffusion inélastique de neutrons donne directement des informations sur les mouvements à l'échelle microscopique.Il est important de distinguer entre diffusion cohérente et diffusion incohérente (60 à 63):

. la diffusion incohérente mesure la fonction d'autocorrélation Gs de la particule diffusant les neutrons; cette fonction est directement reliée au coefficient de diffusion D .

. la diffusion cohérente mesure les fonctions de corrélations entre particules , ce qui renseigne sur les mouvements collectifs (de paires par exemple).

Les résultats expérimentaux sont en général difficiles à interpréter mais le cas des composés hydrogénés est particulièrement favorable: comme la longueur de diffusion cohérente de l'atome d'hydrogène est négligeable devant celle de diffusion incohérente l'intensité diffusée peut être reliée à la fonction d'autocorrélation. Nos mesures ont été faites sur le spectromètre à temps de vol IN5, dans la gamme de $\pm$ 2meV, et sur le spectromètre "back scattering" à effet doppler IN10 , dans la gamme de $\pm$ 10 μeV, à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble. Les conditions expérimentales sont indiquées dans l'annexe I .

Les mouvements du diffuseur (H) causent des changements de l'énergie $\hbar\omega$ et du moment neutronique $\hbar\vec{Q}$. Nous utiliserons l'approximation classique qui s'applique lorsque le transfert d'énergie est inférieur à kT. L'intensité diffusée $I_S(\vec{Q},t)$ est alors égale à :

$$I_S(\vec{Q},t) = 1/N \sum^{N} \int d\vec{r}_o g(\vec{r}_o) \cdot d\vec{r}.\exp i\vec{Q}(\vec{r}-\vec{r}_o) \cdot G_S(\vec{r},\vec{r}_o,t)$$

où N est le nombre de particules diffusantes identiques et la fonction densité spectrale $S_S(\vec{Q},\omega)$ est égale à:

$$S_S(\vec{Q},\omega) = 1/2 \int I_S(\vec{Q},t) .\exp -i\omega t \, dt$$

On peut décomposer le mouvement du proton en mouvements élémentaires:

$\vec{r} = \vec{d}$ (distance à l'origine du centre de gravité de l'espèce protonée) + $\vec{\rho}$(rayon de giration de l'espèce) + $\vec{u}$ (déplacement du proton par rapport à sa position moyenne). Si on fait l'hypothèse que ces mouvements sont indépendants:

$$I_S = I_S(\text{translation}).I_S(\text{rotation}).I_S(\text{vibration})$$

et $$S_S = S_S(\text{trans.}) \otimes S_S(\text{rot.}) \otimes S_S(\text{vib.})$$

La figure 38 donne l'allure de $S_S(Q,\omega)$ pour trois cas simples: la translation pure, la rotation pure et la combinaison de ces deux types de mouvements. Notons que par définition:

$\int S_S(Q,\omega)\, d\omega = I_S(Q,0) = 1$, l'intensité totale du signal est constante; on peut relier le rapport de l'intensité quasi - élastique (pic central) sur l'intensité totale à la trajectoire du proton, par l'intermédiaire du facteur de structure incohérent élastique (EISF) F(Q):

$$F(Q) = I_S(\vec{Q}) = \langle \exp i\vec{Q}\vec{r}(\infty).\exp -i\vec{Q}\vec{r}(o) \rangle$$

ce facteur de structure représente la trajectoire du proton et il permet de distinguer les types de mouvements.

En fait le signal obtenu est le produit de convolution de la résolution de l'appareil - R (ω) - et de la densité spectrale S(ω). Sur le spectromètre IN5 la résolution a une forme triangulaire et la largeur à mi-hauteur Δω est supérieure à 100 μeV. Sur le spectromètre IN10 la forme est lorentzienne et Δω est de l'ordre de 1 μeV. Les mouvements sont détectables , en pratique , si le temps de relaxation est inférieur ou égal à $10/\Delta\omega$, c'est à dire à $\sim 10^{-9}$ sec.

MOUVEMENTS DES ESPECES PROTONEES DANS L'ALUMINE β :

La figure 40 présente les spectres $S_S(Q,\omega)$ des aluminates d'hydroxonium (H_3O-H_2O), d'oxonium (H_3O) et d'ammonium (NH_4) β observés pour le transfert de moment maximal : $Q = 2.4\ \text{Å}^{-1}$ sur le spectromètre IN5. Ces spectres ont été corrigés de l'effet de l'enceinte (cuve d'aluminium) et de la contribution du réseau hôte mesurée à partir du spectre de l'aluminate de sodium β de même composition.

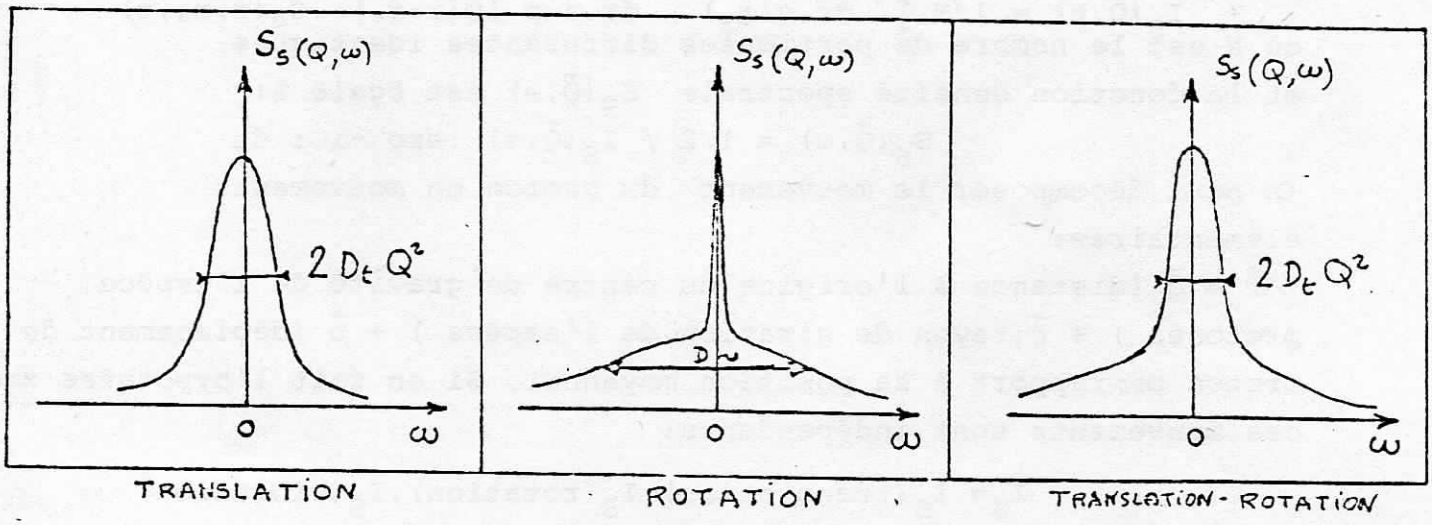


FIGURE 38 : Représentation schématique de la densité spectrale $S_s(Q,\omega)$ pour différents types de mouvements; la résolution de l'appareil est supposée infiniment fine.

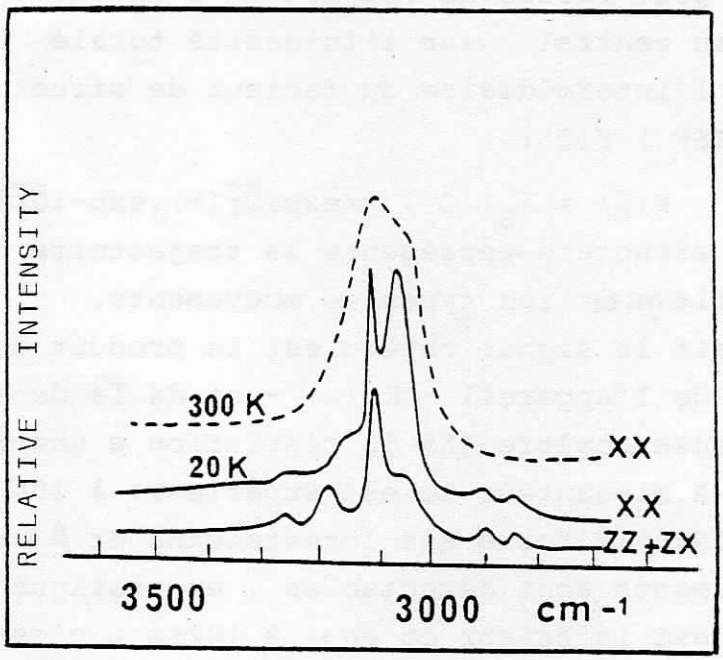


FIGURE 39 : Evolution des modes Raman νN-H en fonction de la température.

Pour l'aluminate d'hydroxonium ($H^+(H_2O)_n$) la fonction $S_S(Q,\omega)$ consiste en un pic apparemment élastique - sa largeur est égale à la résolution du spectromètre : 300 µeV -. Pour les aluminates d'oxonium (H_3O^+) ce pic élastique est superposé à un pic quasi-élastique dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 1 meV. La largeur intrinsèque du pic élastique a été mesurée sur le spectromètre à haute résolution IN10 pour les aluminates d'hydroxonium et d'ammonium; dans le premier composé la largeur du pic élastique est encore égale à la résolution de l'appareil (0.3µeV) tandis qu'un léger élargissement apparait pour le composé à l'ammonium (de l'ordre de 0.1 à 0.3 µeV).Cet élargissement permet d'estimer le coefficient de diffusion des ions ammonium , avec un modèle du type de celui de la figure 38 , à environ $10^{-8} cm^2.sec^{-1}$ à 395 K. Les coefficients des autres espèces sont inférieurs à cette valeur. Les spectres obtenus permettent par contre de préciser les mouvements de rotation.

3.1. ROTATION DES IONS AMMONIUM :

Nous nous intéresserons principalement aux spectres de diffusion obtenus à 395 K. Le modèle général pour rendre compte du spectre incohérent : $S_S(Q,\omega)$ est de la forme :

$$S_{expérimental}(Q,\omega) = R(\omega) \otimes (A(Q).\delta(\omega) + B(Q).F(Q,\omega))$$

$R(\omega)$ est la résolution . Dans le domaine élastique la résolution est une gaussienne de largeur à mi-hauteur égale à 0.275 meV pour nos conditions expérimentales. Dans le domaine inélastique la résolution s'écarte un peu de cette forme et elle peut être considérée comme triangulaire. Le modèle utilisé est alors :

$$S(Q,\omega) = A/\sigma\sqrt{\pi} \exp -\frac{(\omega-\omega_o)^2}{\sigma^2} + \left(B/\pi \cdot \frac{\sigma_\ell}{(\omega-\omega_o)^2 + \sigma_\ell^2} \right) \otimes R_{triangle}$$

La résolution élastique est : $\sigma\sqrt{\ln 2}$ et σ_ℓ est la 1/2 largeur à mi-hauteur de la lorentzienne; ω_o est le décalage du pic élastique par rapport au zéro de transfert d'énergie et il est dû à des raisons expérimentales. On affine A, ω_o, B et σ_ℓ. Un exemple de comparaison entre les points expérimentaux et la courbe calculée est donné sur la figure 41 . Comme l'accord est très bon on peut calculer le facteur de structure incohérent élastique. Ce facteur est différent de celui de Axe et Col. (64), obtenu pour le même composé(mais non dopé MgO) incomplètement échangé: les ions

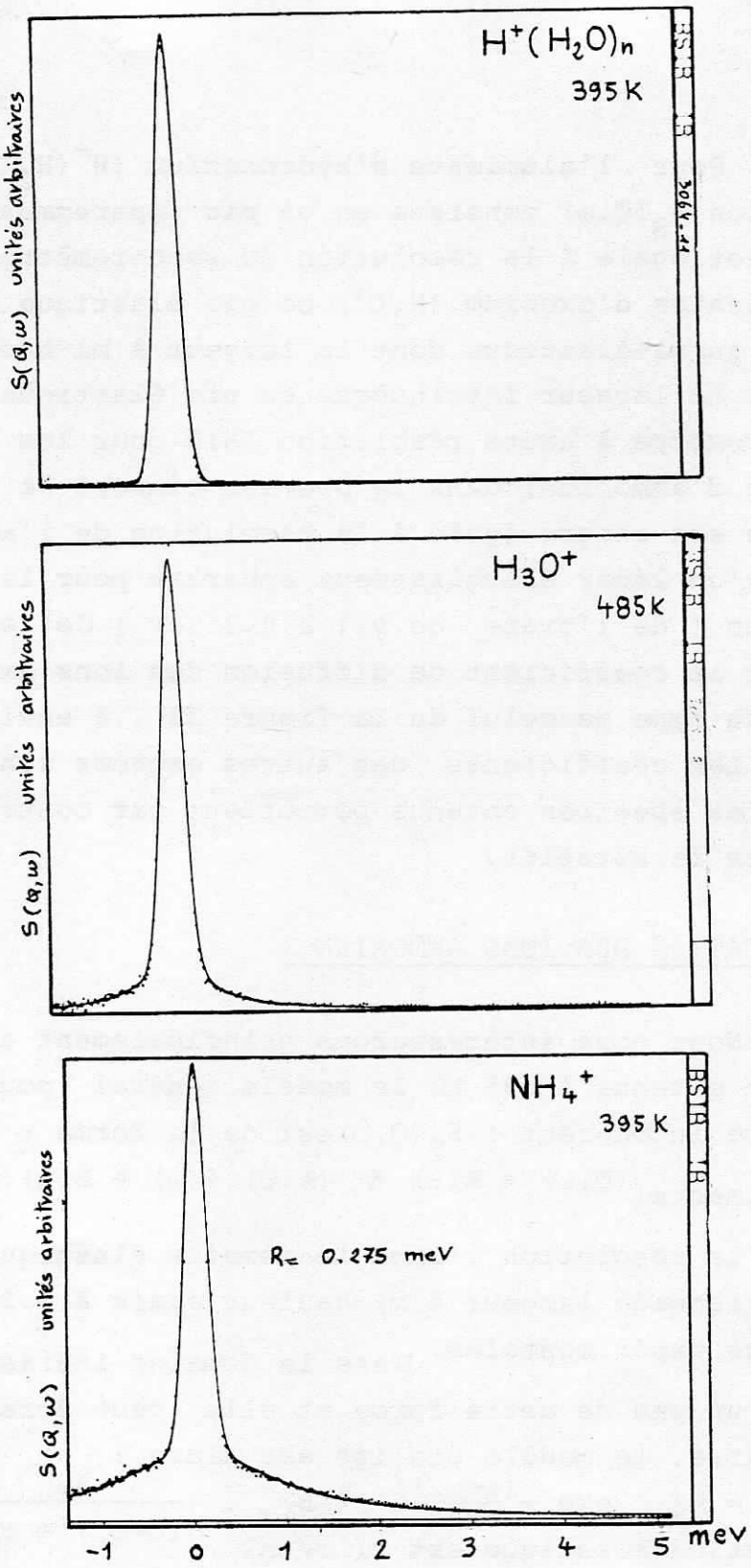


FIGURE 41: Spectres de diffusion, calculés - et expérimentaux ..., inélastique incohérente de neutrons pour β, respectivement de haut en bas, les aluminates d'hydroxonium ($H^+(H_2O)_n$), d'oxonium (H_3O^+) et d'ammonium de composition x = 0.25 pour un transfert de moment de Q = 2.4 $Å^{-1}$.

ammonium occupent seulement les sites BR. Dans ce site les ions NH_4^+ sont très peu liès par liasons hydrogène et ils tournent librement, ce qui se traduit par une bande Raman ν_{N-H} très large (figure 39): $\Delta\nu 1/2 \simeq 40\ cm^{-1}$ à 300 K; à basse température , 30 K, la largeur de raie est d'environ 3 cm^{-1} pour le mode attribué aux vibrateurs N-H en contact avec les oxygènes $O_{[2]}$ des blocs spinelle (ν= 3110cm^{-1}) et de l'ordre de 10 cm^{-1} pour le vibrateur N-H en contact avec les oxygènes O[5] du plan.

Cette diminution importante de la largeur de raie peut s'expliquer par la perte de la liberté de rotation des ions NH_4^+ à basse température. Les résultats de RMN de D. Gourier (65) et ceux de Axe (64) chiffrent la barrière de rotation a environ 1 kcal.$mole^{-1}$. Un modèle d'Arrhénius (Figure 27) permet d'estimer à 30 K la température où le Raman verra ces ions immobiles,ce qui est bien en accord avec nos résultats.

Notre facteur de structure diffère de celui de Axe car certains des ions NH_4^+ présents dans notre composé sont fixes : il s'agit des ions en mO ou aBR, ions fortement liés par liaisons hydrogène. Pour rendre compte exactement de la dépendance en Q de nos spectres il est nécessaire de tenir compte des protons fixes. Nous utiliserons un traitement voisin de celui de Axe. La loi de diffusion totale est alors :

$$S(Q,\omega) = A' \exp\left(-\frac{\langle u^2\rangle}{3}.Q^2\right).\left\{\left[\frac{\rho\ fixe}{\rho\ total} + \frac{\rho\ mobile}{\rho\ total}\left(\frac{1}{N} + \frac{N-1}{N}.\frac{\sin Q_a}{Q_a}\right)\right]\right.$$

$$\left. \otimes \underset{\text{Reso. élast.}}{\text{Gaussienne}} + \frac{\rho mobile}{\rho Fixe} \cdot \frac{N-1}{N}\left(1 - \frac{\sin Qa}{Qa}\right)\frac{1}{\pi}\ \frac{\Gamma_{\mathcal{L}}}{(\omega-\omega_0)^2 + \Gamma_{\mathcal{L}}^2} \otimes \underset{\text{inc.}}{\text{Réso triangle}}\right\}$$

+ Base de fond continu.

A' est un facteur d'échelle; a est la distance proton - proton dans un ion NH_4^+ prise égale à 1,63 Å (64); N est le nombre de protons par espèces protonées.

Le facteur de Debye-Waller est calculé à partir de la dépendance en Q^2 de l'intensité totale diffusée : $I_{tot} = \bar{e}^{\,1/3\, Q^2 \langle u^2\rangle}$. A 395 K l'amplitude de vibration moyenne $\sqrt{\langle u^2\rangle}$ est égale à 0,5 Å.

L'affinement des différents paramètres variables conduit aux résultats suivants :

$\frac{P_{fixe}}{P_{total}}$ = 25 % ± 4 % $\sigma_{\mathcal{L}}$ = 1,2 meV ± 0,15 à 395 K

On remarque que le nombre de protons fixes est en bon accord avec les résultats de diffraction RX qui indiquent 72 % des ions en BR et 28 % des ions en mO ou aBR. Notre largeur inélastique est comparable à celle de Axe (1,2 meV à 373 K).

3.2. ROTATION DES IONS OXONIUM :

A l'état saturé d'eau ($H^+(H_2O)_n$) aucun élargissement inélastique n'a été mis en évidence : la résolution gaussienne rend compte du spectre (Figure41). A partir de la dépendance en Q^2 de l'intensité diffusée on peut calculer l'amplitude moyenne de vibration : $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ = 0,3 Å à 395 K.

Après déshydratation à 600 K on observe un élargissement inélastique (Figure 41). Le modèle précédemment utilisé pour les ions ammonium est utilisable avec N = 3 (3 protons dans H_3O^+) et a = 1,66 Å (66).

Les résultats sont les suivants :

T	P_{fixe}/P_{total}	$\sigma_{\mathcal{L}}$
291 K	74 ± 1 %	0,22 ± 0,10 meV
395 K	56 ± 5 %	0,41 ± 0,10 meV
485 K	56 ± 5 %	0,48 ± 0,10 meV

Une expérience effectuée avec une meilleure résolution (λ = 9,3 Å) conduit à une largeur $\sigma_{\mathcal{L}}$ = 0,35 ± 0,10 meV à 393 K.

Ces résultats mettent en évidence :

. un nombre de protons fixes beaucoup plus important que dans l'aluminate d'ammonium

. des vitesses de rotation inférieures à celle des ions ammonium.

Il semble que le composé était encore partiellement hydraté à 291 K, ce qui bloquait la rotation de ces ions H_3O^+. Ensuite de 395 K à 485 K le nombre de protons fixes est constant. L'évolution du paramètre c en fonction de la température (16) montre en effet que le départ d'eau se fait vers 375 K.

Le nombre de protons fixes reste cependant beaucoup plus important que dans le composé à l'ammonium. On peut en déduire que les ions en BR (libres de liaisons hydrogène) et en mO (liés par liaisons hydrogène) sont en quantités comparables.

3.3. CONCLUSIONS :

Les ions H_3O^+ et NH_4^+ situés en BR tournent librement dans les aluminates β ; la barrière de rotation est d'environ 1 kCal. $mole^{-1}$. Les autres ions H_3O^+ ou NH_4^+, situés entre mO et aBR, sont fixes aux températures étudiées (300 à 500 K). La proportion de ces ions est respectivement de 56 % (H_3O^+) et 25 % (NH_4^+). La solvatation des ions H_3O^+ par des molécules d'eau bloque la rotation.

Le coefficient de diffusion des ions NH_4^+ à 395 K peut être estimé à 10^{-8} cm^2 sec^{-1}. Cette valeur est comparable à celle de l'ion Tl^+ de rayon ionique voisin (14). Le coefficient de diffusion des ions H_3O^+ est inférieur à cette valeur. La diffusion du proton H^+ n'a pas été observée dans le composé saturé d'eau.

4. CONCLUSIONS SUR L'ETUDE DU COMPORTEMENT DYNAMIQUE DES IONS CONDUCTEURS

Nous avons mis en évidence l'existence de transitions ordre-désordre dynamiques dans les aluminates de sodium ($T_c \simeq 100$ K) et d'argent ($T_c = 315$ K) β stoechiométriques ($x = 0$). Ces transitions consistent en la disparition de l'ordre 3D des ions conducteurs et à l'apparition d'un état quasi-liquide dans les plans de conduction. Le cas de l'aluminate d'argent β a été étudié plus particulièrement ; deux transitions successives se produisent : une première transition ordre 3 D - ordre local 2 D a lieu vers 307 K; l'exposant critique de paramètre d'ordre est de 0,5 ce qui correspond à un modèle sphérique. Ensuite se produit une transition diffuse qui aboutit à l'état quasi-liquide bidimensionnel du fait de la dépopulation du site BRD au profit du site aBR. Ces transitions ont été étudiées par diffraction RX, diffusion RX et diffusion Raman. Par cette dernière méthode nous avons pu calculer la barrière de potentiel s'opposant à la " fusion " des ions conducteurs : $E_o = 0,2 \pm 0,1$ kcal.mole^{-1} pour l'ion sodium et $E_o = 2 \pm 1$ kcal.mole^{-1} pour l'ion argent. L'analyse des intensités des modes de cations conducteurs nous permet de mesurer le nombre d'ions diffusants et la largeur de raie, de calculer le temps de résidence τ_R et le temps de vol τ_v de l'ion conducteur; dans les aluminates d'argent et de sodium ces valeurs deviennent comparables au-dessus de la température de transition : $\tau_R \simeq \tau_v \simeq 10^{-11}$. Ceci est caractéristique de l'état superconducteur ionique et le coefficient de diffusion des ions est de l'ordre de 10^{-5} cm^2.s^{-1}. L'augmentation de la densité d'ions conducteurs déplace vers les basses températures l'apparition de l'état quasi-liquide des ions argent : $T_c = 315$ K pour $x = 0$, $T_c \simeq 100$ K pour $x = 0,25$, $T_c < 60$ K pour $x = 0,6$. Dans le cas de l'aluminate β" ($x \simeq 0,8$) on observe en diffusion Raman un pied de Rayleigh caractéristique d'un désordre comparable à celui d'un vrai liquide. On observe cependant toujours des corrélations importantes entre ions Argent de plans de conduction différents.

Dans le cas de l'ion sodium : l'état de désordre maximal est observé pour les compositions intermédiaires entre les deux "stoechiométries" $x = 0$ et $x = 0,66$. De plus, comme dans le cas de l'aluminate d'argent β la nature du mécanisme de compensation de charge joue un rôle important dans le désordre.

On observe une transition diffuse dans l'aluminate de sodium β" : l'ordre local disparaît progressivement vers 450 K pour donner à 600 K un état proche de l'état quasi-liquide. Les ions potassium n'apparaissent pas désordonnés dynamiquement dans les aluminates β de différentes compositions ($0 < x < 0,6$); par contre dans l'aluminate β" la largeur importante du mode de cation conducteur et la présence d'un pied de Rayleigh semble indiquer un désordre dynamique.

L'étude dynamique des espèces protonées (NH_4^+, $H^+(H_2O)_n$) a mis en évidence la rotation facile des ions NH_4^+ ($E_o \simeq 0,1$ kcal.mole^{-1}) et H_3O^+ occupant les sites BR. Les ions en situation de double occupation, localisés entre les positions mO et aBR sont fixes (T = 300 K à 500 K). La proportion d'ions fixes est deux fois plus importante dans l'aluminate d'oxonium β (∿ 50 %) que dans l'aluminate d'ammonium β (25 %).

Le coefficient de diffusion des ions NH_4^+ apparaît voisin de 10^{-8} cm^2.sec^{-1}, c'est-à-dire équivalent à celui de l'ion Tl^+ de taille voisine.

La présence d'eau dans les plans de conduction bloque la rotation des ions H_3O^+. Le saut du proton de molécule d'eau en molécule d'eau n'a pas été mis en évidence.

Les propriétés dynamiques des aluminates β" à conduction protonique restent à étudier.

PARTIE IV

MÉCANISMES DE CONDUCTIVITÉ

Dans les trois parties précédentes nous avons déterminé le nombre des ions conducteurs et leur localisation moyenne dans les structures hôtes alumine β et alumine β". Nous nous sommes ensuite intéressés à la structure locale et à l'organisation des ions conducteurs (corrélations statiques, couplages vibrationnels) puis aux propriétés dynamiques des ions conducteurs. Le but de cette quatrième partie est d'estimer la profondeur des puits de potentiel des ions conducteurs et de proposer une interprétation des mécanismes de conductivité dans les composés étudiés.

1 - DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION DE LA CONDUCTIVITÉ PAR SPECTROSCOPIE DE VIBRATION

2 - CONDUCTIVITÉ DANS LES COMPOSÉS DE TYPE β ET β" Al_2O_3

3 - MÉCANISMES DE CONDUCTIVITÉ

CHAPITRE 1 : DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DE LA CONDUCTIVITE PAR SPECTROSCOPIE DE VIBRATION

Le processus de diffusion d'une particule est couramment décrit comme un saut discret au-dessus d'une barrière de potentiel : à l'équilibre l'ion effectue des oscillations harmoniques au fond de son puits de potentiel et approche la barrière de potentiel E_o avec une fréquence ν_o; la probabilité de franchir cette barrière est égale à :

$$W = \nu_o \exp - \frac{E_o}{kT} = \frac{1}{\tau}$$

τ représente le temps de vie de la particule diffusante; la fréquence ν_o est égale dans un modèle simple à la fréquence de vibration observée par spectroscopie IR ou Raman ($10^{11} - 10^{12}$ sec^{-1}).

Le saut au-dessus de la barrière convertit une oscillation en un mouvement de translation de longueur d (d est la distance entre deux puits de potentiel). Le coefficient de diffusion macroscopique est relié à la fréquence de saut : pour s directions de sauts équiprobables :

$$D_o = 1/2 \sum_{j=1}^{s} \nu \; dj^2$$

La structure du matériau, et le type de défaut prédominant, favorisent certains sauts. De plus D varie avec la température; il s'en suit :

$$D = f \, D_o \exp - \frac{E_o}{kT}$$

f est le facteur de corrélation.

La loi de Nernst-Einstein relie le coefficient de diffusion de l'ion conducteur à la conductivité ionique :

$$\sigma_o = \frac{D_o \, C_o \, e^2}{kT}$$

e est la charge de l'ion conducteur.

Dans un conducteur ionique classique, la concentration d'espèces conductrices varie avec la température

$$C = C_o \exp - \frac{E_f}{kT}$$

E_f représente l'énergie de création du défaut (ion interstitiel par

exemple, E_f est alors de l'ordre de 60 kcal dans un cristal ionique à structure compacte).

La conductivité ionique peut donc s'expliciter :

$$\sigma = \frac{\sigma_o}{T} \exp - \frac{E_o + E_f}{kT} = \frac{\sigma_o}{T} \exp - \frac{E_a}{kT}$$

σ_o appelé "terme préexponentiel" est proportionnel à la concentration de défauts C_o, au coefficient de diffusion D_o au carré de la charge de l'ion (e^2); E_a est l'énergie d'activation: c'est la somme de l'énergie nécessaire à la formation (E_f) et à la migration du défaut. Dans les superconducteurs ioniques la structure est assez lâche et le nombre d'ions mobiles assez important (W. Van Gool (5)) pour que l'énergie de formation du défaut soit très faible devant l'énergie de migration qui est elle-même faible (35) (quelques kcal.mole^{-1}). De ce fait l'énergie d'activation de la conductivité sera peu différente de la hauteur de la barrière de potentiel entre deux sites accessibles aux ions conducteurs.

1.1. Barrières de potentiel dans les composés stoechiométriques x = 0

Nous utiliserons deux méthodes indépendantes pour estimer la hauteur de la barrière de potentiel (20).

Méthode 1

A partir d'un simple modèle de potentiel périodique sinusoïdal:

$$V = \frac{V_o}{2} \left(1 - \cos \frac{2 \pi x}{d}\right)$$

il est possible de calculer une barrière de potentiel entre ions conducteurs; d représente la distance entre deux sites équivalents. En utilisant l'approximation harmonique on obtient :

$$V_o = 2 c^2 d^2 m \nu^2$$

où ν est la fréquence d'oscillation (en cm^{-1}) mesurée par spectroscopie. Un problème important est de définir la longueur de saut réelle.

Tableau XI — COMPOSES STOECHIOMETRIQUES (x = 0)

ALUMINATES β

ion	rayon ionique Å	$\langle \nu \rangle_{300k}$ cm^{-1}	V_o $KCal.mole^{-1}$		
			d_1	d_2	d_3
Ag^+	0.8	25	0.5	2	6
Na^+	I.0	58	0.5	2	7
K^+	I.3	82	2	8	24
H_3O^+	I.4	I30	2	I0	29
Tl^+	I.5	4I	2	I0	32
NH_4^+	I.5	I65	3	I5	45

d_I = I.5 Å d_2 = 3.2 Å d_3 = 5.6 Å

GALLATES β

Ag^+	0.8	30	0.8	3	I0
Na^+	I.0	60	0.7	3	8
K^+	I.3	83	2	9	27
Tl^+	I.5	33	2	8	23

d_I = I.7 Å d_2 = 3.4 Å d_3 = 5.85 Å

* Aluminates

Considérons d'abord le cas des aluminates stoechiométriques. Le tableau XI présente les différentes valeurs de la barrière de potentiel V_o obtenues pour différentes longueurs de saut d_i. La présence d'oscillations $\langle \nu \rangle$ est prise égale à la moyenne des fréquences à 300 K des modes d'oscillation dans le plan actif en IR et en Raman.

Trois distances de saut sont envisagées :

$d_1 \sim 1,5$ Å correspond à la distance entre deux sites consécutifs le long du chemin de conduction du réseau nid d'abeilles: par exemple mO - BR ou mO - aBR.

$d_2 \sim 3,2$ Å correspond à la distance entre deux sites voisins appartenant à deux mailles moyennes (a) différentes : par exemple BR - aBR.

$d_3 \sim 5,6$ Å correspond à la distance directe entre deux sites cristallographiques équivalents, par exemple BR - BR.

Les données structurales permettent de déterminer les distances de saut les plus probables suivant la nature de l'ion conducteur; nous supposons que les sites occupés par les ions dans les différentes compositions se comportent comme des sites interstitiels dans le processus de saut. Pour l'ion sodium les sites principalement occupés sont BR et mO; la distance de saut sera d_1. Cependant un saut de ce type ne contribue pas à un transport effectif de matière s'il n'est pas suivi par un saut mO - aBR (distance d_1) ou par un saut plus long (distance d_2 ou d_3).

L'étude en fonction de la température du taux d'occupation des sites BR, mO, aBR dans l'aluminate de sodium β de composition $x = 0,25$ (4) montre que le site aBR est occupé partiellement. Pour l'ion argent les sites occupés sont les sites BR et aBR. La distance de saut correspondante est d_2. Pour les ions K^+, NH_4^+, Tl^+ les sites occupés sont le site BR et des sites compris entre les positions mO et aBR; la distance de saut la plus probable pour ces ions sera d_2.

Pour l'ion H_3O^+ les sites possibles sont BR et mO. Le site aBR est impossible. Un saut de type d_1 est possible mais il ne contribue pas à un transport effectif de matière. Il faut donc envisager une distance de saut longue, de type d_3 correspondant à un saut BR - BR ou BR - mO le site mO appartenant à une autre maille.

Les distances retenues sont soulignées dans le tableau XI

* Gallates

Nous pouvons appliquer le même raisonnement dans le cas des gallates stoechiométriques. Dans ces composés, les valeurs de V_o sont légèrement supérieures à celles calculées dans l'aluminate pour les petits ions. Au contraire, le puits de potentiel V_o apparaît plus profond dans l'aluminate de thallium que dans le gallate; ceci peut s'expliquer par une taille plus importante des canaux du réseau nid d'abeilles, les paramètres cristallins du gallate étant supérieurs d'environ 5 % à ceux de l'aluminate.

Méthode 2

L'étude du comportement dynamique en fonction de la température des aluminates stoechiométriques (x = 0) (Partie III) a mis en évidence des transitions ordre - désordre dynamique vers 100 K et 300 K, respectivement pour les ions Na^+ et Ag^+. Ces transitions correspondent à l'apparition d'un état quasi liquide dans les plans de conduction. A partir de l'évolution de l'amortissement γ de l'oscillateur nous avons calculé la barrière de potentiel E_o s'opposant à la " Fusion " des ions conducteurs (cf tableau X). Les valeurs obtenues sont de 0,2 ± 0,1 kcal.mole^{-1} pour les ions sodium et de 2 ± 1 kcal.mole^{-1} pour les ions argent.
Pour les ions potassium la barrière E_o est supérieure ou égale à 9 kcal.mole^{-1}.

Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par la méthode 1. On peut en déduire les conclusions suivantes :

- l'apparition de l'état liquide des ions Na^+ et Ag^+ se produit par un peuplement de sites situés à une distance type d_1, c'est-à-dire le site aBR pour l'argent et le site mO pour le sodium si l'on suppose que le site BR est le site occupé à basse température. Ceci est confirmé dans le cas de l'argent par le calcul de la distance entre ions argent premiers voisins à partir de la position de l'anneau observé en diffusion RX; cette distance est de l'ordre 3,5 Å. Un mécanisme de saut de distance plus grande se superposant au premier mécanisme augmentera l'énergie d'activation du processus; des sauts de distance d_2 porteront V_o à 2 kcal.mole^{-1} pour l'ion sodium.

- si le mécanisme de conductivité est bien un saut interstitiel des ions conducteurs, la barrière de potentiel mesurée par ces deux

méthodes devrait être comparable à l'énergie d'activation du coefficient de diffusion ou de la conductivité ionique. Nous discuterons plus loin, de ce point.

- dans le cas des espèces protoniques une nette différence apparaît entre les ions NH_4^+ et H_3O^+ du fait de l'impossibilité pour ce dernier d'occuper le site aBR. L'énergie d'activation du processus de diffusion de H_3O^+ sera donc beaucoup plus forte que celle de l'ion NH_4^+.

1.2. Influence de la non-stoechiométrie

Nous avons vu que l'augmentation de la concentration en ions conducteurs ($0 < x < 0,6$) élevait la fréquence d'oscillation dans le plan d'environ 20 %, l'augmentation étant plus forte pour les petits ions que pour les gros ions. Cela se produira par une augmentation de la barrière de potentiel d'environ 40 %

	V_o kcal.mole^{-1}	
	$x = 0$	$x = 0,6$
Ag^+	2	4
Na^+	0,5 à 2	0,7 à 3
K^+	8	10

Les distances de saut restent comparables à celles adoptées pour la composition stoechiométrique $x = 0$ comme en témoigne par exemple la position identique du maximum de l'anneau liquide observée dans les aluminates d'argent β de différentes compositions.

1.3. Conclusions

La spectroscopie de vibration nous a permis d'estimer la hauteur de la barrière de potentiel V_o s'opposant à la diffusion des ions conducteurs. Ce calcul a été fait sur la base d'oscillateurs indépendants; la fréquence de l'oscillateur est prise comme la moyenne de modes d'oscillation dans le plan actifs en infrarouge et en Raman.

La distance de saut a été déterminée à partir des données structurales déterminées précédemment (cf première partie).
Les valeurs typiques de V_o dans l'aluminate β sont de 3 ± 1 kcal.mole^{-1}

pour les ions argent, de 2 ± 1 kcal.mole^{-1} pour les ions sodium et de 9 ± 1 kcal.mole^{-1} pour les ions potassium. Pour les gros ions la barrière de potentiel est plus élevée (Tl^+ : 10 kcal.mole^{-1}, NH_4^+ : 15 kcal.mole^{-1}). V_o est particulièrement élevée pour l'ion H_3O^+; en effet cet ion ne peut occuper le site aBR et la distance de saut du processus de diffusion doit être longue (5,6 Å) ce qui se traduit par une barrière d'environ 30 kcal.mole^{-1}. Cette barrière devrait être beaucoup plus faible dans l'aluminate β" où les ions H_3O^+ peuvent occuper différents types de sites le long du réseau nid d'abeille..

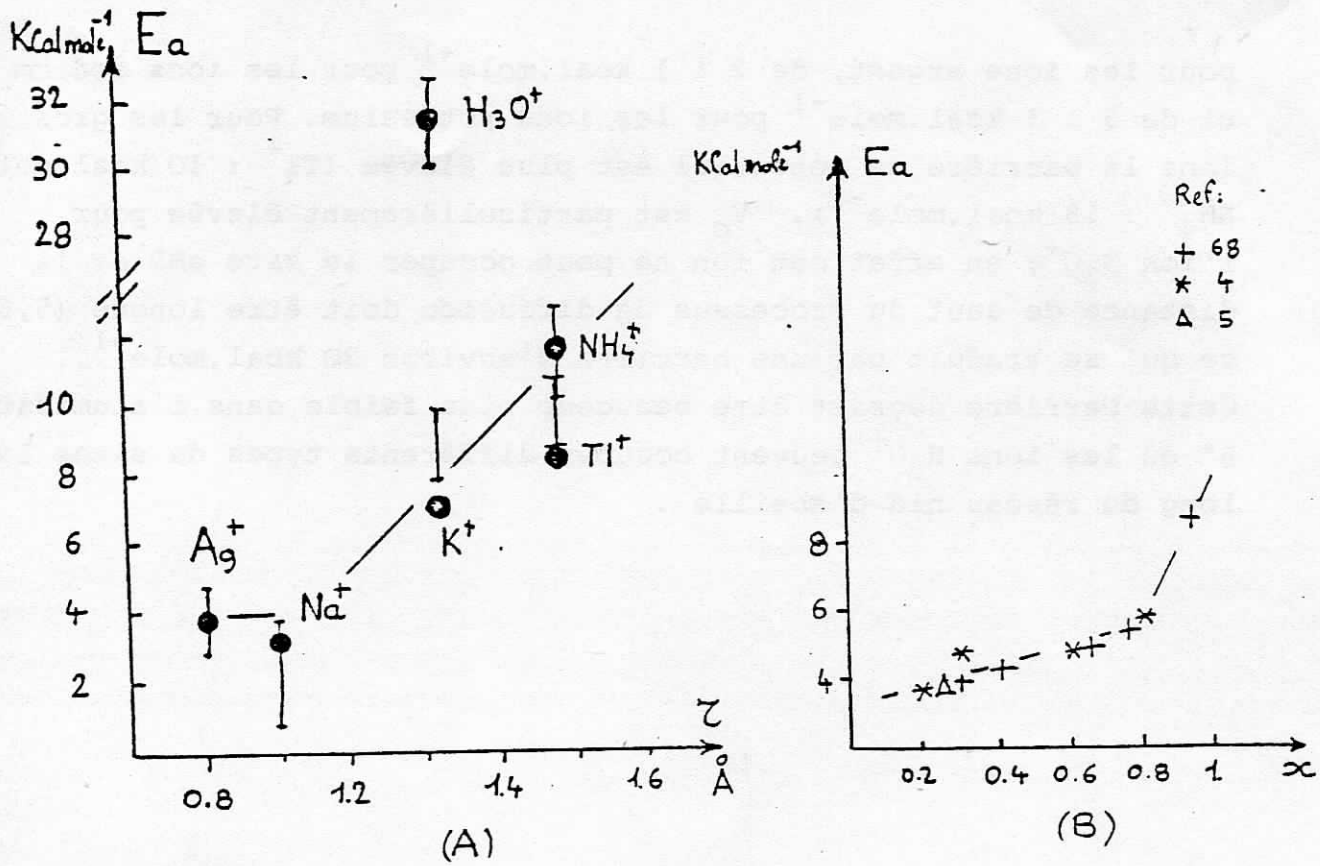


FIGURE 42: (A) Variation de l'énergie d' activation (Ea) de la conductivité ionique en fonction du rayon de l'ion conducteur (r) pour l'aluminate β : les points noirs correspondent aux valeurs expérimentales ($x = 0.25$) et les barres aux valeurs obtenues à partir des spectres de vibrations.
(B) Variation de l'énergie d' activation (Ea) en fonction de l'excès d'ions conducteurs.

CHAPITRE 2 : CONDUCTIVITE DANS LES COMPOSES DE TYPE β ET β" Al_2O_3.

Les mesures de conductivité sur monocristaux sont rares et elles ne concernent que la composition classique (x=0.25) (2). Quelques données récentes existent sur les composés protoniques (14,67). Pour comparer nos estimations de l'énergie d'activation avec les résultats expérimentaux nous utiliserons les résultats des études effectuées sur des matériaux polycristallins (2,4,5,35,67à71).

2.1. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ION CONDUCTEUR:

La figure 42 compare l'énergie d'activation déduite des mesures de conductivité avec nos estimations pour les aluminates β de composition x=0.25 ; on remarque une forte corrélation entre le rayon ionique de l'espèce conductrice et l'énergie d'activation , excepté pour l'ion H_3O^+. Nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales. Ceci vérifie , a postériori ,nos hypothèses sur le mécanisme de saut - sauts non corrélés dynamiquement - et sur les distances de saut choisies.

La faiblesse de la valeur de l'énergie d'activation dans le cas des ions sodium et argent explique la sensibilité de ces ions à la nature du mécanisme de compensation de charge même si ces défauts perturbent peu , en valeur absolue, les potentiels dans le plan de conduction.

2.2. INFLUENCE DE LA DENSITE D'IONS CONDUCTEURS

L'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la concentration en ions conducteurs ($0,2 < x < 0,9$) est donnée sur la figure 42B pour l'aluminate de sodium. L'augmentation est monotone jusqu'à $x \simeq 0,8$ et elle est de l'ordre de grandeur (40 %) de ce que nous avons estimé à partir des fréquences de vibration Raman.

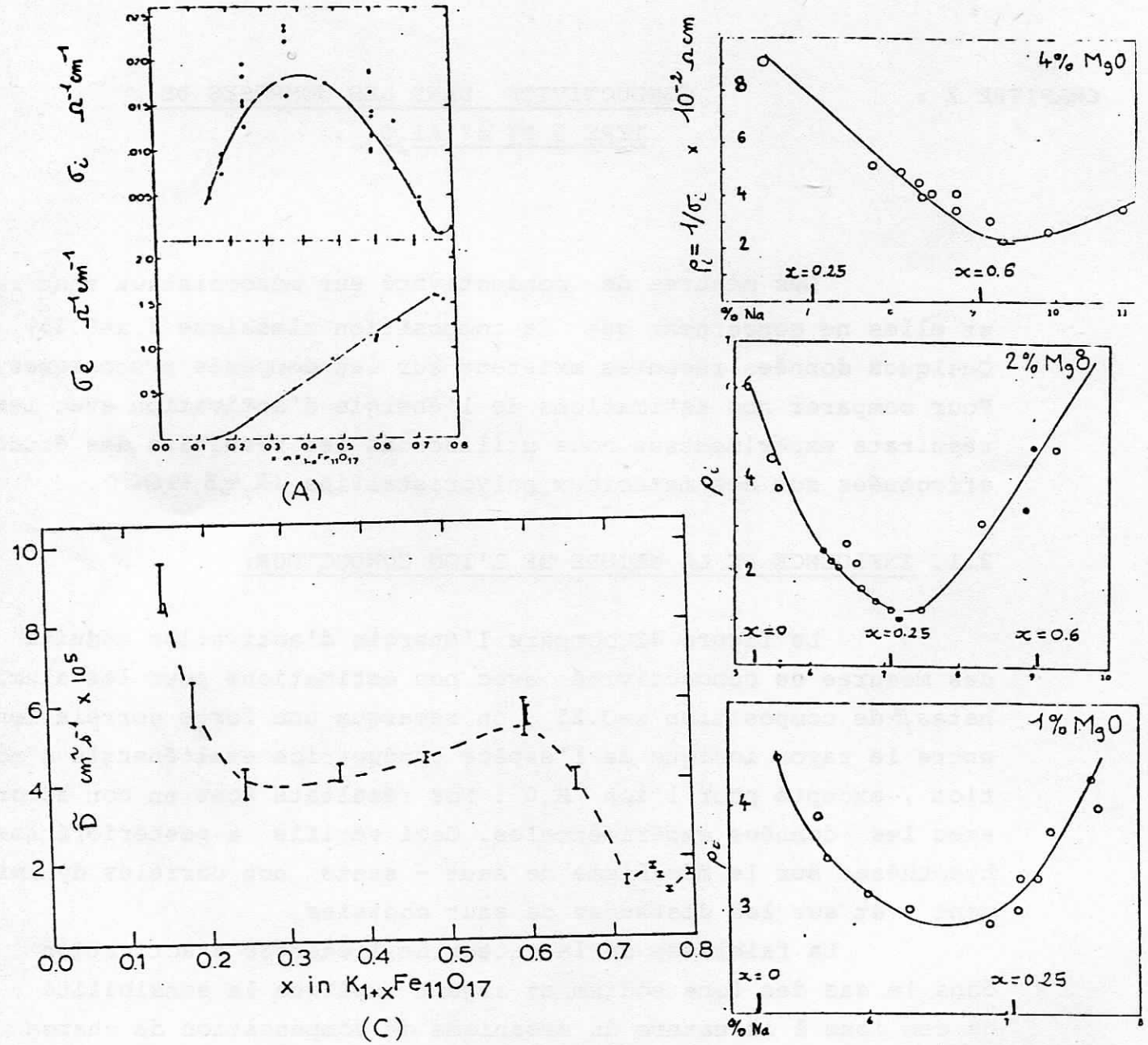


FIGURE 44: Variation du coefficient de diffusion (A) et de la conductivité (B),(C) en fonction de l'excès d'ions conducteurs ($0 < x < 0.8$) pour différents composés de type alumine β sous forme polycristalline :

* ferrite de potassium pour les diagrammes (A) et (B); sur ce dernier diagramme la conductivité ionique (σ_i) est comparée à la conductivité électronique (σ_e).(22)

* aluminate de sodium dopé à I %, 2 %, 4 % de magnésie (% pondéraux); le pourcentage pondéral d'oxyde de sodium et les valeurs correspondantes de l'excès d'ions conducteurs x sont portés en abscisse; la résistivité $\rho_i = \frac{1}{\sigma_i}$ est portée en ordonnée. (69)

La figure 44 présente les variations de la conductivité pour différentes compositions d'aluminate de sodium β et de ferrite de potassium β. On observe un maximum de conductivité - ou minimum de résistivité - pour les compositions intermédiaires ($x \simeq 0,3$). On note que l'ajout de magnésie déplace le maximum de vers les compositions plus riches. Néanmoins la variation entre les valeurs extrémes est inférieure à un ordre de grandeur. La densité d'ions conducteurs n'est donc pas un paramètre critique pour l'état superconducteur ionique.

On peut en conclure que pour des organisations locales très différentes des ions conducteurs (modèles I, Ibis, II) la conductivité reste comparable..

La forme en cloche des diagrammes de la figure 44 indique que la conductivité est proportionnelle à x pour les faibles teneurs et à 1-x pour les fortes teneurs, c'est-à-dire respectivement au nombre d'ions excédentaires par rapport à la composition à 1 ion par plan maille et au nombre de lacunes présentes pour la composition avec deux ions par plan maille. Les valeurs extrapolées sur les diagrammes pour les compositions limites x = 0 et x = 1 restent comparables à celles des autres compositions; en effet , même avec deux ions conducteurs par plan maille la structure dans les plans de conduction est loin d'être compacte et les sites interstitiels disponibles sont encore nombreux .

2.3. TRANSITION DE PHASE ET CONDUCTIVITE :

Nous avons mis en évidence plusieurs transitions de phases concernant le sous-réseau des ions conducteurs:

. aluminate de sodium et d'argent β de composition x = 0; les températures de transition sont respectivement de 100 K et 300 k environ.

. aluminate d'argent β de composition x = 0.25 (mécanisme M_1) la température de transition est de 100 K environ.

. aluminate de sodium β" de composition x = 0.8 ; la température de transition est située vers 450 K.

En ce qui concerne l'aluminate d'argent stoechiométrique , des résultats préliminaires ont montré que la conductivité de ce composé à 700 K - température où les ions sont dans un état quasi liquide - était de trois ordres de grandeur supérieure à celle mesurée à 300 K - température où les ions argent sont

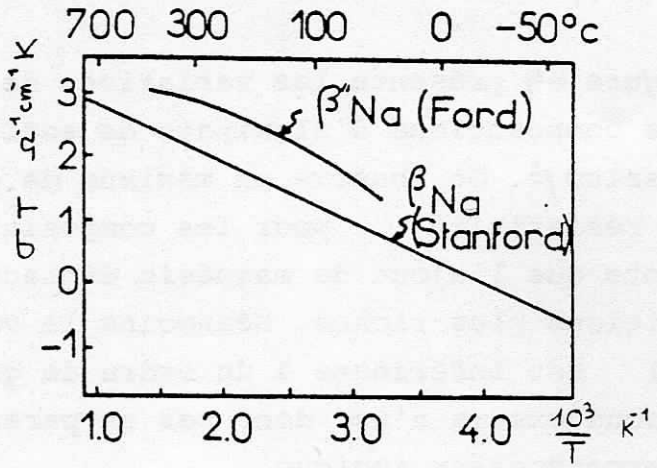


FIGURE 45 : Comparaison des conductivités des aluminates de sodium β et β". Au-dessus de 200 K la phase β" ne suit plus la loi d'Arrhénius.

XII CONDUCTIVITE DES CONDUCTEURS PROTONIQUES DE TYPE ALUMINE β ET β".

Espèce	Réseau hôte	H^+/H_2O	Ea KCal.mole^{-I}	Ω^{-I}.cm^{-I}	T K	Mécanisme supposé	Ref
$H^+(H_2O)_n$	alumine β x = 0.25	0.4	I4	IO^{-II}	300	saut H^+	67,I4
$H^+(H_2O)_n$	alumine β" x = 0.7	0.6	-	IO^{-3}	300	saut H^+	67,
H_3O^+	alumine β x = 0.25	I	3I	IO^{-6}	800	saut H_3O^+	67
NH_4^+	alumine β x = 0.25	-	II	IO^{-6}	300	saut NH_4^+	I4

ordonnés à longue distance. Cette différence des conductivités est environ de deux ordres de grandeur supérieure à celle mesurée pour l'aluminate d'argent non-stoechiométrique x = 0.25 (2).

Des mesures de conductivité dans le domaine des micro-ondes (71) ont mis en évidence une cassure dans l'énergie d'activation de l'aluminate d'argent non-stoechiométrique (x = 0.25) vers 200K. L'énergie d'activation passe d'une valeur de 1.5 KCal.mole^{-1} à basse température à la valeur de 3.8 KCal.mole^{-1} au dessus de 200K. Cette variation de l'énergie d'activation se situe dans la zone de température où l'on observe le peuplement du site aBR aux dépens du site BRD (cf figure 31) ce qui conduit à l'état quasi-liquide. Cependant il est étonnant que l'énergie d'activation soit plus faible dans l'état où l'ordre est le plus grand.

Les mesures de conductivité (72) de l'aluminate de sodium β" (cf figure 45) montre que vers 500 K la courbe $\sigma T = f(1/T)$ ne suit plus une loi d'Arrhenius: l'énergie d'activation devient progressivement plus faible.A la même température nous avons observé (cf figure 36) que la longueur de cohérence passait de ξ = 80 Å à ξ = 20 Å , c'est à dire d'un état d'ordre local à un état proche du quasi-liquide . Dans ce cas la diminution de l'énergie d'activation est bien observée au moment où le désordre devient plus important.

2.4. CONDUCTION PROTONIQUE:

Le tableau XII compare les valeurs connues de la conductivité σ et de l'énergie d'activation pour différents composés protoniques. Ses valeurs sont inférieures à celles des aluminates β et β" de sodium et d'argent. Mais si l'on compare ces valeurs à celles d'autres conducteurs protoniques (figure 46), on voit qu'elles sont très bonnes , en particulier pour l'aluminate d'hydroxonium β". Notons cependant que des mesures faites au laboratoire nous ont donné une conductivité d'un à deux ordres de grandeur inférieure à la valeur publiée par G.C. Farrington (67). L'aluminate d'ammonium β et l'aluminate d'oxonium β sont les meilleurs

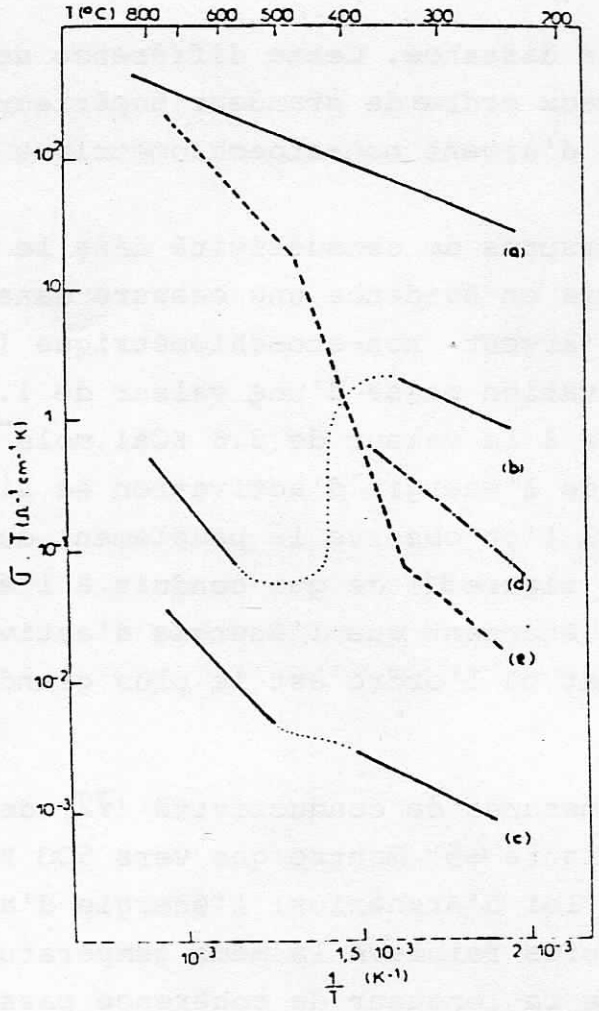


FIGURE 43 : Conductivité électrique des alumines β protoniques (x = 0.25)
La courbe de l'aluminate de sodium est donnée en référence (a):
(b) NH_4^+ β-Al_2O_3 NS se transformant en H_3O^+ βAl_2O_3 stoechiométrique.
(c) NH_4^+ βAl_2O_3 S se transformant en aluminate d'oxonium S .
(d) $Na^+ - H(H_2O)_n$ βAl_2O_3 NS .
(e) $Na^+ - H(H_2O)_{n'}$ βAl_2O_3 NS (n'<n)
Les mesures ont été faites sur monocristaux (cf annexe I).

conducteurs protoniques connus - dans la gamme des hautes températures (800 K).

Deux types de mécanismes de conductivité peuvent être envisagés dans les alumines β et β'' protoniques. Les espèces H_3O^+ et NH_4^+ peuvent diffuser " classiquement " et le saut des ions dans leur totalité conduit à un transfert de protons. Le processus doit être différent pour les aluminates d'hydroxonium β et β'' . Quand les structures sont saturées d'eau, tous les sites disponibles du plan de conduction sont occupés par des espèces H_3O^+ ou H_2O , ce qui revient à former une couche compacte d'ions oxygène entre les blocs spinelles, eux mêmes formés d'empilements compacts. La diffusion des espèces H_3O^+ et H_2O dans leur ensemble est alors quasi -impossible. Par contre , la liaison hydrogène entre une molécule d'eau et un ion oxonium peut s'inverser , ce qui revient à un saut de proton.Après ce saut les espèces H_3O^+ et H_2O effectuent des rotations pour reformer des liaisons hydrogène. Ce processus n'a pas été mis en évidence expérimentalement de façon claire , malgrè de nombreuses tentatives sur différents composés .
Ceci peut provenir du faible nombre d'ions H^+ sautant en l'absence de champ électrique.

Une question se pose : pourquoi la conductivité de la phase β'' est-elle de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle de la phase β . Nous avons observé que dans la phase β'' le désordre le plus important se manifestait pour les gros ions et en particulier le thallium ; les spectres IR de l'aluminate d' hydroxonium β'' montrent aussi un important désordre statique. Dans la phase β les gros ions sont au contraire très ordonnés. Les propriétés remarquables de la phase β'' proviennent sans doute de la possibilité qu'ont les ions d'occuper toutes les positions intermédiaires le long du réseau nid d'abeille alors que , dans la phase β le site aBR est un obstacle. Les protons peuvent alors sauter de molécule d'eau en molécule d'eau le long du réseau. La phase β'' déshydratée (oxonium H_3O^+) doit pour les même raisons être un bon conducteur car la distance de saut des ions oxonium sera faible (cf ch1).

CHAPITRE 3 : MECANISMES DE CONDUCTIVITE.

Dans le chapitre précédent nous avons mis en évidence deux conclusions importantes:

. la conductivité à 300 K et l'énergie d'activation des aluminates β varient peu en fonction de la concentration en ions conducteurs (x variant de 0 à 0.6).

. un modèle simple de sauts d'ions indépendants permet d'estimer la valeur de l'énergie d'activation à partir des fréquences de vibration des ions conducteurs.

Dans ce chapitre nous discutons des mécanismes de conductivité. Les superconducteurs ioniques se caractérisent par les propriétés dynamiques particulières des ions conducteurs(le temps de vol et le temps de résidence sont du même ordre de grandeur) qui permettent de comparer ces matériaux à des liquides (cf Funke et Van Gool in réf 5).Aussi deux sortes d'approches ont été utilisées dans la littérature: l'une met l'accent sur les points de convergence avec l'état liquide - effet mémoire , dynamique moléculaire -,l'autre applique les modèles classiques des conducteurs ioniques - processus Markovien -. Nous résumerons ces deux approches afin de comparer leurs conclusions à nos résultats expérimentaux.

3.1. APPROCHE TYPE DYNAMIQUE MOLECULAIRE: DE LEUW & JENSEN

Cette approche (73) consiste en la résolution numérique des équations du mouvement d'un système à N particules.Il s'agit donc d'un problème à N corps et l'on sait qu'il n'y a pas de théories analytiques qui permettent de le résoudre. Ces difficultés sont plutôt mathématiques que conceptuelles et l'utilisation de l'ordinateur permet d'approcher la solution.

La dynamique moléculaire simule les effets à l'échelle atomique en limitant les hypothèses de départ. Les particules

sont contenues dans une boite de dimension donnée, appelée micro-cristallite; pour simuler un solide les atomes sont placés sur les sites du réseau cristallin et pour rendre compte de la taille infinie du cristal , on applique des conditions périodiques au bord de la boite. On définit un potentiel d'interaction entre particules qui doit être aussi réaliste que possible. On obtient un système de 3 N équations différentielles couplées définissant les mouvements des particules , avec des conditions initiales pour les positions et les vitesses. Différentes méthodes de résolution numérique (différence centrale , Euler-Cauchy ,Monte-Carlo ...) sont utilisées pour résoudre le système différentiel : on obtient alors la trajectoire de l'ensemble des particules dans l'espace des phases. Il est alors possible de calculer le déplacement carré moyen, les fonctions de corrélation de paires, de Van Hove , la fonction d'auto-corrélation des vitesses (proportionnelle à D)...

Cette méthode a été développée par Alder et Wainwright en 1953(74) pour des modèles de sphères dures, puis par Rahman en 1964 pour un fluide de particules d'argon (74); elle a ensuite été appliquée aux sels fondus (76) et aux électrolytes solides de type fluorite (77). De Leuw et Jensen (73) ont appliqué cette méthode aux structures fluorites et au liquide correspondant mais aussi aux composés de type alumine β .

En principe les effets de corrélation dynamique sont d'autant plus importants que la température est élevée et que le temps de vol devient de l'ordre de grandeur du temps de résidence de la particule diffusante. Cette méthode présente des limitations importantes:

. la définition du potentiel d'interaction

. la petite taille du micro-cristallite (le calcul est très long et il nécessite de très gros ordinateurs).

En particulier elle ne rend pas bien compte des transitions de phases, des systèmes où la concentration de défaut est élevée et de ceux où les interactions sont à longue portée (78).

Les conclusions de De Leuw et col. sont les suivantes:

. l'énergie d'activation sera très élevée dans l'aluminate β stoechiométrique et l'état superconducteur n'existera pas.

. les propriétés de l'aluminate β non-stoechiométrique (x=0.25)

sont dues aux corrélations dynamiques qui abaissent la barrière de potentiel et permettent à l'état superconducteur d'exister. Ce calcul a été fait en utilisant le potentiel d'interaction défini par Wang et col. (79): il conduisait à une barrière de potentiel de près de 60 KCal.mole^{-1} ,c'est à dire comparable à celle d'une structure compacte (NaCl) !!!. Ces conclusions sont en désaccord complet avec nos résultats.

3.2. APPROCHE CLASSIQUE :

Cette approche a été utilisée par de nombreux auteurs Pardee et Mahan (36), Rice et Roth (80), Sato et Kikuchi (34).Nous discuterons des résultats de ces derniers auteurs car ils nous ont semblé les plus complets et ils ont été les premiers (I971). Sato et Kikuchi utilisent l'approximation classique de la diffusion comme processus markovien: le saut d'un ion est indépendant de son histoire précédente et il n'y a pas d'effet mémoire autre que l'effet de corrélation géométrique défini par le facteur de corrélation f.Cette hypothèse n'est strictement valable que pour $\omega \to 0$ et elle ne peut rendre compte de la dépendance en fréquence de la conductivité : $\sigma(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega)$ où ε_0 est la permitivité du vide et ε la partie imaginaire de la constante diélectrique.

Sato et Kikuchi ont calculé en fonction de la densité d'ion conducteurs , l'évolution des paramètres gouvernant la diffusion dans les réseaux alumine β et β". La méthode de calcul utilisée - "path probability method - avait déjà été utilisée avec succès par ces auteurs pour les études d'ordonnancement dans les alliages métalliques. Plus récemment Murch et Thorn (81) ont repris les calculs en utilisant une méthode de résolution numérique plus performante (méthode de Monte-Carlo). Les conclusions sont identiques. Nous avons résumé les résultats de Sato et Kikuchi sur la figure 47 . Les réseaux β et β" sont différenciés par l'équivalence des différents sites accessibles aux ions conducteurs dans la phase β" et par la distinction de deux types de sites dans la phase β. Ces différents sites sont situés aux noeuds du réseau nid d'abeilles et à mi-distance entre ces noeuds le long du réseau (mO) comme l'indique la figure 3.

La concentration d'ions conducteurs ρ peut varier entre O

et 1. La composition $\rho = 0,5$ correspond à la stoechiométrie $x = 0$ (1 ion par maille) et la composition $\rho = 1$ à la stoechiométrie $x = 1$ (2 ions par maille). Deux types d'interactions entre les ions ont été envisagés :

attractive $\varepsilon = +1$

répulsive $\varepsilon = -1$

Les diagrammes a et a' montrent l'évolution du facteur de corrélation f en fonction de x : pour $f = 1$, si un ion M^+ saute dans une lacune, la direction du second saut est au hasard; pour $\rho \to 1$, $f = 0,5$ bien qu'un calcul plus précis que la méthode "path probability" (méthode Monte-Carlo ou calcul analytique) donne $f = 0,33$. Les diagrammes b, b' et c, c' montrent l'évolution du coefficient D_{sk} respectivement en fonction de l'inverse de la température et de l'excès de cations conducteurs x.
D_{sk} est proportionnel au terme préexponentiel D_o du coefficient de diffusion :

$$D_{sk} = V.N.f$$

V est la probabilité de trouver une lacune dans le voisinage et W est lié à la variation de la fréquence de sauts suivant l'environnement.

Les conclusions importantes de cette étude sont :

. Alumine β

- pour la composition $x = 0$ une transition ordre - désordre doit exister. La décroissance de la conductivité ionique pour cette composition dans l'état ordonné ($T < T_c$) est due à une diminution du facteur de corrélation f et non à une augmentation de l'énergie d'activation.

- il existe peu de différence pour les propriétés de diffusion et de conductivité quand x varie entre 0,25 et 0,8.

. Alumine β"

En l'absence d'interaction entre ions conducteurs le maximum de la conductivité ionique est attendu pour $x = 0$. Les interactions répulsives déplacent ce maximum vers $x = 1$. Mais les variations entre $x = 0$ et $x = 0,8$ sont faibles.

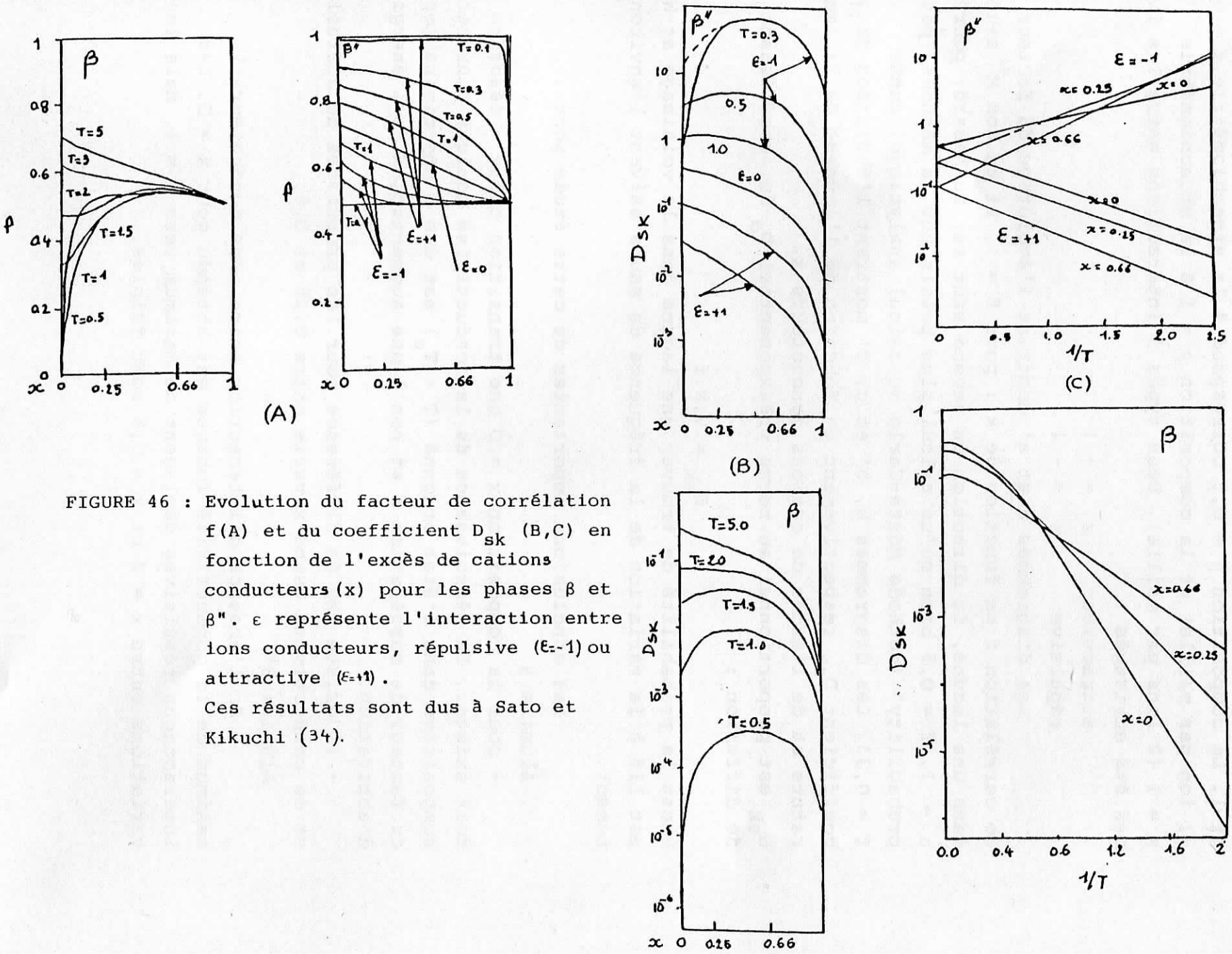


FIGURE 46 : Evolution du facteur de corrélation f(A) et du coefficient D_{sk} (B,C) en fonction de l'excès de cations conducteurs (x) pour les phases β et β". ε représente l'interaction entre ions conducteurs, répulsive (ε=-1) ou attractive (ε=+1).
Ces résultats sont dus à Sato et Kikuchi (34).

3.3. CONCLUSIONS :

L'approche classique de la diffusion dans les conducteurs ioniques semble jusqu'à ce jour celle qui a donné les résultats les plus intéressants dans les composés superconducteurs ioniques. Elle explique bien le comportement en fonction de la concentration des ions conducteurs mais par contre d'autres points importants ne sont pas abordés.

. Pour les véritables S.C.I. ($M^+ = Na^+, Ag^+$) le type de mécanisme de compensation de charge joue un rôle important sur la conductivité

. La nature chimique a un rôle important (corrélations inter-plans).

Les effets de corrélations dynamiques ne semblent pas être déterminants. Cependant cette étude est restée sommaire et nous ne nous sommes occupés que des phénomènes de conductivité à un ordre de grandeur près. Une approche plus précise, et surtout une étude voulant rendre compte de $\sigma(\omega)$ ne peut négliger ces effets (60).

DISCUSSION GENERALE

Notre étude avait pour but la compréhension des mécanismes de conductivité dans les superconducteurs ioniques de type alumine β et alumine β". Nous avons voulu tenter une approche "de chimiste" par la synthèse des composés permettant de préciser l'influence de certains paramètres. Nous avions sélectionné :

- la nature de l'ion conducteur (propriétés stériques et chimiques)
- la densité en ions conducteurs : jusqu'à ce jour la quasi-totalité des études fondamentales concernait une composition particulière - celle du point péritectique du diagramme de phases Na_2O - Al_2O_3 - alors que les compositions industrielles sont variables.
- la nature du mécanisme de compensation de charge des ions conducteurs excédentaires (non-stoechiométrie)
- le réseau hôte : phase β ou phase β".

Pour étudier l'influence de ces différents paramètres notre approche a été progressive :

- détermination de la structure moyenne de chaque composé par diffraction des rayons X; cette méthode nous est apparue comme la plus sûre pour doser les ions conducteurs.
- recherche du mécanisme de compensation de charge par diffraction des RX, diffusion des RX et diffusion Raman. L'identification du mécanisme par différentes techniques permet de s'assurer au cours des études ultérieures, par ces mêmes techniques, de l'identité des cristaux étudiés.
- détermination de l'organisation locale des ions conducteurs et des espèces protoniques (NH_4^+, H_3O^+, $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$...).
- étude des propriétés dynamiques des ions conducteurs
- estimation de l'énergie d'activation à partir des spectres de vibration et comparaison avec les valeurs déduites des mesures de conductivité.

Nous rappellerons les principaux résultats de cette étude :

STOECHIOMETRIE ET MECANISMES DE COMPENSATION DE CHARGE

La formule générale des composés de type β et β" Al_2O_3 est A_2O_3, n M_2O. Selon la méthode de préparation et la nature de l'ion A^{3+} (Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}), plusieurs mécanismes de compensation de charge des x cations conducteurs excédentaires peuvent exister dans la phase β :

. oxygènes interstitiels : 11 A_2O_3, 1+x M_2O (mécanisme M_1)

. substitution d'ions A^{3+} par des ions B^{2+} (Mg^{2+}, Co^{2+}..) : $A_{22-2x}B_{2x}O_{33}, M_{2(1+x)}O$ (mécanisme M_2)

. lacune d'ions A^{3+} : $A_{22-\frac{2x}{3}}O_{33}\ M_{2(1+x)}O$ (mécanisme M_3)

Dans un même composé la compensation électrique peut être assurée simultanément par plusieurs mécanismes. Nous n'avons étudié qu'un seul mécanisme dans la phase β" : la substitution d'ions Mg^{2+} aux ions Al^{3+} : $Al_{11-x}Mg_xO_{17}M_{1+x}$.

Nous avons fait varier x entre 0 et 0,8 : jusqu'à x = 0,6 - 0,7, les cristaux sont de type β Al_2O_3; les compositions plus riches en ions conducteurs sont de type β" Al_2O_3.

La détermination des structures moyennes met en évidence un important désordre dans la localisation des ions conducteurs. Ce désordre se traduit par une occupation statistique de différents sites dans les plans de conduction (BR, mO, aBR) et par des décentrements importants du maximum de densité électronique par rapport aux positions cristallographiques théoriques (jusqu'à 0,5 Å pour les ions Na^+ et Ag^+). Ces décentrements ont lieu le long du chemin de conduction qui décrit un réseau nid d'abeilles. La phase β" se caractérise par un décentrement supplémentaire hors du plan de conduction. Les paramètres d'agitation thermique des ions conducteurs sont élevés - l'amplitude des vibrations peut atteindre 0,5 Å à 300 K - et fortement anisotropes. L'amplitude de vibration est maximale le long du réseau nid d'abeilles.

ORGANISATION LOCALE DES IONS CONDUCTEURS

Dans les compositions stoechiométriques (β Al_2O_3 x = 0) les ions conducteurs sont ordonnés à longue distance tridimensionnellement : les gros ions (K^+, Tl^+, NH_4^+, H_3O^+) occupent le site théorique Beevers et Ross tandis que les petits ions (Na^+, Ag^+) occupent un site très décentré ce qui conduit à une surstructure (micromaclée) $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3} \times c$.

Dans les compositions x = 0,66 un ordre à longue distance apparaît aussi pour les ions Na^+, K^+, Tl^+. Cet ordre est bidimensionnel : la maille de surstructure ($a\sqrt{3} \times a\sqrt{3}$) est formée de deux mailles moyennes contenant un seul ion en BR et d'une maille moyenne contenant trois ions occupant des positions voisines de mO.

Cette surstructure 2D existe dans la phase β", mais elle est alors locale (ξ < 80 Å). Dans cette phase un troisième type d'organisation avec 2 ions par maille peut exister localement : il correspond à la stoechiométrie limite : 5 Al_2O_3 MgO M_2O (x = 1).

Pour les compositions intermédiaires entre celles où un ordre à longue distance s'établit (x = 0, x = 0,66, x = 1), on observe dans les plans de conduction l'existence de microdomaines dont la structure est décrite à l'aide de plusieurs modèles.

La taille des domaines varie entre 20 et 50 Å.

Les ions argent ont un comportement spécifique : le désordre augmente avec la concentration en ions conducteurs. Mais, alors que les corrélations dans le plan sont très faibles (ξ < 20 Å pour x = 0,6 par exemple), celles existant entre ions de différents plans de conduction sont fortes : le long de la direction c les sites accessibles aux ions argent sont alternativement vides et occupés.

Le mécanisme de compensation de charge perturbe l'organisation des ions Na^+ et Ag^+ : la présence d'oxygènes interstitiels augmente le degré de désordre des ions sodium mais favorise l'ordonnancement des ions argent.

Soulignons que pour une même densité d'ions conducteurs ($x \simeq 0,6$) on observe soit un ordre à longue distance dans les plans de conduction sans corrélations entre plans ($M^+ = Na^+$, K^+), soit un désordre important dans les plans et de fortes corrélations interplans ($M^+ = Ag^+$). L'organisation des ions conducteurs est

identique dans les phases β et β" de même composition mais les longueurs de cohérence ξ sont toujours plus faibles dans la phase β", particulièrement pour les gros ions (K^+, Tl^+).

Composés protoniques

La nature et la localisation des espèces protoniques présentes (NH_4^+, H_3O^+, $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$) dans les réseaux β et β" Al_2O_3 étaient inconnues jusqu'à notre étude. Nous avons mis en évidence des comportements différents pour ces espèces : les ions ammonium ne se solvatent pas et leurs propriétés sont déterminées principalement par leurs rayons ioniques; au contraire les ions oxonium se solvatent facilement pour donner des espèces $H_5O_2^+$ ou $H_7O_3^+$; quand l'aluminate est saturé d'eau, tous les sites disponibles des plans de conduction sont occupés par des ions H_3O^+ et des molécules d'eau liées par une liaison hydrogène forte mais asymétrique (H_3O^+ - H_2O). Les oxygènes de ces espèces complètent alors l'empilement compact.

Dans la phase β les ions NH_4^+ peuvent occuper tous les types de sites (BR, mO, aBR) tandis que les ions H_3O^+ n'occupent que les sites BR et mO. Un désordre statique important existe dans la structure β" : les ions sont distribués le long des canaux du réseau nid d'abeilles.

Les ions NH_4^+ et H_3O^+ localisés en BR (phase β) ou en sites prismatiques (phase β") sont remarquablement libres de liaisons hydrogènes.

PROPRIETES DYNAMIQUES DES IONS CONDUCTEURS

A partir des fréquences d'oscillation des ions conducteurs mesurées par diffusion Raman et absorption infra-rouge, nous avons calculé les constantes de force ion conducteur - réseau hôte : la "constante dans le plan" est particulièrement faible pour les ions sodium et argent ($k_{//} = 4.10^{-2}$ mdyne $Å^{-1}$); la "constante hors du plan" ($k_\perp$) est environ 5 fois plus forte ce qui traduit l'anisotropie structurale.

Du fait des faibles liaisons (dans le plan) ion conducteur - réseau hôte, des propriétés dynamiques particulières existent dans les superconducteurs ioniques de type β et β" Al_2O_3.

Les ions sodium et argent pass nt d'un état ordonné 3D à un état de microdomaines 2D puis à un état quasi liquide, respectivement vers 100 K et 315 K dans l'aluminate β stoechiométrique (x = 0). L'étude détaillée du cas de l'argent montre que la transition consiste en la dépopulation du site BRD au profit du site aBR. La barrière de potentiel s'opposant à l'apparition de l'état quasi liquide qui a été déterminée par diffusion Raman à partir de l'évolution de l'amortissement des oscillateurs formés par les ions conducteurs à partir des fréquences d'oscillation des ions est comparable à celle déduite ($E_o(Na^+)$ = 0,2 ± 0,1 kcal mole^{-1} - E_o (Ag^+) = 2 ± 1 kcal mole^{-1}. L'état quasi liquide se traduit par un temps de résidence et un temps de vol comparable pour les ions conducteurs ($\tau_r \sim \tau_v \sim 5.10^{-11}$ s à 300 K); le coefficient de diffusion correspondant est voisin de 10^{-5} cm^2 sec^{-1}.

L'augmentation de la densité d'ions argent déplace vers les basses températures l'apparition de l'état quasi-liquide : $T_{x=0}$ = 307 K, $T_{x = 0,25} \simeq$ 100 K, $T_{x=0,6} <$ 60 K. L'aluminate d'argent β" est particulièrement désordonné.

Pour les composés au sodium l'état de désordre maximal est observé pour la composition x ≃ 0,25. L'aluminate β''_{Na} présente une transition diffuse vers 450 K qui conduit à un état proche du quasi-liquide pour les ions sodium vers 600 K.

Le mécanisme de compensation de charge influe fortement sur le désordre, ce qui est compréhensible du fait des faibles barrières de potentiel.

Pour les gros ions (K^+, Tl^+, NH_4^+, H_3O^+) aucun désordre dynamique important n'a été mis en évidence sauf peut être pour les ions potassium dans l'aluminate β". L'étude de la diffusion des neutrons montre que les ions NH_4^+ et H_3O^+ en BR tournent facilement (la barrière de potentiel pour la rotation est inférieure à 1 kcal.mole^{-1}). Les ions en situation de double occupation (site mO ou aBR) sont fixes à 300 K. Le coefficient de diffusion des ions NH_4^+ est voisin de 10^{-8} cm^2 sec^{-1}. La présence d'eau dans les plans de conduction bloque la rotation des ions H_3O^+. Dans le composé saturé d'eau le saut de proton, supposé, n'a pas été mis en évidence, mais il reste très probable.

MECANISMES DE CONDUCTIVITE

Dans les superconducteurs ioniques, la structure est assez lache pour que l'énergie de formation du défaut (ion interstitiel) soit très faible devant l'énergie de migration. Cette énergie est elle-même faible. Aussi l'énergie d'activation de la conductivité ionique peut être assimilée à la barrière de potentiel séparant deux sites. Nous avons déterminé cette barrière de potentiel à partir des résultats de spectroscopie de vibration : deux méthodes ont été utilisées, l'une à partir d'un modèle de potentiel périodique sinusoïdal, l'autre à partir de l'évolution de l'amortissement de l'oscillateur en fonction de la température.

La première méthode estime la barrière de potentiel V_o à partir de la fréquence de vibration dans le plan. Il est nécessaire de faire une hypothèse sur la distance de saut (périodicité du potentiel) à partir des données structurales (taux d'occupation des différents sites à différentes températures). La seconde méthode ne nécessite pas d'hypothèse mais elle n'est applicable que pour les composés stoechiométriques x = 0 où une transition ordre-désordre est observée.

Les valeurs V_o calculées dans l'alumine β par ces deux méthodes différentes sont en bon accord : pour les ions argent V_o est de 3 ± 1 kcal.mole^{-1}, pour les ions sodium de 2 ± 1 kcal.mole^{-1} et de 9 ± 1 kcal.mole^{-1} pour les ions potassium, 10 ± 2 kcal.mole^{-1} pour les ions thallium et 15 ± 2 kcal.mole^{-1} pour les ions ammonium. V_o est particulièrement élevé pour l'ion H_3O^+ (30 kcal.mole^{-1}). En effet comme l'ion H_3O^+ ne peut occuper le site aBR, la distance de saut sera longue (5,6 Å); dans le cas des autres ions la distance de saut est d'environ 3,2 Å; dans le cas des ions sodium des sauts plus courts (1,5 Å) peuvent aussi se produire . La non-stoechiométrie ne modifie pas fondamentalement ces résultats : la variation de V_o entre x = 0 et x = 0,6 est inférieure à 40 % . L'accord entre les mesures de conductivité et nos estimations est très bon.

Deux types d'approches sont utilisées dans la littérature pour interpréter la superconductivité ionique : l'une met l'accent sur les points de convergence avec l'état liquide, dynamique nucléaire - l'autre utilise les méthodes classiques d'interprétation de la conductivité ionique. Cette dernière méthode utilisée par Sato et Kikuchi en 1971 prévoyait les différents points importants que

nous avons mis en évidence :

. existence d'une transition ordre-désordre pour x = 0

. faible variation de l'énergie d'activation quand x varie de 0 à 0,8

alors que les conclusions de la première approche sont jusqu'ici en contradiction avec l'expérience.

L'influence du mécanisme de compensation de charge reste mal comprise : si la barrière de potentiel est faible (ions Ag^+ et Na^+) les propriétés dynamiques sont fortement modifiées. Une meilleure compréhension nécessiterait une modélisation précise des mécanismes de conduction - corrélation dynamique, effet mémoire - mais aussi des mesures précises de conductivité sur monocristaux dans toute la gamme de fréquence (0 - 10^{12} Hz). Nous pensons que vu la faiblesse des barrières de potentiel il serait intéressant d'observer le comportement local des ions conducteurs (diffusion RX, diffusion Raman, diffusion de neutrons) sous champ électrique dans les différents domaines de fréquences.

ANNEXES

ANNEXE 1

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

1. Elaboration des Composés

Certaines des techniques d'études utilisées nécessitaient des monocristaux d'assez grandes dimensions (~ 1/2 cm2). Différentes méthodes de synthèse ont été employées : fusion-cristallisation, méthodes des flux. Le chauffage s'effectue de façon classique dans un four à baguettes $MoSi_2$, en creuset de Pt, ou par induction haute fréquence en autocreuset (82).

La nature des différents composés obtenus est résumée sur le tableau ci-après.

Aluminates de sodium β : $x \sim 0,25$

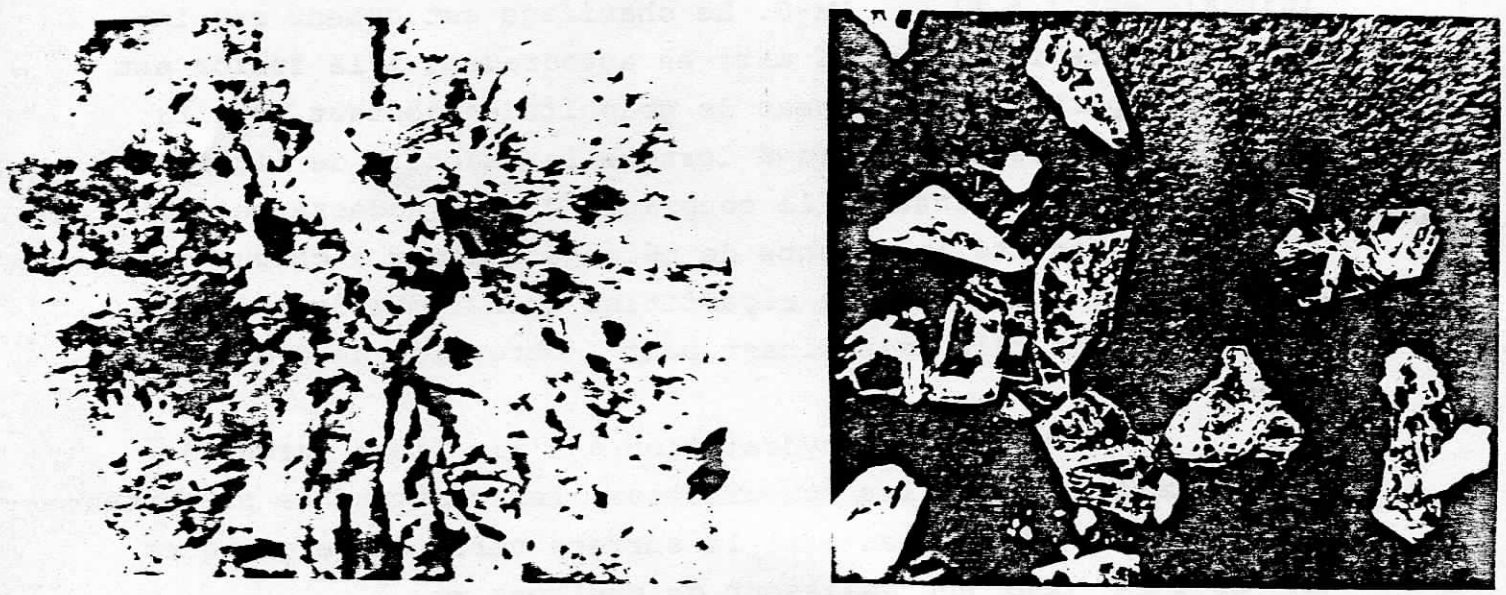
Le refroidissement rapide (30 mn à 4h) d'un bain liquide constitué par un mélange d'oxyde de sodium et d'alumine α conduit à un bloc de cristaux enchevêtrés; la composition initiale est 7.5 Al_2O_3, Na_2O. Le chauffage est obtenu par induction haute fréquence (6 mHz) en autocreuset : la fusion est initiée à partir d'un morceau de graphite en contact avec la poudre; ce morceau est enlevé lorsque la quantité de liquide formée suffit à maintenir le couplage. Il est nécessaire d'utiliser une quantité importante de mélange réactif à chaque synthèse (500 à 1000 g) et la répartition granulométrique de la poudre joue un rôle déterminant pour l'obtention de gros cristaux.

Une légère hydratation à l'air libre permet de cliver mécaniquement les monocristaux. Les cristaux se présentent sous forme de plaquettes dont la surface varie entre quelques mm^2 et 1 cm^2 pour une épaisseur de quelques mm.

(a) (b)

- Figure 49 Blocs de cristaux (a) d'aluminate de sodium β ($x \sim 0.25$) obtenus par fusion à l'autocreuset. Les plaquettes cristallisent suivant une orientation parallèle aux lignes du champ et aux courants de convection. Les plus gros cristaux apparaissent en surface. La coloration est due à l'ajout de 1‰ à 1% d'oxyde de chrome (b).

- Figure 50 Le bloc (a) est formé d'agglomérats rhomboédriques de plaquettes d'aluminates β et β'' (b) ($x \simeq 0.6$ à 0.8) dans une matrice d'aluminate de sodium $NaAlO_2$ (flux). La dissolution de ce flux dans l'acide chlorhydrique étendu d'eau libère les plaquettes.



(a) (b)

1 cm 1 cm

Il est possible de doper faiblement (1 à 2% en poids) la composition à la fusion par des ions Mg^{2+} sans modifier les conditions opératoires.

Aluminates de potassium β (x ∼ 0.25)

La même technique permet d'obtenir des monocristaux d'aluminate de potassium β de composition x∼0.3 à partir d'un mélange fondu d'oxydes de potassium et d'aluminium. Le clivage des monocristaux est plus délicat car l'aluminate de potassium β s'hydrate difficilement. L'épaisseur des monocristaux atteint facilement plusieurs millimètres.

Aluminates fortement dopés au magnésium (phases β et β")

Le refroidissement d'un mélange liduide d'oxyde de sodium (ou de potassium) et d'oxydes d'aluminium et de magnésium conduit à des monocristaux d'aluminate β et β" noyés dans un flux de Na(K) AlO_2. La proportion de cristaux de la phase β" est d'autant plus forte que le mélange est riche en oxydes alcalins (composition type Na_2O 20%, MgO 5%, Al_2O_3 75% - % pondéraux). Si la proportion d'oxyde alcalin est trop faible (Na_2O < 10%), les phases β et β" cristallisent en syntaxie.

Les propriétés rhéologiques du bain liquide sont très différentes de celles d'un bain de composition 7.5 Al_2O_3, Na_2O (Na_2O ∼ 5% pondéré). Elles évoluent au cours de l'affinage du bain en passant par des états pateux puis liquide au fur et à mesure de l'évaporation de Na_2O ou de K_2O. La cristallisation par refroidissement doit être amorcée avant que l'état fluide apparaisse. La durée d'un refroidissement varie entre 1h et 3h avant découplage.

Le bloc obtenu est constitué (figure 49) d'agglomérats rhomboédriques formés de couches alternées d'aluminate $NaAlO_2$ et de plaquettes d'aluminate de sodium β ou β". Les plaquettes sont libérées par dissolution de $NaAlO_2$ dans un mélange 50/50 d'eau et d'acide chlorhydrique à ébullition.

TABLEAU XIII

aluminates β

X \ M	Na^+	K^+	Ag^+	Tl^+	NH_4^+	$H^+(H_2O)_n$	Mécanisme de compensation électrique
0	échange en sels fondus (nitrates) des cristaux d'aluminate d'oxonium β (H_3O^+)					traitement thermique (500°C) de l'aluminate d'ammonium (M_1)	—
0.25	fusion - cristallisation (~2000°C) HF	fusion - cristallisation HF ou échange en sels fondus des cristaux d'aluminate de sodium (ou potassium) β				échange dans l'acide sulfurique à l'ébullition	M_1
							M_1+M_2
0.4	Flux Bi_2O_3 (<1200°C)						M_3
0.6	Flux $NaAlO_2$ (~1800°C) HF						M_2

gallates β

X \ M^+	Na^+	K^+	Ag^+	Tl^+	NH_4^+	$H^+(H_2O)_n$	mécanisme de c. e
~0	échange en sels fondus des cristaux de gallate d'oxonium β.					traitement thermique (500°C) du gallate d'ammonium (M_{1+}?)	—
0.5	fusion - cristallisation	échange en sels fondus des cristaux de gallate de sodium β.				—	M_{1+} ?

ferrites β

X \ M^+	Na^+	K^+	Ag^+	Tl^+	NH_4^+	$H^+(H_2O)_n$	m.c.e
0.6	échange ionique	synthèse par flux (KF)	—	—	échange ionique	—	M_2 + M_3

aluminates β''

X \ M^+	Na^+	K^+	Ag^+	Tl^+	NH_4^+	$H^+(H_2O)_n$	m.c.e.
0.7	Flux ($NaAlO_2$) ~1800°C	échange ionique (nitrates)				échange ionique dans H_2SO_4 chaud	M_2

La dimension des plaquettes est variable (entre quelques mm^2 et 1 cm^2 pour la surface). L'épaisseur est toujours faible (0,1 à 0,5 mm). Il est nécessaire d'effectuer un diagramme de Laue pour déterminer la phase cristalline (β ou β") de chaque cristal.

Comme un léger échange des cations Na^+ (quelques %) par des groupements $H^+ (H_2O)_n$ se produit lors de la dissolution du bloc, les cristaux sont rééchangés dans un bain fondu de $NaNO_3$.

Les cristaux d'aluminate de potassium β et β" sont obtenus par la même technique, mais leur taille ne dépasse pas 2 mm dans la plus grande dimension.

Le sodium, le potassium et l'aluminium ont été dosés par radioactivation. Les compositions obtenues correspondent (aux marges d'erreurs près) aux résultats obtenus par diffraction de rayon X. La composition obtenue varie selon les cristaux, entre $x = 0,6$ et $x = 0,8$ au centre du bloc; à la périphérie les cristaux sont moins riches en ions conducteurs ($x \sim 0.3$)

Cristallisation par flux basse température

Des monocristaux d'aluminate de sodium β sous forme de plaquettes de plusieurs mm^2 de surface sont obtenus par refroidissement lent (2°C/h) d'un mélange de Na_2O (10%), Al_2O_3 (10%), Bi_2O_3 (80%, % pondéraux) fondu à 1200°C en creuset de platine. Un cristal d'aluminate de sodium β obtenu par la méthode de l'autocreuset sert de germe. L'ajout d'oxyde de chrome permet de séparer les cristaux d'alumine β (colorés en vert) des cristaux d'alumine α (colorés en rouge) qui se forment parfois.

Des monocristaux de ferrite de potassium β sont obtenus dans un flux de KF (composition 50% KF, 50% Fe_2O_3, % molaires) par refroidissement lent (10°C/h) à partir de 1400°C en creuset de platine. La surface des cristaux est voisine de 1/4 cm^2 pour une épaisseur de l'ordre du millimètre.

Gallate de sodium B

Les cristaux de gallate de sodium β sont préparés (29) par fusion en creuset de platine d'un mélange de composition 6 Ga_2O_3-Na_2O. La taille des monocristaux est de l'ordre de 0,5 mm (épaisseur) pour une surface de 1/4 cm2.

Echanges ioniques

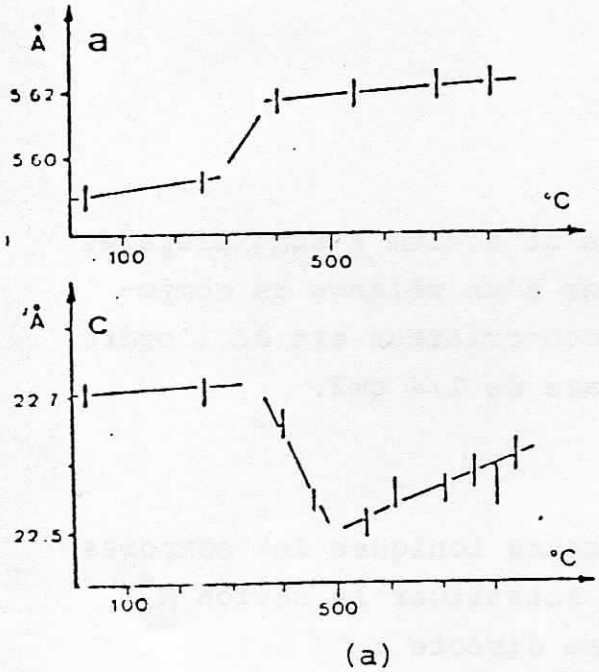
Les propriétés d'échangeurs ioniques des composés de type β et β" Al_2O_3 permettent de substituer le cation M^+ des monocristaux obtenus par synthèse directe :

aluminate de sodium β et β"
aluminate de potassium β et β" (tableau XIII)
gallate de sodium β
ferrite de potassium β

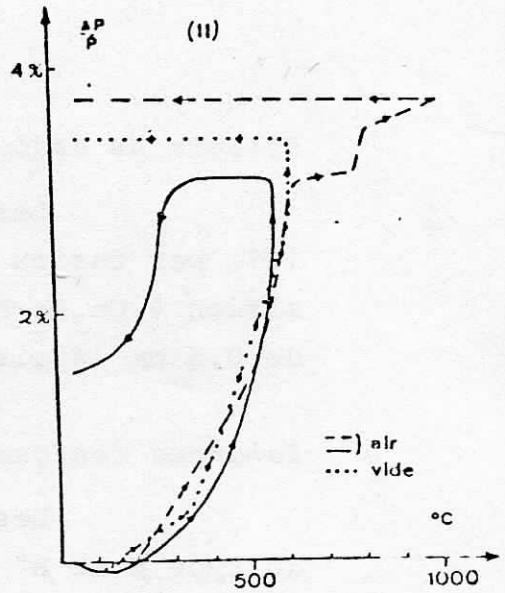
L'échange a lieu en sel fondu (nitrate d'argent, de potassium, de sodium, de thalium et d'ammonium) ou dans de l'acide sulfurique à ébullition. La durée de l'échange varie avec les dimensions du cristal, le rayon ionique de l'ion à substituer et celui de l'ion substituant. Elle est par exemple de quelques heures pour la substitution des ions Na^+ par des ions Ag^+ dans l'aluminate β de composition $x \simeq 0.25$ et de plusieurs semaines pour le remplacement des ions H_3O^+ par des ions Tl^+ dans l'aluminate β stoechiométrique. La température à laquelle s'effectue l'échange varie entre 150°C ($TlNO_3$) et 350°C ($NaNO_3$).

Les cristaux sont ensuite lavés dans de l'acide nitrique étendu d'eau (50/50) à 80°C, séchés à 150°C puis recuits à 300°C pour homogenéisation.

Les composés deutérés sont obtenus par échange (à 250°C) du composé hydrogéné dans l'eau lourde, en ampoule scellée; la durée d'échange est de l'ordre de deux semaines. La déshydratation progressive se fait par chauffage à l'air (composé hydrogéné) ou sous vide (composé deutéré).



(a)

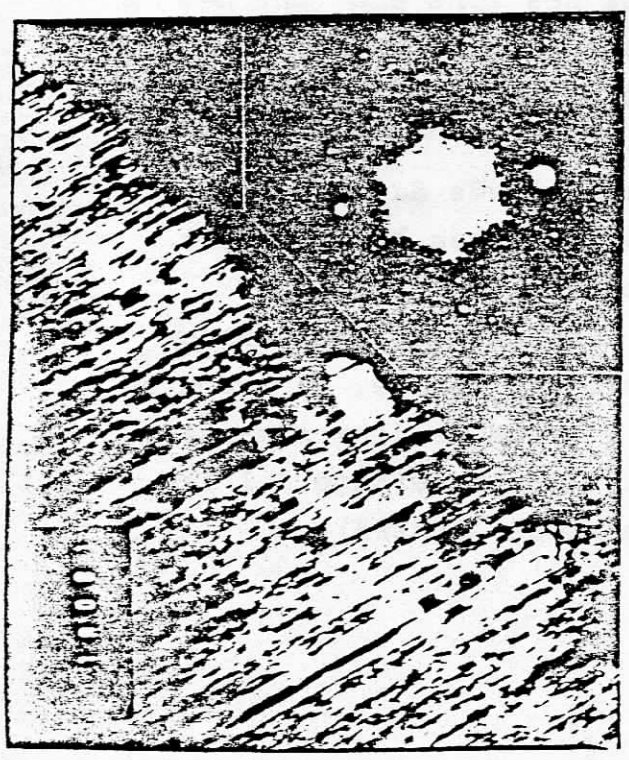


(b)

Figure 51: Formation de l'alumine β stoechiométrique : la réaction des oxygènes interstitiels avec les protons provoque la disparition des défauts de Frenkel et la composition évolue vers la stoechiométrie x = 0; pour une maille :

$$2.5NH_4^+ + 0.25\ Oi + 0.5\ Al_{ALI} + 0.5V_{Al(1)} + 1.75H_2O \rightarrow 2.5NH_3 + 0.5\ Al_{Al(1)} + 2\ H_3O^+$$

le départ de l'ammoniac provoque un rapprochement des blocs spinelles; ceci se traduit par une diminution brutale vers 400°C du paramètre C que l'on peut suivre par diffraction Debye-Sherrer en fonction de la température (a). L'analyse thermogravimétrique (b) montre le départ de NH_3, vers 500°C, le départ de l'eau formée (à 600°C sous air ou 500°C sous vide) et la solvation des protons lors du refroidissement à l'air du composé.



(c)

A 800°C apparaît une nouvelle phase ordonnée dans le plan a,a^x suivant une structure 3a (c); le long de C un désordre important peut être visualisé par image en fond noir au microscope électronique; chaque frange correspond à un bloc spinelle.

Les conditions opératoires nécessaires à un échange complet ont été déterminées par évolution de la masse des échantillons et de leur spectre Debye Scherrer (paramètres de maille, intensités des raies 00ℓ et 10ℓ qui sont très sensibles à la nature de l'ion conducteur). Dans le cas des composés protoniques, il est possible de vérifier a posteriori l'état d'avancement de la réaction d'échange par chauffage à 1200°C : par diffraction RX un mélange des phases β et α Al_2O_3 (et de $MgAl_2O_4$ si le composé est dopé au magnesium) est observé si l'échange a été incomplet; si l'échange est complet aucune raie caractéristique de la phase β n'est observée sur le diagramme. Le dosage par radioactivation a montré que l'échange était toujours supérieur à 99% pour les échanges au potassium et à l'argent.

Composés stoechiométriques

Les composés d'oxonium stoechiométriques (aluminates et gallates β) sont obtenus par traitement thermique à 500°C du composé à l'ammonium non stoechiométrique où le mécanisme de compensation de charge est assuré par des oxygènes interstitiels.

L'étude thermodifférentielle (51b) indique l'existence d'une réaction endothermique entre 200 et 500°C qui s'accompagne des modifications suivantes :

- on observe une perte de poids, une diminution de la valeur du paramètre c et une augmentation de celle du paramètre a (figure 51).
- l'étude structurale par infrarouge (figure 6) et diffraction de RX (16) montre qu'après traitement thermique à 500°C les ions NH_4^+ ont été remplacés par des ions H_3O^+. Simultanément, le composé a évolué vers la composition stoechiométrique ($x \sim 0$) avec la présence d'un seul ion H_3O^+ par plan-maille en position BR.

La réaction globale décrite dans le premier chapitre et figure 6 a été suivie par thermogravimétrie.

Pendant le cycle thermique, à l'air libre, 25°C $\longrightarrow$ 600°C $\longrightarrow$ 25°C, on note, lors de la montée en température une perte de masse correspondant au départ de 1.3 mole

	$\beta\ Al_2O_3$					$\beta''Al_2O_3$	
	aluminate:			gallate:	ferrite:	aluminate:	
mécanisme de compensation électrique	oxygènes interstitiels	oxygènes interstitiels	oxygènes interstitiels + Mg^{2+}	oxygènes interstitiels	Fe^{2+}	Mg^{2+}	Mg^{2+}
ions conducteurs	NH_4^+	$H^+(H_2O)_n$	NH_4^+	NH_4^+	NH_4^+	NH_4^+	$H^+(H_2O)_n$
°K 300	non stoéchio-métriq.	$H^+(H_2O)_n$ $n>1$		NSt.			$H^+(H_2O)_n$ $n>1$
800	stoéchio-métrique (H_3O^+)	H_3O^+	phases intermé-diaires	st H_3O^+	Fe_2O_3 $(\alpha+\delta)$	phases intermé-diaires	H_3O^+ phases intermé-diaires
1300	phases intermé-diaires	phases intermé-diaires		phases intermé-diaires		αAl_2O_3	αAl_2O_3
	αAl_2O_3	αAl_2O_3	αAl_2O_3 $MgAl_2O_4$			$MgAl_2O_4$	$MgAl_2O_4$

d'ammoniac par plan maille. Comme l'eau provenant de l'étape II du mécanisme (théoriquement 0.15 mole d'eau par plan maille) ne suffit pas à solvater la totalité des protons, une reprise de poids correspondant à environ 0.8 mole d'eau par plan maille est observée à la descente en température.

Pendant le cycle thermique sous vide 20°C $\longrightarrow$ 600°C $\longrightarrow$ 25°C, aucune reprise de poids ne s'effectue au refroidissement, mais lors de la montée en température on note une perte de masse supplémentaire correspondant au départ de l'eau formée par la réaction II. Ce départ d'eau est observé lors d'une montée à 850°C, sous air.

Les réactions du type $NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+$ avec association des protons libérés avec des oxygènes sont classiques dans l'étude des zeolites (81).

Au-dessus de 850°C, la structure alumine β évolue :

- les ions H_3O^+ ne sont plus visibles par spectroscopie IR
- les mesures dilatométriques indiquent une contraction correspondant au rapprochement des blocs spinelles.
- les études structurales (RX, microscopie électronique) montrent l'apparition d'une phase caractérisée par une surstructure 3a dans le plan (a, b). Le long de la direction perpendiculaire on observe un important désordre d'empilement des blocs spinelles (figure 51c).

Dans les cristaux de taille importante ($\sim$1 cm2), la cinétique de la réaction de départ de l'ammoniac est très lente et un chauffage prolongé à plus de 650°C entraîne l'apparition de la nouvelle phase (paramètre 3a). Il est donc très difficile de préparer des cristaux d'alumine β stoechiométrique de grandes dimensions et l'on préfère généralement avoir des réactions de transformation incomplètes afin d'éviter la décomposition de la phase β.

La succession des traitements thermiques subis par un cristal conduit souvent à l'obtention de cristaux de mauvaise qualité : failles macroscopiques, fautes d'empilements.

2. Diffraction des rayons X

Les intensités des réflexions de BRAGG sont collectées sur un diffractomètre 3 cercles automatiques (CAD_3 Nonius) ou sur un diffractomètre 4 cercles (P_{21} Syntex) entre $2\theta = 0$ et $2\theta = 65^d$ sur un sextant de l'espace réciproque. La radiation $K\alpha$ du molybdène est sélectionnée par un monochromateur de graphite.

On effectue ensuite des corrections d'absorption qui sont imposées par la forme en plaquette des cristaux étudiés.

Pour les affinements aucun tri n'est effectué, toutes les réflexions, y compris celles d'intensité nulle, sont conservées, de façon à obtenir une bonne précision, en particulier sur les coefficients d'occupation des sites.

3. Diffusion des rayons X

La diffusion des Rx est enregistrée par une méthode communément appelée "Méthode de Laüe en rayonnement monochromatique" (37). Le montage est schématisé figure 52 . Un faisceau de rayons X est rendu monochromatique par réflexion sur une lame de fluorure de lithium; l'échantillon est fixe et les rayons X diffusés sont recueillis sur un film plan placé au delà de l'échantillon (montage en transmission).

Les différents points du film correspondent aux points généraux de l'espace réciproque qui satisfont la relation :

$$\vec{Q} = h\,\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* = 2\pi\,(\vec{S} - \vec{S_0}) \qquad (I),$$

où $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$, sont les vecteurs de la maille du réseau réciproque, $\vec{S}$ le vecteur unitaire du faisceau diffusé et $\vec{S_0}$ celui du faisceau incident de longueur d'onde λ. Les valeurs de h, k, l ne sont pas limitées à des valeurs entières comme pour la diffraction de Bragg: un écart quelconque à la structure périodique moyenne, responsable de la diffraction de Bragg, conduit à l'existence de régions de diffusion diffuse

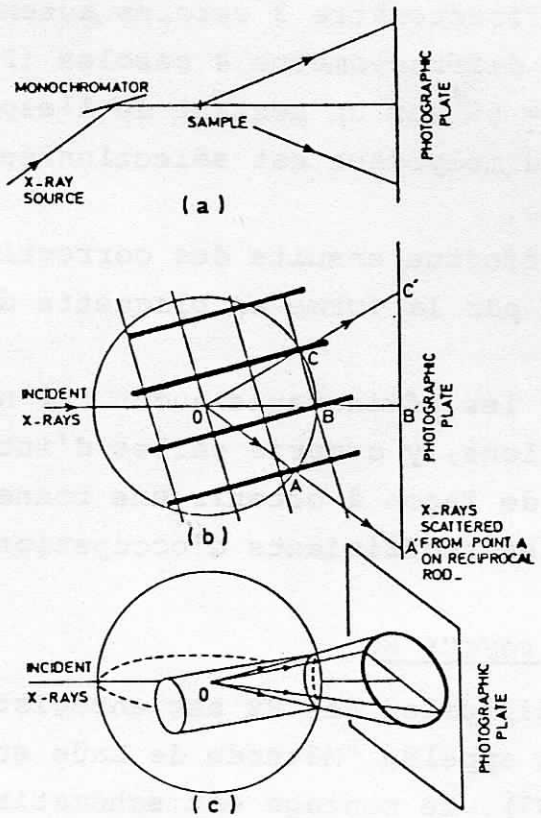


FIG. 52 — *a*) Principe du montage pour l'étude des diffusions anormales. *b*) Section verticale du réseau réciproque, montrant l'intersection d'axes diffus avec la sphère d'Ewald et les rayons X diffusés. *c*) Cas d'un liquide bi-dimensionnel : l'intensité diffusée est localisée sur un cylindre. Quand le liquide bi-dimensionnel n'est pas perpendiculaire au faisceau incident, l'anneau résultant s'allonge.

dans l'espace réciproque (51). L'intensité diffusée est généralement proportionnelle à :

$$I_{diff} \propto \langle F - \langle F \rangle \rangle^2 \exp - 2M$$

F est le facteur de structure locale calculé sur une région ordonnée (microdomaine) $\langle F \rangle$ est le facteur de structure moyenne et M est le facteur de Debye-Waller.

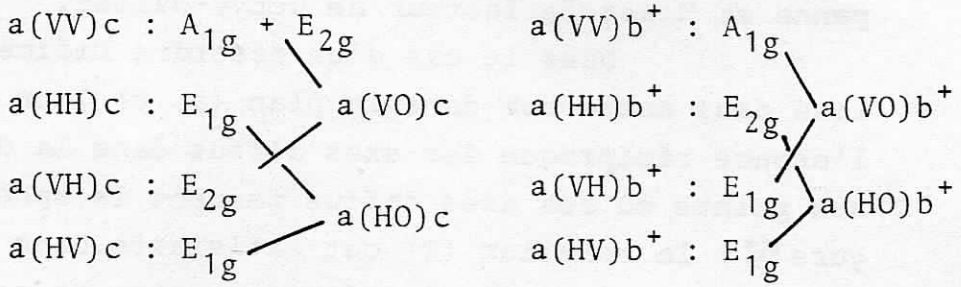
Dans le cas d'un désordre bidimensionnel (localisé dans notre cas dans le plan (a, b)) on observe dans l'espace réciproque des axes diffus dans la direction c* (51). Aux points où ces axes diffus percent ls sphère d'Ewald (figure 52) la relation (I) est satisfaite.Dans notre montage, la projection (A' B' C') de l'intersection de ces axes avec la sphère de rayon $\frac{1}{\lambda_{Mo}}$ (λ_{Mo} est la radiation Kα du molybdène) est observée sur un film plan. Le cliché obtenu est une déformation de l'espace réciproque, l variant de 0 à 6 lorsqu'on s'éloigne du centre du cliché (000) vers le bord. Dans le cas d'un désordre bidimensionnel très important (amorphe, quasi liquide) l'intensité diffusée est localisée dans l'espace réciproque sur des cylindres creux (axe // C*). Si l'axe C du cristal est parallèle au faisceau de rayons X incidents, le cliché présentera la forme d'un anneau; si l'axe C du cristal est perpendiculaire au faisceau X, nous observerons la projection de la coupe du cylindre par la sphère parallèlement à l'axe du cylindre.

A haute température (300K $\longrightarrow$ 1100K) on utilise un four à résistance de platine. La stabilisation est obtenue par chauffage continu sous tension stabilisée. La precision de la température est de quelques degrés.

A basse température (300K $\longrightarrow$ 20K) on utilise un dispositif à circuit fermé d'hélium (Spectrim CTI) avec régulation de température ($\pm$ 0.1 K).

Les mesures d'intensité et de largeur de taches sont effectuées par enregistrement microdensitométrique (JOYCE).

Structure alumine β : $P6_3/mmc$ (D_{6h})



Structure alumine β'' : $R\bar{3}m$ (D_{3d})

a(VV)c : A_{1g} + E_g	a(VV)b⁺ : A_{1g}
a(HH)c : E_g	a(HH)b⁺ : E_g
a(VH)c : E_g	a(VH)b⁺ : E_g
a(HV) : E_g	a(HV)b⁺ : E_g

le vecteur b^+ est à 30° du vecteur b dans le plan a, b.

FIGURE 53 : Configurations expérimentales

Mesure de la taille des domaines ordonnés

En considérant que les différents microdomaines bidimensionnels possèdent approximativement la même taille (à une température donnée), la taille moyenne dans le plan de conduction (perpendiculairement à C) des domaines ordonnés peut être déduite de la largeur à mi-hauteur des taches diffuses en utilisant la formule de Scherrer (51) $\Delta(2\theta) = \frac{\lambda}{\xi} \cos\theta_o$

avec λ : longueur d'onde

θ_o : angle de Bragg de la tache

ξ : taille du domaine ou longueur de cohérence

$\Delta(2\theta)$: largeur à mi-hauteur.

4. Diffusion Raman

Les spectres Raman ont été obtenus sur spectromètres T 800 Coderg à triple monochromateur en utilisant comme source des lasers Argon-Néon Spectra physics ou Coherent Radiation. La puissance nécessaire est de l'ordre de 0.8 W pour les différentes longueurs d'ondes utilisées (5145 Å - 4880 Å), car ces composés sont de mauvais diffuseurs. Les parasites lasers permettent de contrôler la mesure des fréquences Raman. Les résolutions varient suivant les expériences entre 0.5 et 4 cm^{-1}.

Un four à résistances de Kanthal (300K - 1500K) chauffé sous tension stabilisée permet les études à haute température.

Les études à basse température ont été faites avec un Cryostat Meric (10k - 300K). La température de l'échantillon est obtenue par comparaison des intensités Stokes-Antistokes et par un thermocouple Au-Fe placé près de l'échantillon.

Les monocristaux sont étudiés sous différentes polarisations en diffusion à 90^d, les différentes configurations sont données dans la figure 53. La forme en plaquettes

Modes de vibrations attendus pour la structure alumine β" :

D_{3d} (3m)

Espèce	Site	Symétrie	Type de mouvement	Modes attendus
M^+	tétraédrique	C_{3v} (3m)	dans le plan E (R,IR)	$\rightarrow E_g + E_u$
			hors du plan A_1 (R,IR)	$\rightarrow A_{1g} + A_{2u}$
	antiprisme	C_{2h} (2/m)	dans le plan $2B_u$ (IR)	$\rightarrow 2A_{2u} + 2B_u$
			hors du plan A_u (IR)	$\rightarrow A_{1u} + B_u$
	antiprisme décentré tétraédrique	Cs (m)	dans le plan A' (IR,R)	$\rightarrow 2A_{1g}+2A_{2u}+2E_u+2E_g$
			hors du plan A" (IR,R)	$\rightarrow A_{2g}+E_g+A_{1u}+E_u$

Les modes actifs dans D_{3d} sont respectivement A_{2u}, E_u en I.R. et A_{1g}, E_g en Raman

des cristaux ne nécessite pas de taille. Toute coloration prononcée provoque un échauffement qui peut conduire à la fusion du matériau; de ce fait aucun spectre n'a pu être obtenu pour le ferrite.

5. Absorption infrarouge

Les spectres infrarouges ont été obtenus sur Perkin Elmer 225 et 180 pour le domaine 250 - 4000 cm^{-1} et sur Polytech FIR 30 (interferomètre à transformée de Fourier) pour la région 10 - 250 cm^{-1}. Les composés sont examinés sous forme d'émulsions (poudres) dans le Nujol ou le Fluorolube en utilisant des faces de ICs, CaF_2, KBr (hautes fréquences) ou de polythène (basses fréquences).

Les monocristaux sont étudiés en utilisant un condenseur de faisceau Perkin-Elmer: dans ce cas, ils sont collés sur des diaphragmes (Ø:0.5 à 5 mm). L'axe $\vec{c}$ de la plaquette est co-linéaire au faisceau IR. Seuls les mouvements dont la variation de moment a une composante dipolaire dans le plan (a,b) (modes E_{1u} dans D6h et C6h, Eu dans D3d) seront observés.

Les échantillons polycristallins peuvent être examinés à 77K en utilisant une cellule à froid conventionnelle. Une circulation d'azote liquide dans le diaphragme support des monocristaux permet de les examiner à 200K.

La polarisation des modes observés en IR basse fréquence est déterminée par comparaison avec les données de la bibliographie (40 à 42) concernant les spectres par reflectivité où seuls les modes E_{10} sont observés du fait du faciès des cristaux.

6. Diffusion de neutrons (quasi-élastique)

Le spectre de diffusion quasi élastique S (Q,ω) des composés protoniques a été obtenu par diffusion de neutrons thermiques sur les spectromètres IN5 et IN 10 de l'Institut

Laüe-Langevin respectivement pour des transferts d'énergie de 1 à 5 meV et de ± 15 μeV et des résolutions de 300 μeV et de 0.5 μeV. Les multi-compteurs sont positionnés en dehors des taches de Bragg ce qui nécessite l'obtention d'un spectre Debye-Scherrer au préalable.

Les spectres ont été obtenus avec des longueurs d'onde des neutrons incidents de λ_o = 4.6 Å et de 9.26 Å (IN 5) et de 6.2 Å (IN 10). Les échantillons, sous forme de poudre, ont été examinés entre 300 K et 500 K, le chauffage étant assuré par un thermocoaxe autour de la cuve en alliage d'aluminium.

Les données expérimentales sont corrigées par soustraction des contributions des cuves et du réseau hôte (assimilé à la contribution de l'aluminate de sodium).

7. Conductivité électrique

La conductivité électrique des matériaux est mesurée sur monocristaux, soit par la méthode des quatre points (cristaux de 15 x 10 x 10 mm) à 5.10^3 Hz, soit par la méthode des impédances complexes (cristaux de 0,1 x 2 x 5 mm) entre 10 et 10^5 Hz. Les électrodes bloquantes employées sont en platine. La température est régulée à ± 5° entre 300 K et 1500 K.

ANNEXE 2

FACTEURS DE STRUCTURES

ET

FREQUENCES DE VIBRATION

H	K	L	Y(OBS)	Y(CALC)
0	1	0	26.7486	42.0552
0	1	1	62.6999	74.3725
0	1	2	30.1315	41.3781
0	1	3	74.2824	72.2305
0	1	4	39.7071	39.7480
0	1	5	81.0770	68.5060
0	1	6	39.4211	37.3634
0	1	7	74.7697	63.9021
0	1	8	34.1452	34.6092
0	1	9	60.2057	58.8698
0	1	10	30.4612	31.7457
0	1	11	63.6747	53.7596
0	1	12	31.0633	28.9654
0	1	13	55.0452	48.8483
0	1	14	26.3902	26.3086
0	1	15	44.0362	44.3208
0	1	16	19.9252	23.8662
0	1	17	38.6893	40.1700
0	1	19	48.7884	36.4255
0	1	21	32.5397	33.1069
0	1	23	24.8632	30.1532
0	1	24	19.7532	16.3866
0	1	25	31.0233	27.5329
0	1	26	18.5204	15.0132
0	2	0	16.4276	27.6990
0	2	1	45.2488	54.4420
0	2	2	20.1546	27.3370
0	2	3	47.7345	53.0713
0	2	4	27.7806	26.3581
0	2	5	49.7700	50.5702
0	2	6	26.8345	24.8797
0	2	7	47.2615	47.2967
0	2	8	25.5157	23.1417
0	2	9	44.6239	43.6585
0	2	10	22.9212	21.2708
0	2	11	34.7473	39.9138
0	2	12	13.5319	19.4260
0	2	13	32.3677	36.2940
0	2	14	18.0931	17.6713
0	2	15	31.8230	32.7814
0	2	16	18.3341	16.0427
0	2	17	31.7083	29.6403
0	2	19	20.2692	26.8299
0	2	21	23.4802	24.3185
0	4	0	54.4718	64.0558
0	4	1	115.8529	115.9616
0	4	2	57.6254	63.4684
0	4	3	122.6743	113.8891
0	4	4	55.9626	61.7983
0	4	5	115.4516	110.0418
0	4	6	59.1736	59.2785
0	4	7	104.3545	104.7416
0	4	8	54.0200	54.0195
0	4	9	101.7763	98.5318
0	4	10	52.3503	52.4951
0	4	11	102.1777	91.8307
0	4	12	48.8239	48.7210
0	4	13	90.1345	85.0989
0	4	14	45.2976	45.0217
0	4	15	75.2859	78.4270
0	4	16	41.6546	41.4979
0	4	17	65.9539	72.1325
0	4	18	33.7725	38.1597
0	4	19	64.0187	66.3044
0	4	20	33.5288	35.0668
0	4	21	56.2206	61.0618
0	4	22	35.8080	32.2895
0	4	23	51.4416	56.1929
0	4	24	23.7239	29.7730
0	5	0	23.6809	25.1667
0	5	1	38.5603	42.3470
0	5	2	20.9000	25.0011
0	5	3	38.4170	41.8643
0	5	4	23.9963	24.5340
0	5	5	41.4559	40.9034
0	5	6	22.9355	23.7084
0	5	7	45.2403	39.5341
0	5	8	20.1546	22.8060
0	5	9	35.2633	37.8711
0	5	10	20.9860	21.7027
0	5	11	35.8080	36.0341
0	5	12	18.7211	20.4732
0	5	13	34.9114	34.0834
0	5	14	17.4603	19.2411
0	5	15	31.9664	32.0826
0	5	16	23.8816	17.9865
0	5	17	22.4195	30.1437
0	5	19	40.5385	29.2330
0	5	20	16.0003	15.5854
0	5	21	22.6775	26.3827
0	5	22	19.0365	14.4572
0	5	23	24.5410	24.4302
0	7	1	40.3951	38.4583
0	7	2	20.9573	19.1012
0	7	3	37.0982	38.0564
0	7	4	22.9642	18.8055
0	7	5	36.3814	37.2680
0	7	6	18.7767	18.3247
0	7	7	34.0947	36.1215
0	7	9	29.1064	34.7916
0	7	11	37.0982	33.2001
0	7	13	31.1493	31.6328
0	7	14	15.8255	15.4244
0	7	15	28.6120	30.0040
0	7	17	28.1247	28.3596
0	7	18	19.9252	13.8398
0	7	19	27.5079	26.7754
0	8	0	27.9642	22.2299
0	8	1	28.9561	32.4291
0	8	2	27.8668	22.1356
0	8	3	30.9629	32.1618
0	8	4	16.9723	21.8560
0	8	5	30.4039	31.6359
0	8	6	20.3266	21.4000
0	8	7	36.4961	30.8739
0	8	8	18.7641	20.8144
0	8	9	30.7422	29.9720
0	8	10	17.4310	20.1164
0	8	11	30.8483	28.8922
0	8	12	14.1982	19.3036
0	8	13	29.2141	27.6911
0	8	14	16.7429	18.4511
0	8	15	29.8448	26.4385
0	8	16	17.6890	17.5389
0	10	0	27.9355	19.8015
0	10	1	29.2714	32.5378
1	2	0	90.9393	97.1110
1	2	1	66.8570	73.7425
1	2	2	93.8922	94.0662
1	2	3	66.9717	72.1726
1	2	4	93.4908	93.1250
1	2	5	68.8352	69.3019
1	2	6	99.3767	88.7310
1	2	7	65.3805	65.5176
1	2	8	87.5049	83.3595
1	2	9	60.0910	61.1450
1	2	10	81.9944	77.4753
1	2	11	59.4890	54.5704
1	2	12	83.6286	71.3947
1	2	13	58.8009	52.0213
1	2	14	65.0508	65.4011
1	2	15	38.7610	47.6233
1	2	16	52.4936	59.7554
1	2	17	36.4108	43.4822
1	2	18	55.2172	54.4556
1	2	19	38.4743	39.6576
1	2	20	53.8411	49.5503
1	2	21	36.1951	36.2257
1	2	22	39.1050	45.0497
1	2	23	31.4503	33.0956
1	2	24	39.8791	40.9352
1	2	25	21.7321	30.2449
1	3	0	27.0639	27.7289
1	3	1	36.4108	35.5249
1	3	2	24.4332	27.4704
1	3	3	34.0592	34.8035
1	3	4	25.5874	24.7244
1	3	5	32.4537	33.4385
1	3	6	24.6270	25.5756
1	3	7	35.2060	31.6307
1	3	8	24.3690	24.2008
1	3	9	30.5329	29.4777
1	3	10	26.6765	22.6002
1	3	11	28.7441	27.2770
1	3	12	27.3219	21.0759
1	3	13	25.7451	25.0121
1	3	14	21.8747	19.5633
1	3	15	30.6762	22.8422
1	3	16	20.1832	18.1209
1	3	17	23.9963	20.8591
1	3	18	16.5136	16.7090
1	3	19	15.7825	19.0293
1	3	20	17.7750	15.6172
1	3	23	27.5799	15.8880
1	5	0	34.6899	43.7805
1	5	1	20.0112	23.2261
1	5	2	41.7713	43.4853
1	5	3	24.1253	22.8970
1	5	4	45.9857	42.6204
1	5	5	23.8243	22.2594
1	5	6	41.3412	41.2692
1	5	7	22.5915	21.3999
1	5	8	42.6027	39.5728
1	5	9	20.6993	20.3274
1	5	10	40.5385	37.4330
1	5	11	21.6740	19.1230
1	5	12	36.4674	35.1928
1	5	13	18.6351	17.8414
1	5	14	33.5145	32.7985
1	5	15	18.1744	16.5348
1	5	16	30.4755	30.4002
1	5	17	20.9869	15.2187
1	5	18	27.3793	28.0086
1	5	20	24.1970	25.6577
1	5	22	24.3699	23.3963
1	6	0	55.1025	43.7357
1	6	1	25.0857	26.9641
1	6	2	46.2974	43.5018
1	6	3	22.7348	26.6666
1	6	4	42.1440	42.8150
1	6	5	24.6277	26.1201
1	6	6	43.4114	41.8158
1	6	7	24.3403	25.3613
1	6	8	41.5993	40.4700
1	6	9	27.3504	24.3951
1	6	10	40.3991	38.8222
1	6	11	26.6052	23.3086
1	6	12	39.8781	37.1232
1	6	13	18.0904	22.1530
1	6	14	36.3819	35.2466
1	6	15	22.4334	20.9525
1	6	16	30.3995	33.4302
1	7	17	19.1709	19.7465
1	7	18	24.7703	31.5723
1	6	20	23.2227	29.7816
1	8	3	18.0904	12.2016
1	8	8	17.9757	19.2023
1	8	10	21.1007	18.5904
1	9	0	27.4939	27.5271
1	9	2	26.0031	27.4414
1	9	3	19.7519	17.6026
1	9	4	21.0147	27.1862
1	9	5	19.9826	17.3012
1	9	6	23.8016	26.7674
2	3	0	45.5270	48.7353
2	3	1	55.1599	54.2448
2	3	2	45.1256	48.3408
2	3	3	53.7837	53.3459
2	3	4	46.5877	47.1908
2	3	5	54.8445	51.6204
2	3	6	45.5843	45.3754
2	3	7	48.9530	49.2145
2	3	8	48.0212	43.1005
2	3	9	47.0751	46.4604
2	3	10	40.6245	40.4799
2	3	11	45.1256	43.3780
2	3	12	35.6217	37.7139
2	3	13	49.4833	40.2728
2	3	14	37.2702	34.8698
2	3	15	35.6504	37.2114
2	3	16	32.4824	32.1059
2	3	17	34.1452	34.2443
2	3	18	26.5192	29.4506
2	3	19	28.2967	31.4844
2	3	20	24.1683	26.9230
2	3	21	27.5943	28.9575
2	3	22	26.7485	24.6503
2	3	23	23.0788	26.6201
2	3	24	22.9928	22.3618
2	4	0	15.5675	16.3614
2	4	1	23.0502	23.7687
2	4	2	17.1730	18.2402
2	4	3	22.4768	23.4512
2	4	4	16.4276	17.8035
2	4	5	23.0788	22.8348
2	4	7	21.5880	21.9595
2	4	8	18.8071	16.4090
2	4	9	21.3443	20.9621
2	4	13	19.0078	18.6428
2	6	0	27.2646	27.2765
2	6	1	39.0744	39.8665
2	6	2	24.4618	27.1602
2	6	3	40.7105	39.4857
2	6	4	28.8044	26.8147
2	6	5	34.8620	38.7376
2	6	6	25.6304	26.2503
2	6	7	30.7048	37.7157
2	6	8	21.6454	25.6027
2	6	9	34.4893	36.4896
2	6	10	26.0318	24.8036
2	6	11	33.0558	35.0279
2	6	12	25.3437	23.9029
2	6	13	25.9458	33.5126
2	6	14	25.5157	23.0155
2	6	15	27.0352	31.9053
2	6	16	26.9492	22.0819
2	6	17	38.9456	30.3299
2	7	0	17.6890	16.2515
2	7	1	28.5240	30.2680
2	7	2	15.0944	16.1332
2	7	3	21.5307	30.0306
2	7	4	22.6488	15.9806
2	7	5	24.3690	29.5629
2	7	7	19.0651	28.9494
2	7	9	23.3942	20.1574
2	7	10	18.5348	14.7648
2	7	11	30.1889	27.2061
2	7	13	26.9492	26.1962
2	7	14	15.2378	13.6042
2	7	15	28.0673	25.1036
3	4	0	26.7199	27.9178
3	4	1	30.1028	26.9158
3	4	2	24.2830	27.7573
3	4	3	22.2761	26.5818
3	4	4	20.5273	27.2836
3	4	5	23.9963	25.9298
3	4	6	20.4755	26.5188
3	4	7	22.1901	24.9088
3	4	8	20.2406	25.5167
3	4	9	22.6488	23.9044
3	4	10	20.0972	24.4063
3	4	11	21.9894	22.6839
3	4	12	20.8277	23.1342
3	4	13	22.8495	21.4051
3	4	14	24.4550	21.8837
3	4	15	31.2496	20.1191
3	4	16	25.4584	20.5822
3	4	17	17.0009	18.8083
3	4	18	23.8816	19.3304
3	4	20	21.5450	18.1240
3	4	21	19.6099	16.5894
3	5	8	16.4276	8.3181
3	7	0	20.9640	26.3339
3	7	1	16.3702	16.5687
3	7	2	25.6591	26.2410
3	7	3	20.4993	16.4572
3	7	4	28.1820	25.9650
3	7	6	24.0850	25.5130
3	7	8	30.4182	24.9224
3	7	9	16.6044	15.5744
3	7	10	27.9813	24.2328
3	7	11	20.4413	15.0502
3	8	0	20.7566	24.9923
3	8	2	21.1867	24.9167
4	5	1	17.6037	18.9544
4	5	2	12.1415	16.2972
4	5	3	17.5313	18.8063
4	5	4	16.0549	15.8373
4	5	7	21.8461	18.0894
4	5	8	19.3518	15.4493
4	5	9	24.0823	17.5574
4	5	13	18.6351	16.2547
4	5	14	16.7429	13.9437
4	6	3	20.1259	16.2521
4	6	9	17.0969	16.0502

TABLEAU XIV

Facteurs de structures des reflexions de surstructures de l'aluminate d'argent β ($z = 0$)

FIGURE 48 : Comparaison des reflexions de la structure moyenne (a.a.c) – 220 – et de la surstructure ($a\sqrt{3}$. $a\sqrt{3}$. c) – 041 à 200K

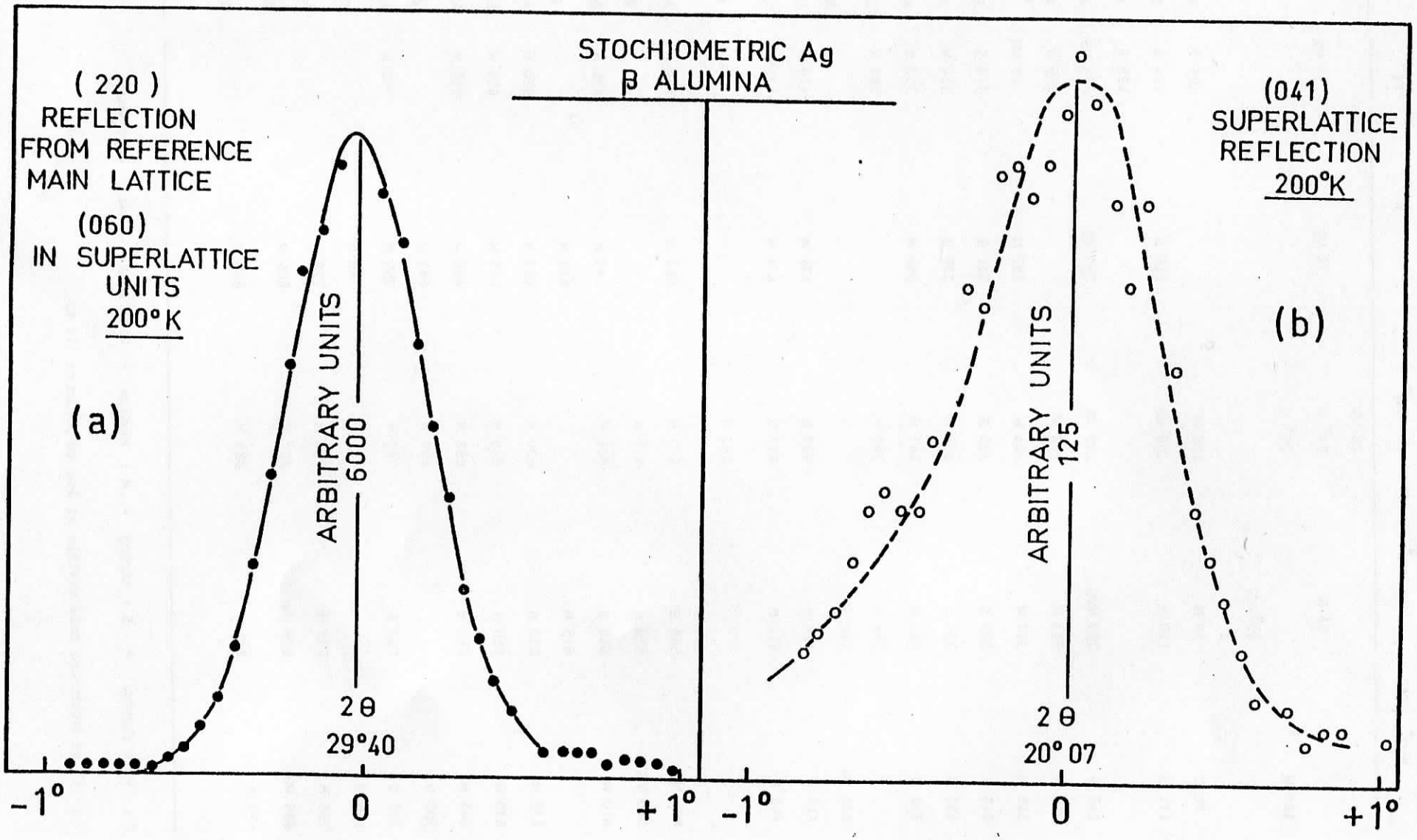


TABLEAU XV - RAMAN SPECTRA OF STOICHIOMETRIC β ALUMINA AT 300 K.

H_3O^+	Na^+	Ag^+	K^+	Tl^+	Assignments	
					symmetry	description
		20 VS			E_{2g}	
	56 W	24* W	78 VS	37 VS	E_{2g}	M^+ cation modes
160 W		29* W			E_{2g}	
	83* VW				E_{1g}	
98 S	99 M	106 W		104 S	E_{2g}	
112 M	110 M	108 VS	116 S	119 S	E_{1g}	
				195 S	$A_{1g} + E_{2g}$	
243 S	250 VVS	249 VS	253 VS	254 VS	$A_{1g} + E_{2g}$	Al-O-Al bridge modes
295 M	303 M	298 W		275 W	$A_{1g} + E_{2g}$	
315 W	314 W	305 W	307 M	305 VW	E_{1g}	
319 S	320 S	322 S	321 S	318 S	E_{1g}	
333 W	336 S	335 M	338 S	334 W	E_{1g}	
358 M	361 M	361 M	360 M	358 M	$A_{1g} + E_{2g}$	
	382 W	382 M		382 W	E_{1g}	
403 VW	398 W				$A_{1g} + E_{2g}$	
415 W	418 M	420 M	422 M	420 S	A_{1g}	
469 M	472 M	473 W	474 M	472 W	$A_{1g} + E_{2g}$	
		543 W			$A_{1g} + E_{2g}$	
565 M	568 S	570 M	563 M	554 M	$A_{1g} + E_{2g}$	
580 VW	578 M	577 W			$A_{1g} + E_{2g}$	
610 M	610 S	605 M	60 M	605 W	$A_{1g} + E_{2g}$	
	615 M		610 M		E_{1g}	
630 M	633 M	630 M	630 M	630 M	$A_{1g} + E_{2g}$	Al - O spinel blocks modes
645 W	650 M	640 M	643 W	650 W	E_{1g}	
665 M	665 M	665 M	666 W	665 M	$A_{1g} + E_{2g}$	
700 W		694 W	692 W		$A_{1g} + E_{2g}$	
758 S	762 S	762 M	755 M	750 M	$A_{1g} + E_{2g}$	
768 M			760 M		E_{2g}	
798 M	798 M	798 M	798 M		$A_{1g} + E_{2g}$	
805 VW	805 VW	804 VW	805 W		$A_{1g} + E_{2g}$	
895 W	895 W	895 W	895 M		$A_{1g} + E_{2g}$	

S : very strong - S : strong - M : medium - W : weak - VW : very weak.

: these bands are only visible at low temperature (20 K).

TABLEAU XVI: Raman spectra of "stoichiometric" gallate at 300 K.

H_3O^+	ρ = νAl/νGa	Ag^+	ρ = νAl/νGa	Tl^+	ρ = νAl/νGa	Assignments: symmetry	Assignments: description
		25 VVS		29 VVS		E_{1g}	M^+ cation modes
		67 M				E_{1g}	
			1.6	71 M	1.4	E_{2g}	Ga – O – Ga bridge modes
58 S	1.6	57 M	1.5	170 VS	1.5	$A_{1g}+E_{2g}$	
165 VS	1.5	170 VVS	1.5	200 S	1.5	"	
198 W		200 S		204 M		"	
205 M	1.5			240 W		"	
240 VW		235 W		310 W	1.3	"	
305 W		310 M	1.3	350 W		"	Ga – O spinel blocks modes
345 W	1.3	350 M		415 M		E_{1g}	
420 M		420 M		430 W		$A_{1g}+E_{1g}$	
430 M		428 W		505 M	1.2	"	
505 M	1.2	505 S	1.2			"	
550 M	1.17	550 M	1.17	550 W	1.17	"	
650 M		650 M		675 W		E_{1g}	
675 W		680 M		720 VW	1.17	$A_{1g}+E_{1g}$	
720 VW	1.17	720 W	1.17	760 VW		"	
760 VW		760 W					

VS : very strong – S : strong – M : medium – W : weak – VW : very weak.

BIBLIOGRAPHIE

REFERENCES

1. P.A. EGELSTAFF
An introduction to the liquide state,Academic Press London, 1967

2. R.A. HUGGINS
Mass transport phenomena in ceramics,Mat. Sc. Res. 9,155, Plenum Press, 1975

3. A. KVIST et R.TARNEBERG
Z. Naturf. 25a,257,1970

4. W.L. ROTH et G.D. MAHAN
Proceedings of the International Conference on Superionic Conductors,Plenum Press, New York, 1976

5. P. HAGENMULLER et W. VAN GOOL
Solid Electrolytes, Materials Science and Technology, Academic Press, London, 1978

6. Ph. COLOMBAN
Les superconducteurs ioniques
Encyclopedia Universalis

7. Project 726 Electric Power Research Institute
3412 Hillview Avenue Palo-Alto CA 94304 (USA), 1977

8. W.L. BRAGG, C. GOTTFRIED et J.WEST
Z. Kristallogr. 77,255,1931

9. J. THERY et D. BRIANÇON
C.R.Acad. Sci. 254,2782,1962

10. R. COLLONGUES, J.THERY et J.P. BOILOT
in référence 5

11. J.P. BOILOT, Ph. COLOMBAN, J. THERY, G. COLLIN et R. COMES
J. Phys. 39,C2-204,1978

12. G. COLLIN, J.P. BOILOT, A. KAHN, J. THERY et R. COMES
J. Solid State Chem.,21,283,1977

13. Y.F. YU YAO et J.T. KUMMER
J. Inorg. Nucl. Chem.,29,2455,1967

14. Ph. COLOMBAN, J.P. BOILOT, A.KAHN et G. LUCAZEAU
Nouv. J. Chim.,2,21,1978

15. G. COLLIN, J.P. BOILOT, Ph. COLOMBAN, R. COLLONGUES et R. COMES
J. Phys. Chem. Solids (sous presse)
16. Ph. COLOMBAN, J.P. BOILOT, P. CHAGNON et G. GUILLOTEAU
Bull. Soc. Fr. Ceram., 119, 3, 1978
17. S.P.S. PORTO et R.S. KRISHNAN
J. Chem. Phys., 47, 1009, 1967
18. M.P.O. HORO, A.L. FRISILLO et W.B. WHITE
J. Phys. Chem. Solids, 34, 23, 1973
19. R.D. WALDREN
Phys. Rev., 99, 1727, 1955
20. Ph. COLOMBAN et G. LUCAZEAU
J. Chem. Phys., à paraître
21. S.J. ALLEN Jr., A.S. COOPER, F. DE ROSA, J.P. REIMEKA et S.K. ULASI
Phys. Rev., B17, 4031, 1978
22. G.J. DUDLEY et B.C. STEELE
J. Solid State Chem., 21, 12, 1977
23 A. KAHN, J.P. BOILOT et J. THERY
Mater. Res. Bull., 11, 397, 1976
24. D.B. Mc WHAN, P.D. DERNIER, C. VETTIER, A.S. COOPER et J.P. REMEIKA
Phys. Rev. B17, 4043, 1978
25. W.L. ROTH
J. Solid State Chem., 4, 60, 1972
26. W.C. HAMILTON
Phys. Rev., 110-5, 1050, 1958
27. D. GRATIAS, Y.LE CARS, J.P. BOILOT et J. THERY
Phys. Stat. Sol., 38, 595, 1976
28. M. BETTMAN et C.R. PETERS
J. Phys. Chem., 73, 1774, 1969
29. J.P. BOILOT, J. THERY et R. COLLONGUES
Mater. Res. Bull., 8, 1143, 1973
30. L.M. FORSTER et J.E. SCARDEFIELD
Electrochem. Soc. Ext. Abs., 75, 14, 1976
31. W.L. ROTH et R.J. ROMANCZUK
J. Electrochem. Soc., 116, 975, 1969
32. W.L. ROTH, W.C. HAMILTON et S.J. LAPLACA
Am. Cryst. Assoc. Abs. 2-1, 169, 1973

33. W.L. ROTH
Crystal structure and chemical bonding in inorganic chemistry
Edité par C.J. ROOYMANS et A. RABENAU
North-Holland Publishing Cy,1975

34. H. SATO
in Solid Electrolytes
Edité par S. GELLER, Topics in applied physics,21,Springer Verlag,Berlin,1977

35. R. COLLONGUES, A. KAHN et D. MICHEL
in Superionic conducting oxides
Edité par R.A. HUGGINS, Mater. Sci. Report,1979

36. W.J. PARDEE et G.D. MAHAN
J. Solid State Chem.,15,310,1975

37. J.P. BOILOT, G. COLLIN, R. COMES, J. THERY, R. COLLONGUES et A. GUINIER
in référence 4

38. G. BURNS, F.H. DACOL et M.W. SHAFFER
Solid State Comm.,19,291,1976

39. M.J. DELANEY et S. USHIODA
Solid State Comm.,19,297,1976

40. H.R. CHADRASEKHAR, G. BURNS et G.V. CHANDRASHEKHAR
Solid State Comm.,21,1057,1978;25,547,1978;27,829,1978

41. A.S. BARKER Jr., J.A. DITZENBERGER et J.P. REIMEKA
Phys. Rev.,B14,386,1976

42. S.J. ALLEN, L.C. FELDMAN, D.B. Mc WHAN, J.P. REMEIKA et R.E. WALSTEDT
in référence 4

43. H. SAALFELD, H. MATHIES et S.K. DATTA
Ber. Dtsch. Keram. Ges.,45,212,1968

44. Ph. COLOMBAN, G. LUCAZEAU, R. MERCIER et A. NOVAK
J. Chem. Phys.,67,5244,1977

45. A. NOVAK
Structure and Bonding,Berlin,18,177,1974

46. A. NOVAK
Thèse,Université Paris VI,1975

47. G.C. FARRINGTON et J.L. BRIANT
Mater. Res. Bull.,13,763,1978

48. G.C. FARRINGTON, J.C. BRIANT, H.S. STORY et W. BAILEY
Second international meeting on solid electrolytes,
St Andrew,SCOTTLAND, Ext. Abs. 6.6

49. A. LAUTIE, F. FROMENT. et A. NOVAK
Spectroscopy Lett.,9,289,1976
50. J.B. BATES, T. KANEDA et J.C. WANG
Solid State Comm.,25,269,1978
51. A. GUINIER
Théorie et technique de la radiocristallographie
édité chez DUNOD, Paris, 1956
52. M. O'KEEFFE
in référence 4
53. F. GAUTIER
Introduction à l'étude des transitions de phase
Ecole d'été d'Aussois, 1978, Les Editions de Physique,1979
54. P.A. FLEURY
Com. Solid State Phys. IV,167,1972
55. A.M. QUITTET
Thèse,Université Paris Sud,1978
56. P. BRUESCH, S. STRASSLER et H.R. ZELLER
in référence 4 et Phys. Stat. Sol.,31a,217,1975
57. A.V. KORSHNOV et A.F. BONDAREV
Optics and Spectr.,98,1963
58. P. Da R. ANDRADE et S.P.S. PORTO
Solid State Comm.,13,1249,1973
59. R.J. ELLIOTT, W. HAHES,W.G. KLEPPMANN, A.J. RUSHWORTH et J.F. RYAN
Proc. Roy. Soc.,A360,317,1978
60. G. ECKOLD, K. FUNKE, J. KALUS et R.E. LECHNER
J. Phys. Chem. Solids,37,1097,1976 et K. FUNKE in référence 5
61. T. SPRINGER
Quasi elastic neutron scattering,
Springer Verlag, Topics in physics,64,1972
62. A.J. DIANOUX et F. VOLINO
Microscopic structure and dynamics of liquids
Ecole d'été de l'OTAN Alria ,1977
63. A.J. DIANOUX, J.C. LASSEGUES et F. VOLINO
Ecole sur la diffusion neutronique, Les Houches,1979
64. J.D. AXE, L.M. CORLISS, J.M. HASTINGS, W.L. ROTH et O. MULLER
J. Phys. Chem. Sol.,39,155,1978
65. D. GOURIER et B. SAPOVAL
J. Phys. C,sous presse,1979

66. J.O. LUNDGREEN et I. OLOVSSON
Acta Crystallogr., B23, 966, 1976

67. G.C. FARRINGTON, J.L. BRIANT, N.W. BREITER et W.L. ROTH
J. Solid State Chem., 24, 311, 1978

68. Y. LE CARS.
Thèse, Université Paris VI, 1974

69. J.H. KENNEDY
in référence 4

70. S.E. ORMOND et D.L. KIRK
J. Phys. D, Appl. Phys. 10, 1769, 1977

71. A.S. BARKER, J.A. DTZENBERGER et J.P. REMEIKA
Phys. Rev., B14, 386, 1976

72. J.T. KUMMER
Progress in Solid -state chemistry, vol 7, Pergamon Press, 197

73. J. JENSEN et S.W. DE LEEUW
Second international meeting on solid electrolytes
St Andrew, Scottland, Ext. Abs. 4.11, 1978

74. B.J. ALDER et T.W. WRAINWRIGHT
J. Chem. Phys., 31, 459, 1959

75. A. RAHMAN
Phys. Rev., A136, 405, 1964

76. L.V. WOODCOCK et K. SINGER
Trans. Faraday Soc., 67, 12, 1971

77. M.J. GILLAN et M. DIXON
Snd inter. meeting on solid electrolytes
St Andrew, Ext. Abs., 2.7, 1978

78. N.V. DOAN
Dynamique moléculaire
in Défauts ponctuels dans les solides, Confolant, Les Editions de Physique, 1978

79. J.C. WANG, M. GAFFARI et SANG IL CHOI
J. Chem. Phys., 63, 772, 1975

80. M.J. RICE et W.L. ROTH
J. Solid State Chem., 4, 294, 1972

81. G.E. MURCH et R.J. THORN
Phil. Mag., 34, 299, 1977; 35, 493, 1977; 36, 529, 1977

82. J. ANTOINE
Thèse, Université Paris VI,1976

83. J.B. UYTTERHOEVEN, P. JACOBS, K. MALCAY et R. SHOONHEYDT
J. Phys. Chem.,72,1768,1968

84. Y. LECARS, R. COMES, L. DESCHAMPS et J. THERY
Acta. Cryst. A 30, 305, 1974

TABLE DES FIGURES & TABLEAUX

FIGURES	PAGE
1	4
2	5
3	7
4	9
5	10
6	11
7	14
8	15
9	18
10	20
11	24
12	32
13	36
14	37
15	38
16	43
17	45
18	45
19	45
20	47
21	49,50,51
22	54
23	56
24	57
25	58

FIGURE	PAGES
26	62
27	64
28	65
29	68
30	69
31	69
32	69
33	71
34	73,74
35	78
36	79
37	79
38	83
39	83
40	84
41	84
42	97
43	100
44	98
45	99
46	105
47 } 48 } 49 } 50 } 51 } 53 }	Annexe 1

TABLEAUX	PAGES
Ia,b	12
Ic,d	13
II	16
III	23
IV	34
V	35
VI	52,53
VII	55
VIII	57
IX	61
X	75
XI	93
XII	99
XIII	Annexe 1
XIV	Annexe 2

INDEX

	pages
abeilles (nid d')	7
acide sulfurique	A4
affinements	12,13,16,23,32
aluminate	10,35
ammonium	10
amortissement	71,73
amorphe	55,68
amplitude de vibration thermique	21,84
anharmonicité	73
anisotropie	68
anneaux	68,76
applications	4
attribution	14,52,53,55
autocreuset	A1
axes diffus	45
barrière de potentiel	84,92
bidimensionnel	43,45
bismuth (flux)	15,19
blocs spinelles	11,14
clivage	A1
coefficient de diffusion	2,75,83,99
compensation électrique	6
cohérente (diffusion)	5
conduction électronique	98
conduction ionique	98
conduction protonique	98,99
constantes de force	60
coordinance	20
corindon	14
corrélations	43, 68
couplages	36

covalent 20
critique (exposant) 68,77
cylindre 68

décentrement 12
défaut de Frenkel 10,13,14
déformation (vibration de) 59
dénombrement 13,34,52,A9
désordre (transition ordre-) 68,73
deutérium 50,73
diagramme de phase 7
dichroïsme 50,A10
dilution isotopique 50,A4
diffraction A7
diffusion A7,A9
distances interatomiques 9,19
distances de saut 100
domaines A9
dopage A1
dynamique moléculaire 101
dynamique (transition) 68

échange ionique A4
éclatement 34,52
Einstein (oscillateur) 60,71
Einstein (modèle de saut) 76
EISF 82
élaboration A1
émulsion A10
énergie d'activation 84,97,99
exposant critique 69
extinctions 31

faces A10
facteur de corrélation 104
facteur de structure moyen 42
facteur de structure local 42,A7
facteur de structure dynamique 82

ferrite 16
fluctuation-dissipation (théorême) 71
flux 19
fontainebleau A20
fonction de corrélation 4
fondus (sels) A4
formation (enthalpie) 92
fréquence de saut 91
fréquence de vibration A15
Frenkel (défaut) 10
fusion (autocreuset) A1
fusion des ions conducteurs 94

gallate 14,34
groupements protonés 55

harmonique (oscillateur) 60,71
haute fréquence (induction) A1
historique 7
hydrogène (liaison) 50
hydroxonium 52,97,99

incohérente (diffusion 5,80
induction (chauffage) A1
infrarouge (absorption) A10
intensité (Raman) 37
intensité (RX, transition) 69
isotopique (échange) A4
isotopique (rapport) 13,61

lacunes 17,19
Langevin (équation de) 60
largeur de raie (Raman) 64,78
largeur de taches (RX) 78
Laüe (méthode de) A7
liaison hydrogène 52

liquide (état) 2,74,94
localisation 20,33
longueur de cohérence 65,69,78

magnésium (localisation) 16,23
mécanismes de conductivité 89
mécanismes de compensation électrique 6,10
mémoire (effet) 72,103
migration (enthalpie) 92
modèles : oscillateur harmonique 71
surstructures 3D 32,40
surstructures 2D 40,43
modes de vibration (attributions) 23,72,74,50
moment 35
moyenne (structure) 9,22.

nid d'abeilles 7
non-stoechiométrie (domaine) 7,9
non-stoechiométrie (influence sur la conductivité) 98,105
non stoechiométrie (influence sur l'organisation des ions conducteurs) 37,40
non-stoechiométrie (influence sur les paramètres cristallographiques 10
Nernst-Einstein (relation) 91

octaèdre 9
oscillateur 71,74
oxygène interstitiel 10
oxonium 9,11,50

P( ) 61
paramètres cristallographiques 9
péritectique (point) 7
polarisabilité 37

polarisation 37
ponts 11,14
position 11,12
potassium 9,16,79
potentiel (puits de) 93
préparation A1
profils de raie A15
proton 49,81,99,100

Rayleigh 71,79
règles de sélection 13,35,50,A9
repopulation (du site aBR) 69
résidence (temps de) 74
résolution 83
riche (alumine béta) 16,43,77,95

saut 93
Scherrer (formule de) 41
sels fondus A4
sites 11,20,43,54,56
sodium 9,24
spinelles (blocs) 10
stationnarité (perte) 75
stoechiométrie 30 ,48
structure β 6,9
structure β'' 6,21
structure moyenne β x = 0 12
x = 0,25 13
x = 0,6 16
structure moyenne β'' 23
susceptibilité 71
synthèse 4,A1
surstructure 32,45,48

taux d'occupation 20
temps de résidence, de vol 75
tétraèdre 9
thermodynamique (étude) 3,47,43

thallium 9,48
transfert de moment 5,80
transformation NS-S 10,12,A5
translation 59,82
transition de phase 64,68,100
tridimensionnel 68

vibration de valence 52,56,57
vol (temps de) 75