

TO 128
1986 / DU

1986-2
(043) N

THESE

Présentée par

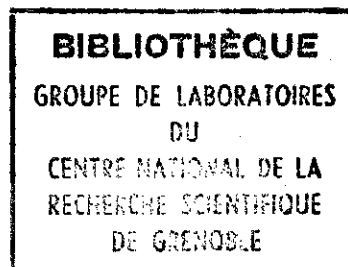
Salaheddine HAMDOUNE

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR

de

l'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE, TECHNOLOGIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE



Sujet

**"Relations entre les structures et les propriétés de transport
des solutions solides $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ "**

Thèse soutenue le 10 juillet 1986

Jury

Président : M. Marezio

Membres : R. Chevalier

J. Guitten

D. Tran Qui

F. d'Yvoire

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Cristallographie du Centre National de la Recherche Scientifique de Grenoble que dirige Monsieur M. Marezio. Je lui exprime ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et me faire l'honneur de présider le jury.

Je suis particulièrement sensible à l'honneur que me font :

Monsieur le Professeur R. Chevalier,
Monsieur le Professeur J. Guillon,
Monsieur F. d'Yvoire,

qui ont accepté de juger ce travail en participant à ce jury.

Je souhaite tout particulièrement adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur D. Tran Qui qui a largement inspiré ce travail et a su, grâce à sa remarquable compétence scientifique m'aider à surmonter de nombreux obstacles. Dans ma dette de reconnaissance à son égard, je n'oublierai pas la patience et la persévérance dont il a fait preuve.

Mes remerciements vont également à Mademoiselle M. Gondrand avec qui j'ai eu tant de discussions stimulantes et enrichissantes et qui a ainsi contribué à l'aboutissement de cette étude, malgré ses multiples occupations.

Je remercie chaleureusement Monsieur J. Vicat pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigués.

Les entretiens fréquents que j'ai eus avec Messieurs E.J.L. Schouler et M. Armand du Laboratoire d'Énergie Electrochimique de Saint Martin d'Hères, ont toujours été particulièrement fructueux. Je leur adresse mes plus vifs remerciements pour leurs conseils judicieux et pour avoir mis à ma disposition leurs moyens expérimentaux et leurs connaissances.

Je tiens à remercier Monsieur G. Delabouglisse, Ingénieur à l'INPG, qui m'a permis d'effectuer mes premières mesures dans son laboratoire.

C'est aussi avec un grand plaisir que je remercie tout le personnel du laboratoire de cristallographie pour l'accueil qu'il m'a réservé et les multiples services qu'il m'a rendus et surtout Messieurs R. Argoud, L. Blond et M. Perroux.

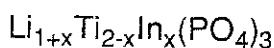
Que Madame P. Poirier, qui avec gentillesse, beaucoup de complaisance et diligence, a dactylographié ce mémoire, et Madame J. Trévisson, du service de reprographie soient ici remerciées de leur efficace contribution.

	Pages
INTRODUCTION	
Références	5
CHAPITRE I	
ELABORATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS	
I - Elaboration des échantillons	9
A - <u>Elaboration des échantillons polycristallins</u>	9
B - <u>Elaboration des échantillons monocristallins</u>	9
1) <i>Phase I</i>	9
2) <i>Phase II</i>	10
3) <i>Phase III</i>	10
II - Caractérisation des échantillons	11
A - <u>Dispositif expérimental de caractérisation des échantillons</u>	11
1) <i>Etudes sur monocristaux</i>	11
2) <i>Etudes sur poudre</i>	12
B - <u>Analyse cristallographique</u>	13
1) <i>Phase I</i> $0,0 \leq x \leq 0,4$	13
2) <i>Phase II</i> $0,4 < x < 1,1$	21
3) <i>Phase III</i> $1,1 < x < 2,0$	26
4) <i>Remarque</i>	27
Conclusion	29
Références	33
CHAPITRE II	
DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET METHODE D'ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES	
Introduction	35
I - Rappel sur les propriétés de conductivité électrique des composés ioniques	35
1) <i>Rôle des défauts dans la conduction ionique</i>	35
2) <i>Types de conducteurs ioniques</i>	37
II - Dispositif expérimental	39
1) <i>Cellule élémentaire</i>	39
2) <i>Montage expérimental</i>	40

III - Réponse d'une cellule à une tension alternative.	
Diagramme d'impédance complexe	43
IV - Interprétation des diagrammes d'impédance complexe	49
1) <i>Description des courbes expérimentales</i>	49
2) <i>Vérification de la loi de répartition en fréquence</i>	55
Références	59

CHAPITRE III

CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE



I - Détermination de la conductivité	61
II - Variation de la conductivité ionique avec la température	62
III - Variation de la conductivité ionique avec la composition	65
IV - Etude des effets de joints de grains dans le système $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$	68
1) <i>Résultats expérimentaux relatifs aux joints de grains</i>	68
V - Etude des mécanismes basse fréquence	70
1) <i>Rappels sur les lois de diffusion</i>	70
2) <i>Résultats expérimentaux</i>	71
Conclusion	77
Référence	79

CHAPITRE IV

ETUDE STRUCTURALE ET MOBILITE IONIQUE

I - Phase I	81
A - <u>$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ X = 0.0(1)</u>	
1) <i>Conditions expérimentales</i>	81
2) <i>Détermination de la structure</i>	82
3) <i>Description de la structure</i>	84
B - <u>$\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ 0.0 < x < 0.4 (4)</u>	87
1) <i>Conditions expérimentales</i>	87
2) <i>Détermination de la structure</i>	88

3) Description de la structure et discussion	89
C - <u>Mobilité et chemin de conduction de lithium</u>	95
II - Phase II $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ $0,4 < x < 1,2$	96
1) Conditions expérimentales	96
2) Détermination de la structure	96
3) Discussion de la structure	100
A - <u>Variation de paramètre de maille avec la composition</u>	105
B - <u>Mobilité et chemins de conduction du lithium</u>	105
III - Phase III $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ $1,2 \leq x \leq 2,0$	109
A - <u>$\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ $X = 2,0$</u>	110
1) Conditions expérimentales	110
2) Détermination de la structure	110
3) Description de la structure	111
B - <u>$\text{Li}_{2,86}\text{In}_{1,86}\text{Ti}_{0,14}(\text{PO}_4)_3$</u>	116
1) Conditions expérimentales	116
2) Affinement de la structure	117
3) Comparaison des structures de la phase III	119
C - <u>Variation du paramètre de maille</u>	130
D - <u>Mobilité et chemin de conduction du lithium</u>	131
IV - Synthèse des résultats	136
A - <u>Relations entre les phases du Nasicon</u>	136
B - <u>Relations structurales entre les phases du système</u> <u>$\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$</u>	137
1) Charpentes $[\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}]_\infty$	137
2) Ions lithiums	146
Références	149

CHAPITRE V

APPLICATION

Introduction	151
I - Avantages des électrolytes solides	151
II - Principe d'un système producteur d'énergie électrique	152
III - Choix des matériaux	154

1) <i>Electrode négative</i>	154
2) <i>Electrode positive</i>	154
IV - Préparation de la chaîne électrochimique	155
V - Générateur tout solide	157
Conclusion	158
Références	159

CHAPITRE VI

Structure cristalline de LiInP_2O_7

Introduction	161
I - Paramètres de maille, groupe d'espace	161
II - Collecte de données	161
III - Détermination de la structure	162
IV - Description de la structure	164
V - Comparaison avec la thortveitite $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	164
VI - Propriétés physiques	167
1) <i>Ferroélectricité, piézoélectricité</i>	167
2) <i>Conductivité électrique</i>	168
Références	171

RESUME ET CONCLUSION

INTRODUCTION

Les superconducteurs ioniques font l'objet de recherches intensives depuis la découverte des propriétés électriques remarquables des aluminates de sodium β et β'' (1) et des possibilités d'utilisation de ces matériaux comme électrolytes solides dans les batteries pour le stockage d'énergie (2), avec tous les avantages de l'état solide fiabilité miniaturisation. Les applications de faible puissance telles que capteurs (3), systèmes d'affichage électrochrome (4,5) ont donné un regain d'intérêt à ces matériaux sur le plan utilisation. De plus, il se développe récemment d'autres applications, telles que les jauges de pression partielles.

Les électrolytes solides ont même fait l'apparition dans la vie courante puisque de nombreux appareils électroménagers sont aujourd'hui équipés de temporisateurs électrochimiques notamment dans le programmeur de certaines machines à laver (6).

Parmi ces électrolytes solides, les composés de type Nasicon "sodium super ionic conductors" présentent de très bonnes propriétés électriques associées à des possibilités de mise en oeuvre très variées du fait de la variété de la composition possible. La formule générale est $M_x M'_y (XO_4)_3$ où M est un cation monovalent (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , ...), M' un bi (Mg^{2+}), tri (Al^{3+}), tetra (Zr^{4+}) ou pentavalent (Ta^{5+}) et X un des éléments (P, Si, Ge ...). En effet, J.B. Goodenough, H.Y.P. Hong et J.A. Kafalas, lors de l'étude de la solution solide $Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$ (7,8) ont obtenu pour la composition $x = 2$ ($Na_3Zr_2PSi_2O_{12}$) un matériau "Nasicon" dont la conductivité est supérieure à celle de l'alumine β'' au sodium au-dessus de $300^\circ C$ (9). Depuis plusieurs conducteurs ioniques de type Nasicon ont été mis en évidence (10-20). Toutefois, la tendance à un réarrangement ordonné entre les groupements SiO_4 et PO_4 provoque des transitions structurales gênantes quant à l'utilisation du Nasicon à l'état cristallin comme électrolyte solide.

Le Nasicon $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ appartient à la solution solide $Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$). La structure de ces composés présente la symétrie trigonale ($R\bar{3}c$). Pour les valeurs de x comprises entre 1,6 et 2,2 une légère transformation conduit à une symétrie monoclinique (7,8). Les structures de plusieurs de ces composés ont été étudiées (7, 8, 21 à 24).

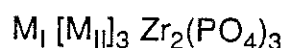
Dans toute la série, on peut distinguer la charpente constituée par les groupements $[\text{Zr}_2(\text{XO}_4)_3]$ avec $\text{X} = \text{P}, \text{Si}$. Ce type de charpente à lui seul, peut constituer une structure cristalline, celle de sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (25,26): les cations Na , Zr , P , sont remplacés respectivement par une lacune, $\square$, Fe et S ce qui entraîne un abaissement de symétrie ($\text{R}\bar{3}\text{c} \rightarrow \text{R}\bar{3}$).

Dans le groupe $\text{R}\bar{3}\text{c}$ deux types de sites sont disponibles pour les ions sodiums Na^+ pour la composition $x = 0$: le premier site $\text{M}_\text{I}(6\text{b})$ est complètement occupé, le site $\text{M}_\text{II}(18\text{e})$ reste vide.

Le site M_I est entouré de six atomes d'oxygène formant un octaèdre déformé.

Le site M_II possède un environnement très dissymétrique de huit atomes d'oxygène.

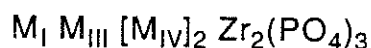
L'occupation totale de ces deux sites correspond à la présence de quatre ions sodium par groupement formulaire (un ion Na_I et trois ions Na_II) (22). La formule structurale est :



Dans le cas d'une déformation monoclinique, il y a diversification des sites M_II en M_III et M_IV selon la formule :



et la formule cristallographique devient :



Le lithium a depuis longtemps été recherché comme élément pour des cellules galvaniques du fait de son potentiel de réduction $E^\circ_{\text{red}} = -3,024 \text{ V}$ élevé par rapport à celui du sodium. L'intérêt du lithium est de conduire à des

tensions très élevées mais en général la puissance des générateurs est limitée par la faible conductivité ionique des électrolytes solides au lithium. De plus, les études de dispositifs électrochromes (27) montrent l'intérêt sur le plan durée de vie des structures utilisant l'injection d'ions Li^+ .

En dépit des nombreuses études déjà réalisées (7,12,28,29,30), les mécanismes de conduction ionique dans les systèmes conducteurs à Li^+ demeurent très mal compris, la position des atomes porteurs dans la structure reste indéterminée.

Lors de l'étude du système $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{2-x}\text{Ta}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$, Taylor et al. (12) ont montré que la conductivité passe par un maximum pour $x = 0,2$, dans le cas de Zr^{4+} ($\sigma_{200^\circ\text{C}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). Dans $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, le site M_I est complètement occupé, tandis que M_{II} est vide. La substitution de Zr^{4+} par Ta^{5+} doit diminuer le taux d'occupation du site M_I entraînant une chute de conductivité, c'est ce qui était vérifié pour le système $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x(\text{PO}_4)_3$, mais ne l'était pas pour le système $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x(\text{PO}_4)_3$ (12). Vu ces résultats, Taylor avait conclu que le lithium devait occuper d'autres sites que ceux de Na dans le Nasicon. En effet, ces sites sont trop grands pour qu'ils soient occupés par les ions mobiles Li^+ , alors où peuvent-ils y être ?

Li Shi-Chun et Lim Zu Xiang ont trouvé un autre type de conducteur ionique à Li^+ relié à $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (31) la solution solide $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ (32).

La conductivité est trouvée maximale pour $x = 0,4$. Pour de faible substitution ($x \leq 0,4$), ces auteurs ont pu indexer le diagramme de poudre en choisissant une maille rhomboédrique, mais à cause de la déformation du réseau provoquée par l'introduction d'ion plus gros, In^{3+} , les phases correspondantes à une plus grande concentration d'indium ($x > 0,4$) présentent des clichés de diffraction trop complexes pour être identifiés facilement. Nous avons repris cette étude en utilisant les techniques des monocristaux.

La cristallographie est un très bon outil pour étudier les superconducteurs ioniques, c'est pourquoi, le présent travail a été entrepris dans le but de relier la structure cristalline à la conductivité ionique.

Le premier chapitre sera consacré à l'élaboration et l'identification des différentes phases cristallines.

Dans un second chapitre, nous décrirons le montage expérimental et la méthode de mesure utilisés pour la conductivité.

Les résultats de la conductivité ionique et l'étude des phénomènes basses fréquences seront consignés dans le chapitre III.

Dans le chapitre IV seront exposés les résultats cristallographiques et les chemins de conduction possibles du lithium dans les différentes phases du système.

Nous présentons, dans le chapitre V, une application pratique possible pour le composé le plus conducteur.

Le dernier chapitre sera consacré à l'étude de certains cristaux rencontrés au cours de ces préparations.

REFERENCE

- (1) Y.F. Yao et J.T. Kummer
J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2453, (1967)
- (2) J.B. Bates et G.C. Farrington eds.
International Conference on fast Ionic Transport in Solid Gattinburg,
Solid State Ionics, 5, (1981)
- (3) Ph. Schnell, G. Velasco et Ph. Colomban
β alumine-like thin films
Solid State Ionics, 5, (1981)
- (4) S.K. Mohapatra, G.D. Boyd, F.G. Storz et S. Wagner
J. Electrochem. Soc., 126, 805, (1979)
- (5) M. Green et K. Kang
Solid State Ionics, 3/4, 141, (1981)
- (6) F. Benière
La Recherche, 52, janvier (1975)
- (7) H.Y.P. Hong
Mat. Res. Bull., 11, 173, (1976)
- (8) J.B. Goodenough, H.Y.P. Hong et J.A. Kafalas
Mat. Res. Bull., 11, 203, (1976)
- (9) Solid Electrolytes, Edit. P. Hagenmuller and W. Van Gool
Academic Press, (1978)
- (10) C. Delmas, R. Olazwaga, F. Cherkaoui, R. Brochu et G. Le Flem
C.R. Acad. Sc., Paris, 287C, 169, (1978)

- (11) M. Pintard–Screpel, F. d'Yvoire et F. Rémy
C.R. Acad. Sc., Paris, 286C, 381, (1978)
- (12) B.E. Taylor, A.D. English and T. Berzins
Mat. Res. Bull., 12, 171, (1977)
- (13) F. d'Yvoire, M. Pintard–Screpel et E. Bretey
C.R. Acad. Sc., Paris, 290C, 185, (1980)
- (14) C. Delmas, J.C. Viala, R. Olazwaga, G. Le Flem, P. Hagenmuller,
F. Cherkaoui and R. Brochu
Mat. Res. Bull., 16, 83, (1981)
- (15) C. Delmas, R. Olazwaga, G. Le Flem, P. Hagenmuller, F. Cherkaoui
and R. Brochu
Mat. Res. Bull., 16, 285, (1981)
- (16) F. d'Yvoire, M. Pintard–Screpel et E. Bretey and M. de la Rochère
Comptes rendus du 4e Congrès International d'Ionique du Solide,
Grenoble, juillet 1983,
Solid State Ionics, 9/10, (1983)
- (17) P.C. Yao and D.J. Fray
Solid State Ionics, 8, 35, (1983)
- (18) Lin Zu Xiang and Tian Shum–Bao
Solid State Ionics, 9/10, 809, (1983)
- (19) M.A. Subramanian, B.D. Robert and A. Clearfield
Mat. Res. Bull., 19, 1471, (1984)
- (20) C. Delmas, F. Cherkaoui and P. Hagenmuller
Mat. Res. Bull., 22, 469, (1986)

- (21) L.O. Hagman and P. Kierkegaard
Acta Chem. Scand., 22, 1822, (1968)
- (22) R.G. Zizova, A.A. Varonkov, N.G. Shumyatskaya, V.V. Ilyukhimi and N.V. Belov
Sov. Phys. Dokl., 17, 618, (1973)
- (23) D. Tran Qui, J.J. Capponi, J.C. Joubert and R.D. Shannon
J. Solid State Chem., 39, 219, (1981)
- (24) D. Tran Qui, J.J. Capponi, M. Gondrand, M. Saib, J.C. Joubert and R.D. Shannon
Solid State Ionics, 3/4, 219, (1981)
- (25) R. Masse, J.C. Guitel et R. Perret
Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallogr., 96, 346, (1973)
- (26) P.C. Christidis and P.J. Rentzeperis
Zeit. Kristallogr., 141, 233, (1975)
- (27) T. Yoshimura, M. Watanase, Y. Koike, K. Kiyota and M. Tanaka
Jap. J. of App. Phys., 22, 157, (1983)
- (28) R.D. Shannon, B.E. Taylor, A.D. Englisch and T. Berzins
Electrochemica Acta, 22, 783, (1977)
- (29) M.A. Subramanian, R. Subramanian, and A. Clearfield
Congrès International Solid State Ionics Lake Tahoe
Solid State Ionics, 18/19, (1986)
- (30) Zu-Xiang Lin, Hui-Jun Yu, Shi-Chun Li and Shun-bao-Tian
Congrès International Solid State Ionics Lake Tahoe
Solid State Ionics, 18/19, (1986)

- (31) R. Masse
Bull. Soc. fr. Mineral Cristallogr., 93, 500, (1970)
- (32) Li Shi-Chun and Lim Zu Xiang
Solid State Ionics, 9/10, 835, (1983)

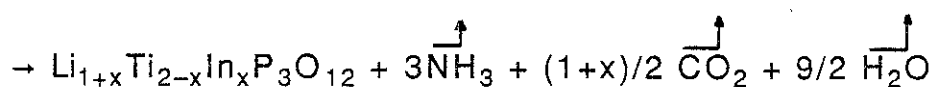
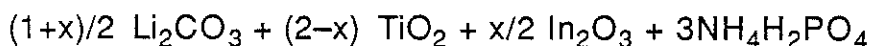
CHAPITRE I

ELABORATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

I - ELABORATION DES ECHANTILLONS

A - ELABORATION DES ECHANTILLONS POLYCRISTALLINS

Les matériaux ont été obtenus selon la méthode générale de préparation des phosphates. La réaction s'écrit :



Deux traitements thermiques entrecoupés d'un broyage sont nécessaires pour que la réaction soit complète : 5 heures à 1000°C pour la décomposition de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et Li_2CO_3 , puis 2 heures à 1150°C.

Plusieurs modifications ont été faites pour la préparation de ces composés [l'augmentation du temps de chauffe, la trempe, le remplacement de carbonate de lithium Li_2CO_3 par l'acétate de lithium LiCH_3COO] sans apporter de changement dans le diagramme de diffraction.

B - ELABORATION DES ECHANTILLONS MONOCRISTALLINS

1 - Phase I



Du polyphosphate de lithium LiPO_3 est porté à une température supérieure à son point de fusion, nous y avons dissout de l'oxyde de titane jusqu'à saturation de la solution. L'ensemble est porté à une température de 1150°C puis refroidi à raison de 60° par heure jusqu'à 800°C et 2° par heure jusqu'à 600°C. Les cristaux apparaissent sous forme des cubes transparents. Le polyphosphate de lithium sert à la fois de fondant et de réactif.

b) $0 < x < 0,4$

Le composé déjà formé $\text{Li}_{1,3}\text{Ti}_{1,7}\text{In}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0,3$) est mis dans un tube de platine scellé de 5 mm de diamètre. Ce tube est disposé verticalement dans un creuset rempli d'alumine en poudre que l'on porte à 1450°C dans un four puis refroidi lentement à la vitesse de 2° par heure jusqu'à 1150°C , température à laquelle on coupe le chauffage du four. Les monocristaux obtenus se présentent sous la forme de cubes incolores et transparents.

2 - Phase II

Deux préparations ont été utilisées :

* un mélange de polyphosphate de lithium LiPO_3 d'oxyde de titane (anathase) TiO_2 et d'oxyde d'indium In_2O_3 dans les proportions respectives : 60 %, 20 % et 20 %, chauffé à 1200°C et refroidi à raison de 60° par heure.

* la deuxième méthode est la même que pour $x = 0,3$. Nous avons porté l'échantillon correspondant à la composition $x = 0,8$ dans un tube scellé, chauffé à 1400°C pendant 16 heures, refroidi très lentement à la vitesse de 2° par heure jusqu'à 1150°C et puis un refroidissement très rapide par la coupure du four.

3 - Phase III

a) $1,0 < x < 2,0$

C'est la même méthode que pour $x = 0,8$, nous avons choisi la composition correspondant à $x = 1,8$.

b) $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ $X = 2,0$

Des monocristaux de $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ ont été obtenus en portant à 1200°C un mélange de polyphosphate de lithium LiPO_3 et d'oxyde d'indium In_2O_3 dans

les proportions respectives 65 % et 35 % et en refroidissant à la vitesse de 60°C par heure.

Parmi les cristaux formés dans cette préparation des monocristaux de pyrophosphate LiInP_2O_7 ont été identifiés et étudiés (cf. chapitre VI).

II - CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

A - DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

1 - Etudes sur monocristaux

L'examen des taches de diffraction sur des clichés de chambre de Weissenberg (1) ou de précession Bürger (2) fournit les valeurs approximatives des paramètres de réseau.

L'observation des règles d'extinction sur les indices de Miller (hkl) donne les groupes d'espace possibles.

A partir des valeurs approchées des paramètres de réseau, le programme INDEX calcule de manière systématique les angles θ de diffraction pour chaque famille de plan diffractants hkl ainsi les distances interreticulaires d_{hkl} de ces plans.

Le programme CELREF effectue un affinement des paramètres du réseau par la méthode des moindres carrés.

Quant aux études structurales, elles ont été réalisées sur diffractomètre Nonius CAD 4 ou Philips 1100 W à la radiation du molybdène ou de l'argent.

2 - Etudes sur poudre

a) Chambre de focalisation

Les composés ont été caractérisés à la chambre de focalisation de Guinier (3).

Les paramètres de maille ont été déterminés en utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ du fer. Une petite quantité de silicium a servi d'étalon.

b) Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle (A.T.D.) est une technique d'analyse thermique dans laquelle la température de l'échantillon est comparée en permanence à la température d'un corps de référence inerte dans le domaine de température exploré (alumine). La différence entre les deux températures $\Delta T = T_e - T_r$ est enregistrée en fonction de la température de l'enceinte de mesure qui contient l'échantillon et la référence. L'enregistrement de l'écart ΔT est fait normalement pour une vitesse de montée (et descente) en température de l'enceinte constante.

c) Etude par microscopie électronique

Les clichés de diffraction électronique ont été réalisés sur le microscope électronique Philips EM 400 T du laboratoire. La tension, couramment utilisée est de 120 KV, ce qui correspond à une longueur d'onde de $\lambda = 0,033 \text{ \AA}$ (12).

Le microscope est équipé d'un porte échantillon ayant un goniomètre à deux angles d'inclinaison, nous pouvons ainsi explorer plusieurs plans du réseau réciproque sur le même échantillon permettant une indexation sûre de ceux-ci.

Les échantillons sont finement broyés dans de l'alcool puis transférés sur une grille de cuivre sur laquelle a été déposée un film de carbone troué.

B - ANALYSE CRISTALLOGRAPHIQUE

L'examen des diffractogrammes des phases obtenues révèle l'existence de trois phases différentes Fig. I-1.

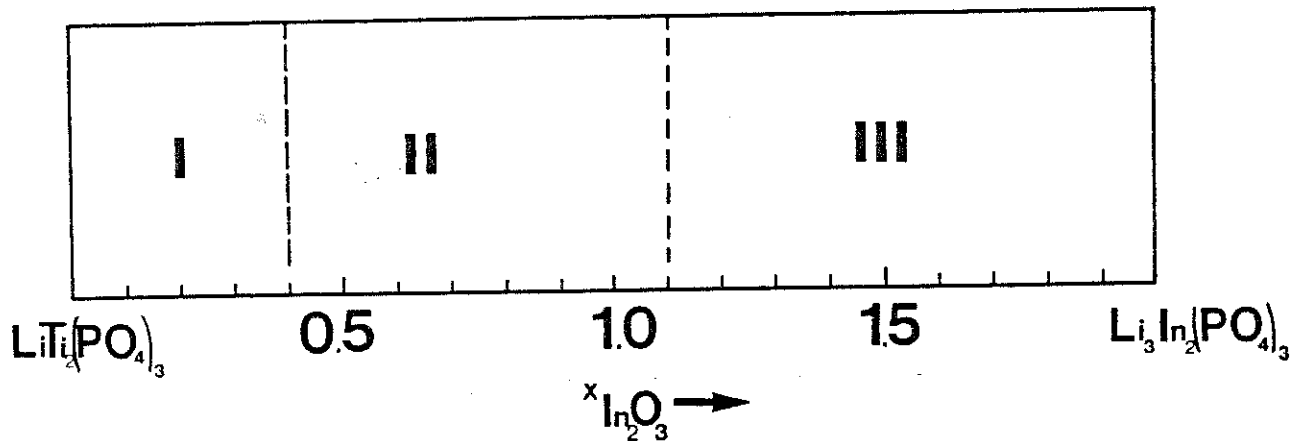


Fig. I-1 : Les trois phases du système $Li_{1+x}Ti_{2-x}In_x(PO_4)_3$

- la première phase (I) correspondant à une solution solide de structure Nasicon pour $0 \leq x \leq 0,4$,

- la seconde (II) s'étendant de $0,4 < x \leq 1,1$ où le spectre présente des analogies avec ceux de la première phase mais les raies sont remplacées par des multiplets, ce qui laisse supposer une déformation du réseau (Fig. I-2),

- dans la troisième phase (III), il y a apparition de raies supplémentaires (Fig. I-2).

1 - Phase I $0,0 \leq x \leq 0,4$

L'examen des diagrammes de poudre obtenus montre que les composés de cette phase sont apparentés à la série $NaZr_2(PO_4)_3$ rhomboédrique (4) dont la structure a été déterminée par Hagman et al. (5) et par Sljukic et al. (6) sur $KZr_2(PO_4)_3$.

$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ mis en évidence par Masse (11) a été supposé isotype de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($R\bar{3}C$). Les paramètres cristallins de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ sont :

$$a = 8,518 \text{ \AA} \quad c = 20,87 \text{ \AA} \quad Z = 6$$

ce qui correspond à une maille rhomboédrique :

$$a = 8,519 \text{ \AA} \quad \alpha = 60^\circ \quad Z = 3$$

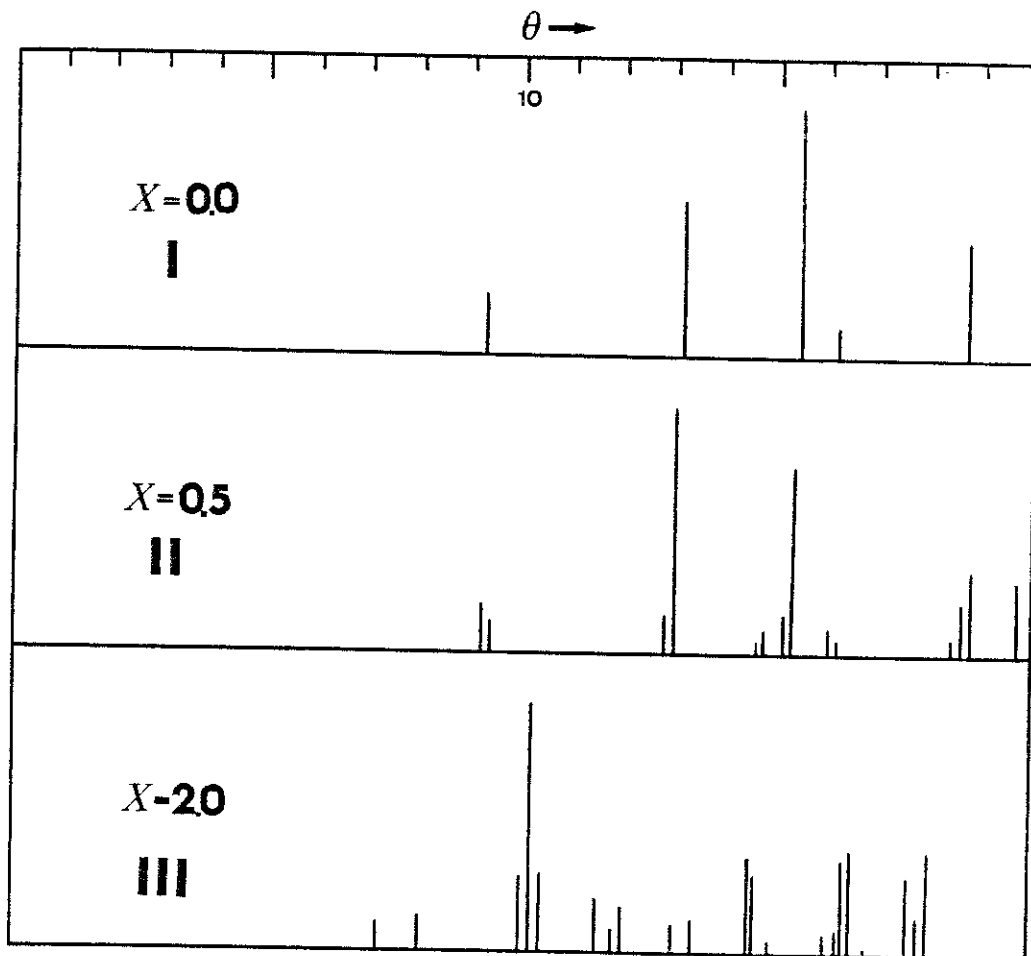


Fig. I-2 : Diagrammes de poudre du système $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$

cette dernière maille peut donc être décrite par une maille multiple cubique à faces centrées.

L'examen des diagrammes de précession des cristaux de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ et de la composition $x = 0,3$ a montré que ces derniers possèdent une maille pseudo-cubique faces centrées (Fig. I-3).

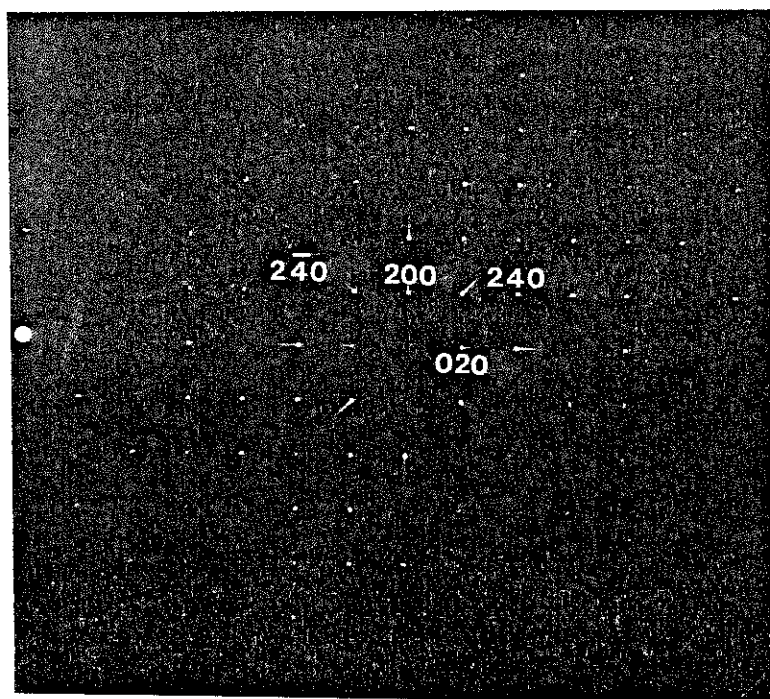
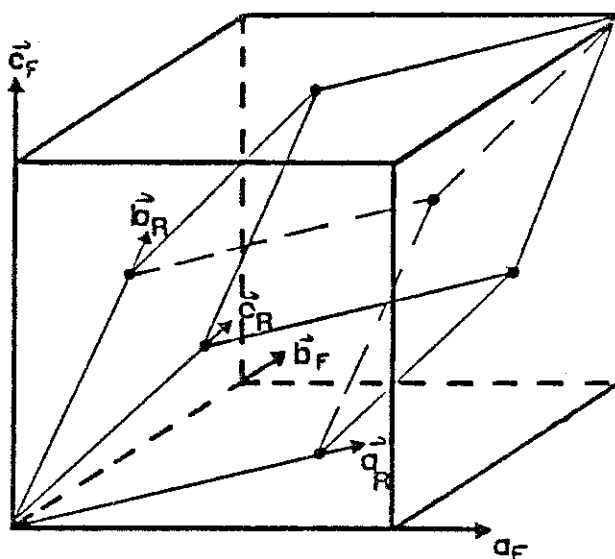


Fig. I-3 : Cliché de précession du plan (a^, b^*) . Nous remarquons la différence d'intensité entre les tâches 240 et $2\bar{4}0$, ce qui laisse prévoir une pseudosymétrie.*

Toute maille cubique à faces centrées peut en effet se décrire à partir d'une maille de base rhomboédrique a_R, b_R, c_R (Fig. II-4) telle que :

$$a_R = (a_F + b_F)/2, \quad b_R = (b_F + c_F)/2, \quad c_R = (a_F + c_F)/2$$

Fig. I-4 : Maille multiple
cubique (a_F, b_F, c_F) et maille
rhomboédrique (a_R, b_R, c_R)



Le passage de la maille rhomboédrique à la maille hexagonale s'effectue à l'aide de la Figure I-5.

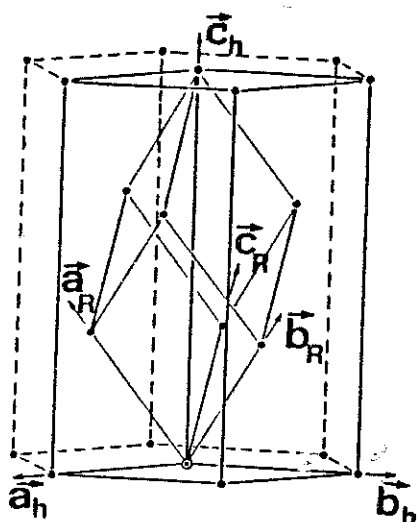


Fig. I-5 : Maille rhomboé-
drique et maille de base hexa-
gonale (a_h, b_h, c_h)

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c_h \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c_R \end{bmatrix}$$

Nous pouvons en déduire alors la matrice de passage de la maille hexagonale à la maille cubique qui est la suivante :

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c_H \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/2 & 0 & -1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c_F \end{bmatrix}$$

L'examen détaillé de la collecte de données relatives au cristal $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ montre l'absence de l'axe 3. La symétrie rhomboédrique n'est donc qu'une pseudosymétrie. La transformation décrite figure I-6 permet d'interpréter les résultats expérimentaux. Dans cette nouvelle description, les extinctions hkl ($h+k = 2n$) et $h0l$ ($l = 2n$) conduisent aux groupes d'espace $C2/c$ ou Cc .

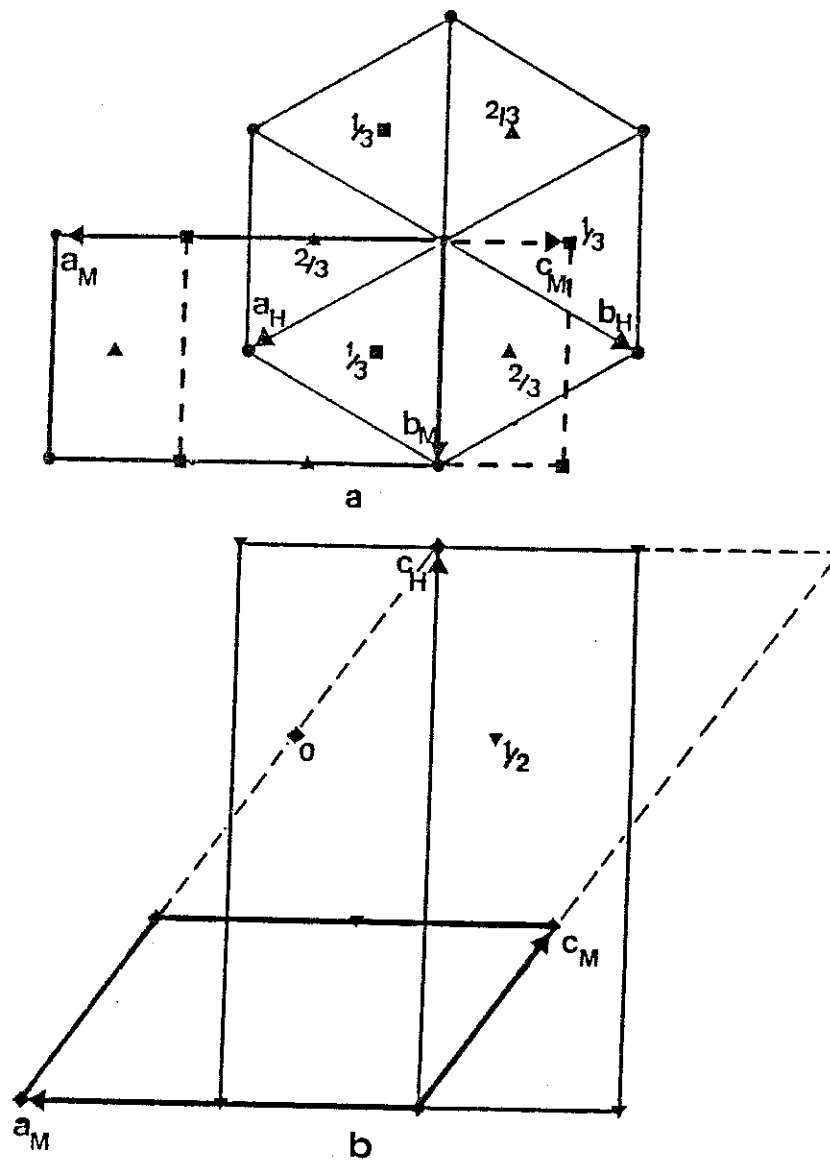


Fig. I-6 : Relation entre la maille monoclinique réseau de bravais C (a_M, b_M, c_M) et la maille pseudo-hexagonale (a_H, b_H, c_H) d'ordre 3

a) Projection selon c_H

b) Projection selon b_M

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_M = \begin{bmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ \bar{1}/3 & 1/3 & 1/3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_H$$

Nous avons regroupé (tableau I-1) les paramètres cristallins des différentes mailles de la composition $X = 0,0$

Tableau I-1
Paramètres de maille de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

Maille	a Å	b Å	c Å	α	β	V/Z Å ³
Cubique	12,034(3)	-	-	-	-	217,8
Rhomboédrique	8,509(2)	-	-	60	-	217,9
hexagonal $R\bar{3}c$	8,509(2)	-	20,850(2)	-	-	217,9
Monoclinique C2/c	14,727(2)	8,503(2)	8,503(2)	-	126,67	216,2

Il serait possible d'indexer les diagrammes de poudre dans les systèmes cubique ou rhomboédrique, tableau I-2.

Tableau I-2
 Dépouillement du diffractogramme de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

h k l			d_{obs}	d_{cal}	I
Cubique F	$R\bar{3}C$	C2/c	a = 14,727Å, b = 8,503Å, c = 85,03Å $\beta = 125,67^\circ$ C2/c		
2 0 0	0 1 2	$\bar{1}$ 1 1	6,03	6,03	mF
2 2 0	1 0 4	1 1 1	4,27	4,26	F
	1 1 0	0 2 0		4,26	
3 1 1	1 1 3	0 2 1	3,65	3,64	FF
2 2 2	0 0 6	0 0 2	3,49	3,48	
	2 0 2	2 2 0		3,48	
4 0 0	0 2 4	$\bar{2}$ 2 2	3,02	3,01	mF
3 3 1	2 1 1	1 3 0	2,77	2,76	f
4 2 0	1 1 6	0 2 2	2,700	2,696	mF
	1 2 2	$\bar{1}$ 3 1		2,695	
4 2 2	0 1 8	1 1 3	2,464	2,462	mF
	2 1 4	1 3 1		2,461	
	0 3 0	$\bar{3}$ 3 1		2,460	
4 4 0	2 0 8	2 2 2	2,129	2,129	f
	2 2 0	0 4 0		2,128	
5 3 1	1 1 9	0 2 3	2,038	2,038	f
	2 1 7	1 3 2		2,037	
	2 2 3	0 4 1		2,037	
	1 3 1	$\bar{2}$ 4 1		2,037	
6 2 0	1 2 8	$\bar{1}$ 3 3	1,91	1,91	f
	1 3 4	$\bar{2}$ 4 2		1,90	

5 3 3	3 1 5	2 4 1	1,840	1,838	tff
6 2 2	$\left\{ \begin{array}{l} 0\ 2\ \underline{10} \\ 2\ 2\ 6 \\ 0\ 4\ 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{2}\ 2\ 4 \\ 0\ 4\ 2 \\ \bar{4}\ 4\ 2 \end{array} \right.$	1,819	1,817 1,817 1,817	f
7 1 1	$\left\{ \begin{array}{l} 1\ 3\ 7 \\ 3\ 2\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{2}\ 4\ 3 \\ 1\ 5\ 0 \end{array} \right.$	1,69	1,69 1,68	f
6 4 0	$\left\{ \begin{array}{l} 2\ 1\ \underline{10} \\ 2\ 3\ 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\ 3\ 3 \\ \bar{1}\ 5\ 1 \end{array} \right.$	1,68	1,67 1,67	tf

FF : très fort, F : fort, mF : moins fort, f : faible, tf : très faible, tff : très très faible

L'évolution des paramètres de maille élémentaire de cette phase (dans le système hexagonal) est donné à la figure I-7.

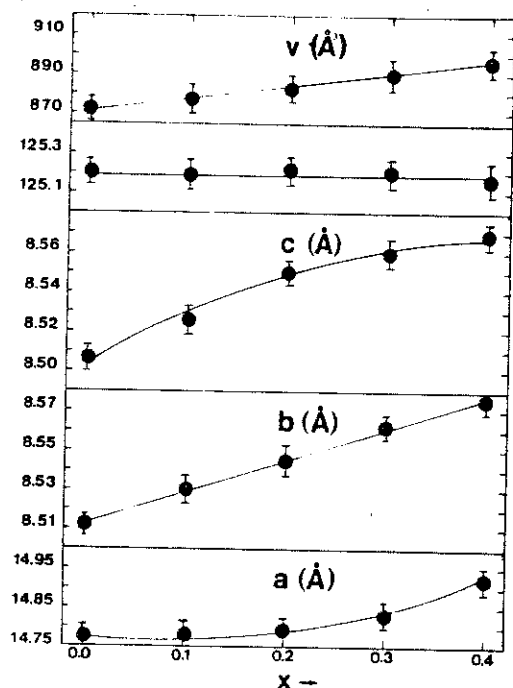


Fig. I-7 : Variation des paramètres cristallins avec la composition du système $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ avec $0 \leq x \leq 0,4$

La substitution du Ti^{4+} par In^{3+} de rayon ionique plus grand [$r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,6 \text{ \AA}$, $r_{\text{In}^{3+}} = 0,8 \text{ \AA}$ (6)] dans $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, compense la charge par l'introduction de Li^+

dans un autre site. Les paramètres de maille sont sensibles à la différence de taille entre Ti^{4+} et In^{3+} .

2 - Phase II $0,4 < x \leq 1,1$

L'étude de ces cristaux a révélé que ces derniers étaient formés de plusieurs monocristaux, ce qui nous a amené, d'une part à utiliser la diffraction électronique, et d'autre part, à changer la méthode de préparation.

a) Etude par diffraction X sur chambre de précession

Les clichés de précession (obtenus en utilisant la radiation K_α du molybdène $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) montrent des taches supplémentaires (Fig. I-8) qui rendent l'interprétation délicate, et nous n'arrivons pas à déterminer le groupe spatial. Même avec de tous petits cristaux, nous obtenons toujours le même cliché de diffraction. Nous avons donc une forte probabilité de cristaux multiples.

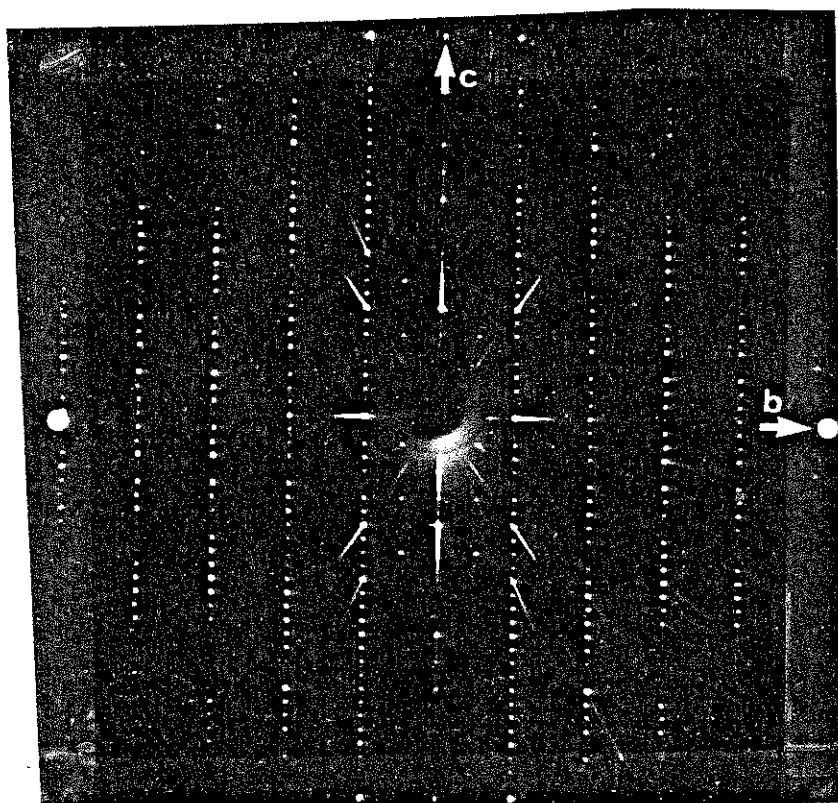


Fig. I-8 : Cliché de précession du plan (b^*, c^*) de la phase II du système $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$

Le système est orthorhombique avec les paramètres :

$$a = 8,574 \text{ \AA}$$

$$b = 8,738 \text{ \AA}$$

$$c = 24,17 \text{ \AA}$$

b) Etude par diffraction électronique

Elle nous permet d'étudier des échantillons très petits (quelques microns), nous pouvons donc observer des cristaux monoindividus.

Les clichés obtenus sont différents de ceux de précession (Fig. I-9). Les conditions d'existence des réflexions $h0l$ ($l = 2n$), $0kl$ ($l = 2n$), $hk0$ ($h = 2n$) conduisent au groupe spatial $Pbca$.

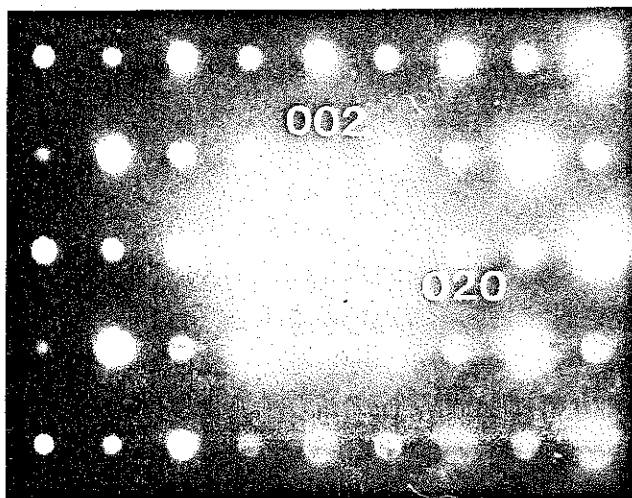
Cette symétrie a été confirmée d'une part par l'indexation facile des diagrammes de poudre (tableau I-3) et d'autre part, par la diffraction X sur des monocristaux préparés par la deuxième méthode [cf. § I-B-2] Fig. I-10.

Les paramètres orthorhombiques sont tels que :

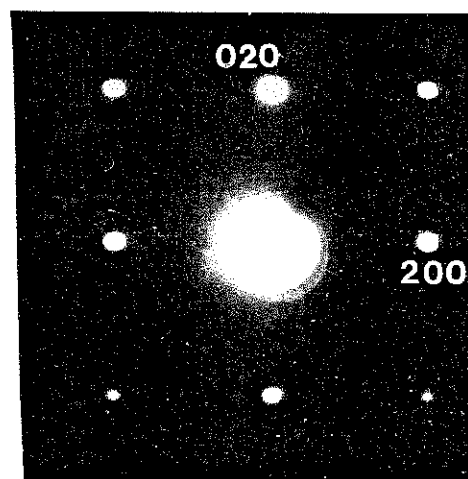
$$a = 8,650 \text{ \AA}$$

$$b = 8,738 \text{ \AA}$$

$$c = 24,34 \text{ \AA}$$



a)



b)

Fig. I-9 : Clichés de diffraction électronique de la composition $x = 0,7$

a) plan (100) $0kl \quad l = 2n$

b) plan (001) $hk0 \quad h = 2n$

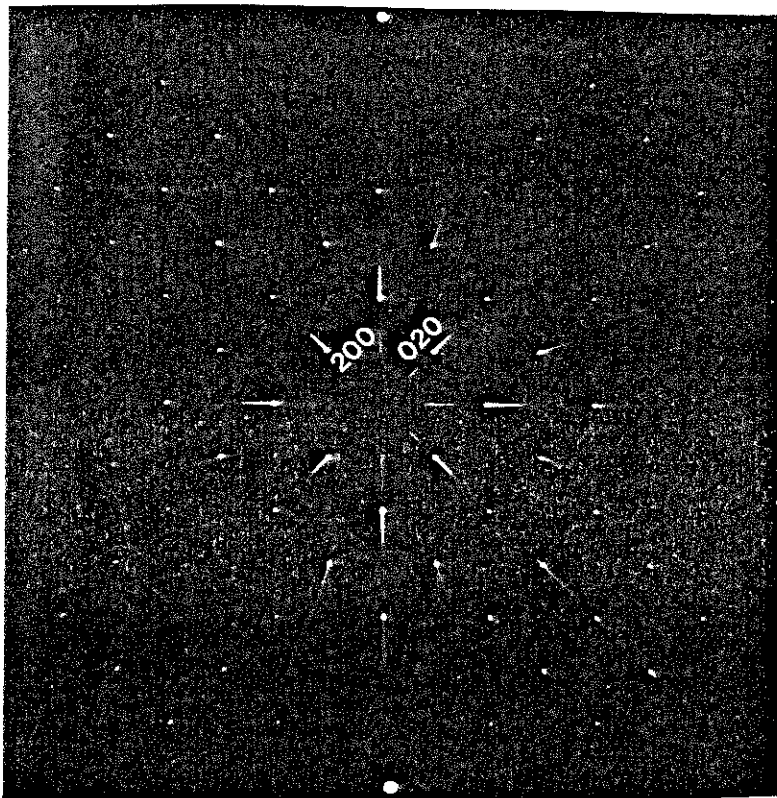


Fig. I-10 : Cliché de précession de plan (a^*, b^*). Phase II

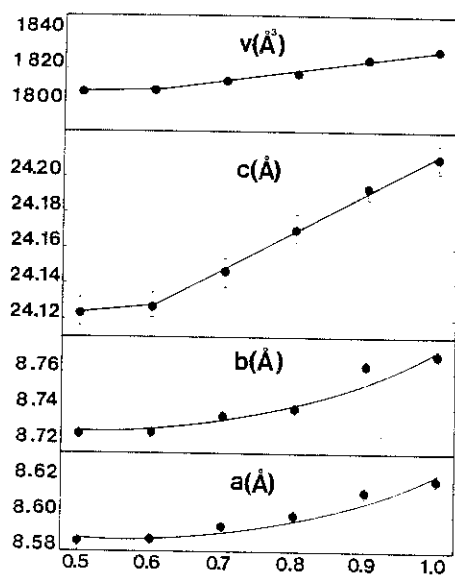


Fig. I-11 : Variation paramètre de maille
du système $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$
 $0,5 \leq x \leq 1,1$

Tableau I-3Dépouillement du diffractogramme de la composition $X = 0,6$ $a = 8,587(3)$, $b = 8,727(3)$, $c = 24,127(8)$, $Z = 8$, $Pbca$

h k l	d _{obs}	d _{cal}	I _{obs}	h k l	d _{obs}	d _{cal}	I _{obs}
0 0 4	6,02	6,02	f	2 2 0	3,06	3,06	mF
1 1 1	5,93	5,93	f	1 2 5	3,03	3,02	mF
0 2 0	4,36	4,36	mF	0 0 8	3,015	3,014	F
0 2 1	4,29	4,29	FF	2 2 3	2,862	2,861	f
1 1 4		4,30		2 1 6	2,783	2,783	
1 2 1	3,84	3,84	tf	3 0 2		2,784	
0 2 3		3,83		2 2 4	2,73	2,72	f
2 1 1	3,81	3,80	f	0 2 7	2,705	2,705	f
1 2 2	3,70	3,70	f	1 1 8		2,706	
2 1 2	3,67	3,66	F	1 3 3	2,60	2,61	tf
1 0 6	3,65	3,64	f	1 3 4	2,50	2,50	tf
1 2 3	3,50	3,50	tf	3 1 4	2,47	2,47	mF
2 1 3	3,47	3,48	tf	2 0 8	2,47	2,47	f

FF : très fort, F : fort, MF : moins fort, f : faible, tf : très faible

3 - Phase III $1.1 < x < 2.0$

L'étude à l'aide de la précession indique que $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 2.0$) ainsi que la composition $x = 1.8$ cristallisent dans le système monoclinique. Les conditions d'existence des réflexions $h0l$ ($h+l = 2n$) $h00$ ($h = 2n$) $0k0$ ($k = 2n$) $00l$ ($l = 2n$) conduisent au groupe spatial $P2_1/n$. Les paramètres de maille pour $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ sont après affinement :

$$\begin{aligned} a &= 8,576(2) \text{ \AA} \\ b &= 8,888(1) \text{ \AA} \\ c &= 12,272(3) \text{ \AA} \\ \beta &= 89,98^\circ(3) \end{aligned}$$

Le tableau I-4 donne à titre d'exemple le dépouillement d'un diagramme de diffraction de poudre pour $X = 2.0$.

La Fig. I-2 montre l'évolution des paramètres de maille avec x : à la croissance de b et c s'oppose une diminution de a jusqu'à la valeur $x = 1.9$ ou c diminue ; le volume de la maille augmente légèrement.

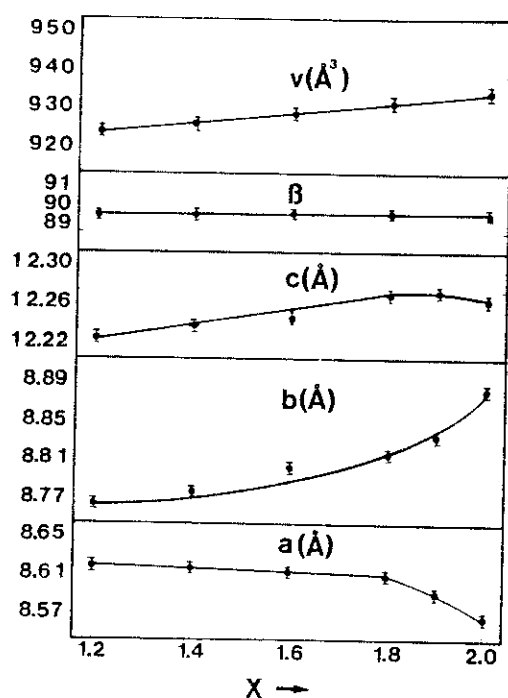


Fig. I-12 : Variation des paramètres cristallins de la phase III avec la composition

Tableau I-4Dépouillement du diffractogramme de $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ $a = 8,576(2) \text{ \AA}$, $b = 8,888(1) \text{ \AA}$, $c = 12,272(3) \text{ \AA}$, $\beta = 89,98^\circ(3)$, $Z = 4$, $P2_1/n$

h k l	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}	h k l	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}
0 0 2	6,14	6,13	tf	0 0 4	3,066	3,067	F
1 1 1	5,51	5,51	f	2 2 1	2,993	2,993	tff
1 1 1		5,51		2 2 1		2,992	
0 2 0	4,44	4,44	F	3 0 1	2,784	2,785	tff
1 1 2	4,353	4,353	FF	2 2 2	2,757	2,757	tff
1 1 2		4,353		2 2 2		2,757	tff
2 0 0	4,288	4,288	F	1 1 4	2,748	2,748	F
2 1 0	3,86	3,86	f	1 1 4		2,747	
2 1 0		3,86	f	1 3 1	2,73	2,73	F
1 2 1	3,76	3,75	tf	1 3 1		2,73	
1 2 1		3,75		0 3 2	2,666	2,667	tff
1 0 3	3,69	3,69	tf	0 3 2		2,666	
1 1 3	3,411	3,411	tf	1 3 2	2,548	2,548	F
1 1 3		3,411		1 3 2		2,547	
1 2 2	3,32	3,32	tf	0 2 4	2,525	2,525	tf
1 2 2		3,32		0 2 4		2,525	
2 2 0	3,08	3,08	F	3 1 2	2,489	2,489	F
2 2 0		3,08		3 1 2		2,488	

FF : très fort ; F : fort ; f : faible ; tf : très faible ; tff : très très faible

4 - Remarque

L'étude par diffraction X a montré que les cristaux de la phase II préparés par la première méthode (cf. § I-B-2) étaient maclés.

La Fig. I-13 donne une représentation schématique du cliché obtenu pour les plans (h0l, 0kl). Cette figure peut s'interpréter comme étant le résultat de la

superposition de deux individus. En effet, compte tenu du résultat du microscope électronique et des clichés de diffraction X de la phase III, nous constatons que les taches supplémentaires observées sur la figure I-8 ne sont autres que celles de la dernière phase. Cependant, toujours sur la figure I-8, nous remarquons un décalage de certaines taches correspondant à la superposition des deux individus (phase II et III), ce qui nous donne deux valeurs possibles de b :

$$b = 8,664 \text{ \AA} \text{ pour les taches décalées}$$

$$b = 8,738 \text{ \AA}$$

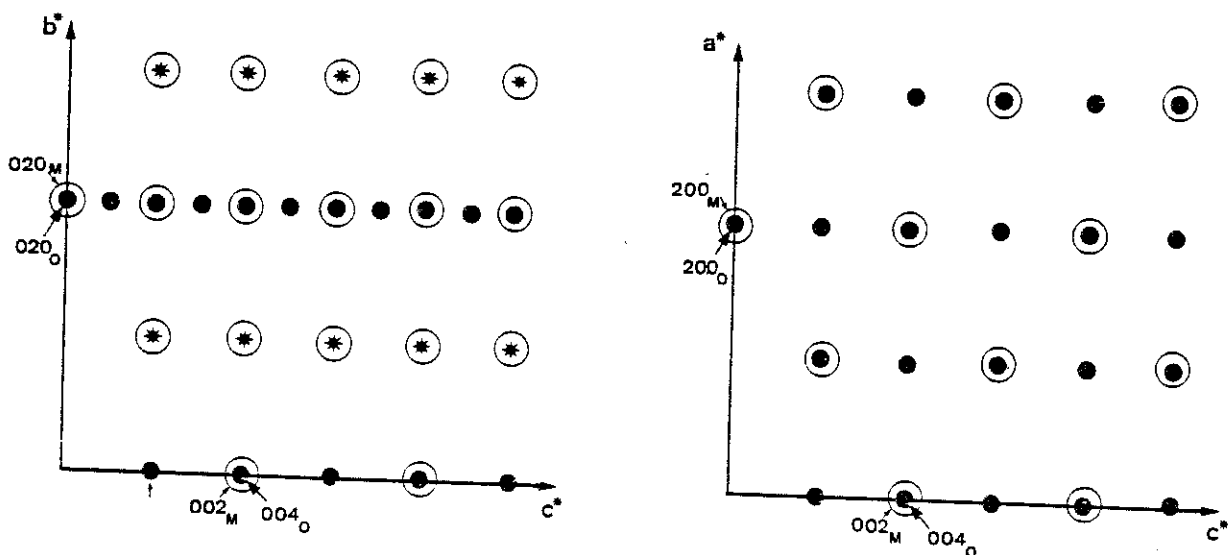


Fig. I-13 : Représentation schématique des plans de diffraction X (a^*, c^*), (b^*, c^*) d'un cristal formé de deux individus

● Individu O (phase II)

O et ⊛ Individu M (phase III)

* taches supplémentaires pour l'individu O.

En conclusion, nous pouvons dire que le cristal (Fig. I-8) est formé de deux individus O (phase II orthorhombique) et M (Phase III monoclinique).

Les indices $(hkl)_O$ d'une tache de l'individu O sont reliés aux indices $(hkl)_M$ d'une tache de l'individu M par la relation matricielle :

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_O = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_M$$

l'intensité mesurée d'une raie $I_m(hkl)$ peut s'écrire sous la forme :

$$I_m(hkl) = I_m(hkl) + I_o(hk2l)$$

Nous pouvons en conclure que la proportion 20 % In_2O_3 , 20 % TiO_2 et 60 % LiPO_3 favorise la formation des deux sortes de cristaux d'autant plus que nous avons trouvé dans le même bain des cristaux de la phase III avec comme paramètre $c \approx 12 \text{ \AA}$.

CONCLUSION

La diffraction électronique et X a permis d'identifier les trois différentes phases du système $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$, suivant x (concentration d'indium) la symétrie est monoclinique $C2/c$, orthorhombique $Pbca$ ou monoclinique $P2_1/n$. Le tableau I-5 résume les valeurs de paramètre de maille de toute la série.

Dans le système $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ ou M est un ion trivalent, la substitution de Zr^{4+} ($r_{\text{Zr}} = 0,72 \text{ \AA}$) par In^{3+} ($r_{\text{In}} = 0,80 \text{ \AA}$) ou par Yb^{3+} ($r_{\text{Yb}} = 0,858 \text{ \AA}$) et Cr^{3+} ($r_{\text{Cr}} = 0,615 \text{ \AA}$) (9) de rayons ioniques peu différents, n'entraîne pas un grand changement structural. Ainsi, dans le cas du système $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x_{\text{In}} \leq 1,85$) (8) toutes les phases adoptent la structure Nasicon ($R\bar{3}C$), de même, si on remplace In^{3+} par Cr^{3+} (9) avec ($0 \leq x_{\text{Cr}} \leq 2,0$). Une légère transformation monoclinique ($C2/c$) apparaît pour le système $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ (9) pour $x > 1,9$. La transformation met en jeu le groupe spatial $C2/c$ qui est un sous groupe de $R\bar{3}C$. Par contre, lors de la substitution du

titane par l'indium dans notre système (10) de rayon très différents ($r_{\text{Ti}} = 0,605 \text{ \AA}$, $r_{\text{In}} = 0,80 \text{ \AA}$ (7)), la structure Nasicon n'est formée que pour une faible substitution ($0 \leq x \leq 0,4$). Ultérieurement, la substitution casse la symétrie monoclinique C2/c pour conduire à une autre structure plus complexe.

Tableau I-5
Paramètre de maille de la série $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$

x	a	b	c	β	SG
0,0	14,75(1)	8,511(3)	8,507(5)	125,20(8)	C2/c
0,1	14,752(5)	8,531(3)	8,526(6)	125,19(8)	C2/c
0,2	14,79(2)	8,544(3)	8,552(5)	125,22(7)	C2/c
0,3	14,83(2)	8,562(3)	8,556(5)	125,18(8)	C2/c
0,5	8,586(3)	8,726(2)	24,123(7)		Pbca
0,6	8,587(3)	8,727(3)	24,127(8)		Pbca
0,7	8,594(3)	8,737(3)	24,146(8)		Pbca
0,8	8,600(3)	8,740(3)	24,171(8)		Pbca
0,9	8,613(3)	8,764(3)	24,195(8)		Pbca
1,0	8,619(4)	8,769(3)	24,210(8)		Pbca
1,2	8,627(4)	8,771(3)	12,233(9)	89,97(9)	P2 ₁ /n
1,4	8,624(3)	8,782(2)	12,244(4)	89,84(5)	P2 ₁ /n
1,6	8,620(2)	8,809(2)	12,250(3)	89,84(3)	P2 ₁ /n
1,8	8,617(2)	8,823(2)	12,276(3)	90,06(4)	P2 ₁ /n
2,0	8,575(2)	8,888(2)	12,271(3)	89,90(4)	P21/n

Outre la différence de taille entre Ti^{4+} et In^{3+} , le lithium peut jouer un rôle prépondérant dans la déformation du réseau.

A chaque changement de phase correspond une variation discontinue du volume formulaire V/Z (Fig. I-14), ce qui laisse supposer une réorganisation brutale de la structure cristalline correspondante :

$$\Delta V_{\text{I}}/V_{\text{I}} = 1,2 \% \quad ; \quad \Delta V_{\text{II}}/V_{\text{II}} = 0,8 \%$$

REFERENCES

- (1) M.J. Buerger
X-ray Crystallography John Willey and sons, New York (1966)
- (2) M.J. Buerger
Precession Method ohn Willey and sons, New York (1964)
- (3) A. Guinier
Théorie et technique de radiocristallographie
- (4) M. Sljukic, B. Malkovic, B. Prodic and S. Scarnicar
Croatica Chemica Acta, 39, 145, (1967)
- (5) L.O. Hagman and P. Kerkegard
Acta Chemica Scand., 22, 1822, (1968)
- (6) M. Sljukic, B. Matkovic, B. Prodic et C. Anderson
Z. Krist., 130, 148, (1969)
- (7) R.D. Shannon and C.T. Prewitt
Acta Cryst., B25, 925, (1969)
- (8) R. Brochu, F. Cherkaoui, C. Delmas, R. Olazcuaga et G. Le Flem,
C.R. Acad. Sc., Paris, 289C, 85, (1979)
- (9) C. Delmas, J.C. Viak, R. Olazcuaga, G. Le Flem, P. Hagenmuller,
F. Cherkaoui et R. Brochu
Mat. Res. Bull., 16, 83, (1981)
- (10) S. Hamdoune, M. Gondrand et D. Tran Qui
Mat. Res. Bull., 21, 237, (1986)

- (11) R. Masse
Thèse, Grenoble (1974)
- (12) J.L. Hodeau
Thèse, Grenoble (1984)

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET METHODE D'ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES

INTRODUCTION

La circulation de courant électrique dans un matériau est due soit à un déplacement d'électrons, soit à un déplacement d'ions et suivant le cas, nous parlerons de conductivité électronique ou de conductivité ionique. La première se rencontre dans les matériaux, soit de type métallique, soit de type semi-conducteur, la seconde dans des composés à liaison ionique.

Dans un solide ionique, les électrons ne peuvent pas s'échapper et la conduction électronique est nulle. Pour cette raison, ces matériaux ont longtemps été considérés comme des isolants parfaits.

Les composés ioniques présentent en général une conductivité ionique très faible $10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Certains solides possèdent des propriétés tellement particulières qu'ils ont mérité une appellation propre de celle de "superconducteurs ioniques" : il s'agit de cristaux ioniques qui à la température ambiante présentent une forte conductivité électrique supérieure à $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

I - RAPPEL SUR LES PROPRIETES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES COMPOSES IONIQUES

1 - Rôle des défauts dans la conduction ionique

Pour une structure et une espèce ionique mobile (responsable du transport) données, la conduction ionique est généralement liée à la présence de défauts dans le réseau. Dans un solide ionique parfait, il ne devrait pas y avoir de conduction ionique, car tous les ions sont solidement ancrés dans leurs position, et il faudrait un champ électrique énorme pour les déloger.

Les différents types de défauts qui peuvent exister dans un solide ionique sont :

* Défaut de Schottky : c'est essentiellement un atome ou un ion manquant.

* Défaut de Frenkel : un atome est dans le site qui normalement non occupé pour cette structure.

Ces défauts sont quelquefois désignés sous le nom de défauts thermiques car leur présence dans les cristaux est inévitable lorsqu'on élève la température.

Dans les conducteurs ioniques classiques, la conductivité ionique dépend de la concentration en défauts ponctuels. Leur concentration étant fonction de la température et du taux d'impuretés ou de dopant. Dans ce type de matériaux, la concentration des défauts ponctuels est très faible, comparée à celle des ions mobiles potentiels.

Dans les superconducteurs ioniques les défauts ont une origine structurale et leur concentration est du même ordre de grandeur que celle des porteurs de charge.

La migration d'une espèce ionique K dans les solides peut être décrite à partir de son mécanisme de diffusion dont le coefficient D_k est donné par la relation suivante :

$$D_k = \gamma Z (1-x) a^2 v_o \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(\frac{-E_m}{RT}\right) \quad [1]$$

γ : inclut des effets géométriques et de corrélation

$Z(1-x)$: le nombre de sites proches voisins vides

a : la distance de saut

R : la constante des gaz parfaits

v_o : la fréquence de vibration du réseau

ΔS : la variation d'entropie liée au saut

E_m : l'enthalpie de migration ou énergie d'activation

A partir de la relation de Nernst–Einstein :

$$\frac{D_k}{\sigma_k} = \frac{RT}{Z_k^2 F^2 C_k} \quad [2]$$

avec :

σ_k : conductivité spécifique

C_k : la concentration de l'espèce k

Z_k : le nombre de charge de l'espèce k

F : nombre de Faraday

On déduit la conductivité de l'espèce k

$$\sigma_k = \frac{\gamma Z}{RT} Z_k^2 F^2 N x (1-x) a^2 v_o \exp\left(\frac{\Delta S}{RT}\right) \exp\left(\frac{-E_m}{RT}\right) \quad [3]$$

où N est la densité de site dans le sous-réseau concerné.

2 - Types de conducteurs ioniques

Les structures des superconducteurs ioniques sont diverses mais elles présentent des caractéristiques communes, en particulier, un squelette rigide d'ions occupant des positions bien définies dans le réseau cristallin et ménageant entre eux des zones peu denses où diffusent les ions conducteurs.

a) Structure en couche

C'est celle des composés de type alumine β (15), l'alumine de formule chimique Al_2O_3 est un excellent isolant. L'alumine β est un aluminat contenant des cations monovalents comme Na^+ , K^+ , Li^+ ... La structure de alumine β au sodium est hexagonale et se présente par un empilement de couches identiques. Chaque couche est constituée de deux blocs ne contenant que des ions Al^{3+} ou O^{2-} et d'un plan intermédiaire composé d'ion Na^+ et O^{2-} . C'est

dans ce plan que la migration a lieu. La conduction est assurée essentiellement par les ions Na^+ et elle est bidimensionnelle.

L'alumine β'' a une structure comparable mais la maille comporte trois blocs spinelle.

b) Structures de symétrie cubique

Ce sont des composés dérivés de l'iodure d'argent AgI. A température ambiante, ce composé AgI(β) a une structure de type Wurbzite et sa conductivité est assez faible. Au-dessus de 146°C , il se transforme dans la phase α , cubique centré, dans laquelle le sous-réseau des ions d'argent est désordonné (16). Les ions d'argent ont alors une grande mobilité à l'intérieur d'une charpente rigide formé par les ions iodure. Le désordre a été comparé à celui d'un liquide et l'on a parlé de matériau à sous-réseau quasi-fondu.

c) Composés à canaux unidimensionnels

Les composés à conduction unidimensionnelle sont très sensibles à la présence d'impuretés qui bloquent les chemins de conduction. Ils présentent une conductivité très anisotrope, c'est le cas des composés de type hollandite $\text{K}_x\text{Mg}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ et la β eucryptite LiAlSiO_4 .

d) Structure de type fluorite

La conduction est assurée par des ions oxygène, fluor, ou chlore : CaF_2 , PbF_2 , ZrO_2 , SrCl_2 . Il s'agit donc des composés où la conductivité est due à la migration d'ions négatifs.

Dans la structure fluorine, les cations forment un réseau cubique faces centrées, et les anions occupent les sites tétraédriques entre les cations.

Dans le cas des fluorures, une transition de phase ordre-désordre apparaît liée à l'apparition de défauts de Frenkel, un anion quitte son site pour gagner le site voisin.

Dans la zircone stabilisée des lacunes d'oxygène apparaissent une fois qu'on additionne des ions portant deux ou trois charges positives sous formes d'oxydes : $\text{ZrO}_2\text{--CaO}$. Les ions oxygènes $\text{O}^=$ sautent de lacune en lacune.

e) Structure à canaux

C'est le cas du Nasicon $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, qui présente une structure favorable à une mobilité élevée des ions alcalins. Le transport s'effectue à l'intérieur de canaux orientés selon trois directions cristallographiques privilégiées. Le Lisicon $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ présente le même type de conduction (17).

II - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

1 - Cellule élémentaire

Après avoir chauffé 5 heures à 1000°C , le produit est compacté à température ambiante sous une pression de $2,5 \text{ t/cm}^2$ et puis chauffé 2 heures à 1150°C . La compacité avoisine ainsi 80 %.

Les échantillons utilisés se présentent sous forme de pastille de diamètre 10 mm et d'épaisseur 4 à 6 mm.

Le choix du matériau servant à réaliser l'électrode de travail tient compte des réactions pouvant se produire à l'intérieur du domaine de tension exploré. Notre premier choix s'est porté sur le platine mais nous avons constaté que ce dernier réagissait avec le lithium (1), ce qui nous a poussé à choisir l'or par la suite.

L'or est déposé à l'aide d'un pinceau à partir d'une peinture contenant de la poudre d'or dans un solvant organique. Après huit heures de séchage à 500°C , afin d'éliminer les produits organiques présents, on obtient une couche d'or homogène.

2 - Montage expérimental

a) Cellule de mesure

Le montage expérimental est représenté sur la figure II-1. L'échantillon et les deux tamis de platine sont enserrés entre les deux disques poreux d'alumine frittée.

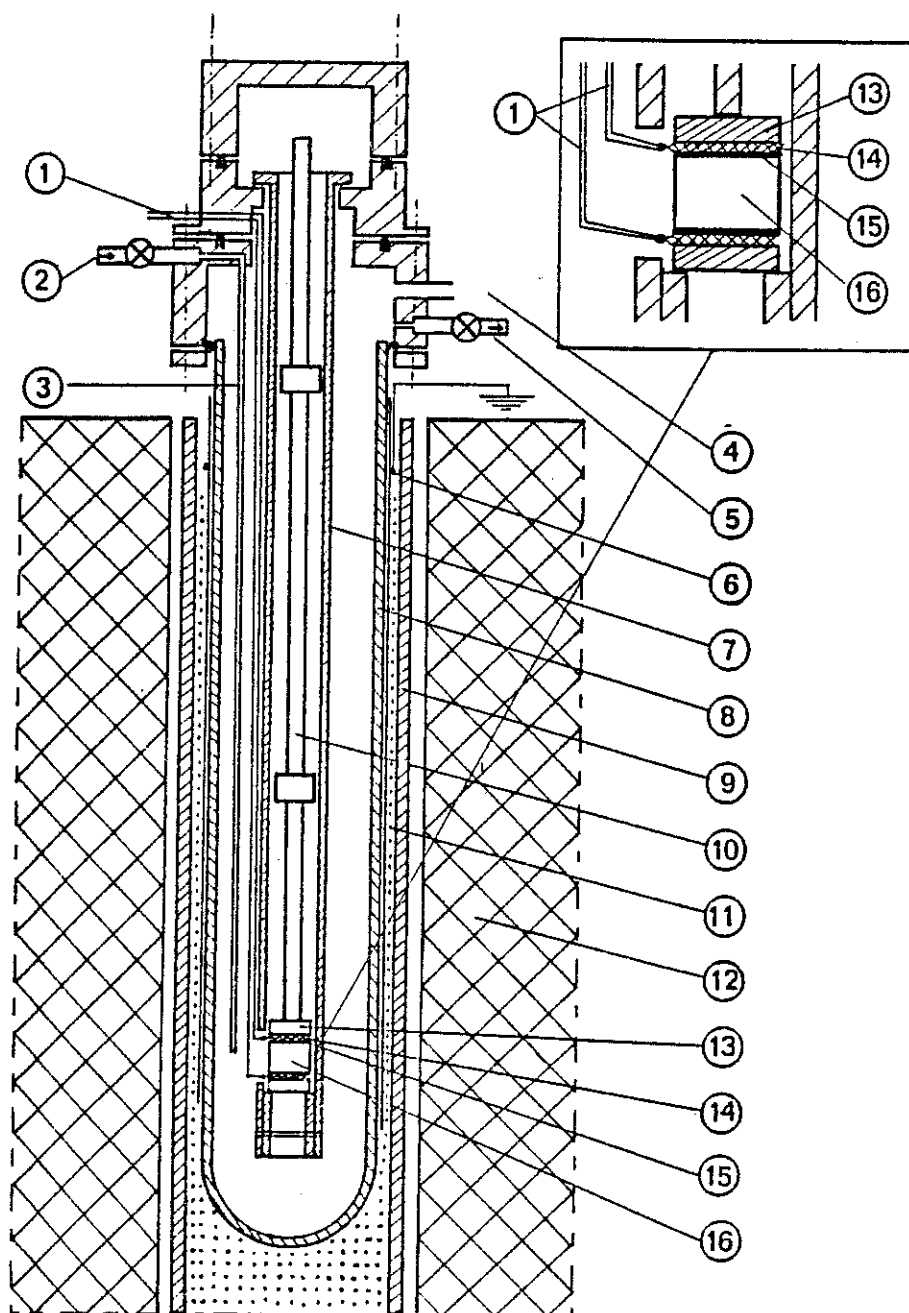
Deux thermocouples Pt, Pt.Rh 10 % issus du même lot de files sont directement soudés sur le bord extérieur des grilles de platine. Ces deux thermocouples permettent de mesurer la température de chaque électrode. Les deux files de platine de ces thermocouples servent d'amenée de courant aux électrodes. L'ensemble de la cellule [échantillon, tamis, disque] est supporté dans un tube d'alumine comme il est indiqué sur la figure II-1. L'ensemble est introduit dans un tube laboratoire étanche.

La grille pressée sur le dépôt métallique assure le drainage du courant sur toute la surface de l'électrode et renforce ainsi le caractère équipotentiel de celle-ci. Ces grilles sont pressées contre les électrodes par des disques poreux d'alumine. Une pression réglable par l'intermédiaire d'un ressort solidaire de la partie supérieure du montage est transmise.

La partie supérieure du montage est constituée de plusieurs pièces en acier inoxydable NS22S comportant :

- * des passages électriques étanches,
- * l'entrée et la sortie de gaz,
- * une chambre de refroidissement à circulation d'eau.

L'étanchéité entre les diverses pièces métalliques et céramiques est assurée par des joints toriques en viton.



(1) Thermocouple Pt/Pt, Rh 10 %, (2) Entrée de gaz, (3) Capillaire d'alumine, (4) Prise de manomètre, (5) Sortie de gaz, (6) Platinage mat DEGUSSA 175, (7) Tube porte échantillon, (8) Tube laboratoire d'alumine, (9) Tube extérieur en alumine, (10) Surcharge, (11) Poudre d'alumine, (12) Four à résistor de carbure de silicium, (13) Pastille d'alumine poreuse, (14) Grille de platine, (15) Electrode, (16) Echantillon

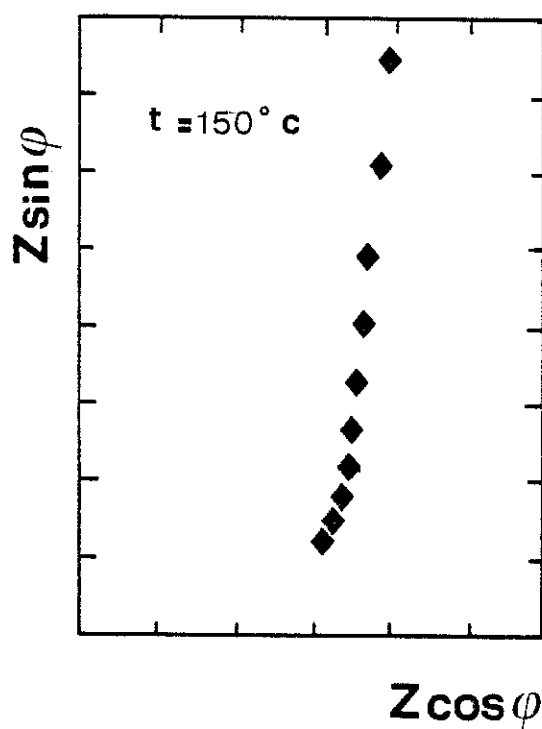
Fig. II-1 : Montage expérimental et cellule de mesure

b) Circuit de mesure électrique

Afin d'accéder aux propriétés de conduction électrique des solutions solides, il faut mesurer avec précision la résistance électrique des cellules élémentaires mises en jeu. La technique utilisée doit permettre de séparer les contributions intragranulaires du matériau des effets intergranulaires (joints de grains) ou de surface (électrode). A cet effet, nous avons utilisé :

a) Solartron type 1174 automatisé (2). Le générateur de tension couvre une plage de fréquences s'étendant de 10^{-4} HZ à 10^{-6} HZ et son amplitude peut évoluer par pas de 10 mV entre 10 mV et 9,99 V. Les courbes ainsi obtenues ne nous permettent pas de déterminer avec précision la valeur de la résistance de matériau comme le montre la figure II-2.

Fig. II-2 : Diagramme d'impédance complexe obtenu à l'aide de Solartron pour la cellule $\text{Au}/x = 0,3/\text{Au}$ à $t = 150^\circ\text{C}$.
Echelle 1 cm = 11,79 Ω



Pour surmonter la difficulté, nous avons utilisé l'impédance HEWLETT PACKARD "HP" dont la gamme de fréquence est comprise entre 5 HZ et 13 MHz, la variation du niveau d'oscillateur est de 5 mV à 1,1 V.

III - REPONSE D'UNE CELLULE A UNE TENSION ALTERNATIVE. DIAGRAMME D'IMPEDANCE COMPLEXE

Quand un élément de circuit est excité par une tension alternative $U(\omega) = U_0 e^{j\omega t}$ le courant induit est de la forme $I(\omega) = I_0 e^{j(\omega t + \varphi)}$. L'impédance complexe $Z(\omega)$ de l'élément est définie comme le rapport :

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0}{I_0} e^{-j\varphi} = |Z| e^{-j\varphi}$$

$$|Z| = \frac{U_0}{I_0} \text{ étant le module de } Z(\omega)$$

φ angle de déphasage entre le courant et la tension

$Z(\omega)$ est une fonction de ω que l'on peut représenter dans le plan complexe qui décrit la réponse électrique de l'élément :

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= |Z| [\cos\varphi - j \sin\varphi] = |Z| [\cos\varphi - j |Z| \sin\varphi] \\ &= \Re Z + j \Im Z \end{aligned}$$

avec $\Re Z$ et $\Im Z$, les parties réelle et imaginaire de $Z(\omega)$.

$$\frac{\Im Z}{\Re Z} = \frac{|Z| \sin\varphi}{|Z| \cos\varphi} = \tan\varphi \quad \Rightarrow \varphi = \text{Arctg} \frac{\Im Z}{\Re Z}$$

l'admittance $Y(\omega)$ d'une cellule définie par la relation suivante :

$$Y(\omega) Z(\omega) = 1$$

l'étude du comportement global d'un matériau peut être conduite selon deux modes de raisonnement :

a) soit en s'inspirant de théories microscopiques, le matériau est étudié en tant que diélectrique et sa constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ décrite en termes complexes est une fonction de la fréquence et du courant de mesure (3,4),

b) soit en cherchant à associer à la cellule de mesure un circuit électrique équivalent constitué de résistance et capacité ou éventuellement d'inductance. De nombreuses publications ont montré l'intérêt de ce mode de représentation (5 à 8), et c'est le point de vue qui a été pris dans cette étude.

Prenons le circuit de la figure II-3 :

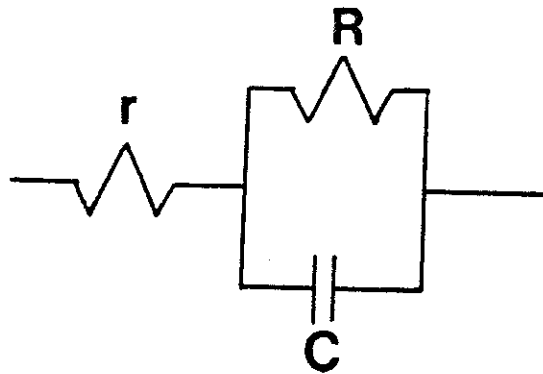


Fig.13 : Circuit électrique

l'impédance totale :

$$Z(\omega) = Z(r) + Z(r//C)$$

$$Y'(R//C) = \frac{1}{Z(R//C)} = \frac{1}{R} + j\omega C$$

$$Z(\omega) = r + \frac{R}{1 + j\omega CR} = \left[r + \frac{R}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \right] - j \frac{R^2 C \omega}{1 + R^2 C^2 \omega^2}$$

Posons $RC = \tau$ constante du temps.

$$Z(\omega) = \left[r + \frac{R}{1+(\omega\tau)^2} \right] - j \frac{R\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}$$

Posons $\omega\tau = 1$

$$Z(\omega) = \left[r + \frac{R}{2} \right] - j \frac{R}{2} = Z' - jZ''$$

que l'on peut écrire :

$$\left[(Z' - r) - \frac{R}{2} \right]^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2} \right)^2 \quad [4]$$

c'est l'équation d'un demi-cercle centré sur l'axe des réels à l'abscisse $(r + R/2)$ et de rayon $R/2$, comme le montre la figure II-4.

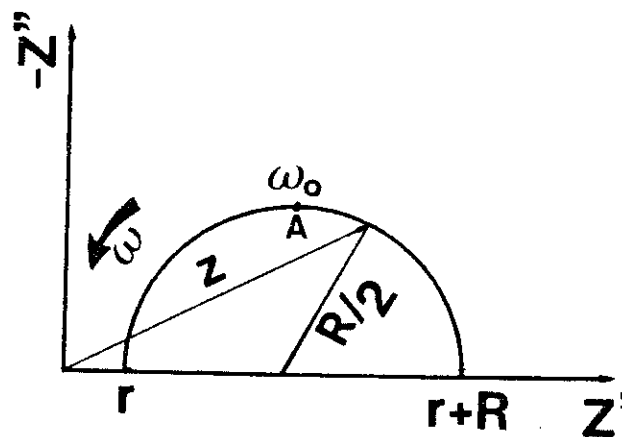


Fig. II-4 : Diagramme d'impédance complexe

Au point A caractérisé par la pulsation ω_0 , on vérifie la relation :

$$Rc\omega_0 = 1 \Rightarrow c = \frac{1}{R\omega_0} = \frac{1}{2\pi f_0 R}$$

pour $\omega \rightarrow \infty$ $Z(\omega) \rightarrow r$
 $\omega \rightarrow 0$ $Z(\omega) \rightarrow r + R$

Mais pratiquement le centre des cercles tracés est toujours décalé par rapport à l'origine, Figure II-5.

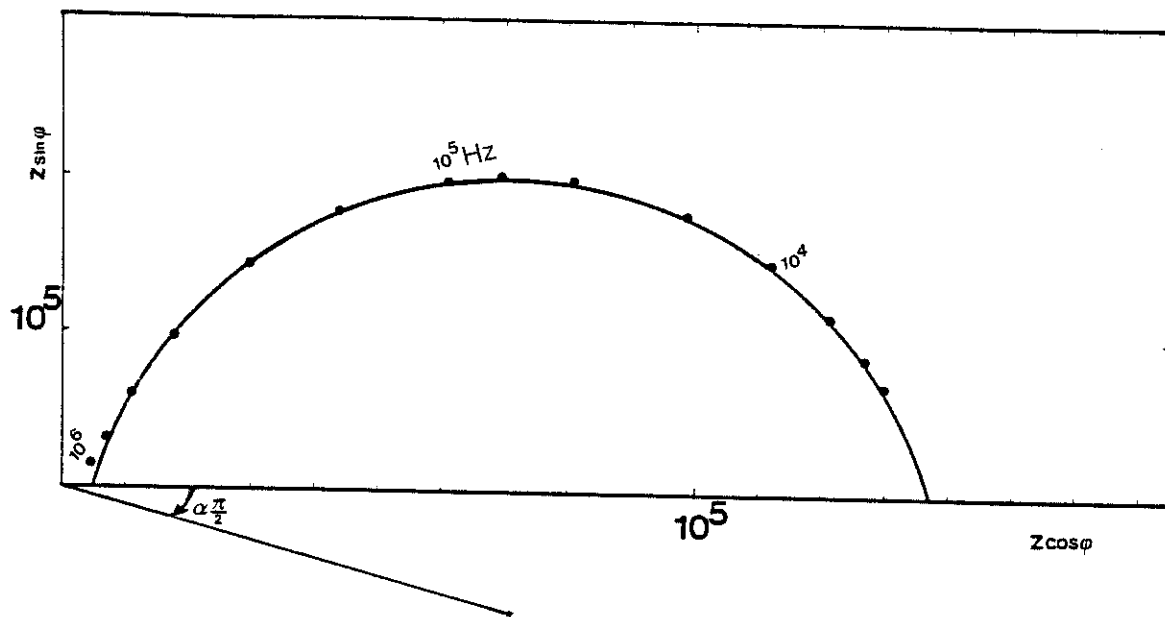


Fig. II-5 : Courbe expérimentale obtenue en diagramme d'impédance complexe pour la cellule $Au/X = 0,1/Au$ à $t = 150^\circ C$

Plusieurs types d'interprétation ont été développés. Dans le cas des verres conducteurs ioniques, il a été montré (7) que l'inhomogénéité du milieu était responsable de l'apparition d'un décentrage de l'arc de cercle. Dernièrement, ABELARD (9) a montré que ce décentrage est dû à une dispersion diélectrique, ce qui se traduit par l'existence d'une partie imaginaire non nulle pour la fonction diélectrique ϵ et par dépendance avec la fréquence. En effet, les équations de Maxwell permettent d'écrire pour un milieu homogène la relation entre la densité du courant i et le champ électrique appliqué E :

$$\mathbf{i} = (\sigma(\omega) + j \epsilon_0 \epsilon_r \omega) \mathbf{E} \quad [5]$$

il est à noter que la fonction diélectrique $\epsilon_r(\omega)$ peut être dispersive (10).

L'utilisation de modèles électriques repose sur la constatation que l'impédance $Z(\omega)$ où l'admittance $Y = 1/Z$ des circuits électriques est dans les cas simples représentée dans le plan complexe par des arcs de cercles. L'utilisation de ces courbes permet d'obtenir directement les résistances et capacités intervenant dans le circuit.

A titre d'exemple, la figure II-6 présente la réponse de différents modèles électriques simples d'après la référence (6).

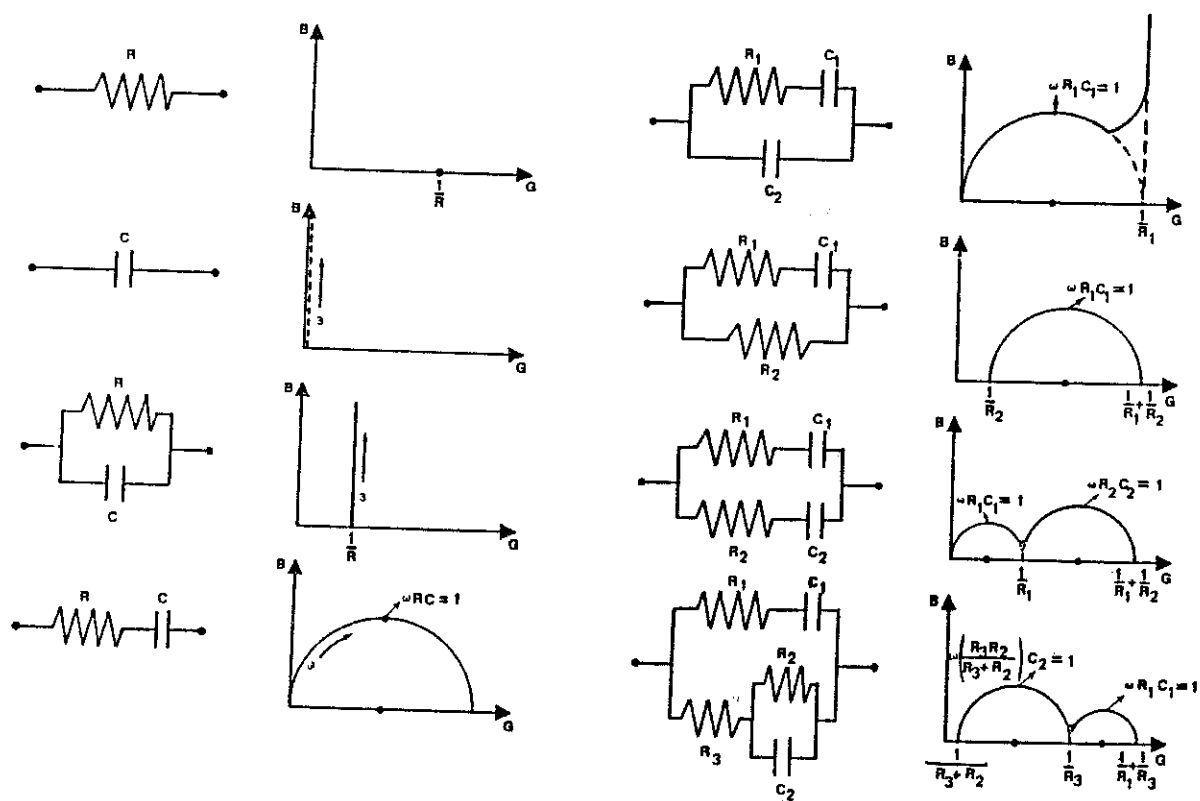


Fig. II-6 : Les circuits électriques équivalents d'après (6)

Vers les fréquences élevées, le diagramme présente une partie négative (Fig. II-7) due à l'introduction d'une inductance parasite L_p en série avec la cellule et d'une capacité en parallèle C_p (Fig. II-8) (2).

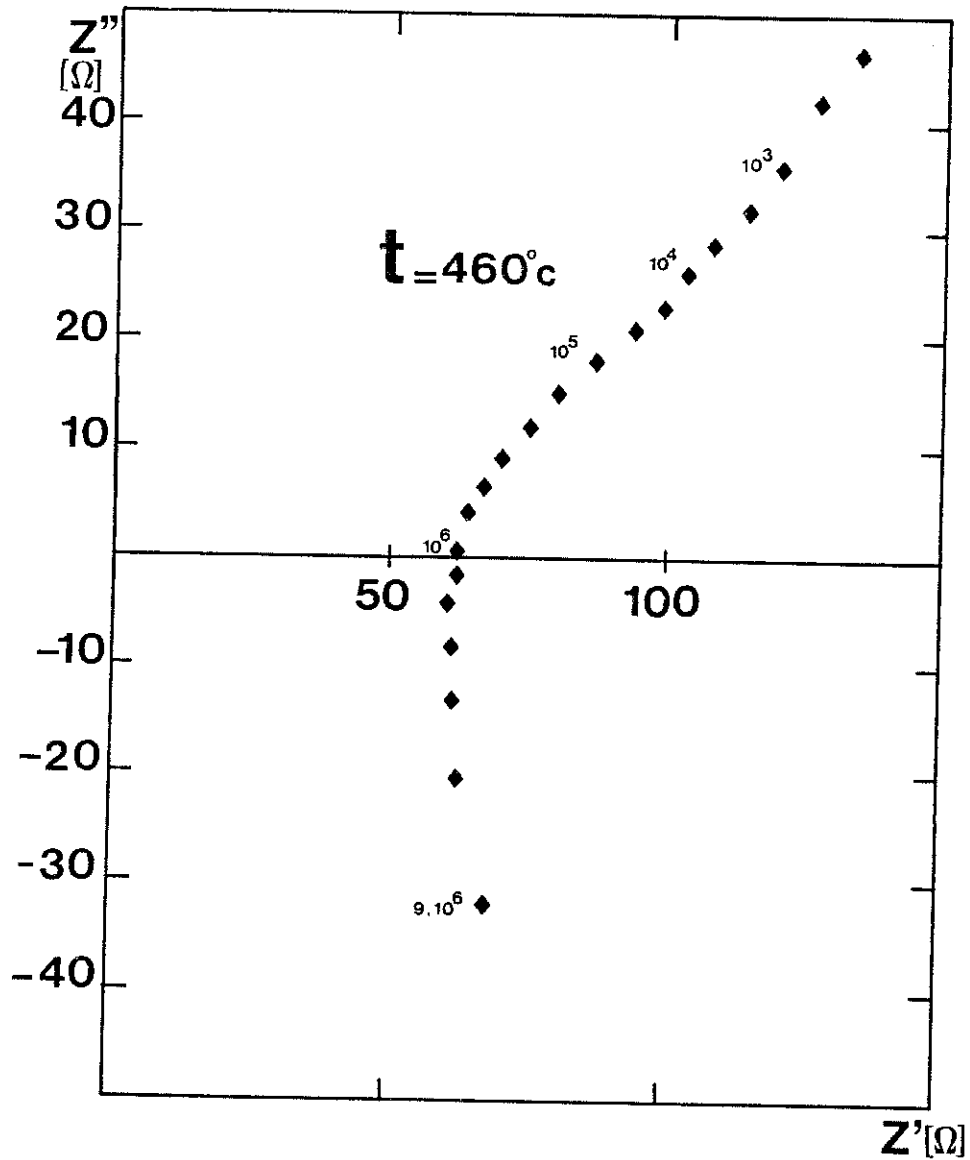


Fig. II-7 : Diagramme d'impédance pour la cellule $\text{Au/X} = 1,9/\text{Au}$. Fréquence en HZ

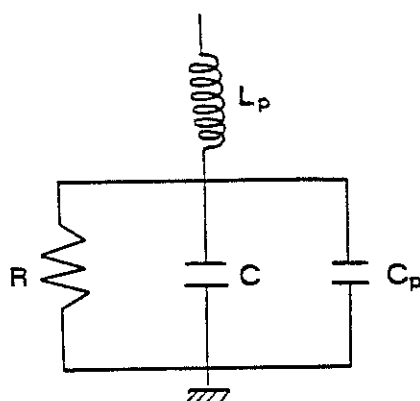


Fig. II-8 : Circuit équivalent aux fréquences élevées

Comme nous n'avons pas effectué de corrections sur la partie imaginaire de l'impédance, certains diagrammes présentés par la suite ne passent pas par l'origine.

IV - INTERPRETATION DES DIAGRAMMES D'IMPEDANCE COMPLEXE

1 - Description des courbes expérimentales

Nous avons représenté sur le plan complexe l'impédance de l'ensemble électrolyte-électrode. Chaque courbe de réponse du système étudié est constitué pour une température donnée par un ou plusieurs arcs de cercle distincts schématisés sur la figure II-9 que l'on peut attribuer respectivement à l'électrolyte (A) aux joints de grains (B) aux électrodes (C). Dans le cas particulier où le transfert de charge à travers l'interface électrolyte électrode est limité par un processus diffusionnel, la courbe correspondante dans le plan complexe est une droite inclinée à 45° , impédance de Warburg (11).

a) Identification de l'arc de cercle A

C'est en faisant varier la température, la composition des échantillons, que nous avons pu affirmer que l'arc de cercle A est caractéristique des propriétés volumiques du matériau étudié.

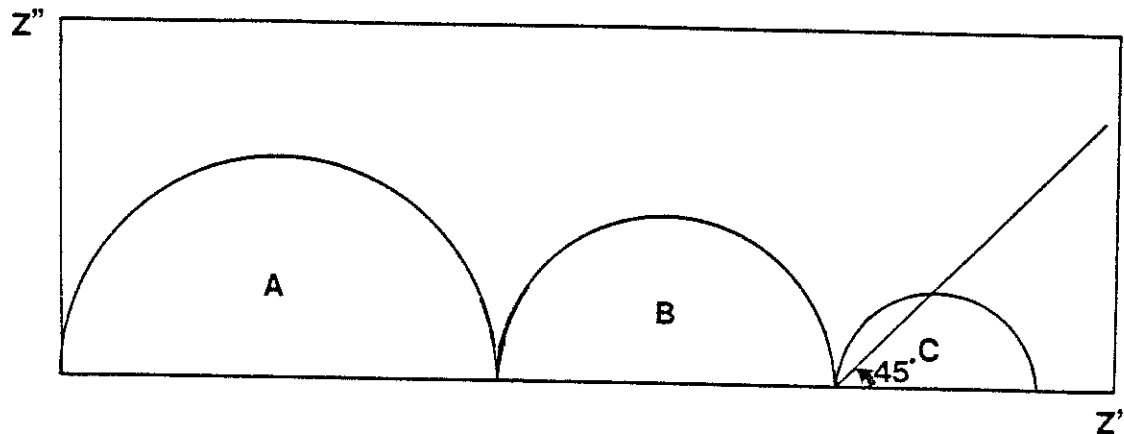


Fig. II-9 : Plan d'impédance complexe

L'amplitude Z représentative de la résistance volumique de l'échantillon diminue lorsque la température augmente Fig. II-10. L'angle de ce décentrage ne dépend pas de la température.

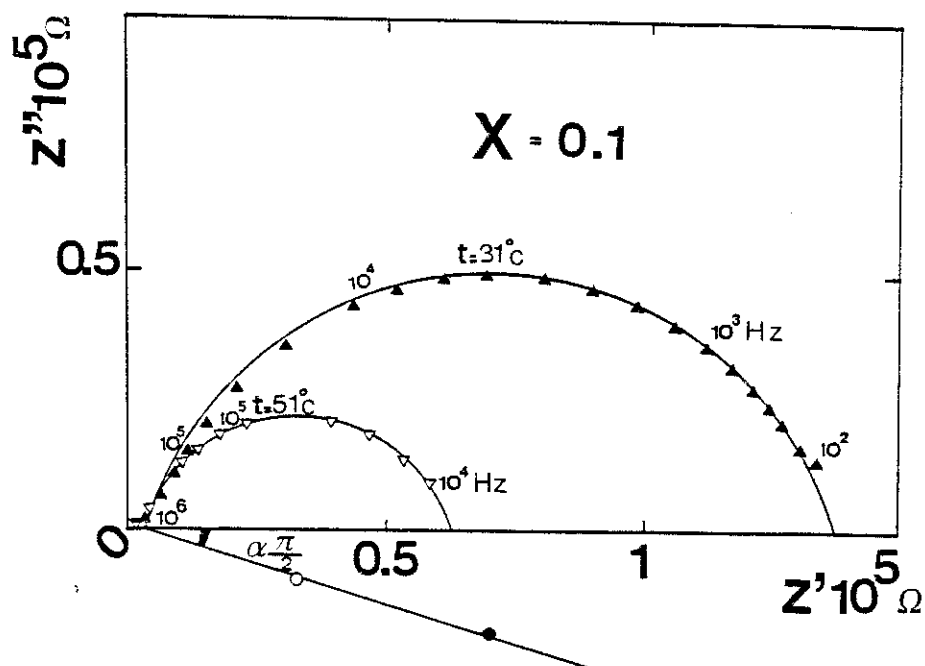


Fig. II-10 : Evolution de l'arc de cercle A en fonction de la température.
Cellule $\text{Au}/X = 0,1/\text{Au}$

Les arcs de cercle sont représentés analytiquement par une équation analogue à celle de Cole-Cole pour les constantes diélectriques (3,4,12) :

$$Z = Z_{\infty} + \frac{Z_0 - Z_{\infty}}{1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad [6]$$

Z_0 et Z_{∞} sont des abscisses des points d'intersection ,avec l'axe des réels, des extrapolations à fréquence nulle et infinie de l'arc de cercle.

τ_0 : constante de temps $\omega\tau_0 = 1$

α : constante positive ($\alpha < 1$)

La figure II-10 montre que Z_{∞} est très petit devant Z_0 . Pour les faibles fréquences, l'équation [6] cesse d'être vérifiée et Z ne tend pas vers Z_0 . L'arc de cercle est prolongé par la superposition d'une nouvelle courbe relative aux phénomènes d'électrode. La valeur de Z_0 est donc dans tous les cas une valeur extrapolée.

b) Identification de l'arc de cercle B

L'arc de cercle B est assimilé à la réponse d'un circuit électrique équivalent mettant en jeu un effet de joints de grains. La contribution des joints de grains à la résistance totale de l'échantillon est d'autant plus élevée que la température est plus basse, Fig. II-11. Cette contribution tend à s'annuler à température élevée.

La mise en oeuvre d'échantillon monocristallin ne fait pas apparaître l'arc de cercle B (13) qui est lié à des phénomènes intergranulaires. EL ADHAM (13) a montré que l'effet de joints de grains se manifeste lorsque ce dernier est perpendiculaire au champ électrique, si le joint est parallèle son effet est négligeable sur l'impédance de la cellule.

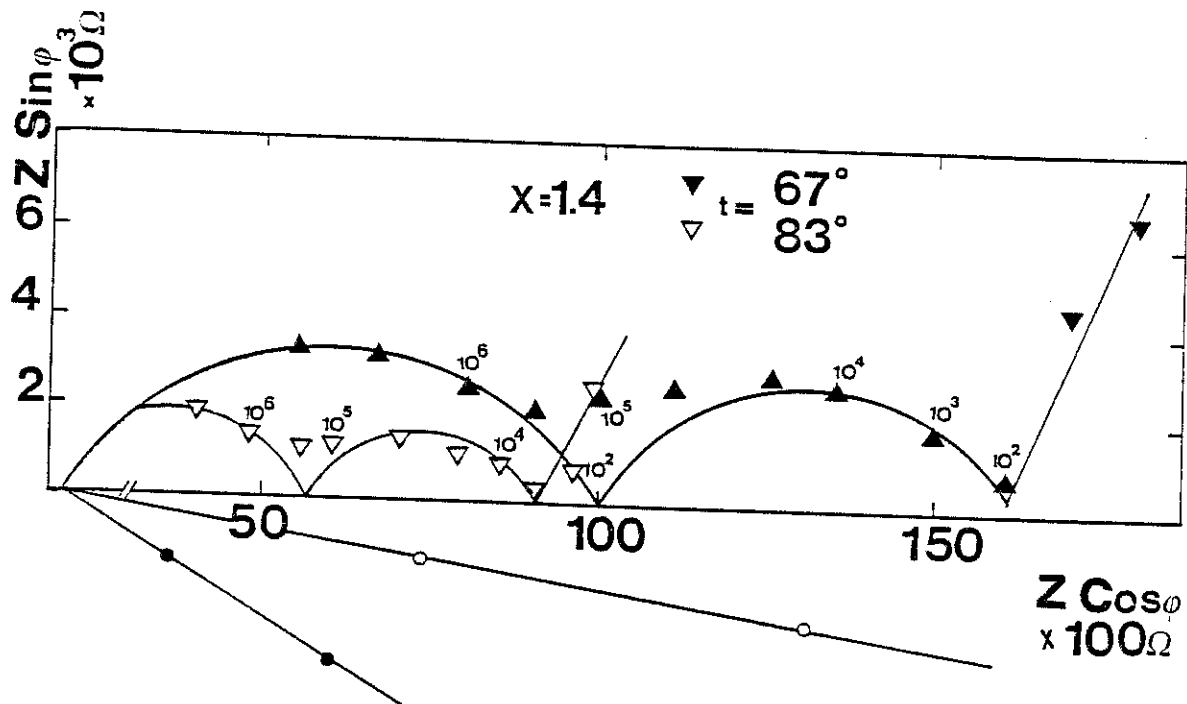


Fig. II-11 : Evolution des arcs de cercles A et B en fonction de la température cellule $Au/X = 1,4/Au$ (fréquence en HZ)

c) Identification de l'arc de cercle c

Aux basses fréquences se dessine l'amorce d'une troisième courbe (c) qui rend compte de la polarisation d'électrode due au blocage des ions par l'interface électrolyte-électrode, Fig. II-12. Son importance relative croît avec la température.

La Fig. II-13 montre l'évolution en fonction de la température des courbes A et C représentative de l'impédance de la cellule $Au/X = 0,3/Au$. Dans cet exemple, les fréquences caractéristiques des phénomènes ainsi mis en évidence sont très différentes et les deux courbes sont nettement distinctes.

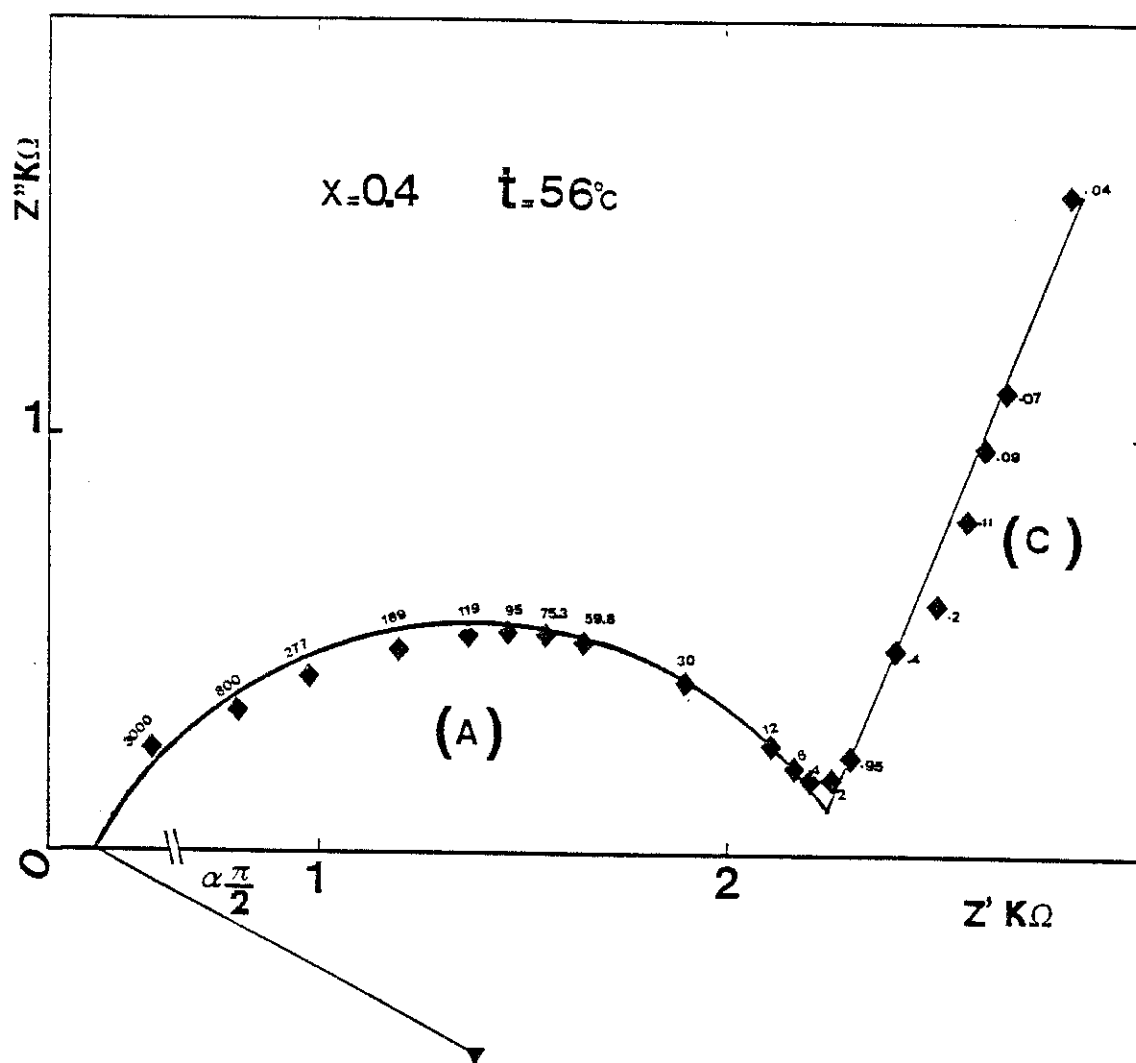


Fig. II-12 : Courbe expérimentale obtenue avec la cellule $\text{Au/X} = 1,4/\text{Au}$.
 Superposition des courbes (A) et (C) (fréquence en KHZ)

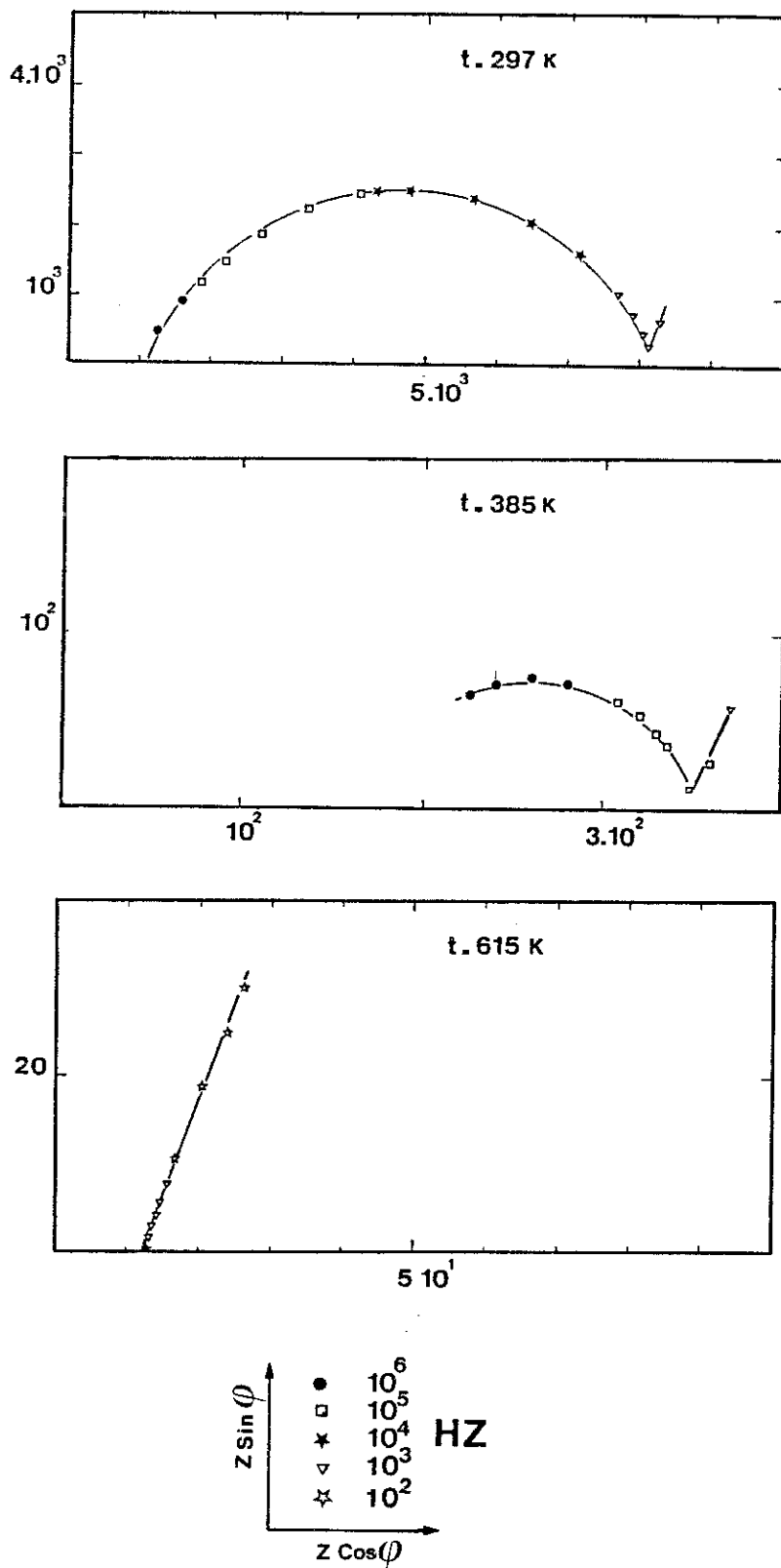


Fig. II-13 : Evolution en fonction de la température des courbes expérimentales obtenues en diagramme d'impédance avec la cellule $\text{Au/X} = 0,3/\text{Au}$

2 - Vérification de la loi de répartition en fréquence

Pour déterminer la résistance du matériau avec plus de précision, il faut bien définir l'arc de cercle, il n'est pas toujours évident de le tracer. Pour cela, nous avons utilisé une méthode qui a été vérifiée sur la zircone (8) et sur les verres (7,12).

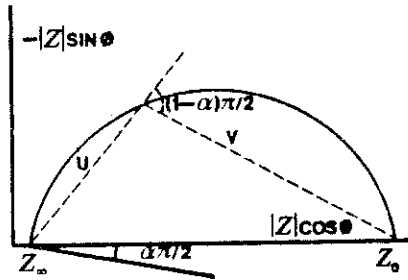


Fig. II-14 : Diagramme d'impédance complexe

Le principe de la méthode est le suivant (14) : sur la Fig. II-14, Z_∞ et Z_0 sont les abscisses des points d'intersection d'un arc de cercle des réels. Les vecteurs u et v du plan complexe sont définis par :

$$Z^* = Z_\infty + u$$

$$Z_0 = Z^* + v$$

Z^* complexe conjugué de Z

l'angle des vecteurs u et v est indépendant de la fréquence et vaut $(1-\alpha_i)\pi/2$. Ces vecteurs sont donc liés par la relation :

$$u + v = Z_0 - Z_\infty = u [1 + e^{-j(1-\alpha_i)\pi/2} f(\omega)]$$

avec $f(\omega) = |v/u|$

La fonction $f(\omega)$ est déterminée graphiquement en portant le logarithme du rapport $|v/u|$ en fonction du logarithme de la fréquence angulaire $\omega = 2\pi f$. Pour tous les points d'une courbe isotherme, on obtient dans cette représentation une droite, dont la pente est égale à $1-\alpha$. Les valeurs de α ainsi trouvées sont en accord avec les angles $\alpha \pi/2$ déterminés par les arcs de cercle des diagrammes d'impédance complexe (tableau II-1).

Tableau II-1
 Comparaison entre les valeurs déterminées
 par la loi de répartition de fréquence et les diagrammes d'impédance

X	t(°C)	α_1	α_2	$\text{Ln}\omega_{01}$	$\text{Ln}\omega_{02}$
0,1	65	0,21	0,20	5,35	5,37
	114	0,25	0,20	6,1	6,07
2,0	99	0,19	0,17	4,82	4,80
	131	0,25	0,23	6,61	6,58

Indice 1 : Déterminées à partir de la loi de répartition de fréquence

Indice 2 : Déterminées à partir de diagramme d'impédance.

De plus cette représentation permet la détermination, avec une bonne précision, du paramètre τ_0 défini par $\omega_0\tau_0 = 1$ au sommet de l'arc de cercle, c'est-à-dire correspondant à $f(\omega) = |v/u| = 1$ dont $\log |v/u| = 0$ qui vaut $(1-\alpha_i) \log \omega_0$.

La Fig. II-15 donne un exemple de la vérification de la loi de répartition en fréquence.

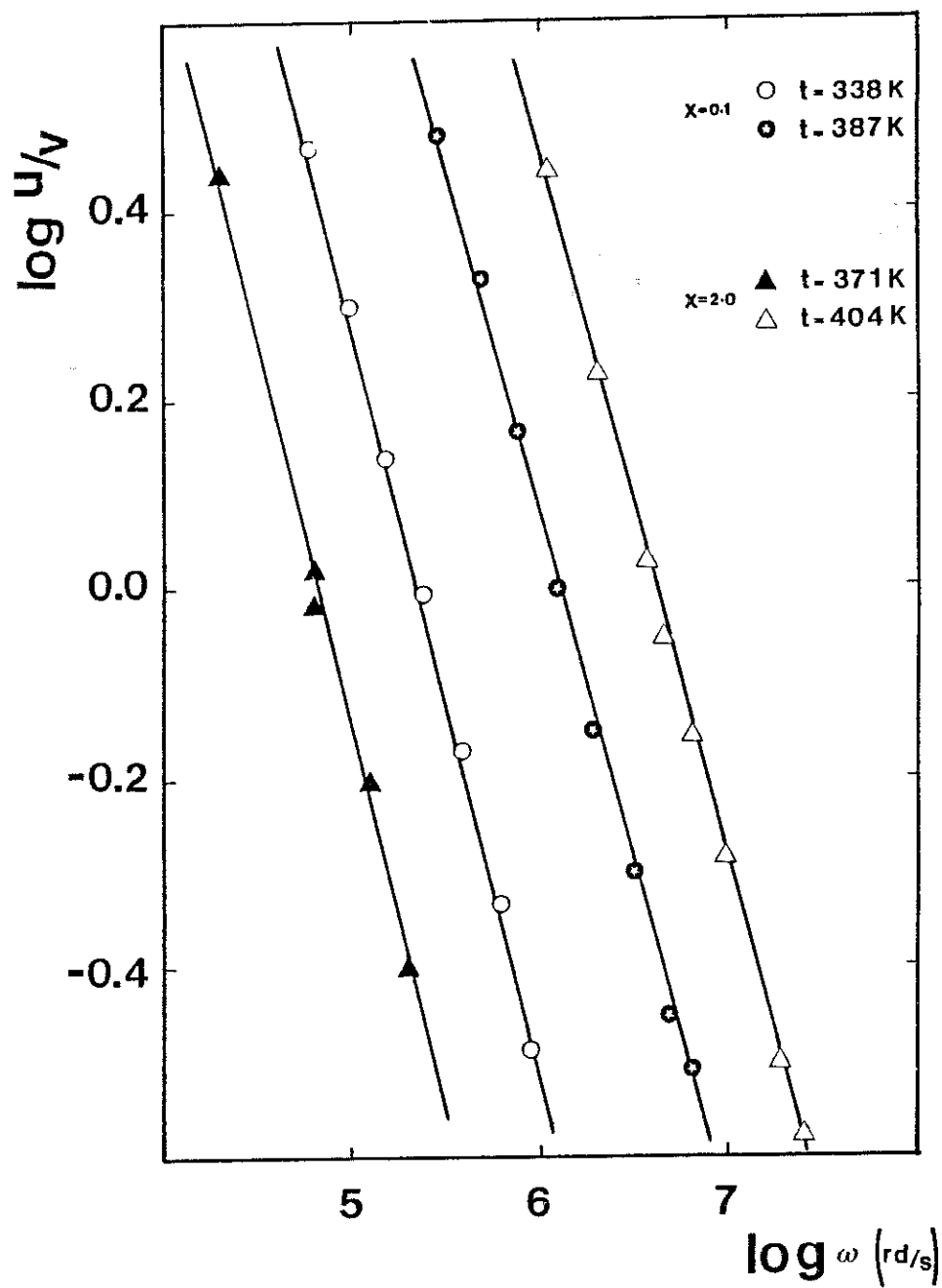


Fig. II-15 : Vérification de la loi de répartition en fréquence.

REFERENCE

- (1) P. Rigaud
Thèse Docteur Ingénieur, Grenoble (1980)
- (2) G. Delabouglisse
Thèse, Grenoble (1981)
- (3) K.S. Cole, R.H. Cole
J. Chem. Phys., 9, 341, (1941)
- (4) K.S. Cole, R.H. Cole
J. Chem. Phys., 10, 98, (1942)
- (5) J. Euler et K. Dehmelt
Z. für Electrochemie, 9, 1200 (1951)
- (6) J.E. Bauerle
J. Phys. Solids, 30, 2657, (1960)
- (7) D. Ravaine
Thèse Grenoble (1976)
- (8) E. Schouler
Thèse Grenoble (1979)
- (9) Abelard
Thèse, Orléans (1983)
- (10) L. Landau et E. Lifchitz
Electrodynamique des milieux continus, p. 314 Ed. Mir. Moscou (1969)
- (11) E. Warburg
Ann. Phys. (Germany), 6, 125, (1901)

- (12) D. Ravaine et J.L. Souquet
C.R. Acad. Sci. Paris, 277C, 489, (1973)

- (13) K. El Adham
Thèse, Grenoble (1981)

- (14) M. Kleitz, J.H. Kennedy
Fast ion Transport in Solids, 185, (1979),
P. Vastirista, J.N. Mundy, G.K. Shenoy, Editors ed. North-Holland

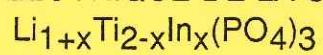
- (15) Yung-Fang Yuyao, J.T. Kummer
J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2453, (1967)

- (16) L.W. Stuoock
Z. Phys. Chem., B25, 441 (1934) et B31, 132 (1936)

- (17) H.Y.P. Hong
Mat. Res. Bull., 13, 117, (1978)

CHAPITRE III

CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE



I - DETERMINATION DE LA CONDUCTIVITE

Dans le cas d'un milieu linéaire homogène isotrope ($\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$, $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$), obéissant à la loi d'Ohm (la densité de courant de conduction $\mathbf{i}_c = \sigma \mathbf{E}$), les équations de Maxwell peuvent s'écrire :

$$\mathbf{i}_T = \mathbf{i}_c + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \sigma \mathbf{E} + \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad [1]$$

$\mathbf{i}_T$: densité de courant total

$\mathbf{i}_c$: densité de courant de conduction

$\mathbf{D}$: vecteur d'induction

$\mathbf{E}$: champ électrique

ϵ_r : permittivité diélectrique relative du matériau

L'impédance d'un échantillon de surface S et d'épaisseur e s'écrit en intégrant l'équation [1] suivant une ligne de courant :

$$Z = \frac{R}{1 + jRc\omega} \quad \text{avec } R = \frac{1}{\sigma} \frac{e}{S} \quad \text{et } C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{e} \quad [2]$$

Trois cas à envisager :

$$\text{a) } R\omega \gg 1 \text{ donc } |Z| = \frac{R}{\sqrt{1 + R^2 c^2 \omega^2}} \approx \frac{1}{c\omega}$$

le milieu est équivalent à une capacité, c'est le cas des isolants.

$$\text{b) } R\omega \ll 1 \Leftrightarrow |Z| = \frac{R}{\sqrt{1 + R^2 c^2 \omega^2}} \approx R$$

le milieu est équivalent à la résistance ohmique : donc le milieu est très conducteur.

c) C'est le cas où $1/\omega$ et RC sont du même ordre de grandeur. La courbe représentative des variations de spectre d'impédance est un demi-cercle centré sur l'axe réel (Fig. III-1).

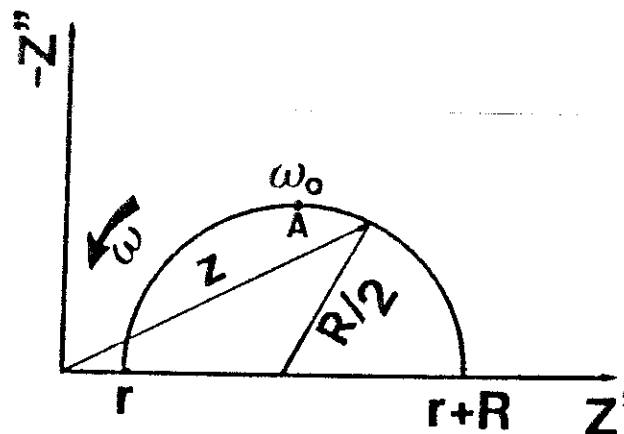


Fig. III-1 : Demi-cercle centré sur l'axe réel

L'analogie entre le diagramme des impédances et l'expression analytique impose $R\omega = 1$ au sommet du cercle et $Z_0 = R = e/\sigma S$ et $\tau = RC = \epsilon_0 \epsilon_r / \sigma = \epsilon_0 \epsilon_r RS/e$ qui est le temps de relaxation.

II - VARIATION DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE AVEC LA TEMPERATURE (1.2)

Pour chaque température la résistance ohmique du matériau est déterminée par extrapolation à fréquence nulle. On en déduit la conductivité à l'aide de la relation :

$$\sigma = \frac{1}{Z_0} \frac{e}{S} \quad C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{e}$$

Les valeurs déterminées obéissent dans le domaine de température étudiée à une loi de type :

$$\sigma T = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad [3]$$

avec : σ : conductivité

T : température absolue

σ_0 : facteur préexponentiel

E_a : énergie d'activation

k : constante de Boltzman

La représentation en coordonnées d'Arrhénius du produit σT fait apparaître deux domaines linéaires de pente différente Fig. III-2 et ceci pour les trois phases cristallographiques mises en évidence. La pente de la droite $\log \sigma T = f(1/T)$ change à une température bien définie que nous appellerons température de transition T_c .

L'énergie d'activation correspondant au domaine de haute température $T > T_c$ (tableau III-1) est systématiquement inférieure à celle relative au domaine de basse température $T < T_c$. Le tableau III-1 résume les valeurs de la température T_c déterminées pour les différents échantillons.

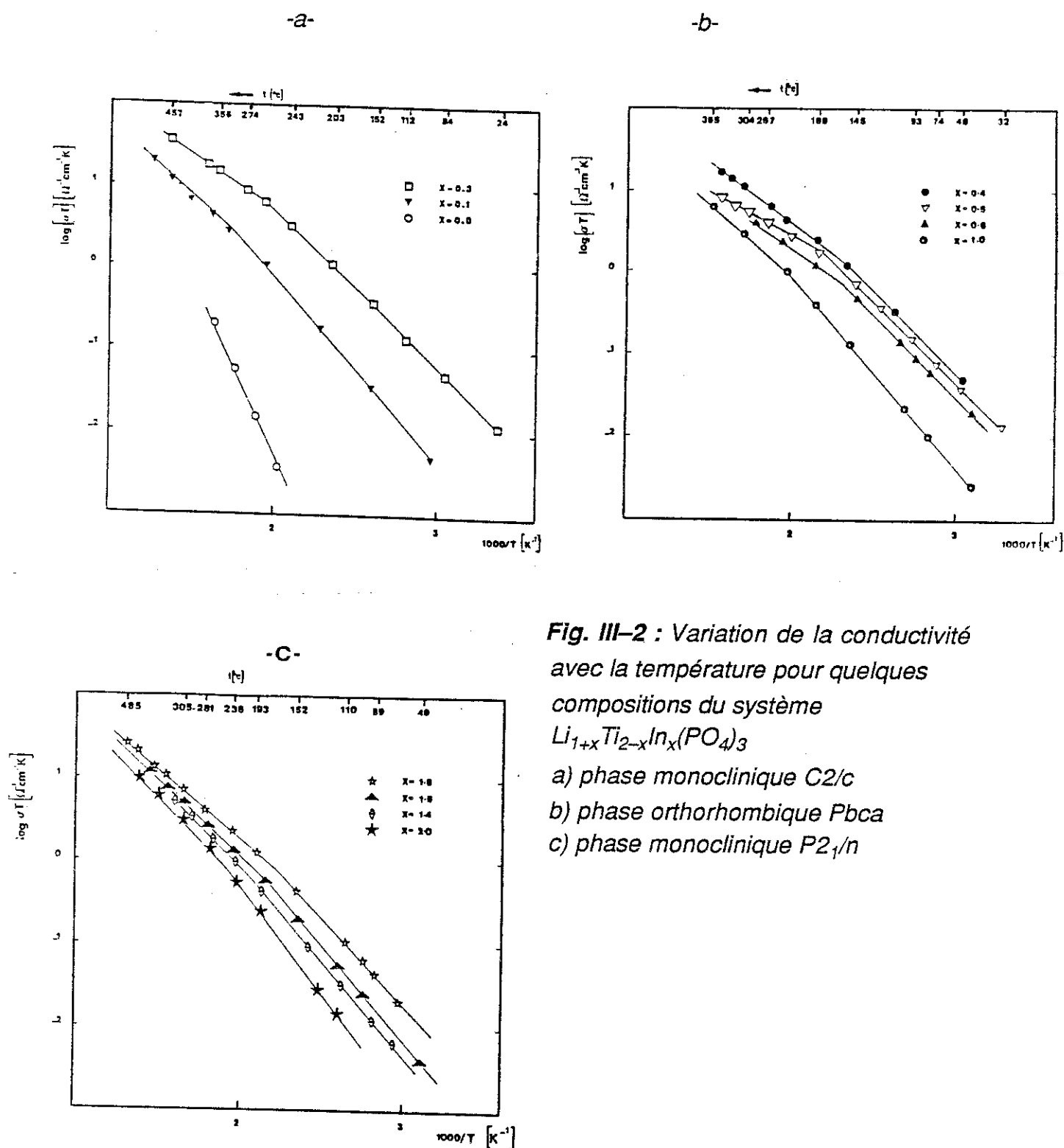


Fig. III-2 : Variation de la conductivité avec la température pour quelques compositions du système $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$

- a) phase monoclinique C2/c
 b) phase orthorhombique Pbca
 c) phase monoclinique $\text{P2}_1/\text{n}$

Tableau III-1
Valeurs de l'énergie d'activation de part et d'autre de Tc

x	E _a (T < T _c) (eV)	T _c (°C)	E _a (T > T _c) (eV)
0	0,85	-	-
0,1	0,46	255	0,30
0,3	0,38	230	0,20
0,4	0,39	154	0,28
0,6	0,39	158	0,31
0,8	0,46	154	0,32
1,0	0,45	227	0,31
1,4	0,55	209	0,34
1,6	0,44	187	0,35
1,8	0,41	178	0,28
2,0	-	253	0,34

L'analyse thermique différentielle ne révèle aucune modification de structure aux températures auxquelles le changement de pente est observé. La cassure observée sur la courbe $\log \sigma T = f(1/T)$ est due à une modification du mécanisme de conduction. La courbe de conductivité peut être alors décomposée en une somme de deux fonctions exponentielles :

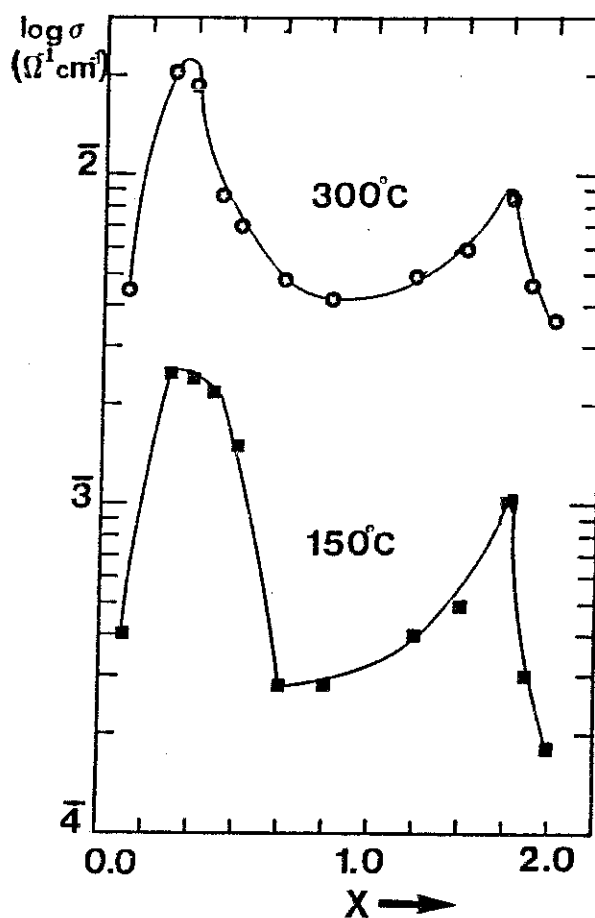
$$\sigma = \sigma_{01} \exp E_1/RT + \sigma_{02} \exp E_2/RT$$

selon le domaine de température considéré l'un des membres du terme de droite l'emporte sur l'autre.

III - VARIATION DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE AVEC LA COMPOSITION

La figure III-3 représente la variation du logarithme de la conductivité électrique en fonction de la concentration en indium à $t = 150^\circ\text{C}$ et $t = 300^\circ\text{C}$

Fig. III-3 : Variation de la conductivité en fonction de la composition du système $Li_{1+x}Ti_{2-x}In_x(PO_4)_3$, à deux températures différentes



Trois domaines de composition ont été mis en évidence, montrant bien les trois phases différentes du système observées aux rayons X.

a) Pour les faibles taux en indium, le premier domaine est caractérisé par une augmentation sensible de la conductivité σ correspondant à la première phase :

$$(\text{à } 300^{\circ}\text{C } X = 0,3 \quad \sigma = 2,56 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$$

b) Pour $x_1 < x < x_2$ un second domaine caractérisé par une diminution sensible de σ . Le minimum observé pour $x \approx 1.1$ correspond aussi à la limite de la phase II orthorhombique.

c) Pour $x > x_2$ un troisième domaine apparaît correspondant à l'existence de la phase monoclinique et caractérisé par un maximum vers $x \approx 1.8$. $\sigma_{300^\circ} = 7 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Il est d'ailleurs à noter que les paramètres caractéristiques de ce système tels la température de transition entre les domaines basse et haute température des courbes d'Arrhénius et les énergies d'activation sont eux ici directement influencés par la composition du matériau. Les températures de transition et les énergies d'activation sont minimales pour les compositions pour lesquelles la conductivité est maximale, Fig. III-4.

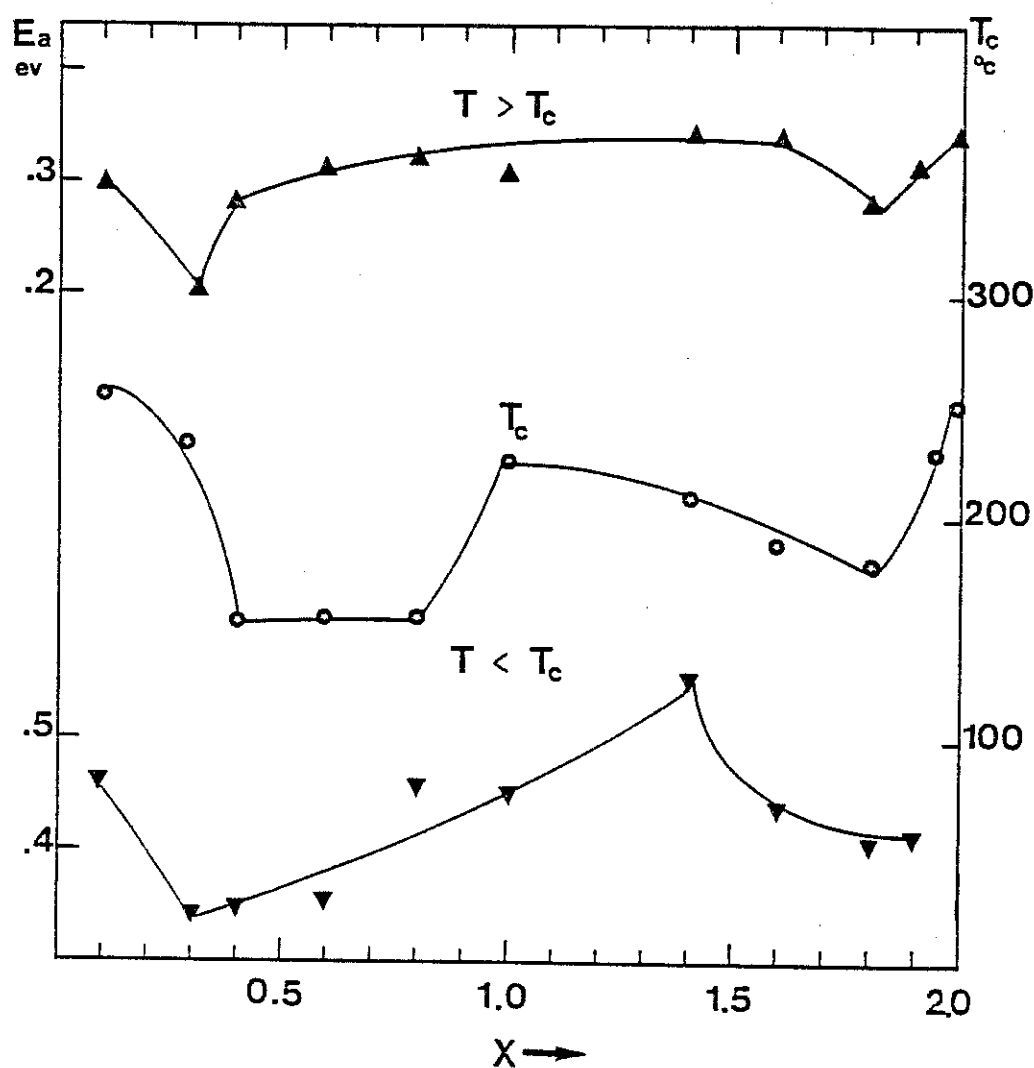


Fig. III-4 : Variation de la température de transition et des énergies d'activation de part et d'autre de cette température en fonction de la composition

IV - ETUDE DES EFFETS DE JOINTS DE GRAINS DANS LE SYSTEME $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$

Les joints de grains sont caractéristiques des solides polycristallins et ne se trouvent pas dans les matières amorphes. Ce sont des régions situées entre deux phases contigües qui peuvent être ou ne pas être de même nature.

Pour éliminer les effets de joints de grains, il faut utiliser un échantillon monocristallin présentant un haut degré de pureté ; mais on se heurte à des difficultés de préparation et de taille des cristaux. Aussi la plupart des études s'effectuent sur des échantillons polycristallins.

1 - Résultats expérimentaux relatifs aux joints de grains

Ce phénomène est caractérisé par une résistance additionnelle $R_{JG} = R_2 - R_1$. Cette résistance ne prend effet qu'à plus basse fréquence et à basse température.

La figure III-5 représente la variation de $1/R_{JG}$ en fonction de la température absolue en coordonnées d'ARRHENIUS. Les courbes sont linéaires dans le domaine de température exploré.

Pour de faibles concentrations en lithium, il y a homogénéité entre le joint de grains et la masse et il n'existe pas de discontinuité de chemin de conduction d'un grain à l'autre ; ce qui explique les valeurs trouvées quasiment égales des énergies d'activation inter et intragranulaire à $T < T_c$.

Pour les compositions voisines de celles correspondant au maximum de conduction ionique ($X = 1,4$), l'énergie d'activation de conduction intergranulaire E_{aJG} avoisine celle de conduction intragranulaire correspondant au domaine haute température ($T > T_c$). En ce qui concerne les compositions les moins conductrices ($x = 0,8$ et $x = 1,0$), l'énergie d'activation E_{aJG} est du

même ordre de grandeur que l'énergie intragranulaire correspondant au domaine basse température ($T < T_c$) et supérieure à celle observée dans le domaine haute température (tableau III-2).

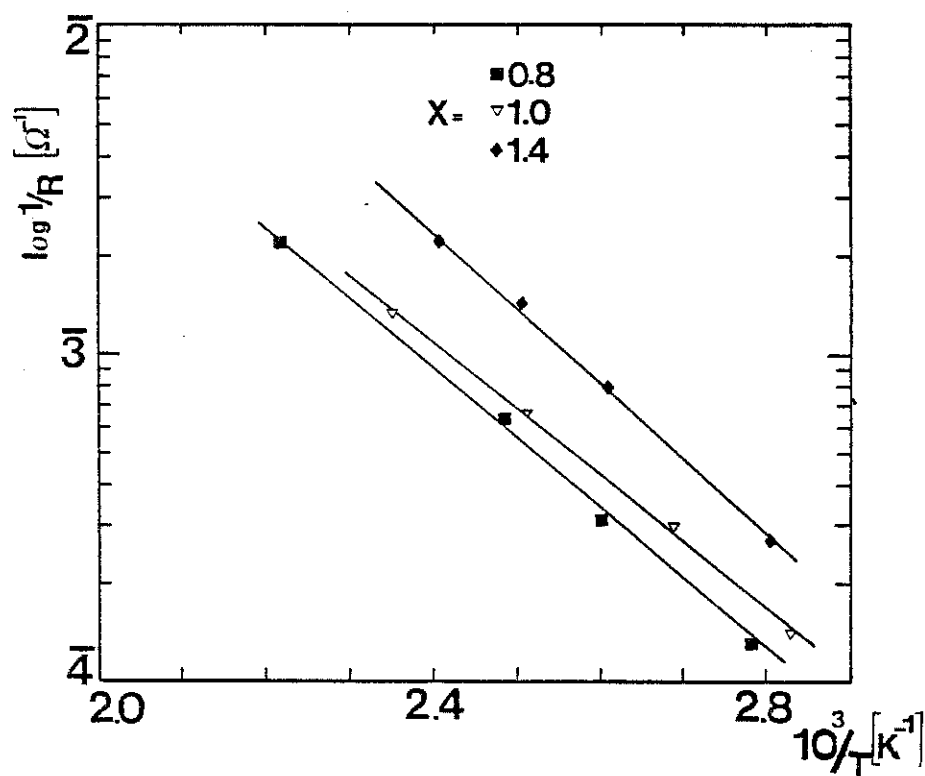


Fig. III-5 : Variation de l'inverse de la résistance aux joints de grains en fonction de la température dans le système $Li_{1+x}Ti_{2-x}In_x(PO_4)_3$

Tableau III-2

Comparaison des énergies d'activation intra et intergranulaire

x	$E_a(eV)$	$E_a(eV)$	$E_{aJG}(eV)$
	$T < T_c$	$T > T_c$	
0,6	0,39	0,31	0,39
0,8	0,46	0,32	0,41
1,0	0,45	0,30	0,40
1,4	0,55	0,34	0,37

Ces diverses observations permettent de penser que l'activité électrique des joints de grains pourrait s'expliquer par l'existence d'un gradient de concentration de défaut au voisinage du joint.

V - ETUDE DES MECANISMES BASSE FREQUENCE

1 - Rappels sur les lois de diffusion

Par analogie avec la loi d'Ohm pour l'écoulement de l'électricité, on peut admettre que le flux est proportionnel au gradient :

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad [4]$$

avec : J : flux de l'espèce diffusant

C : concentration évaluée en nombre d'atomes par unité de volume

D : coefficient de diffusion

Le flux J se produisant dans le sens inverse du gradient, c'est la première loi de Fick.

L'équation [4] permet de calculer D dans le cas d'un régime permanent où le gradient dc/dx est constant dans le temps.

En régime non permanent, l'équation [4] devient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad [5]$$

c'est la deuxième loi de Fick qui exprime que le flux de particules est conservatif.

La résolution de l'équation [5] donne dans le cas d'une diffusion semi-infinie, c'est-à-dire que l'épaisseur de la zone où se produit la diffusion

reste petite devant l'épaisseur totale de l'échantillon, comme solution l'impédance complexe de Warburg (3) :

$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} - j \sigma \omega^{-1/2}$$

avec :

$$\sigma = \frac{RT}{Sn^2F^2} \frac{1}{\sqrt{2} cD^{1/2}} \quad [6]$$

D : coefficient de diffusion (cm^2s^{-1})

C : concentration (mole cm^{-3})

R : constante des gaz parfaits

n : charge

F : nombre de Faraday

S : surface

2 - Résultats expérimentaux

La courbe d'impédance dans la gamme de fréquence $10^{-2}\text{HZ} < \nu < 10^4\text{HZ}$ est une demi-droite parfaitement définie inclinée à 45° par rapport aux axes de coordonnées, Fig. III-6.

La représentation en diagramme d'admittance fait apparaître un arc de cercle, Fig. III-7.

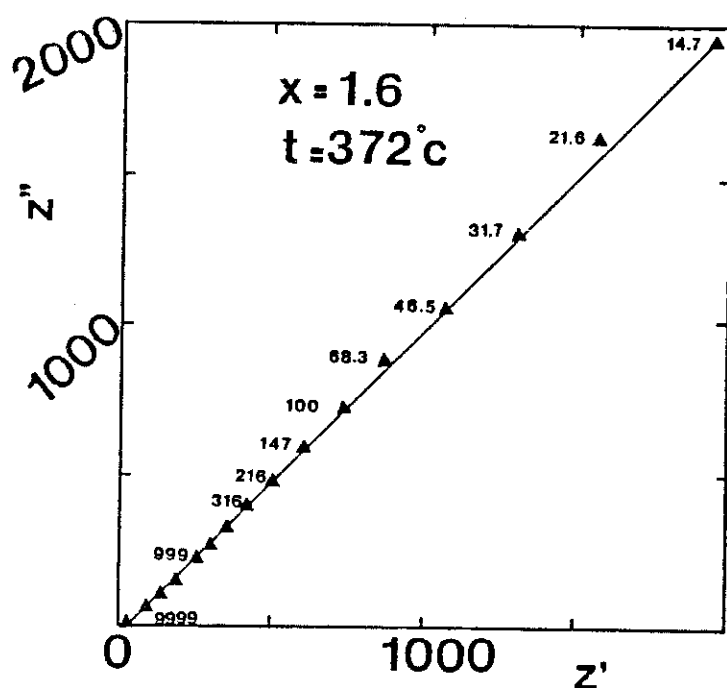


Fig. III-6 : Exemples de diagrammes obtenus pour la cellule $\text{Au}/\text{Li}_{1,6}\text{TiIn}(\text{PO}_4)_3/\text{Au}$. Fréquences exprimées en HZ

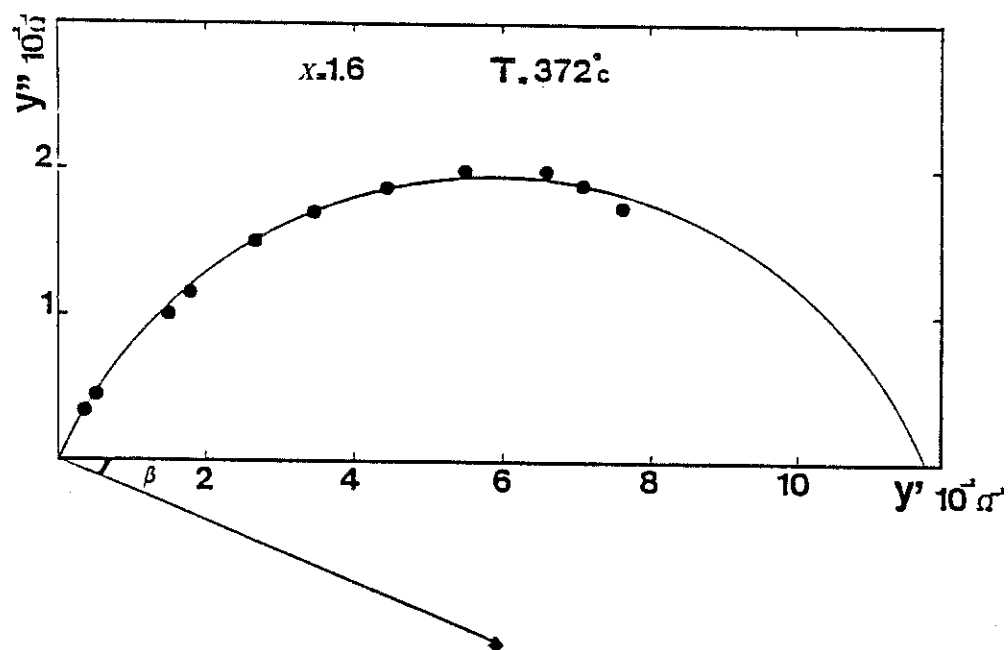


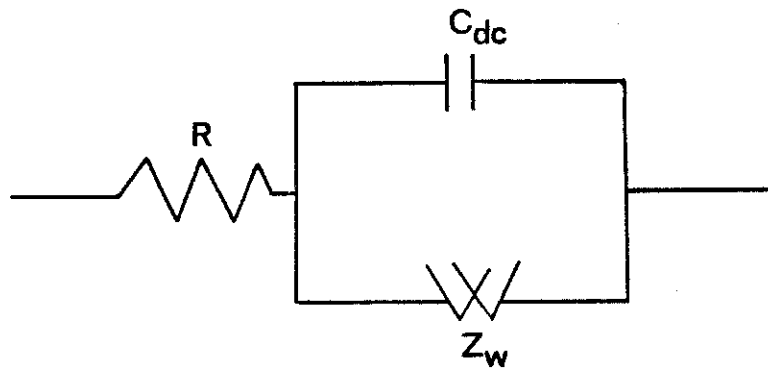
Fig. III-7 : Représentation en diagramme d'admittance de la courbe de la Fig. III-6

Ce type de réponse est typique d'une impédance de Warburg caractérisant un processus diffusionnel à l'interface.

La seule espèce mobile susceptible de diffuser à l'électrode est le cation Li^+ .

La partie haute fréquence de la courbe nous fournit la valeur de la résistance R de l'électrolyte, et par l'analyse de la droite, nous obtenons le coefficient de diffusion D du lithium dans le matériau d'électrode en supposant que la concentration en lithium est définie par la stoechiométrie.

Le circuit équivalent sera alors :



R : Résistance de l'électrolyte
 Z_w : Impédance de Warburg
 C_{dc} : Capacité de double couche

La capacité de double couche met en jeu un blocage des porteurs de charge à l'électrode.

Certaines courbes présentent le phénomène de transfert de charge, Fig. III-8. Le demi-cercle de haute fréquence est dû à la présence d'une capacité C_T en parallèle avec la résistance de transfert R_T .

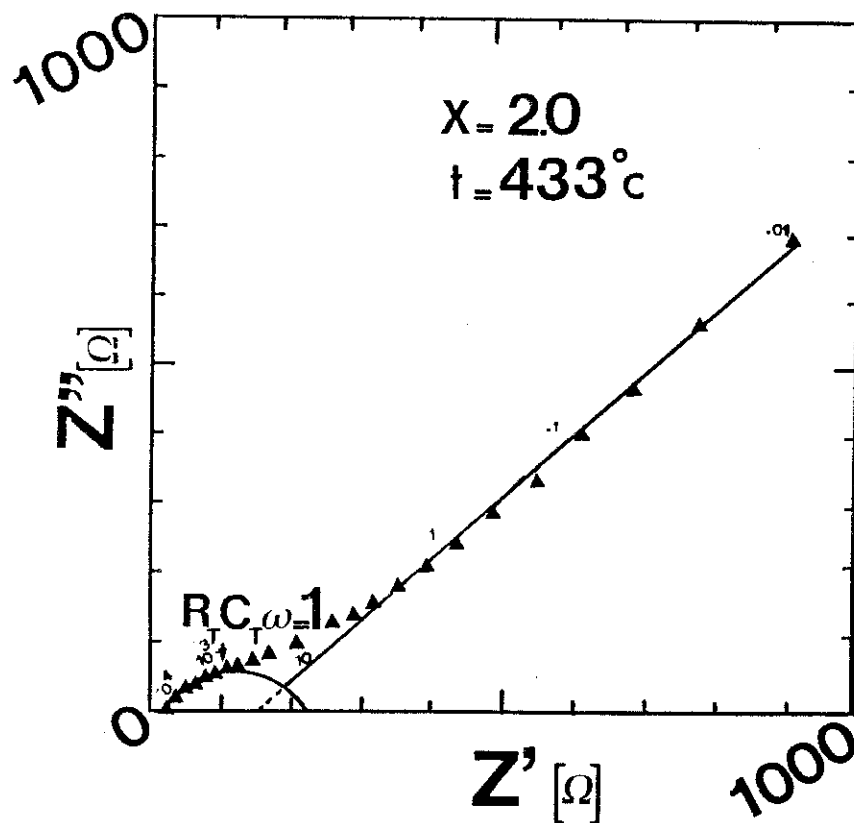


Fig. III-8 : Diagrammes d'impédance obtenus sur la cellule $\text{Au/Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Au}$ Fréquence en HZ

Nous pouvons calculer la valeur de cette capacité par la mesure du rayon du cercle en son sommet pour lequel nous avons $R_T C_T \omega = 1$.

Dans le cas de la Fig. III-8, $C_T = 175,6 \mu\text{F}$.

Le circuit équivalent sera alors :

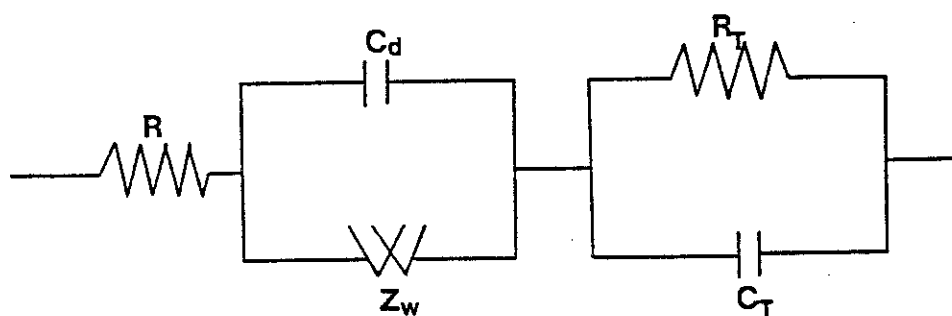


Fig. III-9 : Circuit équivalent dans le cas de transfert de charge

La Fig. III-10 donne la variation de la partie réelle et imaginaire de Z_w en fonction de l'inverse de $\omega = 2\pi\nu$, ν est la fréquence. Les deux courbes sont des droites parallèles dont la pente est σ ; et à partir de cette dernière, nous déterminerons le coefficient de diffusion D d'après la formule [6] (tableau III-3).

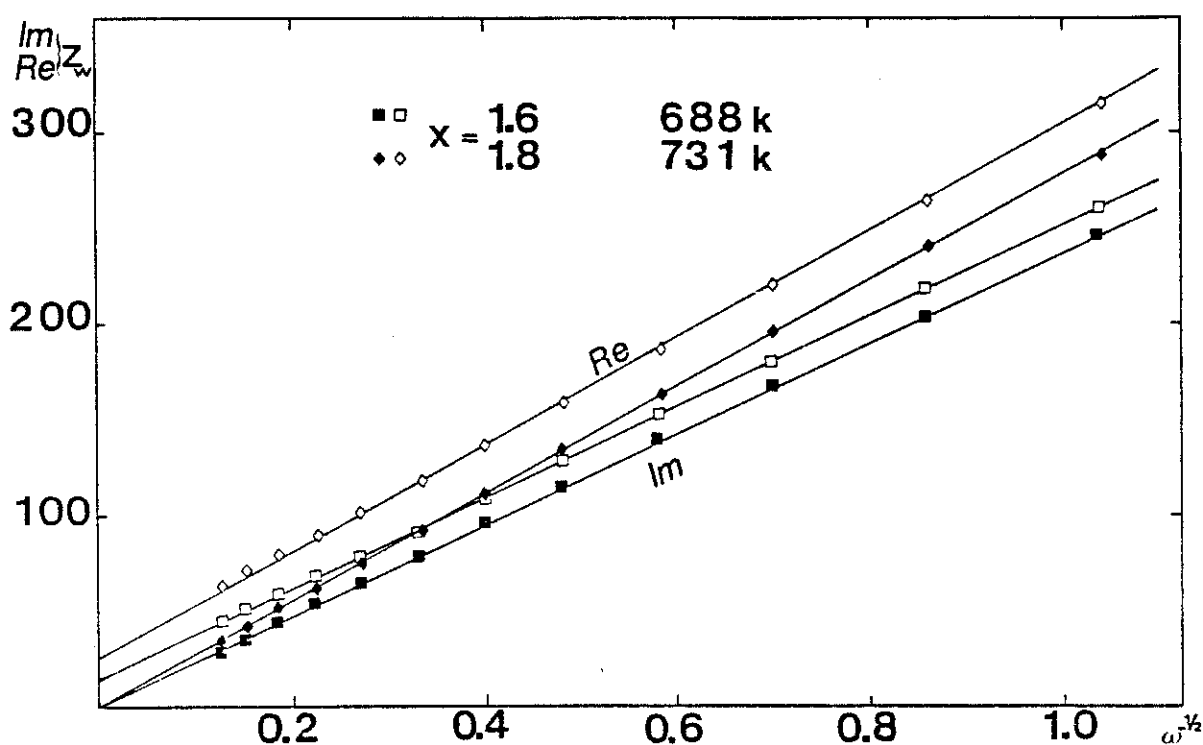


Fig. III-10 : Variation de la partie imaginaire et réelle de l'impédance Z_w

Tableau III-3
Coefficient de diffusion à T = 400°C

x	D (cm ² s ⁻¹)	E _a (eV)
0,3	1,44 10 ⁻¹²	1,4
1,0	1,32 10 ⁻¹³	1,03
1,6	7,24 10 ⁻¹³	1,09
1,8	3,31 10 ⁻¹³	0,94

Les valeurs trouvées se situent pour toutes les compositions autour d'une valeur moyenne de 5 10⁻¹² cm²s⁻¹. Ce résultat ne peut être comparé à d'autre donnée de la littérature pour l'or, mais est tout à fait plausible si l'on compare la valeur obtenue aux valeurs publiées pour la diffusion du lithium dans de l'aluminium qui sont de l'ordre de 4 10⁻¹⁰ cm²s⁻¹ (4) si l'on considère la plus faible densité de l'aluminium.

La variation du coefficient de diffusion avec la température est donnée sur la Fig. III-11 pour différentes compositions. Les courbes représentatives sont linéaires dans le domaine de température exploré ce qui laisse prévoir qu'il y a qu'un seul mécanisme de diffusion et que cette variation suit une loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp - \frac{E_a}{kT}$$

avec D₀ : facteur de fréquence exprimé dans les mêmes unités que D (cm²s⁻¹)
E_a : énergie d'activation (tableau III-3)

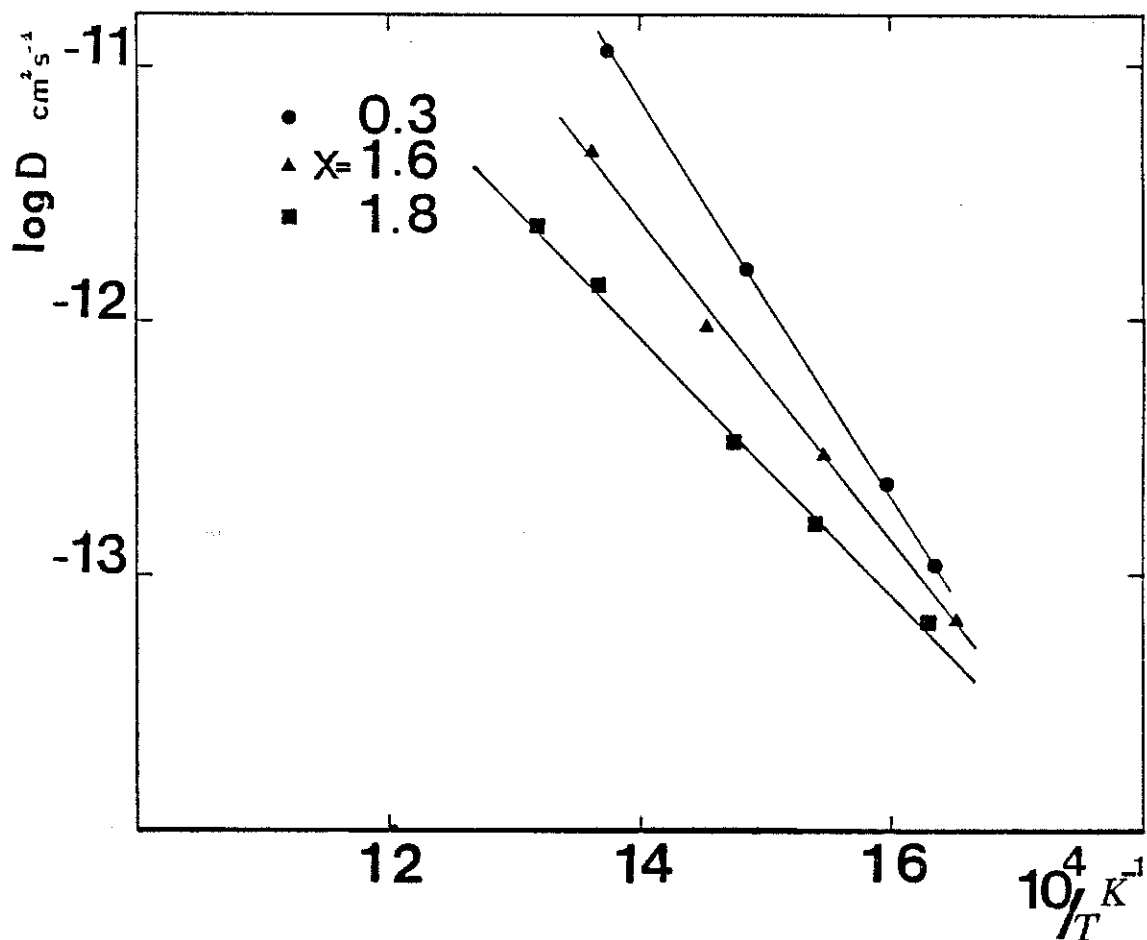


Fig. III-11 : Variation du coefficient de diffusion D en fonction de la température des phases $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$

CONCLUSION

Les mesures électriques ont notamment permis de confirmer sans ambiguïté les trois différentes phases observées en diffraction X. La modification des propriétés électriques est associée à l'établissement d'une structure favorable à une conductivité élevée.

Il est intéressant de situer les performances électriques de la solution solide $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ par rapport à celles d'autres conducteurs par ion lithium comme par exemple l'alumine β dopé au lithium (5). On observe que Li

alumine β a une conductivité $\sigma_{25^{\circ}\text{C}} = 2,7 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à température ambiante alors que celle de $\text{Li}_{1,3} \text{Ti}_{1,7} \text{In}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$ est de l'ordre de $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Bien que faible, ces performances ne sont cependant pas négligeable.

REFERENCE

- (1) S. Hamdoune, D. Tran Qui, E.J.L. Schouler
Congrès International Solid State Ionics, (Lake Tahoe, USA) (1985)
- (2) S. Hamdoune, D. Tran Qui, E.J.L. Schouler
A paraître
- (3) E. Warburg
Ann. Phys. (Germany), 6, 125, (1901)
- (4) Carlos A. Melendres
J. Electrochem. Soc., 124, n° 5, 650, (1977)
- (5) J.L. Briant and G.C. Farrington
Solid State Ionics, 5, 207, (1981)

CHAPITRE IV

ETUDE STRUCTURALE ET MOBILITE IONIQUE

I - PHASE I

A - $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ $X = 0,0$ (1)

1 - Conditions expérimentales

Le cristal étudié sur le diffractomètre quatre cercles CAD4, avec la radiation $K\alpha$ du molybdène, est de forme parallélépipédique presque cubique de dimension moyenne 0,14 mm. La moitié de la sphère d'Ewald a été exploitée avec les raies hkl mesurées en balayage ω à la vitesse de $0,04^\circ \text{ s}^{-1}$ dans un domaine angulaire de $1,2^\circ$. De part et d'autre de ce domaine, le fond continu a été mesuré pendant une période de 10 secondes. Trois réflexions standard mesurées toutes les deux heures ont permis de vérifier la stabilité d'orientation du cristal. Toutes les raies correspondant à $l \geq 0$ sont mesurées pour l'intervalle $0 < \theta < 15^\circ$, nous avons bien vérifié la condition $-h+k+l = 3n$ due à la translation rhomboédrique, ce qui nous a amené à mesurer dans l'intervalle $15^\circ < \theta < 30^\circ$ vérifiant cette condition. Ainsi, 3307 réflexions ont été mesurées dont 1103 sont indépendantes dans le groupe ponctuel $3m$. Les paramètres de maille sont :

$$a = 8,502(2) \text{ \AA}, b = 8,502(2) \text{ \AA}, c = 20,83(1) \text{ \AA}, \gamma = 120^\circ$$

l'accord entre les raies équivalentes est très mauvais, l'écart est de 50 %. Ce facteur, appelé consistance interne, est très élevé, dû au fait que la maille élémentaire de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ est "métriquement rhomboédrique" mais sa symétrie réelle serait beaucoup plus basse. En effet, les raies de type $h\bar{h}0l$ (avec $l=2n$) collectées très fortes éliminent le groupe $R\bar{3}C$

La transformation des raies à l'aide de la figure I-6 du chapitre I et l'examen des réflexions équivalentes basées sur la maille transformée :

$$a = 14,7237(3) \text{ \AA}, b = 8,503(2) \text{ \AA}, c = 8,503(2) \text{ \AA}, \beta = 125,67(3)^\circ$$

nous a révélé un axe binaire et des extinctions qui nous ont conduit aux groupes $C2/c$ ou Cc . Après avoir fait la moyenne des réflexions équivalentes, il

restait 804 réflexions indépendantes, (ont été éliminées toutes les raies non R qui sont faibles). L'accord entre les raies équivalentes est bon, l'écart standard moyen de chaque " paquet " de réflexions équivalentes est inférieur à 2 %.

Les intensités intégrées sont converties en facteur de structure en appliquant la correction de Lorentz de polarisation. Nous n'avons pas fait de correction d'absorption, le coefficient d'absorption linéaire vaut 38 cm^{-1} .

2 - Détermination de la structure

Par analogie, nous avons d'abord tenté d'affiner la structure de la phase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ à partir des positions $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (2), malheureusement la convergence de l'affinement reste médiocre ($R = 32 \%$). Finalement, la structure cristalline a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'exploitation des données a été réalisée sur ordinateur PDP 11 en utilisant le programme SDP Enraf-Nonius.

Une sommation de Patterson tridimensionnelle a permis de localiser l'atome de titane. Les synthèses de Fourier, puis de Fourier différence qui ont suivi, ont révélé la totalité de l'arrangement atomique. A ce stade, quelques cycles d'affinement conduisent à une valeur de $R = 4 \%$ sur 804 réflexions mesurées. En comparant les facteurs de structure observés F_o et calculés F_c , nous constatons que les raies fortes à bas angles θ sont affectées par l'extinction. La correction de l'extinction conduit à un résidu final $R = 2,6 \%$.

Le tableau IV-1 donne les coordonnées atomiques ainsi que les facteurs de température isotropes. Le tableau IV-2, les facteurs thermiques anisotropes.

Tableau IV-1

Positions atomiques et facteurs thermiques équivalents

(Les écarts types sont donnés entre parenthèses)

$$B_{eq} = 8\pi^2 / 3 \sum_i U_{ij}$$

	X	Y	Z	B_{eq}
Ti	0.39176(2)	0.25000(4)	0.35821(5)	0.358(6)
P(1)	0.35453(4)	0.39529(6)	0.95905(9)	0.387(7)
P(2)	0.50000	0.95930(9)	0.25000	0.39(10)
O(1)	0.1522(1)	0.1534(2)	0.8752(2)	0.85(23)
O(2)	0.4382(1)	0.0630(2)	0.3062(2)	0.81(22)
O(3)	0.2370(1)	0.1799(2)	0.2316(3)	0.70(21)
O(4)	0.3426(1)	0.5741(2)	0.9430(2)	0.66(20)
O(5)	0.9657(1)	0.8406(2)	0.0013(3)	0.85(22)
O(6)	0.5875(1)	0.1438(2)	0.9169(2)	0.67(21)
Li	0.2500	0.2500	0.5000	3.6(2)

Tableau IV-2Table des facteurs thermiques anisotropes U_{ij} ($\times 10^4$)

$$T = \exp (-2\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^*)$$

(Les écarts types sont donnés entre parenthèses)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ti	0.0046(1)	0.0036(2)	0.0055(2)	0.0000(1)	0.00300(8)	-0.0001(1)
P(1)	0.0040(1)	0.0038(2)	0.0060(2)	0.0000(1)	0.0026(1)	0.0013(2)
P(2)	0.0076(2)	0.0028(3)	0.0058(3)	0	0.0046(2)	0
O(1)	0.0136(5)	0.0113(6)	0.0083(7)	-0.0022(5)	0.0069(3)	0.0015(6)
O(2)	0.0135(5)	0.0090(6)	0.0100(7)	0.0037(5)	0.0079(3)	-0.0009(6)
O(3)	0.0065(4)	0.0111(6)	0.0086(6)	-0.0024(4)	0.0043(3)	-0.0011(5)
O(4)	0.0100(4)	0.0044(6)	0.0126(6)	-0.0002(4)	0.0078(3)	0.0012(5)
O(5)	0.0057(4)	0.0102(6)	0.0147(7)	0.0015(5)	0.0050(3)	0.0009(6)
O(6)	0.0099(4)	0.0091(6)	0.0067(6)	-0.0024(5)	0.0049(3)	-0.0031(6)
Li	3.6(2)					

3 - Description de la structure

La structure est caractérisée par une charpente tridimensionnelle d'octaèdres TiO_6 et de tétraèdres PO_4 liés par leurs sommets, chaque atome d'oxygène appartenant à un octaèdre et à un tétraèdre. Le motif de base de la charpente $[\text{Ti}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]$ est formé de deux octaèdres liés par trois tétraèdres, chacun de ces motifs est relié à six autres par mise en commun de deux atomes d'oxygène de telle sorte qu'il se forme des chaînes infinies $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]_\infty$ dans trois directions sensiblement perpendiculaire, c'est le même enchaînement que pour Nasicon $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ (Fig. IV-1). Cette charpente délimite un réseau tridimensionnel de canaux constitués par 4 oxygènes $2\text{O}(3)$ et $2\text{O}(1)$ formant ainsi un losange dont les diagonales $\text{O}(3)-\text{O}(3) = 4,340 \text{ \AA}$ et $\text{O}(1)-\text{O}(1) = 2,893 \text{ \AA}$ (tableau IV-3), et dans lesquels sont situés les ions lithium. Ces derniers situés dans un octaèdre d'oxygène qui partage deux faces avec deux octaèdres TiO_6 de telle manière qu'il se forme des files infinies $\text{O}_3\text{-Ti-O}_3\text{-Li-Ti-O}_3$ reliés entre elles par des tétraèdres PO_4 . Contrairement à la structure de Nasicon (2), ces files ne sont pas parallèles à l'axe ternaire (Fig. IV-1). Nous allons discuter de cette différence après avoir déterminé la structure correspondant à la composition $x = 0,3$.

Remarquons que les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes de la charpente $[\text{Ti}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]$ sont très faibles (entre 0,4 et 0,8 $\text{\AA}^2$) alors celui du lithium est grand (3,2 $\text{\AA}^2$).

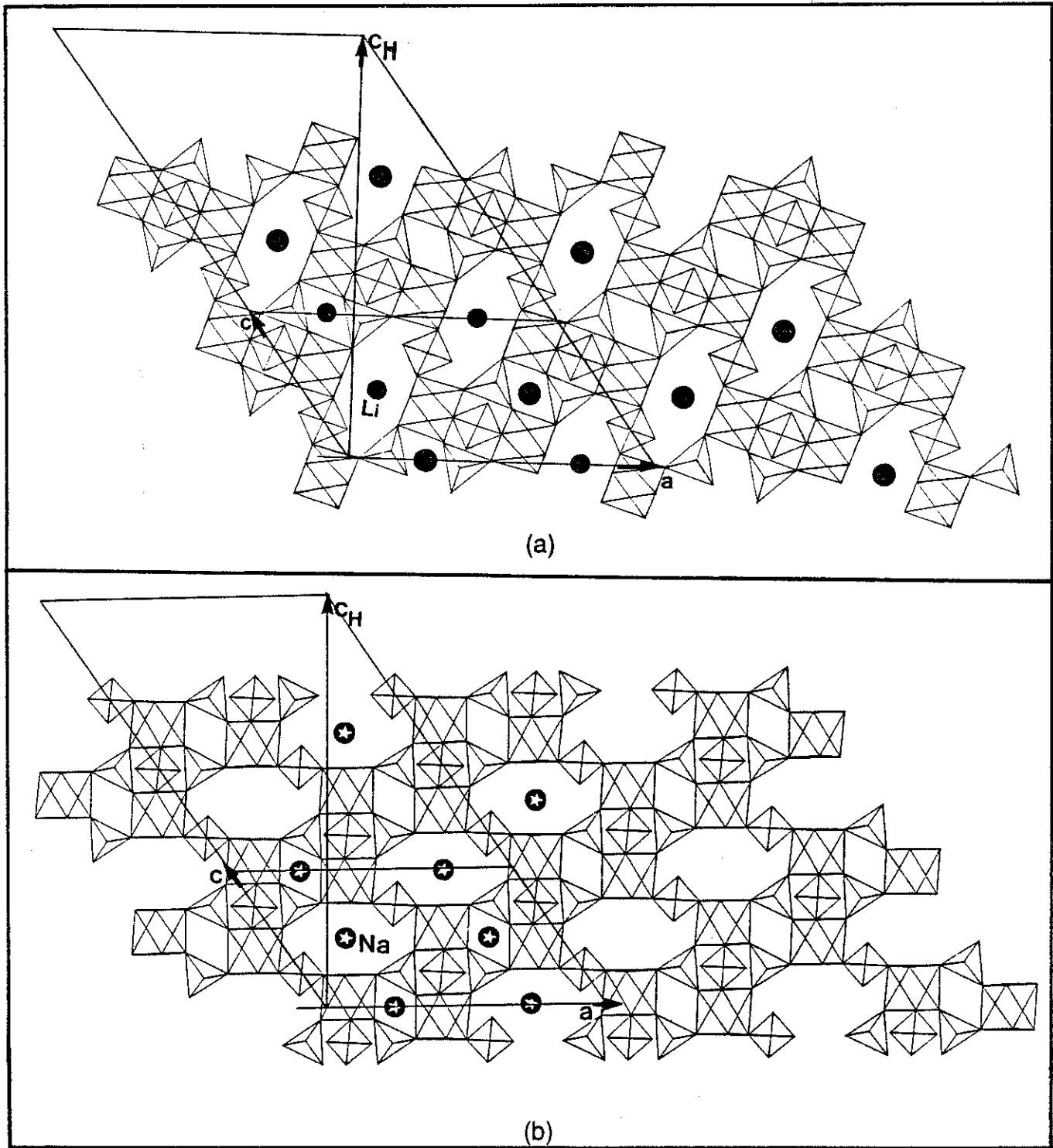


Fig. IV-1 : Projection selon l'axe b de :

a) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ C2/c

b) $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ C2/c

L'axe C_H hexagonal est représenté. Les files $\text{O}_3\text{Zr}_2\text{O}_3\text{Na}-\text{O}_3$ sont parallèles à C_H (b), alors que $\text{O}_3\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Li}-\text{O}_3$ ne le sont pas (a).

Tableau IV-3

Distances et Angles interatomiques dans $\text{Li Ti}_2(\text{PO}_4)_3$
 (Les écarts types sont donnés entre parenthèses)

P(1)-O(1)	1.527(2)	O(1)-P(1)-O(5)	109.74(10)
P(1)-O(3)	1.518(2)	O(3)-P(1)-O(4)	109.84(10)
P(1)-O(4)	1.527(2)	O(3)-P(1)-O(5)	106.57(10)
P(1)-O(5)	1.529(2)	O(4)-P(1)-O(5)	112.06(10)
P(2)-O(2)	1.530(2)	O(2)-P(2)-O(2)	109.66(10)
P(2)-O(2)	1.530(2)	O(2)-P(2)-O(6)	112.04(10)
P(2)-O(6)	1.520(2)	O(2)-P(2)-O(6)	106.81(10)
P(2)-O(6)	1.520(2)	O(2)-P(2)-O(6)	106.81(10)
O(1)-P(1)-O(3)	112.09(10)	O(2)-P(2)-O(6)	112.04(10)
O(1)-P(1)-O(4)	106.62(10)	O(6)-P(2)-O(6)	109.55(10)
Ti-O(1)	1.880(2)	O(1)-Ti-O(2)	94.02(8)
Ti-O(2)	1.882(2)	O(1)-Ti-O(3)	88.77(8)
Ti-O(3)	1.961(2)	O(1)-Ti-O(4)	94.63(8)
Ti-O(4)	1.972(2)	O(1)-Ti-O(5)	93.55(8)
Ti-O(5)	1.872(2)	O(1)-Ti-O(6)	170.98(8)
Ti-O(6)	1.970(2)	O(2)-Ti-O(3)	94.53(8)
		O(2)-Ti-O(4)	170.89(8)
O(2)-Ti-O(5)	94.13(8)	O(3)-Ti-O(6)	82.34(8)
O(2)-Ti-O(6)	88.20(8)	O(4)-Ti-O(5)	88.22(8)
O(3)-Ti-O(4)	82.79(8)	O(4)-Ti-O(6)	82.82(8)
O(3)-Ti-O(5)	170.87(8)	O(5)-Ti-O(6)	95.02(8)
Li-O(3)	2 x 2.257(2)	O(3)-Li-O(3)	179.19(7)
Li-O(4)	2 x 2.258(2)	O(3)-Li-O(4)	70.34(7)
Li-O(6)	2 x 2.252(2)	O(3)-Li-O(4)	109.66(7)
O(4)-Li-O(4)	179.97(7)	O(3)-Li-O(6)	70.06(7)
O(4)-Li-O(6)	70.65(7)	O(3)-Li-O(6)	109.94(7)
O(4)-Li-O(6)	109.35(7)	O(6)-Li-O(6)	179.97(7)



Cette phase correspond à un maximum de conductivité (cf. chapitre III).

1 - Conditions expérimentales

Les conditions de mesures des intensités de rayons X sont résumées dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4
Données de la collecte

Diffractomètre 4 cercles CAD 4	
Monochromateur	: lame graphite
Longueur d'onde	: $MoK\alpha \quad \lambda = 0,7098 \text{ \AA}$
Dimension du cristal (mm)	: $0,08 \times 0,08 \quad 0,08$
Angle θ maximum	: 30°
Mode de mesure	: balayage en ω
Vitesse de balayage	: $0,04^\circ \text{ s}^{-1}$
Nombre de réflexions mesurées	: 3175
Nombre de réflexions utilisées pour l'affinement	: 1200
$a = 14,757(3) \text{ \AA}, b = 8,521(2) \text{ \AA}, c = 8,521(2) \text{ \AA}, \beta = 125,26(4)$	

Comme pour $LiTi_2(PO_4)_3$, les intensités ont été moyennées dans le groupe ponctuel $2/m$, donnant un facteur de consistance interne très grand, de l'ordre de 42 %. A ce stade, nous avons transformé la maille rhomboédrique (a_h, b_h, c_h) en une maille monoclinique $P2_1/n$ (a, b, c) avec $\beta \approx 90^\circ$ (cf. phase III) à l'aide de la matrice M :

$$M = \begin{pmatrix} 1/2 & \bar{1}/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & \bar{1}/2 \\ 0 & 2 & 1 \end{pmatrix}$$

La transformation nous a permis de décèler un axe binaire suivant y, et a montré que le système était centré (I). Une deuxième transformation (indiquée par la figure IV-2), nous a conduit au groupe C2/c avec un facteur de consistance interne de 2 % sur les raies normales. Les paramètres de maille ainsi trouvés sont très voisins de ceux de la maille de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

Maille C (a', b', c')

Maille I (a, b, c)

$$\begin{bmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}$$

$$a' = 14,757$$

$$a = 8,521$$

$$b' = 8,521$$

$$b = 8,521$$

$$c' = 8,521$$

$$c = 12,049$$

$$\beta' = 125,26$$

$$\beta = 89,9$$

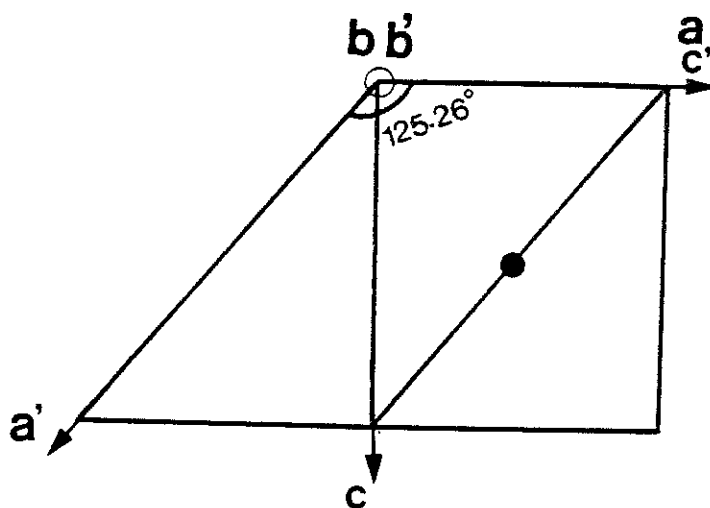


Fig. IV-2 : Transformation de la maille monoclinique (I) (a, b, c) à la maille monoclinique (C) (a', b', c')

2 - Détermination de la structure

Avec les positions atomiques de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, le résidu cristallographique de l'affinement de cette structure est de 14 %. Le calcul de Patterson a révélé une nette différence de cette structure avec celle de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$; à ce moment, nous étions forcés de déterminer la structure indépendamment de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

L'analyse structurale a été effectuée par la méthode directe. Le programme MULTAN (Germain), a permis d'obtenir une synthèse de Fourier qui nous a conduit à la localisation des atomes de titane. Les six sites d'oxygène de la structure ont été déterminés par une deuxième synthèse de Fourier. Une synthèse de Fourier-différence nous a révélé un site de lithium. Leurs coordonnées atomiques ont été affinées jusqu'aux valeurs correspondant aux indices résiduels $R = 4$ %. Nous n'avons pas fait de correction d'absorption, ni d'extinction.

L'affinement a conduit à la composition $x \approx 0,06$, en affinant la population du site occupé par Ti. Nous n'avons pu déterminer qu'un seul site de lithium qui est l'équivalent de celui de la phase $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Les autres sites occupés par le lithium n'ont pas pu être déterminés avec précision. Une étude par diffraction neutronique permettra, en principe, de mieux révéler le deuxième site de lithium, et de déterminer avec précision la composition x du cristal étudié.

Le tableau IV-5 donne les coordonnées de positions atomiques et les facteurs d'agitation thermiques isotropes.

Dans le tableau IV-6 sont consignés les facteurs de températures anisotropes.

3 - Description de la structure et discussion

$\text{Li}_{1,06} \text{Ti}_{1,96} \text{In}_{0,06} (\text{PO}_4)_3$ conserve la charpente $[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]$ avec $\text{M} = \text{Ti}, \text{In}$ et elle est de type Nasicon. Mais il semble que cette structure soit différente de celle de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ vu précédemment puisque pour la première les files $\text{O}_3\text{-M-O}_3\text{-Li-O}_3\text{-M-O}_3$ sont parallèles à l'axe ternaire (Fig.IV-3) alors que pour la dernière ces mêmes files ne sont pas parallèles à l'axe ternaire C_H (Fig.IV-1). Ce qui explique les différences trouvées pour la fonction de Patterson.

Mais l'examen des deux figures citées ci-dessus montre que les deux structures sont semblables par une inversion et une rotation autour de b (Fig.IV-4), il est possible de les amener en superposition. Effectivement les coordonnées atomiques des deux structures sont reliées par la relation:

$$X_n = M X_0 + T$$

avec :

X_n : coordonnées atomiques de la structure de type Nasicon (n)

X_0 : coordonnées atomiques de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x=0.0$)

$$M = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 2 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix} \quad \text{et } T \text{ une translation } 0, 1/2, 1/2$$

La figure IV-5 montre que la structure de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ projetée suivant b après transformation par la relation matricielle ci dessus a elle aussi la structure Nasicon. Donc les deux composés, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_{1,06}\text{Ti}_{0,94}\text{In}_{0,06}(\text{PO}_4)_3$ ont exactement la même structure, seul un choix de maille différent pour ces deux composés a pu laisser croire qu'on pouvait être en présence de deux structures différentes. Ceci est à associer à la comparaison faite par Hong entre le Nasicon $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ et le composé $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ qu'il a appelé anti-Nasicon pour lequel il indique que les files $\text{O}_3\text{-M-O}_3\text{-Na-O}_3\text{-M-O}_3$ ne sont pas parallèles à l'axe ternaire. Il apparait d'après ce qui vient d'être vu que le Nasicon et l'anti-Nasicon sont probablement une seule et même structure qui ont été décrite avec des choix de mailles différents comme cela s'est produit pour $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_{1,06}\text{Ti}_{1,94}\text{In}_{0,06}(\text{PO}_4)_3$, malgré l'apparition des réflexions 015 et 021 (groupe $R\bar{3}C$ ou 112 et 221 dans le groupe $C2/c$) dans l'anti Nasicon. Ces réflexions sont éteintes dans le Nasicon. Or, aussi bien pour $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ que pour $\text{Li}_{1,06}\text{Ti}_{1,94}\text{In}_{0,06}(\text{PO}_4)_3$ ces raies existent et sont très fortes.

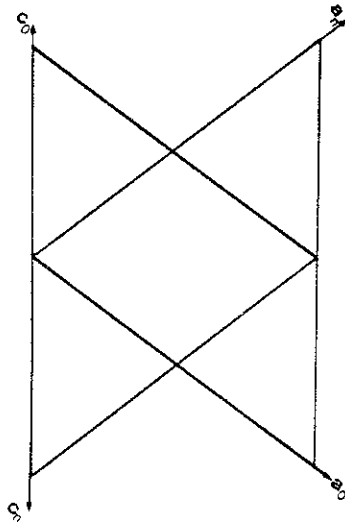


Fig. IV-4 : Relation entre la maille (a_0, b_0, c_0) de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ et (a_n, b_n, c_n) du Nasicon : $a_n = a_0 + 2c_0$ $b_n = -b_0$ $c_n = -c_0$

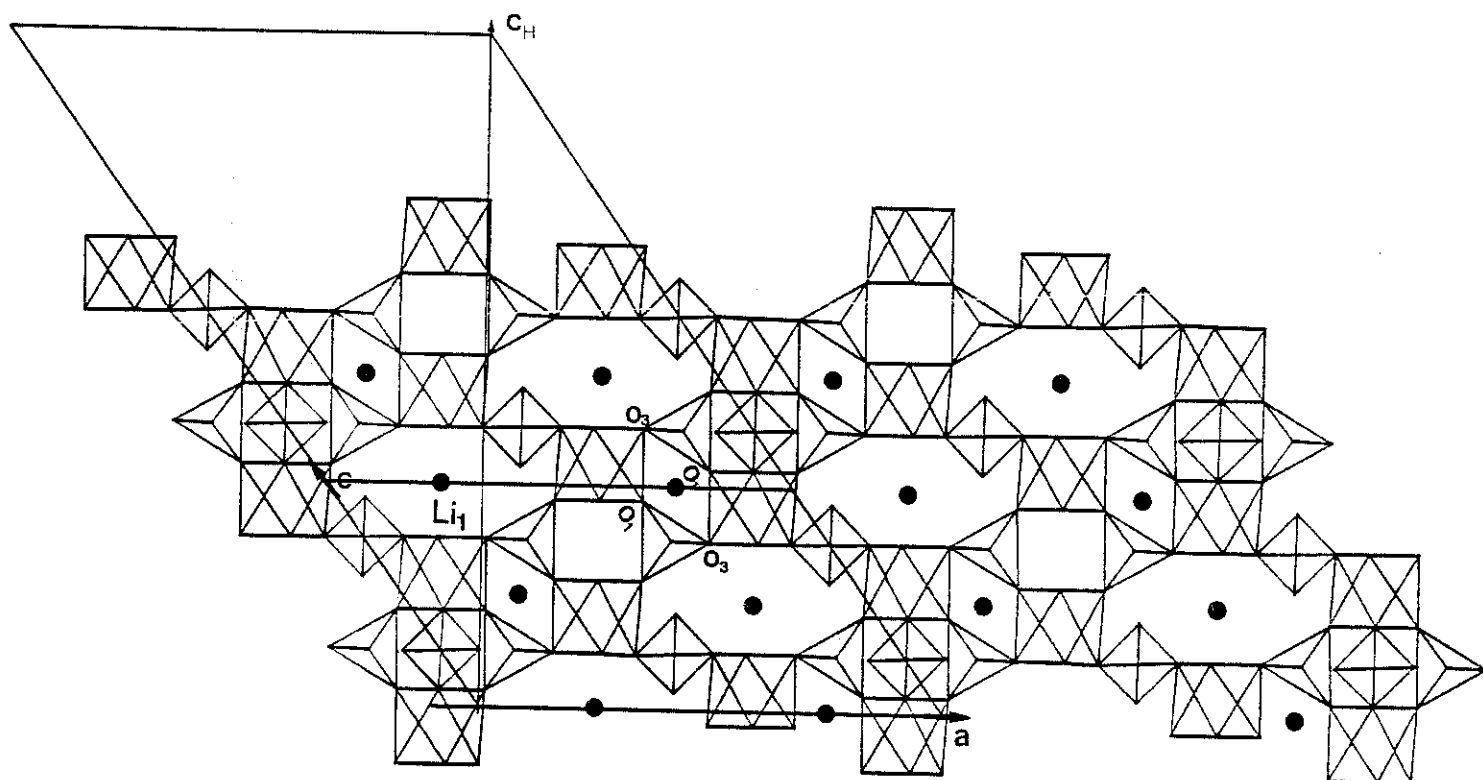


Fig. IV-3 : Projection de la structure $\text{Li}_{1,06}\text{Ti}_{1,94}\text{In}_{0,06}(\text{PO}_4)_3$ suivant b

Tableau IV-5

Positions atomiques et facteurs thermiques équivalents

(Les écarts types sont donnés entre parenthèses)

$$B_{eq} = 8\pi^2 / 3 \sum_i U_{ii}$$

	X	Y	Z	B _{eq}
Ti	0.10799(4)	0.75006(5)	0.07395(6)	0.46(3)
P(1)	0.14538(6)	0.39540(8)	0.25006(10)	0.56(3)
P(2)	0.00000	0.95931(11)	0.25000	0.55(4)
O(1)	0.15233(19)	0.3470(3)	0.4289(3)	1.23(10)
O(2)	0.15721(18)	0.57411(25)	0.2563(3)	1.07(10)
O(3)	0.23706(17)	0.3204(3)	0.2434(3)	1.02(9)
O(4)	0.06192(18)	0.0620(3)	0.4294(3)	1.15(9)
O(5)	0.03543(17)	0.3405(2)	0.0717(3)	1.31(10)
O(6)	0.08630(17)	0.8566(3)	0.2563(3)	1.07(10)
Li	0.2500	0.2500	0.0000	4.4(3)

Tableau IV-6Table des facteurs thermiques anisotropes U_{ij}(x 10⁴)

$$T = \exp (-2\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^*)$$

(Les écarts types sont donnés entre parenthèses)

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ti	0.0059(1)	0.0056(2)	0.0060(2)	0.0005(1)	0.0035(8)	0.0004(1)
P(1)	0.0061(3)	0.0064(3)	0.0092(3)	0.00020(22)	0.0046(3)	0.00125(23)
P(2)	0.0098(4)	0.0054(4)	0.0089(4)	0	0.0072(4)	0
O(1)	0.0195(11)	0.0168(10)	0.0163(10)	0.0033(8)	0.0139(9)	0.0055(8)
O(2)	0.0151(10)	0.0089(9)	0.0137(10)	0.0027(8)	0.0064(8)	0.0023(8)
O(3)	0.0102(9)	0.0153(10)	0.0147(9)	-0.0048(8)	0.0079(8)	0.0030(8)
O(4)	0.0186(10)	0.0135(10)	0.0110(9)	-0.0055(8)	0.0081(8)	-0.0061(8)
O(5)	0.0086(9)	0.0159(10)	0.0182(10)	-0.0018(8)	0.0036(8)	-0.0009(6)
O(6)	0.0143(9)	0.0122(9)	0.0126(9)	0.0069(8)	0.0093(8)	0.0013(8)
Li	4.4(3)					

TABLEAU IV-7

Distances et Angles interatomiques dans $\text{Li}_{1.06}\text{Ti}_{1.94}\text{In}_{0.06}(\text{PO}_4)_3$
 (Les écarts types sont donnés entre parenthèses)

P(1)-O(1)	1.520(3)	O(1)-P(1)-O(5)	109.79(10)
P(1)-O(2)	1.523(3)	O(2)-P(1)-O(3)	109.75(10)
P(1)-O(3)	1.526(3)	O(2)-P(1)-O(5)	111.64(10)
P(1)-O(5)	1.527(3)	O(3)-P(1)-O(5)	106.71(10)
P(2)-O(4)	1.524(3)	O(4)-P(2)-O(6)	106.98(10)
P(2)-O(4)	1.524(3)	O(4)-P(2)-O(6)	112.20(10)
P(2)-O(6)	1.525(3)	O(4)-P(2)-O(4)	109.34(10)
P(2)-O(6)	1.525(3)	O(6)-P(2)-O(6)	109.21(10)
O(1)-P(1)-O(2)	107.22(10)		
O(1)-P(1)-O(3)	111.78(10)		
Ti-O(1)	1.891(2)	O(1)-Ti-O(2)	94.15(8)
Ti-O(2)	1.976(2)	O(1)-Ti-O(3)	87.88(8)
Ti-O(3)	1.974(2)	O(1)-Ti-O(4)	94.13(8)
Ti-O(4)	1.893(2)	O(1)-Ti-O(5)	94.20(8)
Ti-O(5)	1.889(2)	O(1)-Ti-O(6)	171.11(8)
Ti-O(6)	1.976(2)	O(2)-Ti-O(3)	83.11(8)
		O(2)-Ti-O(4)	171.28(8)
O(2)-Ti-O(5)	87.86(8)	O(3)-Ti-O(6)	88.40(8)
O(2)-Ti-O(6)	94.15(8)	O(4)-Ti-O(5)	94.24(8)
O(3)-Ti-O(4)	94.48(8)	O(4)-Ti-O(6)	83.42(8)
O(3)-Ti-O(5)	170.87(8)	O(5)-Ti-O(6)	94.12(8)
Li-O(2)	2.278(2)	O(2)-Li-O(6)	70.37(8)
Li-O(3)	2.275(2)	O(2)-Li-O(6)	109.63(7)
Li-O(6)	2.266(2)	O(3)-Li-O(6)	109.27(7)
O(2)-Li-O(3)	70.26(7)	O(3)-Li-O(6)	70.73(7)
O(2)-Li-O(3)	109.74(7)		

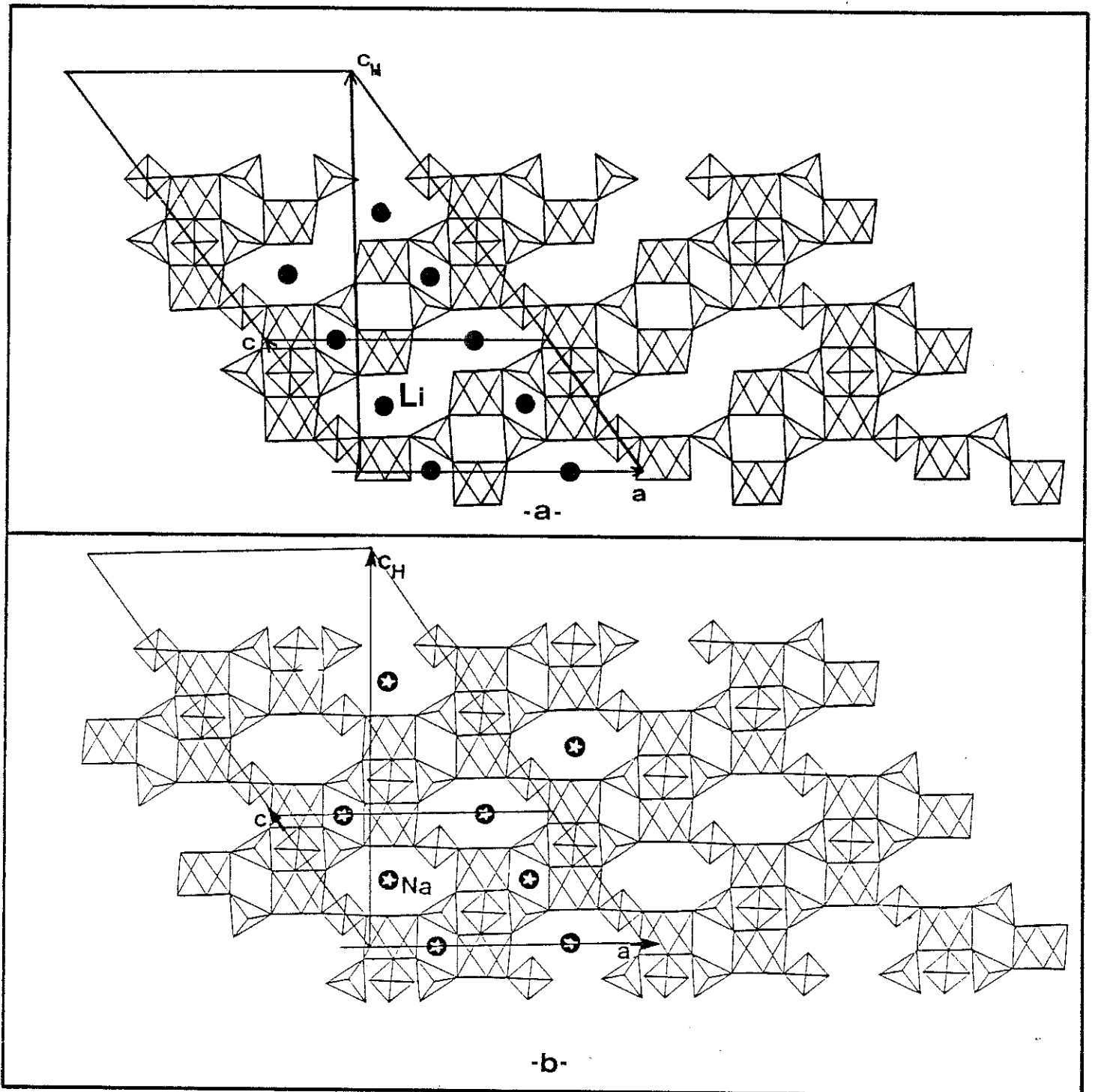


Fig. IV-5 : Projection selon l'axe b de:

a) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ $C2/c$ après transformation

b) $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ $C2/c$

L'axe C_H hexagonal est représenté. les files $\text{O}_3\text{-Ti-O}_3\text{-Li-O}_3$ sont parallèles à C_H

C - MOBILITE ET CHEMIN DE CONDUCTION DE LITHIUM

D'après Hong (2), on peut considérer que la migration des ions alcalins dans une structure n'est possible que si le plus petit diamètre D_m des goulots d'étranglement est supérieur à deux fois la somme des rayons ioniques de l'ion alcalin et de l'oxygène, (soit 3,78 Å pour l'ion Li^+). La mobilité est également favorisée par une occupation partielle des sites de l'ion alcalin ou l'existence de lacunes.

Un autre facteur important est l'interconnexion entre les sites de l'ion mobile, en l'occurrence le Lithium.

Plusieurs auteurs ont pensé que la migration à grande distance dans le cas du Nasicon (2) impose que l'ion mobile traverse successivement les sites M_I et M_{II} (cf. introduction). Mais Tran Qui D. et al. (5) ont montré par l'évolution thermique de la carte de densité électronique de la phase $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ que la diffusion avait lieu directement entre sites M_{II} . Ce résultat a été obtenu sur un cristal dont tous ces sites étaient occupés: pour généraliser, il serait indispensable de réaliser une étude similaire sur une phase lacunaire. Cela aurait pu être étudié avec la composition $X = 0,06$ du système $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$, mais comme le facteur de diffusion du lithium est faible, les rayons X ne peuvent le détecter. Il est donc indispensable de faire de la diffraction neutronique: actuellement, la dimension des cristaux obtenus ne le permet pas.

Pour la composition $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ($X = 0$), seul le site $\text{Li}(1)$ est occupé, la conductivité est faible étant donné le petit nombre de porteurs. Une augmentation très faible de concentration en lithium ($X = 0,3$) entraîne une déstabilisation du site $\text{Li}(1)$ (6), le nombre de porteurs croît, il en résulte une importante augmentation de la conductivité avec la composition associée à un goulot d'étranglement plus grand.

II - PHASE II $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ $0.4 < x < 1.2$ (7)

Le système est orthorhombique, de groupe Pbca, $a = 8,647(2) \text{ \AA}$, $b = 8,807(2) \text{ \AA}$, $c = 24,328(3) \text{ \AA}$.

1 - Conditions expérimentales

Le cristal utilisé avait la forme parallélépipédique, de dimension $0,16 \times 0,08 \times 0,06 \text{ mm}$. Il est monté sur un diffractomètre Nonius utilisant la radiation $\text{MoK}\alpha$. Toutes les raies du domaine angulaire $0 < \theta < 30$ avec $I \geq 0$ sont mesurées avec un balayage en ω à une vitesse $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$. Le fond continu était mesuré durant 10 s à chaque extrémité du domaine de mesure. Un nombre total de 6700 réflexions est mesuré: il correspond à 1923 réflexions indépendantes dans le groupe ponctuel mmm. Finalement, seules 1265 réflexions indépendantes sont retenues pour l'affinement de la structure satisfaisant au critère $|F| < 3\sigma(F)$ (après avoir supprimé auparavant des raies très intenses faisant appel à l'atténuateur). Nous n'avons pas fait de corrections d'absorption, le coefficient d'absorption linéaire vaut $19,4 \text{ cm}^{-1}$ pour $\lambda\text{MoK}\alpha$.

2 - Détermination de la structure

L'analyse structurale a été effectuée par la méthode directe. Le programme MULTAN (Germain) a permis d'obtenir une première synthèse de Fourier qui nous a conduit à la localisation des atomes de titane et d'indium sur chacun de leur site. Les atomes d'oxygène de la structure ont été déterminés par une deuxième synthèse de Fourier. Après avoir affiné les facteurs thermiques isotropes de tous les atomes, nous avons libéré la population des sites des atomes lourds (In,Ti) tout en fixant les positions atomiques et les facteurs thermiques. Les taux d'occupation du site de l'indium et du site de titane sont respectivement 0,845 et 1,495, ce qui montre que Ti et In sont présents sur les deux sites avec des proportions différentes. La synthèse de Fourier différence confirme cette hypothèse.

L'introduction de ces atomes dans le même site, en tenant compte des contraintes et en affinant seulement la multiplicité de l'indium, celle de titane étant corrigée de telle manière que $pp_{Ti} + pp_{In} = 1$ dans un même site (avec pp_X : population de l'atome X dans le site), nous a donné comme facteurs de confiance :

$$R = 6,4 \%, R_w = 6,8 \%$$

avec pour le site Ti, ($pp_{Ti} = 0,6$ et $pp_{In} = 0,4$) et pour le site In, ($pp_{Ti} = 0,3$ et $pp_{In} = 0,7$).

A ce stade de l'affinement, nous avons transformé les facteurs thermiques en anisotropique, ce qui nous a conduit à un résidu $R = 4,7 \%$ et $R_w = 5,2 \%$.

La synthèse de Fourier différence nous a révélé trois sites de lithium. La position du lithium Li(2) (0,478 ; 0,50 ; 0,50) est tout près du centre de symétrie (1/2, 1/2, 1/2). Cet atome a été introduit en le plaçant dans la position spatiale (4b) avec un taux d'occupation initial 1/2 fixe. L'affinement montre une augmentation du résidu. Une carte de Fourier différence révèle des pics autour de la position de ce lithium. Lorsque le taux d'occupation du Li(2) est affiné, il diverge. Le meilleur affinement est obtenu en plaçant Li(2) dans la position générale, avec un taux d'occupation fixe 1,0, le résidu final est de 2 %. Ce phénomène peut être interprété par une délocalisation de Li sur ce site. Les taux d'occupation des sites de lithium correspondent à la stoechiométrie de la formule chimique ($pp_{Li(1)} = 0,743$; $pp_{Li(2)} = 1,0$; $pp_{Li(3)} = 0,277$; $\Sigma pp_{Li} = 2,02$ avec pp : population), ce qui correspond à une formule $Li_{2,02}In_{1,08}Ti_{0,92}(PO_4)_3$ avec $x_{In} = 1,08$ qui est en bon accord avec la formule théorique $Li_{2,08}In_{1,08}Ti_{0,92}(PO_4)_3$.

Les paramètres d'affinements correspondants sont donnés dans le tableau IV-8. Le tableau IV-9 donne les facteurs thermiques anisotropes.

Tableau IV-8

Positions atomiques et facteurs thermiques équivalents

(Les écarts types sont donnés entre parenthèses)

$$B_{eq} = 8\pi^2 / 3 \sum_i U_{ij}$$

	X	Y	Z	B _{eq}
ln(1)	0.4987(6)	-0.20719(3)	-0.56993(2)	0.874(6)
ln(2)	-0.49952(4)	0.21574(3)	0.32154(1)	0.903(5)
P(1)	-0.7085(1)	0.4925(1)	0.62107(4)	1.07(2)
P(2)	0.1418(1)	-0.8562(1)	-0.20032(4)	0.94(2)
P(3)	-0.6566(1)	-0.6321(1)	-0.05172(4)	1.18(2)
O(1)	-0.7988(4)	0.3889(4)	0.6582(2)	3.55(7)
O(2)	-0.9050(4)	0.0768(4)	-0.3428(1)	2.47(6)
O(3)	-0.6108(4)	-0.6730(5)	-0.1086(1)	3.78(8)
O(4)	-0.6236(4)	-0.4643(3)	-0.0402(1)	2.23(6)
O(5)	-0.6885(4)	-0.5974(4)	0.0882(2)	3.44(7)
O(6)	-0.5738(4)	0.2329(3)	0.4893(1)	2.83(7)
O(7)	-0.6181(4)	0.4021(4)	0.5787(2)	3.43(7)
O(8)	-0.4166(4)	-0.7377(3)	0.2593(1)	2.43(6)
O(9)	-0.5809(3)	-0.5126(3)	-0.2161(1)	1.77(5)
O(10)	0.0822(4)	-0.8055(5)	-0.1444(1)	2.79(6)
O(11)	-0.6825(3)	-0.8609(3)	0.2014(1)	1.90(5)
O(12)	-0.8307(3)	0.1513(4)	0.4565(1)	2.28(6)
Li(1)	0.038(1)	0.038(1)	0.2881(4)	2.0(2)
Li(2)	0.4785(8)	0.501(2)	0.5020(5)	1.9(1)
Li(3)	0.834(4)	0.440(4)	0.003(1)	3.6(6)

Tableau IV-9Table des facteurs thermiques anisotropes U_{ij} ($\times 10^4$)

$$T = \exp \left(-2\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^* \right)$$

(Les écarts types sont donnés entre parenthèses)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
In(1)	0.0101(1)	0.0101(1)	0.0141(1)	-0.0006(2)	-0.0014(2)	0.0011(1)
Ti(1)	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
Ti(2)	0.0098(2)	0.0102(2)	0.0132(2)	0.0004(2)	0.0007(2)	-0.0003(2)
In(2)	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
P(1)	0.0095(4)	0.0101(4)	0.0211(4)	0.0009(4)	-0.0011(4)	-0.0036(4)
P(2)	0.0105(4)	0.0112(4)	0.0140(4)	-0.0011(4)	-0.0008(4)	-0.0010(4)
P(3)	0.0127(4)	0.0160(4)	0.0162(4)	-0.0053(4)	-0.0010(4)	0.0006(4)
O(1)	0.040(2)	0.040(2)	0.055(2)	-0.009(2)	0.017(2)	0.013(2)
O(2)	0.030(2)	0.026(2)	0.038(2)	0.003(1)	0.017(1)	0.004(1)
O(3)	0.044(2)	0.062(2)	0.038(2)	-0.019(2)	0.018(2)	-0.022(2)
O(4)	0.040(2)	0.015(1)	0.030(1)	-0.006(1)	-0.010(1)	0.005(1)
O(5)	0.044(2)	0.043(2)	0.044(2)	0.012(2)	0.026(2)	-0.001(2)
O(6)	0.038(2)	0.020(1)	0.050(2)	0.002(1)	-0.025(2)	-0.004(1)
O(7)	0.046(2)	0.035(2)	0.049(2)	0.002(2)	0.021(2)	-0.018(2)
O(8)	0.040(2)	0.017(1)	0.035(2)	0.002(1)	0.018(1)	-0.005(1)
O(9)	0.029(1)	0.018(1)	0.021(1)	0.006(1)	0.003(1)	-0.001(1)
O(10)	0.031(2)	0.044(2)	0.031(2)	-0.012(2)	0.014(1)	-0.019(1)
O(11)	0.013(1)	0.028(1)	0.031(1)	0.001(1)	-0.001(1)	-0.010(1)
O(12)	0.014(1)	0.040(2)	0.032(2)	0.006(1)	0.002(1)	0.000(1)
Li(1)	2.0(2)					
Li(2)	1.88(9)					
Li(3)	3.6(6)					

3 - Discussion de la structure

a) Charpente

La structure est constituée de tétraèdres PO_4 et d'octaèdres MO_6 avec $\text{M} = \text{In}, \text{Ti}$ formant un motif constitué de deux octaèdres différents liés par trois tétraèdres $[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]$; c'est le même type de motif que pour Nasicon (2), par contre l'assemblage diffère dans les deux structures.

Dans la structure de la phase II, les motifs se groupent deux à deux par deux sommets communs formant ainsi un canal C(1) suivant l'axe a et un groupement de quatre octaèdres et six tétraèdres est mis en évidence: il peut être considéré comme une unité de base pour la description de cette structure, Fig. IV-6.

Ces unités sont liées par les sommets pour former deux chaînes dans le plan bc (une de ces chaînes est hachurée sur la figure IV-6, l'autre ne l'est pas). Ces chaînes sont empilées suivant l'axe a par la mise en commun pour chaque polyèdre d'un sommet avec un polyèdre de même nature du plan voisin. Les deux chaînes sont tournées de 90° , l'une par rapport à l'autre, l'assemblage de ces chaînes se fait par la mise en commun des sommets et un deuxième canal C(2) est formé suivant a.



Fig. IV-6 : Projection de la structure $\text{Li}_{2,08}\text{Ti}_{0,92}\text{In}_{1,08}(\text{PO}_4)_3$ suivant [100]

a) Projection suivant la moitié inférieure cote $x = 0,5$

b) Projection suivant la moitié supérieure cote $x \approx 1$

La chaîne formée par l'unité de base constituée de 2 motifs $[M_2P_3O_{12}]$ tous orientés dans le même sens est hachurée, celle tournée d'environ 90° ne l'est pas.

b) Coordination de lithium

Les distances interatomiques sont données dans le tableau IV-10. La structure présente deux sites tétraédriques occupés par le lithium :

- Li(1) partiellement rempli dans le canal C(2), avec la distance moyenne Li(1)–O de 2,005(7) Å. Ce site partage deux arêtes avec deux octaèdres différents par l'intermédiaire de O(2) et O(11) pour l'un et O(8) et O(9) pour l'autre,

- le site Li(3) presque vide dans le canal C(1), la distance moyenne Li(3)–O est de 2,05(2) Å. Ce site partage une arête avec l'octaèdre In(2)–O₆ par l'intermédiaire de O(6) et O(7) et deux sommets avec deux octaèdres différents,

Dans ce composé le lithium occupe aussi un site octaédrique Li(2). Ce site octaédrique partage une face commune O(6)–O(7)–O(12) avec le tétraèdre Li(3) de telle façon qu'il se forme un chaînon fini Li(2)–Li(3)–Li(2) Fig. IV-7. Les distances entre les oxygènes O(6)–O(7) ; O(6)–O(12) ; et O(7)–O(12) sont respectivement 2,661 ; 3,858 et 3,719 Å. Les lithiums de 2 chaînons voisins sont distants de 4,635 Å.

Tableau IV-10Distances interatomiques (Å) dans $\text{Li}_{2.08}\text{Ti}_{0.92}\text{In}_{1.08}\text{P}_3\text{O}_{12}$

(Les écarts types sont donnés entre parenthèses)

P(1)-O(1) 1.504(2)	P(2)-O(8) 1.520(2)	P(3)-O(3) 1.484(3)
P(1)-O(2) 1.511(2)	P(2)-O(9) 1.524(2)	P(3)-O(4) 1.531(2)
P(1)-O(5) 1.512(2)	P(2)-O(10) 1.522(2)	P(3)-O(6) 1.515(2)
P(1)-O(7) 1.519(2)	P(2)-O(11) 1.520(2)	P(3)-O(12) 1.528(2)

Moyenne 1.511(2)	Moyenne 1.521(2)	Moyenne 1.514(3)
------------------	------------------	------------------

In(1)-O(4) 1.980(1)	In(2)-O(1) 2.026(3)
In(1)-O(5) 1.956(1)	In(2)-O(2) 2.068(2)
In(1)-O(6) 2.077(1)	In(2)-O(3) 1.988(2)
In(1)-O(7) 2.013(1)	In(2)-O(8) 2.102(2)
In(1)-O(10) 1.945(1)	In(2)-O(9) 2.130(2)
In(1)-O(12) 2.018(1)	In(2)-O(11) 2.109(2)

Moyenne 1.998(1)	Moyenne 2.070(2)
------------------	------------------

	Li(2)-O(6) 2.49(1)	
Li(1)-O(2) 2.029(8)	Li(2)-O(6) 2.43(1)	Li(3)-O(4) 2.04(3)
Li(1)-O(8) 1.933(7)	Li(2)-O(7) 2.22(1)	Li(3)-O(6) 2.00(3)
Li(1)-O(9) 2.045(7)	Li(2)-O(7) 2.46(1)	Li(3)-O(7) 2.06(3)
Li(1)-O(11) 2.015(7)	Li(2)-O(12) 2.45(1)	Li(3)-O(12) 2.10(3)
	Li(2)-O(12) 2.15(11)	
Moyenne 2.005(7)	Moyenne 2.35(1)	Moyenne 2.05(3)

Li(1)-Li(1) 4.705(6)
Li(1)-Li(1) 4.824(6)
Li(2)-Li(3) 4.72(3)
Li(2)-Li(3) 1.36(3)
Li(3)-Li(3) 4.64(2)

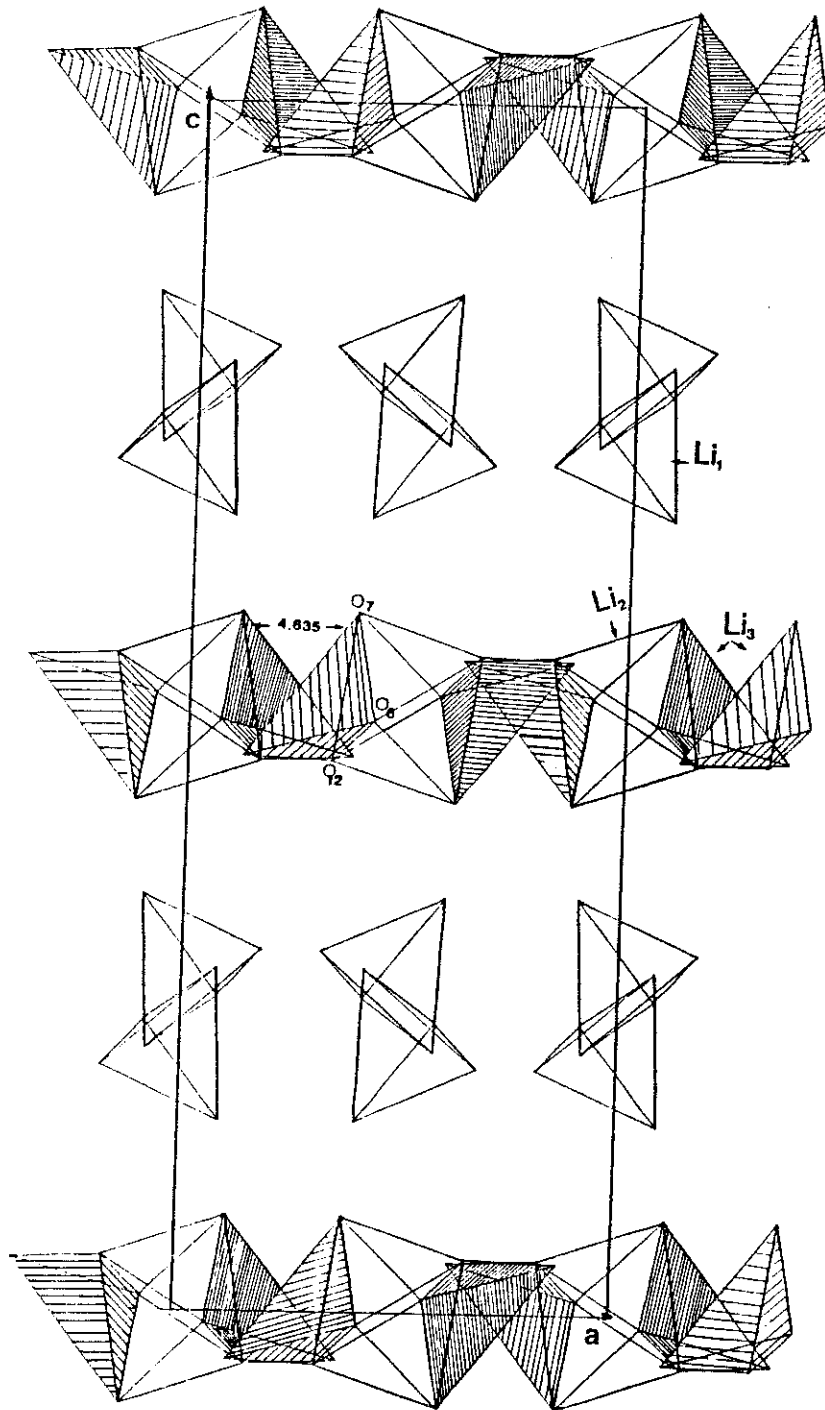


Fig. IV-7: Les sites de lithium dans $\text{Li}_{2,08}\text{In}_{1,08}\text{Ti}_{0,92}(\text{PO}_4)_3$. Les chainons $\text{Li}(2)-\text{Li}(3)-\text{Li}(2)$ se trouvent à $z = 0$ et $z = 1/2$.

Les atomes de lithium ont de forts facteurs thermiques (tableau IV-9) (comme on peut le prévoir pour un composé conducteur ionique à ion Li^+). Mais ceux des oxygènes sont anormalement élevés: ils traduisent probablement une instabilité de la structure. Le désordre de l'ion mobile Li^+ laisse prévoir une bonne conductivité du système. En effet σ reste comprise entre 10^{-3} et $10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 300°C dans cette phase (tableau IV-11).

Tableau IV-11

Conductivité ionique dans la phase II $0,4 < x < 1,2$

x	$\sigma_{300^\circ\text{C}} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	
0,5	8,8	10^{-3}
0,6	7,0	10^{-3}
0,8	4,8	10^{-3}
1,0	4,2	10^{-3}

A - VARIATION DE PARAMETRE DE MAILLE AVEC LA COMPOSITION

Sur la Fig. I-11 du chapitre I, nous avons porté la variation des paramètres cristallins en fonction de la concentration en indium. Les paramètres sont sensibles à la différence de taille entre Ti^{4+} ($r = 0,60 \text{ \AA}$) et In^{3+} ($r = 0,80 \text{ \AA}$) (8), ainsi qu'au nombre d'ions Li^+ dans les sites Li(1) et Li(3). Comme ces sites sont situés entre les motifs $[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]$, le long des trois axes, les paramètres de maille sont donc sensibles aux taux d'occupation des sites tétraédriques Li(1) et Li(3).

B - MOBILITE ET CHEMINS DE CONDUCTION DU LITHIUM

A l'aide des renseignements structuraux, il est possible de proposer un mécanisme de conduction. Etant donné que les lacunes (notées $\square$) se répartissent uniquement dans les sites tétraédriques $\square_{\text{Li}(1)}$ et $\square_{\text{Li}(3)}$, plusieurs types de déplacements sont envisageables, Fig. IV-7 :

- échanges entre les sous-réseaux cationiques $\text{Li}(1) \rightarrow \square_{\text{Li}(3)}$; $\text{Li}(2) \rightarrow \square_{\text{Li}(1)}$ et $\text{Li}(2) \rightarrow \square_{\text{Li}(3)}$.

- échanges au sein du sous-réseau $\text{Li}(1)$; $\text{Li}(1) \rightarrow \square_{\text{Li}(1)}$.

Les échanges entre le sous-réseau $\text{Li}(1)$ et ceux de $\text{Li}(2)$ et $\text{Li}(3)$ apparaissent peu probables car ils nécessitent le passage du cation Li^+ à travers l'arête commune $\text{O}(8)\text{--}\text{O}(9)$ de l'octaèdre $\text{In}(1)\text{O}_6$ (Fig. IV-6). Compte tenu du fait que la longueur de cette arête est égale à 2,656 Å et que les deux sites sont assez éloignés l'un de l'autre, ($\text{Li}(1)\text{--}\text{Li}(2) = 5,14(2)$ Å), un tel passage semble peu aisé à réaliser.

Les chaînons formés par les sites octaédriques $\text{Li}(2)$ et tétraédriques $\text{Li}(3)$ sont mi-pleins, en alternance un site plein, un site vide. Les cations Li^+ du site $\text{Li}(2)$ sautent continuellement dans le site $\text{Li}(3)$ vide, d'où la faible distance $\text{Li}(2)\text{--}\text{Li}(3) = 1,36(3)$ Å. Le cation peut continuer son déplacement selon le chaînon $\text{Li}(2)$, $\text{Li}(3)$, $\text{Li}(2)$, Fig. IV-7, puis saute sur un autre chaînon suivant l'axe *a* en passant par le goulot d'étranglement en forme de losange, Fig. IV-8 constitué d'oxygène $\text{O}(4)$ et $\text{O}(6)$. La diagonale $\text{O}(6)\text{--}\text{O}(6)$, est suffisamment grande à température ambiante pour permettre le saut ($\text{O}(6)\text{--}\text{O}(6) = 4,902(5)$ Å, tandis que la distance $\text{O}(4)\text{--}\text{O}(4)$ est de 2,964(5) Å est plutôt petite, mais il est concevable que la taille puisse augmenter avec la température.

Une séquence de déplacement analogue existe suivant l'axe *b*, le passage s'effectue à travers le goulot d'étranglement formé par $\text{O}(5)$, $\text{O}(6)$, $\text{O}(7)$ et $\text{O}(12)$, Fig. IV-9. Les diagonales $\text{O}(5)\text{--}\text{O}(6)$ et $\text{O}(7)\text{--}\text{O}(12)$ sont suffisamment grandes à température ambiante 4,108(2) Å et 3,719(2) Å respectivement. L'échange au sein du sous-réseau $\text{Li}(1)$ s'effectue suivant le canal $\text{C}(2)$. Le lithium peut sauter dans un autre site $\text{Li}(1)$ à travers des trous constitués par les oxygènes $\text{O}(1)$, $\text{O}(3)$ et $\text{O}(11)$ suivant l'axe *b* (Fig. IV-9), comme il peut sauter dans un autre site suivant l'axe *a* en passant par le goulot d'étranglement formé par les oxygènes $\text{O}(8)$ et $\text{O}(9)$, Fig. IV-8.

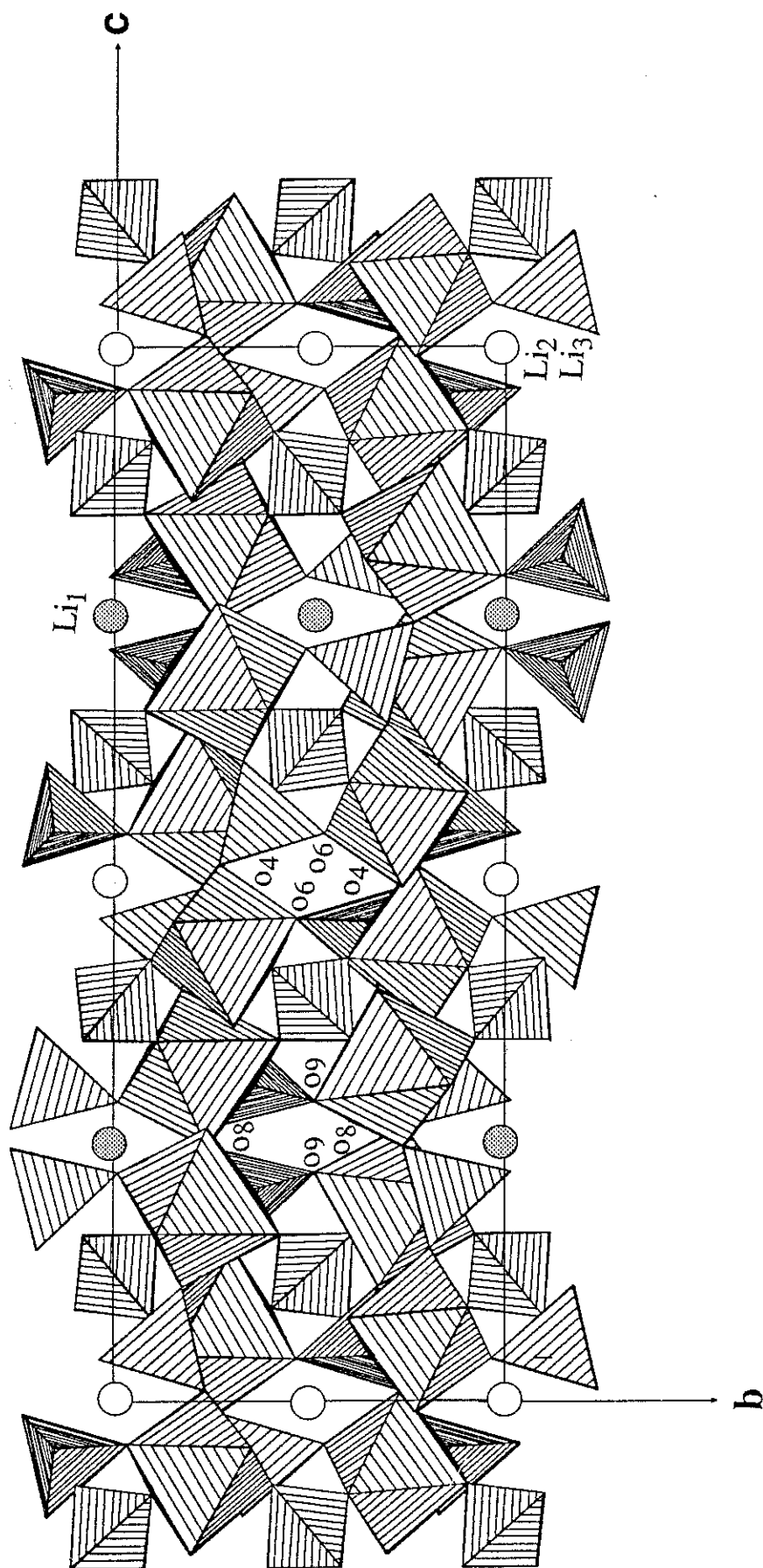


Fig. IV-8 : Projection de la structure $\text{Li}_{2,08}\text{Ti}_{0,92}\text{In}_{1,08}(\text{PO}_4)_3$ suivant a . Les atomes de lithium sont représentés (le cercle blanc représente à la fois les sites $\text{Li}(2)$ et $\text{Li}(3)$). Les oxygènes qui délimitent les canaux de passage de lithium sont indiqués.

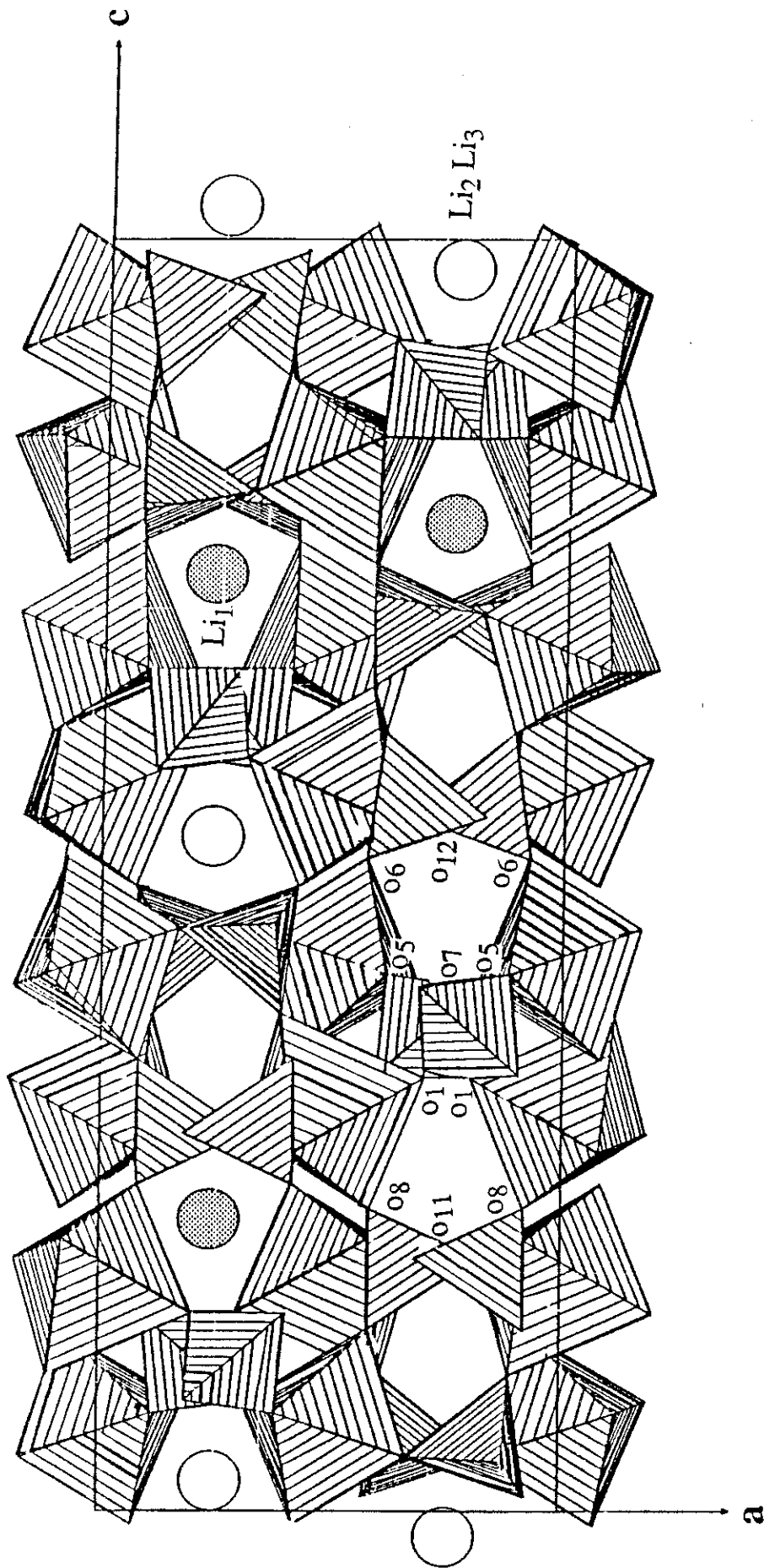


Fig. IV-9 : Projection de la structure $\text{Li}_{2,08}\text{Ti}_{0,92}\text{In}_{1,08}(\text{PO}_4)_3$ suivant b . Le mode de représentation utilisé est celui de la figure IV-6

Les diagonales O_8-O_8 et O_9-O_9 sont distantes de 4,345 et 4,626 Å respectivement.

Dans le tableau IV-12, nous résumons tous les sauts possibles avec la dimension des passages correspondants.

Tableau IV-12
Sauts et chemins de passages possibles de l'ion Li^+

Saut	Oxygène formant les goulots d'étranglement	Diamètres des goulots d'étranglement en Å
Li(1)-Li(1)	O(1)-O(8)-O(11)-O(8)-O(1)	O(1)-O(11) = 4,184 O(1)-O(8) = 4,507
Li(1)-Li(1)	O(8)-O(9)-O(8)-O(9)	O(8)-O(8) = 4,345 O(9)-O(9) = 4,626
Li(2)-Li(3)	O(4)-O(6)-O(4)-O(6)	O(4)-O(4) = 2,964 O(6)-O(6) = 4,902
Li(2)-Li(3)	O(5)-O(7)-O(5)-O(6)-O(12)-O(6)	O(5)-O(6) = 4,108 O(5)-O(12) = 3,955 O(7)-O(12) = 3,719

III - PHASE III $Li_{1+x}Ti_{2-x}In_x(PO_4)_3$ $1.2 \leq x \leq 2.0$

Pour bien comprendre la relation entre les propriétés de transport et la structure, dans ce domaine de composition nous avons étudié deux cristaux, le

premier représente l'extrémité de la solution solide ($x = 2,0$: $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$) et le deuxième correspond au cas où la substitution n'est pas complète.

Pour comparer les deux structures, nous avons choisi une notation assez particulière. L'atome A est représenté par trois indices UVW. U est le numéro d'ordre de l'atome, VW indique la composition x. Par exemple, In_{118} représente l'indium 1 de la composition $x = 1,8$ et In_{120} est l'indium 1 de la composition $x = 2,0$. On a omis cette notation dans les tableaux pour les alléger.

A - $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ $x = 2,0$ (9)

Le système est monoclinique, $P2_1/n$, $a = 8,592(2)$ Å, $b = 8,908(2)$ Å, $c = 12,290(3)$ Å, $\beta = 90,0(1)^\circ$.

1 - Conditions expérimentales

Le cristal étudié sur le diffractomètre quatre cercles CAD4 (utilisant la radiation $\text{AgK}\alpha$) équipé d'un monochromateur en lame graphite, est un parallélépipède de dimension d'environ $0,08 \times 0,1 \times 0,01$ mm, l'exploration de la demi-sphère d'Ewald pour $0 < \theta < 26^\circ$ ($-10 < h < 10$; $-10 < k < 10$; $0 < L < 14$) avec un balayage en ω ; la largeur de balayage est donnée par $\Delta\theta = 1,5 \pm 0,2 \text{ tg}\theta$ et à une vitesse de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ a permis de mesurer 3511 réflexions. Nous avons corrigé les réflexions du facteur de Lorentz polarisation. Après avoir moyenné les réflexions dans le groupe de Laue 2/m, nous avons éliminé toutes les raies interdites par le groupe.

Finalement, seules 1907 réflexions indépendantes satisfaisant au critère $|F| > 2\sigma(F)$ sont retenues pour l'affinement de la structure: nous n'avons pas fait de correction d'absorption, ni de correction d'extinction.

2 - Détermination de la structure

L'analyse structurale a été effectuée selon la méthode directe. Le programme MULTAN (Germain) (10) a permis d'obtenir une première synthèse de Fourier qui nous a conduit à la localisation des atomes d'indium et

de phosphore. Les sites d'oxygène de la structure ont été déterminés par une deuxième synthèse de Fourier. Une synthèse de Fourier différence nous a révélé les atomes de lithium. Leurs coordonnées atomiques ont été affinées jusqu'aux valeurs correspondant aux indices résiduels $R = 2\%$ et $R_w = 2,3\%$, (avec $w = F/3 F_{\max}$ si $F_o < F_{\max}$; $w = F_{\max}/3F$ si $F_o > F_{\max}$). Une Fourier différence vérifie l'absence de tout pic résiduel significatif. Donc les atomes de Li sont relativement bien localisés et leur paramètre d'agitation thermique est dans ce cas relativement faible ($B_{eq} \cong 1,4 \text{ \AA}^2$).

Le tableau IV-13 donne les positions atomiques et les facteurs thermiques isotropes, de tous les atomes. Le tableau IV-14 donne les facteurs thermiques anisotropes.

3 - Description de la structure

La structure cristalline est constituée par une charpente formée par des motifs $[\text{In}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]$, reliés entre eux par mise en commun d'un seul atome d'oxygène, Fig. IV-10. Ces motifs sont construits à partir de deux sites octaédriques déformés occupés par l'indium à des distances moyennes : $\text{In}(120)\text{-O} : 2,155(1) \text{ \AA}$ et $\text{In}(220)\text{-O} : 2,140(4) \text{ \AA}$ (tableau IV-15), et trois sites tétraédriques indépendants PO_4 . Les distances interatomiques sont données dans le tableau IV-15. Les motifs $[\text{In}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]$ forment deux chaînes suivant $[010]$ dans le plan bc (Fig. IV-10), tournées de 90° l'une par rapport à l'autre. Ces chaînes sont reliées entre elles par leurs sommets en formant ainsi des canaux où sont situés les ions lithium.

Les ions lithium occupent uniquement des sites tétraédriques déformés (tableau IV-15), en partageant soit une arête commune avec l'octaèdre $\text{In}(290)\text{-O}_6$, c'est le cas de $\text{Li}(120)\text{O}_4$ et $\text{Li}(320)\text{O}_4$, soit deux sommets avec les octaèdres $\text{In}(120)\text{O}_6$ et $\text{In}(220)\text{O}_6$, c'est le cas de $\text{Li}(220)\text{O}_4$. Le tétraèdre $\text{Li}(320)\text{O}_4$ partage deux de ses quatre sommets avec les tétraèdres $\text{Li}(120)\text{O}_4$ et $\text{Li}(220)\text{O}_4$ par l'intermédiaire de $\text{O}(820)$ et $\text{O}(1120)$ respectivement, formant un chaînon de trois tétraèdres LiO_4 , Fig. IV-11. Les distances des sites de lithium appartenant à un même chaînon $\text{Li}(120)\text{-Li}(320)$ et $\text{Li}(220)\text{-Li}(320)$ sont

respectivement 3,06 et 3,83 Å, tandis que les distances intersites (appartenant à deux chaînons différents de LiO₄ varient de 2,99 à 4,99 Å, Fig. IV-11.

Tableau IV-13

Positions atomiques et facteurs thermiques équivalents

(Les écarts types sont donnés entre parenthèses)

$$B_{eq} = 8\pi^2 / 3 \sum_i U_{ij}$$

	X	Y	Z	B _{eq.}
ln(1)	0.26237(4)	0.52997(4)	0.39832(3)	0.780(14)
ln(2)	0.24124(3)	0.46358(4)	0.89644(3)	0.689(13)
P(1)	0.38452(14)	0.60990(14)	0.65378(10)	0.45(4)
P(2)	0.11001(13)	0.37919(14)	0.15694(10)	0.41(4)
P(3)	0.04460(13)	0.25203(14)	0.50844(10)	0.44(5)
O(1)	0.1281(4)	0.4023(4)	0.0362(3)	1.10(14)
O(2)	0.0910(4)	0.3632(4)	0.4175(3)	0.76(13)
O(3)	0.4551(4)	0.3824(4)	0.3982(3)	0.82(13)
O(4)	0.3057(3)	0.6882(4)	0.9398(3)	0.64(13)
O(5)	0.2278(4)	0.4708(4)	0.2225(3)	0.88(13)
O(6)	0.2637(4)	0.5451(4)	0.5720(3)	0.97(14)
O(7)	0.1755(4)	0.2637(4)	0.8075(3)	0.75(13)
O(8)	0.3840(4)	0.4967(3)	0.7502(3)	0.69(12)
O(9)	0.4568(4)	0.3714(4)	0.9482(3)	0.78(13)
O(10)	0.0513(4)	0.6700(4)	0.4027(3)	0.79(12)
O(11)	0.0588(4)	0.5780(4)	0.8069(3)	0.60(12)
O(12)	0.3813(4)	0.7085(4)	0.3194(3)	0.78(13)
Li(1)	0.4122(10)	0.5875(10)	0.1840(7)	1.43(16)
Li(2)	0.0662(9)	0.5106(10)	0.6525(7)	1.27(15)
Li(3)	0.3224(10)	0.2866(11)	0.6778(8)	1.67(17)

Tableau IV-14Table des facteurs thermiques anisotropes U_{ij} ($\times 10^4$)

$$T = \exp (-2\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^*)$$

(Les écarts types sont donnés entre parenthèses)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
ln(1)	0.871(17)	1.043(20)	1.049(20)	-0.064(14)	0.125(13)	0.019(15)
ln(2)	0.863(17)	0.860(19)	0.896(20)	0.027(14)	0.049(13)	0.046(15)
P(1)	0.59(6)	0.49(6)	0.61(6)	0.07(5)	0.13(5)	0.08(5)
P(2)	0.49(6)	0.55(6)	0.52(6)	0.01(5)	0.07(4)	0.02(5)
P(3)	0.50(6)	0.44(6)	0.74(7)	-0.02(5)	0.05(5)	0.05(5)
O(1)	1.40(18)	2.05(20)	0.73(18)	-0.28(15)	0.31(14)	0.24(15)
O(2)	0.74(16)	1.32(19)	0.84(18)	-0.18(14)	-0.15(13)	0.41(14)
O(3)	0.63(17)	1.03(18)	1.46(19)	0.19(13)	0.36(13)	0.44(15)
O(4)	0.68(16)	0.50(17)	1.24(19)	0.02(13)	-0.25(13)	-0.13(14)
O(5)	0.91(16)	1.47(18)	0.95(18)	-0.38(15)	0.10(13)	-0.10(15)
O(6)	0.97(17)	1.91(20)	0.78(18)	-0.22(15)	0.09(13)	-0.30(15)
O(7)	1.26(17)	0.68(18)	0.93(18)	-0.20(14)	0.15(14)	-0.21(14)
O(8)	0.92(16)	0.94(18)	0.75(18)	0.18(13)	0.28(13)	0.38(14)
O(9)	0.75(16)	0.91(18)	1.31(19)	0.09(14)	-0.13(13)	0.29(14)
O(10)	1.05(17)	1.13(19)	0.84(19)	0.35(14)	0.01(13)	-0.20(15)
O(11)	0.60(16)	0.82(18)	0.87(18)	0.35(13)	0.02(13)	0.30(14)
O(12)	1.27(17)	0.38(17)	1.32(19)	-0.17(13)	0.51(14)	-0.03(14)
Li(1)	1.81(20)					
Li(2)	1.61(19)					
Li(3)	2.11(21)					

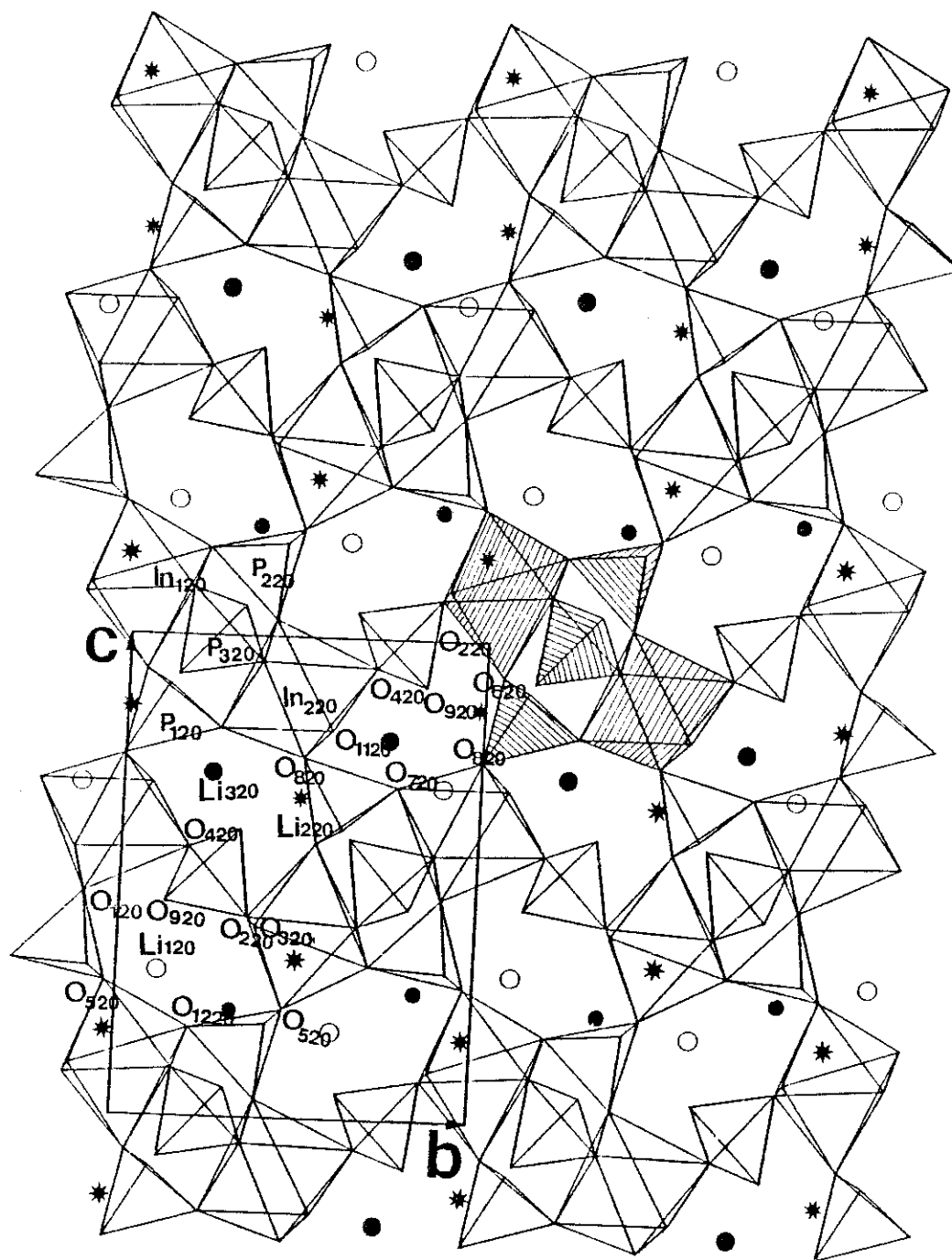


Fig. IV-10: Projection selon *a* de la moitié de la maille de la structure $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$. Le motif de base constitué par deux octaèdres et trois tétraèdres est hachuré.

Tableau IV-15
Distances interatomiques(Å) dans $\text{Li}_3\text{In}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$
(Les écarts types sont donnés entre parenthèses)

P(1)-O(3) 1.520(3)	P(2)-O(1) 1.506(3)	P(3)-O(2) 1.546(3)
P(1)-O(6) 1.555(3)	P(2)-O(5) 1.529(3)	P(1)-O(4) 1.543(3)
P(1)-O(7) 1.540(3)	P(2)-O(11) 1.565(3)	P(2)-O(5) 1.525(3)
P(1)-O(8) 1.555(3)	P(2)-O(12) 1.550(3)	P(2)-O(10) 1.535(3)

Moyenne 1.542(3)	Moyenne 1.537(3)	Moyenne 1.537(3)
------------------	------------------	------------------

In(2)-O(1) 2.048(3)	In(1)-O(2) 2.105(3)
In(2)-O(4) 2.143(3)	In(1)-O(2) 2.114(3)
In(2)-O(7) 2.164(3)	In(1)-O(5) 2.244(3)
In(2)-O(8) 2.196(3)	In(1)-O(6) 2.139(3)
In(2)-O(9) 2.123(3)	In(1)-O(10) 2.202(3)
In(2)-O(11) 2.169(3)	In(1)-O(12) 2.125(3)

Moyenne 2.140(3)	Moyenne 2.155(3)
------------------	------------------

Li(1)-O(5) 1.95(1)	Li(2)-O(2) 1.96(1)	Li(3)-O(4) 2.02(1)
Li(1)-O(8) 2.07(1)	Li(2)-O(6) 1.99(1)	Li(3)-O(7) 2.04(1)
Li(1)-O(9) 2.01(1)	Li(2)-O(10) 2.02(1)	Li(3)-O(8) 2.14(1)
Li(1)-O(12) 2.00(1)	Li(2)-O(11) 1.99(1)	Li(3)-O(11) 2.13(1)

Moyenne 2.00(1)	Moyenne 1.99(1)	Moyenne 2.08(1)
-----------------	-----------------	-----------------

Li(1)-Li(3) 3.06(1)
Li(2)-Li(3) 2.99(1)
Li(1)-Li(2) 3.84(1)
Li(2)-Li(2) 3.92(1)
Li(2)-Li(3) 3.36(1)

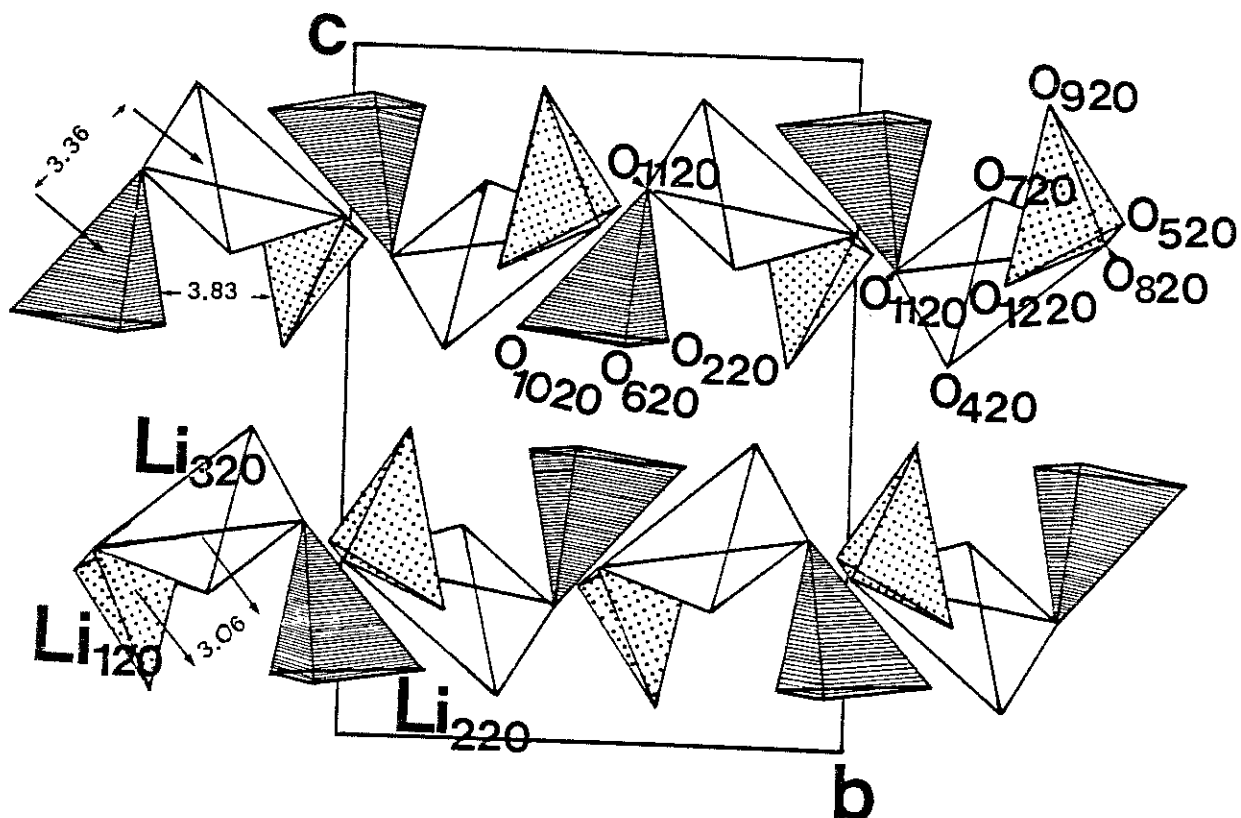


Fig. IV-11: Les chaînons LiO_4 dans $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$

B - $\text{Li}_{2,86}\text{In}_{1,86}\text{Ti}_{0,14}(\text{PO}_4)_3$

1 - Conditions expérimentales

Les mesures des intensités de rayons X sont résumées dans le tableau IV-16.

Tableau IV-16
Paramètres de collecte

Longueur d'onde	: MoK α λ 0,7098 Å
Angle θ maximum	: 30°
Mode de mesure	: balayage ω
Vitesse de balayage	: 0,02° s ⁻¹
Nombre de réflexions mesurées	: 5600
Nombre de réflexions utilisées pour	
L'affinement avec le critère $ F > 2\sigma(F)$	: 1778
Consistance interne	: 5 %
$a = 8,599(1)$ Å, $b = 8,811(2)$ Å, $c = 12,237(2)$ Å, $\beta = 89,98(2)^\circ$	

2 - Affinement de la structure

En prenant comme valeurs de départ les paramètres de position précédemment trouvés pour $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, après quelques cycles d'affinement, le résidu atteint 14 %. Cependant, l'affinement montre que certains oxygènes ont fortement "bougé": leur position n'a pu être déterminée que par une synthèse de Fourier différence. A ce stade, les populations des sites d'indium ont été libérées. L'affinement a montré que le site In(220) reste complètement occupé par l'indium alors que le titane préfère le site In(120), $pp_{\text{In}} = 0,86$. Après quelques cycles d'affinement, le résidu atteint 6,4 % en tenant compte des facteurs thermiques anisotropes. Les synthèses de Fourier différence ont montré l'existence de quatre sites de lithium. Les taux d'occupation de ces derniers ($pp_{\text{Li}}(118) = 0,43$; $pp_{\text{Li}}(218) = 0,44$; $pp_{\text{Li}}(318) = 0,68$; $pp_{\text{Li}}(418) = 0,74$, avec pp : population) correspondant à 2,5 Li au lieu de 2,86 correspondant à la formule $\text{Li}_{2,86}\text{In}_{1,86}\text{Ti}_{0,14}(\text{PO}_4)_3$. Les pics résiduels des cartes de Fourier différence semblent indiquer un certain désordre de positionnement des atomes de lithium. En comparant les facteurs de structure calculés F_c et observés F_o , nous constatons que les raies fortes à bas angles θ sont affectées par l'extinction. La correction de l'extinction conduit à un résidu final R de 5,8 %. Le tableau IV-17 donne les positions atomiques, et le tableau IV-18 les facteurs thermiques anisotropes.

Tableau IV-17

Positions atomiques et facteurs thermiques équivalents
(Les écarts types sont donnés entre parenthèses)

$$B_{eq} = 8\pi^2 / 3 \sum_i U_{ii}$$

	X	Y	Z	B _{eq.}
ln(1)	0.2587(8)	0.5401(8)	0.3919(6)	2.29(2)
ln(2)	0.2432(7)	0.4765(7)	0.8953(6)	2.49(2)
P(1)	0.3916(3)	0.6111(3)	0.6529(2)	2.12(6)
P(2)	0.1056(3)	0.3885(3)	0.1526(2)	2.16(2)
P(3)	0.0428(2)	0.2501(2)	0.4997(2)	2.08(6)
O(1)	0.1275(8)	0.4045(9)	0.0313(6)	3.38(21)
O(2)	0.0979(8)	0.3604(8)	0.4123(6)	3.79(22)
O(3)	0.4354(7)	0.3808(7)	0.3725(7)	3.55(21)
O(4)	0.3099(7)	0.6797(8)	0.9498(7)	3.89(23)
O(5)	0.2047(8)	0.5035(7)	0.2149(6)	3.13(19)
O(6)	0.2961(10)	0.5536(9)	0.5586(6)	4.43(19)
O(7)	0.1661(7)	0.2688(7)	0.8105(5)	2.65(18)
O(8)	0.3643(8)	0.4951(7)	0.7452(6)	3.38(20)
O(9)	0.4476(8)	0.3682(7)	0.9407(6)	3.32(21)
O(10)	0.0431(7)	0.6759(9)	0.4083(6)	3.40(21)
O(11)	0.0661(7)	0.5853(9)	0.8171(6)	3.36(21)
O(12)	0.3571(8)	0.7240(7)	0.3139(6)	3.26(20)
Li(1)	0.421(4)	0.598(4)	0.189(3)	2.9(6)
Li(2)	0.093(6)	0.485(6)	0.661(5)	4.6(10)
Li(3)	0.294(5)	0.297(5)	0.670(9)	6.9(9)
Li(4)	0.712(4)	0.790(4)	0.657(3)	6.8(8)

Tableau IV-18

Tableau des facteurs thermiques anisotropes U_{ij} (x 10⁴)

$$T = \exp (-2\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^*)$$

(Les écarts types sont donnés entre parenthèses)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
In(1)	0.0250(7)	0.0270(7)	0.0349(8)	-0.0008(7)	0.0019(6)	-0.0011(7)
In(2)	0.0259(3)	0.0277(3)	0.0411(4)	-0.0015(3)	-0.0029(3)	0.0009(3)
P(1)	0.0249(9)	0.0243(9)	0.032(1)	0.0022(9)	-0.0004(9)	-0.0017(9)
P(2)	0.0245(3)	0.0257(9)	0.032(1)	0.0035(9)	-0.0005(8)	0.0008(9)
P(3)	0.0221(9)	0.0215(9)	0.035(1)	-0.0001(8)	0.0007(9)	-0.0005(9)
O(1)	0.042(4)	0.054(4)	0.032(3)	0.007(3)	-0.005(3)	-0.005(3)
O(2)	0.048(4)	0.049(4)	0.047(4)	-0.023(3)	0.006(3)	-0.017(3)
O(3)	0.024(3)	0.030(3)	0.080(5)	0.002(3)	-0.012(3)	-0.007(4)
O(4)	0.026(3)	0.039(3)	0.084(5)	-0.005(3)	0.008(4)	0.007(4)
O(5)	0.046(3)	0.037(3)	0.036(3)	0.010(3)	0.000(3)	-0.011(3)
O(6)	0.075(5)	0.048(4)	0.045(4)	-0.007(4)	0.032(4)	-0.011(4)
O(7)	0.035(3)	0.027(3)	0.038(3)	-0.006(3)	0.002(3)	0.000(3)
O(8)	0.057(4)	0.033(3)	0.038(4)	0.014(3)	-0.018(3)	-0.007(3)
O(9)	0.042(3)	0.029(3)	0.055(4)	0.011(3)	0.005(3)	-0.006(3)
O(10)	0.039(3)	0.051(4)	0.040(4)	0.017(3)	0.002(3)	0.004(3)
O(11)	0.025(3)	0.054(4)	0.050(3)	0.010(3)	-0.004(3)	-0.001(4)
O(12)	0.049(4)	0.028(3)	0.047(4)	-0.011(3)	-0.017(3)	0.004(3)
Li(1)	2.9(6)					
Li(2)	4.6(10)					
Li(3)	6.9(9)					
Li(4)	6.8(8)					

3 - Comparaison des structures de la phase III

La répartition des motifs $[M_2P_3O_{12}]$ avec $M = Ti, In$ dans la maille est mise en évidence dans la projection de la structure faite selon a sur la figure IV-12. Les distances moyennes In-O, Ti-O sont respectivement 2,125(4) et 2,076(4) Å (tableau IV-19). L'assemblage de ces motifs est le même que pour $Li_3In_2(PO_4)_3$ Fig. IV-10. Ce type de charpente à lui seul peut constituer une structure cristalline, celle de sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3$ type monoclinique $P2_1/n$ (12,13,14) en remplaçant respectivement les cations Li, In, P par une lacune $\square$, Fe et S. La structure de la phase III est reliée à celle de $Fe_2(SO_4)_3$, Fig. IV-13 par la relation :

$$X_1 = MX_2 + T$$

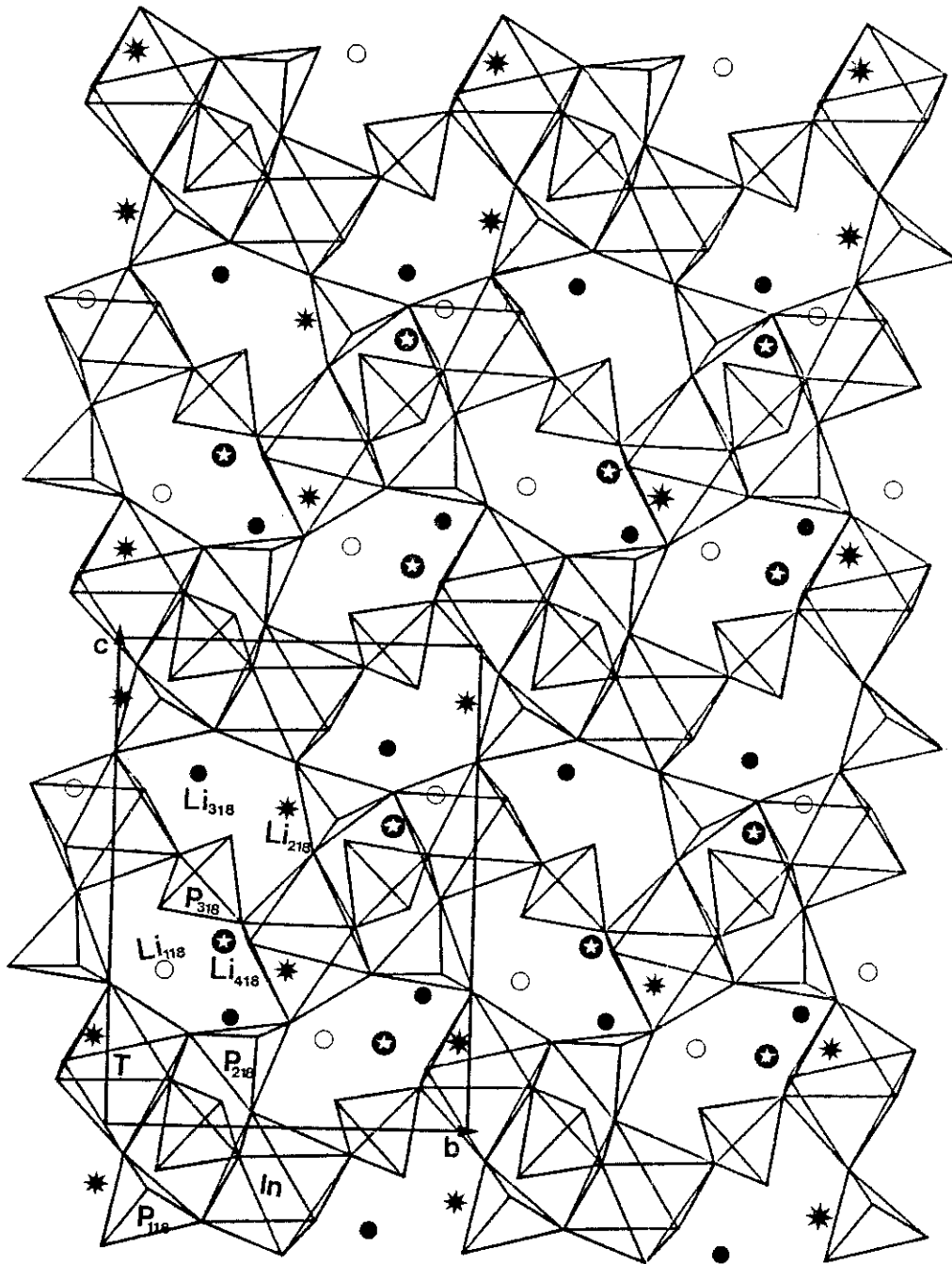


Fig. IV-12: Projection de la moitié de la maille de la structure de $\text{Li}_{2,86}\text{In}_{1,86}\text{Ti}_{0,14}(\text{PO}_4)_3$ selon l'axe a . Tous les sites de lithium sont représentés.

Tableau IV-19

Distances interatomiques (Å) dans $\text{Li}_{2.86}\text{In}_{1.86}\text{Ti}_{0.14}\text{P}_3\text{O}_{12}$
 (Les écarts types sont donnés entre parenthèses)

P(1)-O(3)	1.520(5)	P(2)-O(1)	1.501(5)	P(3)-O(2)	1.522(6)
P(1)-O(6)	1.499(6)	P(2)-O(5)	1.525(5)	P(3)-O(4)	1.536(6)
P(1)-O(7)	1.541(5)	P(2)-O(11)	1.540(5)	P(3)-O(9)	1.506(6)
P(1)-O(8)	1.542(5)	P(2)-O(12)	1.539(6)	P(3)-O(10)	1.497(6)

Moyenne	1.542(3)	Moyenne	1.537(3)	Moyenne	1.537(3)
---------	----------	---------	----------	---------	----------

In(2)-O(1)	2.028(6)	In(1)-O(2)	2.072(7)
In(2)-O(4)	2.047(7)	In(1)-O(3)	2.133(6)
In(2)-O(7)	2.154(6)	In(1)-O(5)	2.221(6)
In(2)-O(8)	2.123(7)	In(1)-O(6)	2.077(6)
In(2)-O(9)	2.048(7)	In(1)-O(10)	2.158(6)
In(2)-O(11)	2.057(7)	In(1)-O(12)	2.092(6)

Moyenne	2.076(6)	Moyenne	2.125(5)
---------	----------	---------	----------

Li(1)-O(5)	2.060(5)	Li(2)-O(2)	2.311(5)
Li(1)-O(8)	2.167(4)	Li(2)-O(6)	2.236(5)
Li(1)-O(9)	1.981(5)	Li(2)-O(8)	2.542(3)
Li(1)-O(12)	1.962(4)	Li(2)-O(10)	2.024(4)
		Li(2)-O(11)	2.116(5)

Li(3)-O(4)	2.001(4)	Li(4)-O(2)	2.271(3)
Li(3)-O(7)	2.057(5)	Li(4)-O(3)	2.002(4)
Li(3)-O(8)	2.061(4)	Li(4)-O(5)	1.951(4)
Li(3)-O(11)	2.224(4)	Li(4)-O(12)	2.280(4)

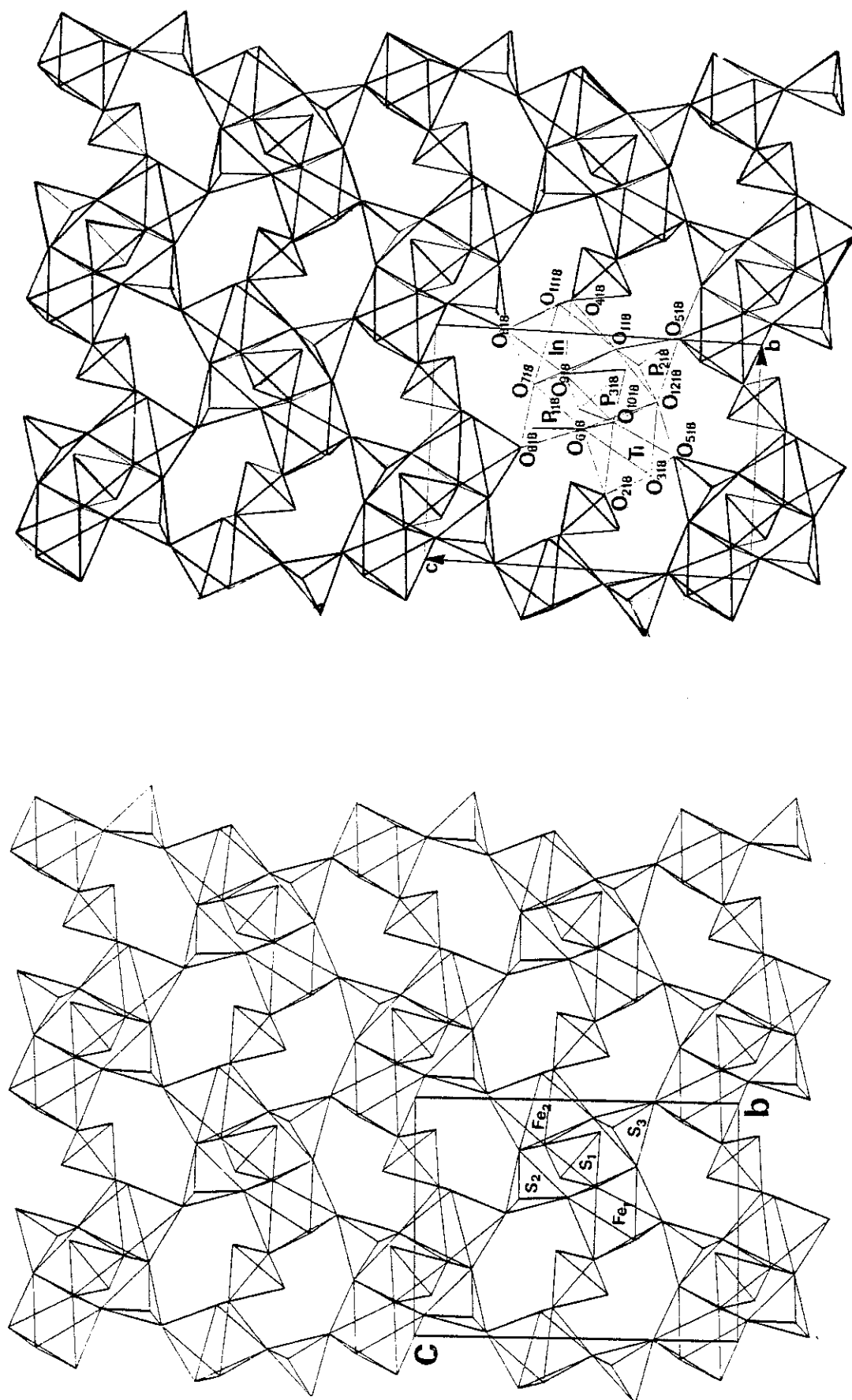


Fig. IV-13 : Projection selon a de la structure $Fe_2(SO_4)_3$ (a) et de $Li_{2,86}Ti_{0,14}In_{1,86}(PO_4)_3$ (b) dont les positions étaient transformées par la relation $X_1 = MX_2 + T$ (voir texte)

Avec

X_1 : positions dans $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,

X_2 : positions dans $\text{Li}_{2,86}\text{Ti}_{0,14}\text{In}_{1,86}(\text{PO}_4)_3$

$$M = \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

et T une translation $b/2$

il est à noter que l'angle β est très voisin de 90° .

a) Rotation des tétraèdres PO_4

Si le sous-réseau cationique de $\text{Li}_{2,86}\text{Ti}_{0,14}\text{In}_{1,86}(\text{PO}_4)_3$ n'a pas bougé par rapport à celui de $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ (déplacement de l'ordre de $0,05 \text{ \AA}$) ; le sous-réseau d'oxygène est fortement perturbé comme le montre une comparaison des distances cation oxygène des deux structures (tableau IV-15 et 19).

Les figures IV-14 a et b montrent dans le plan (100) aussi bien pour $x = 2,0$ que pour $x = 1,86$ des tétraèdres isolés PO_4 distribués le long d'une ligne ondulée suivant c. Les figures IV-15 a et b représentent les plans d'atomes d'oxygène trouvés dans les deux structures. La substitution de l'indium par titane entraîne une rotation autour de c des arêtes d'oxygène. Les quatre atomes d'oxygène, O_{218} ; O_{418} ; O_{918} et O_{108} , forment le tétraèdre $\text{P}(318)\text{O}_4$ qui n'a subi pratiquement pas de rotation par rapport à la structure de $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$. Les arêtes de ce tétraèdre ne sont pas représentées sur la figure IV-15. Une étude assez complète a été faite sur le mode de vibration des tétraèdres PO_4 dans les structures type Nasicon par M. Bay (15).

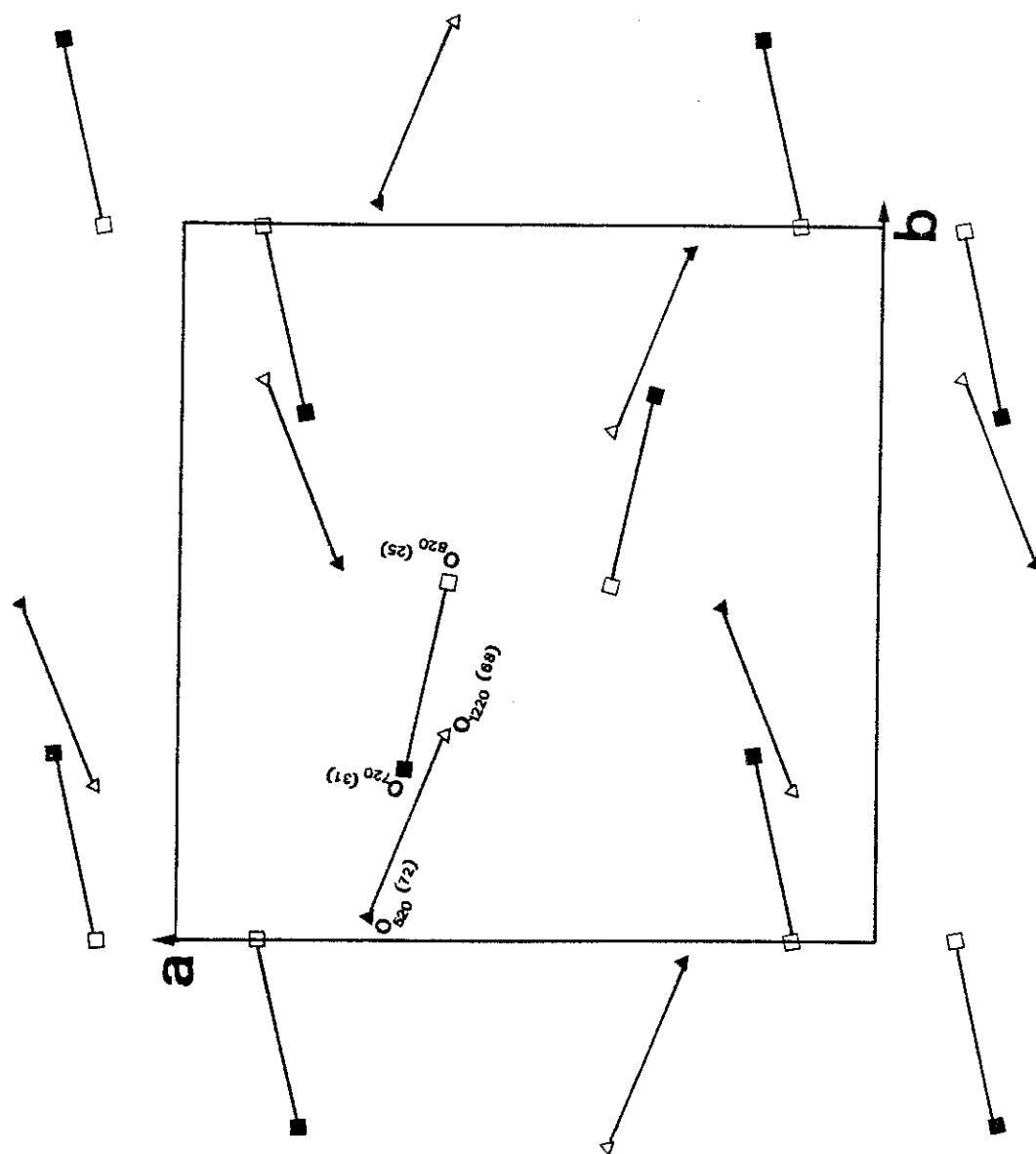


Fig. IV-15 a : Les arêtes d'oxygène des tétraèdres PO_4 dans $Li_3In_2(PO_4)_3$. Celles relatives à P_{320} ne sont pas représentées

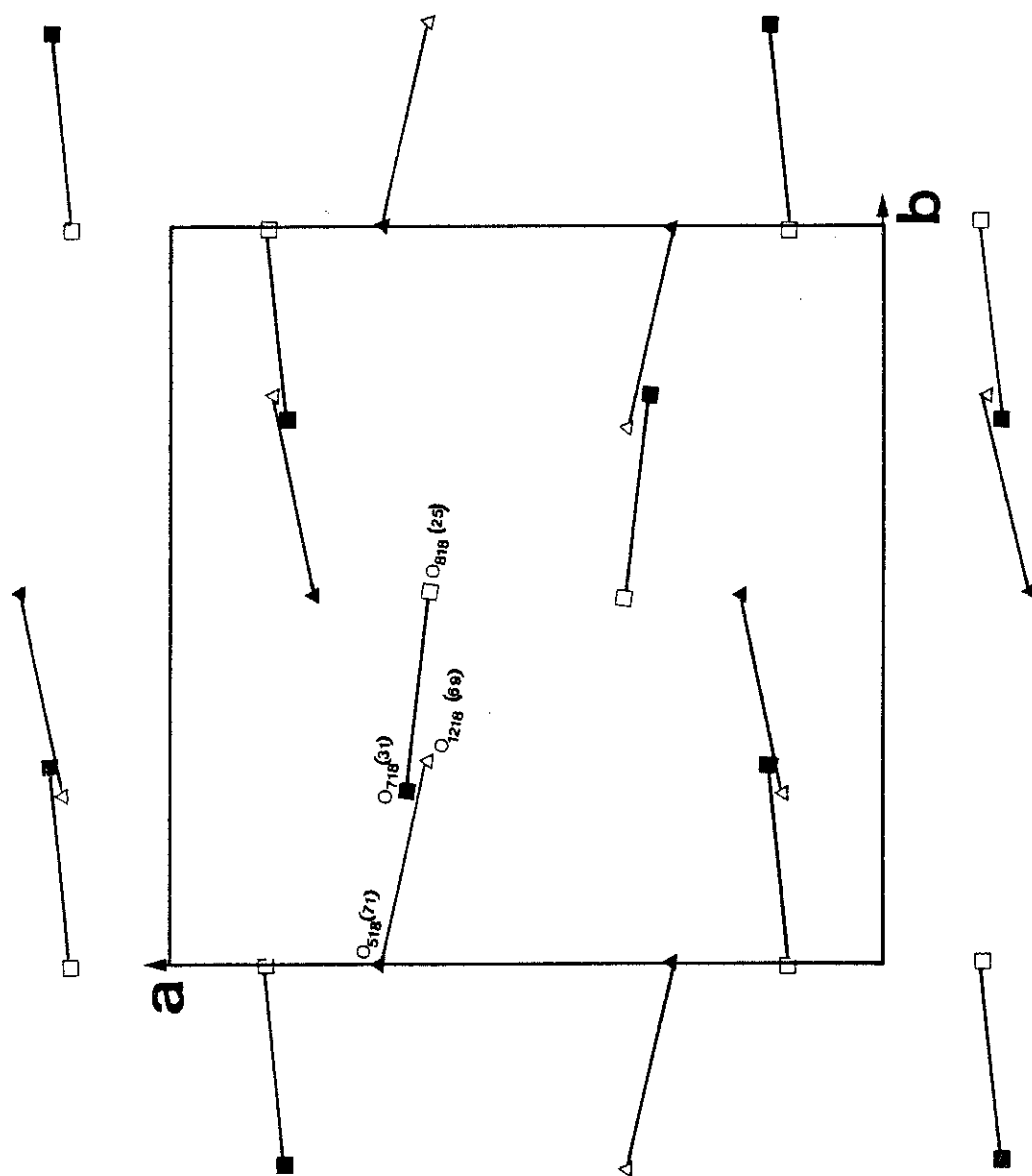
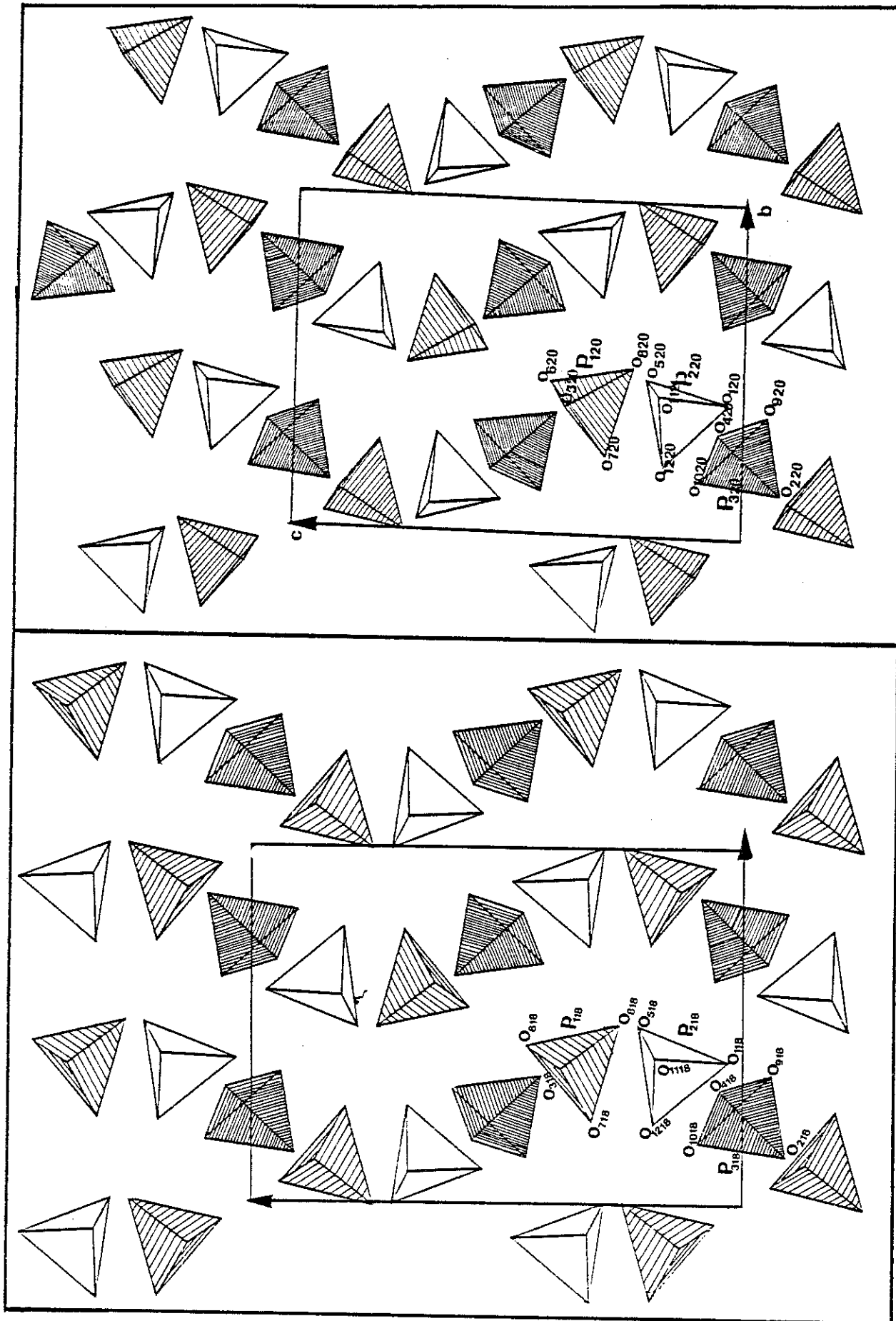


Fig. IV-15 b : Les arêtes d'oxygènes des tétraèdres PO_4 dans $Li_{2.86}Ti_{0.14}In_{1.86}(PO_4)_3$ correspondant aux arêtes de la figure IV-3-a). Les oxygènes sont à la même cote que pour $Li_3In_2(PO_4)_3$, mais une rotation autour de l'axe c est visible



(a) **Fig. IV-14 :** Les tétraèdres isolés PO_4 dans $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ (b) et $\text{Li}_{2.86}\text{In}_{1.86}\text{Ti}_{0.14}(\text{PO}_4)_3$ (a). On remarque une rotation des arêtes de ces tétraèdres sauf pour P_{320} qui n'a pratiquement pas subi de rotation

b) Coordination de lithium

Le sous-réseau de lithium, lui aussi est fortement perturbé. Du fait de la rotation de l'arête $O_{718}-O_{818}$, l'environnement du cation Li_{218} a changé. Le site Li_{2VW} passe d'un site tétraédrique $Li(220)$ à un site de coordination 4+1, $Li(218)$ (tableau IV-19) ; alors que les atomes Li_{118} et Li_{218} ont un environnement identique à ceux existants dans $Li_3In_2(PO_4)_3$. A cause du changement de coordination du cation Li_{218} , les trois sites de lithium partagent un sommet commun par l'intermédiaire de O_{818} , formant ainsi une chaîne infinie de lithium le long de l'axe b (Fig. IV-16) et non plus un chaînon de LiO_4 comme dans le cas de $Li_3In_2(PO_4)_3$ (Fig. IV-11).

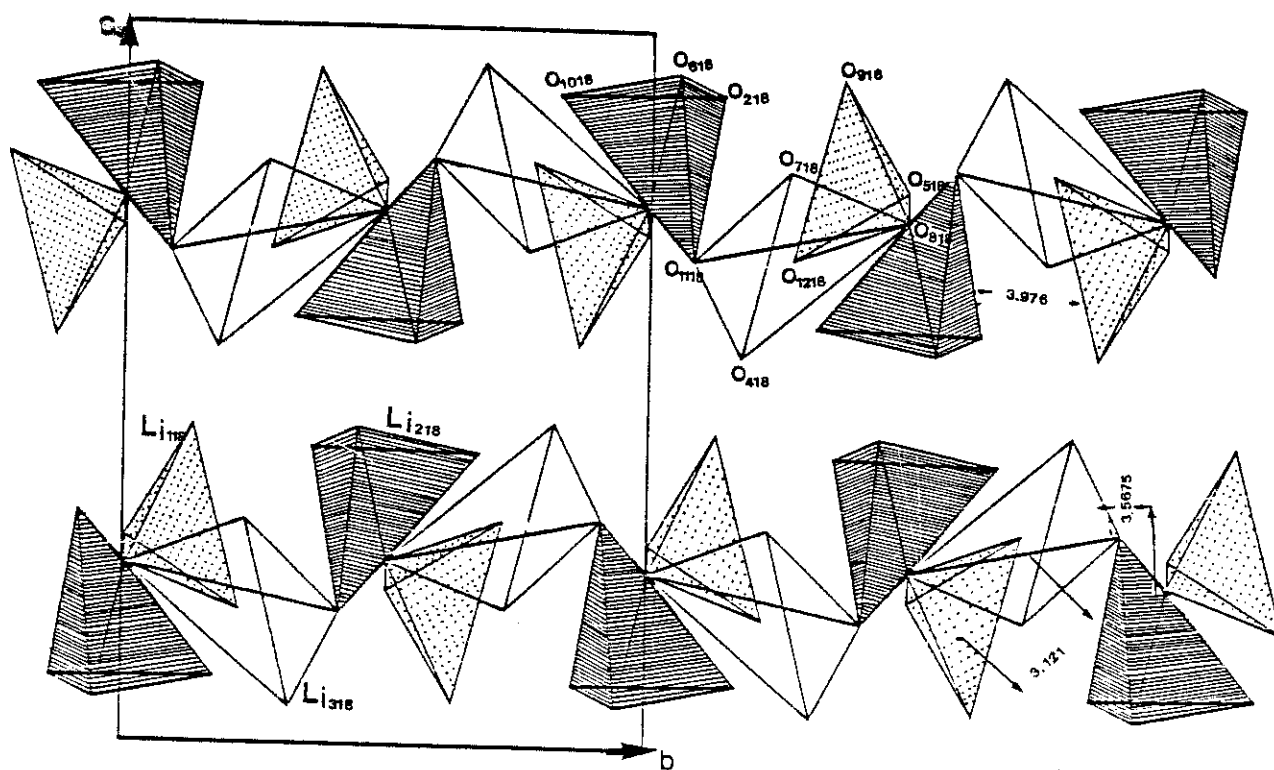


Fig. IV-16: Les sites de lithium $Li_{2,86}Ti_{0,14}In_{1,86}(PO_4)_3$ constituent une chaîne infinie le long de l'axe b , ce qui est différent des chaînons de $Li_3In_2(PO_4)_3$, de la Fig. IV-11. On n'a pas représenté le site $Li(418)$ pour bien distinguer la chaîne du chaînon de la figure IV-11.

Contrairement à la structure de $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, il existe un quatrième site Li(418), qui partage l'arête $\text{O}_{518}-\text{O}_{1218}$ avec Li(111) et un sommet O_{218} avec Li(218), Fig. IV-17. La chaîne suivant b est en fait constituée par des "maillons" de Li_4O_{12} , formés par les quatre sites de lithium. Ces "maillons" présentent un sommet commun O_{218} . Les distances entre deux lithiums d'un même "maillon" varient de 2,08 à 3,97 Å et entre les lithium de deux "maillons" différents elles sont comprises entre 2,396 et 4,06 Å.

L'agitation thermique assez élevée (tableau IV-20) des atomes de lithium laisse prévoir une grande mobilité du porteur de charge. En effet, les mesures de la conductivité ont montré que le composé $\text{Li}_{2,86}\text{Ti}_{0,14}\text{In}_{1,86}(\text{PO}_4)_3$ est plus conducteur que $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\sigma_{300^\circ} = 7 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour $x = 1,8$ et $4 \cdot 10^{-3}$ pour $x = 2,0$).

Tableau IV-20

Facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes de lithium dans $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_{2,86}\text{In}_{1,86}\text{Ti}_{0,14}(\text{PO}_4)_3$

Atomes	B Å ²
Li ₁₁₈	2,85
Li ₁₂₀	1,43
Li ₂₁₈	5,15
Li ₂₂₀	1,27
Li ₃₁₈	6,36
Li ₃₂₀	1,67
Li ₄₁₈	6,48

C - VARIATION DU PARAMETRE DE MAILLE

La figure IV-12 du chapitre I donne l'évolution des paramètres de maille avec la composition. L'augmentation du volume de la maille et du paramètre b peut être attribuée à la différence de taille entre les ions In^{3+} et Ti^{4+} : ainsi la distance moyenne pour la liaison In-O varie entre 2,140 et 2,155, alors que celle de Ti-O est de 2,07 Å.

La diminution de paramètres a et c à partir de $x \geq 1,8$ semble liée à la distribution des ions de lithium dans la charpente $[\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}]$. En effet, la détermination structurale de la phase $\text{Li}_{2,86}\text{Ti}_{0,14}\text{In}_{1,86}(\text{PO}_4)_3$ (cf. § IV-B-3) a montré que les quatre sites $\text{Li}(118)$, $\text{Li}(218)$, $\text{Li}(318)$ et $\text{Li}(418)$ sont tous partiellement remplis, tandis que dans le cas de la structure de $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, l'équivalent du site $\text{Li}(418)$ est totalement vide. La "vidange" progressive de ce site $\text{Li}(418)$ pourrait expliquer la "chute" brutale des paramètres a et c , ainsi que la diminution de la conductivité qui sont observées pour $x > 1,8$, Fig. IV-18.

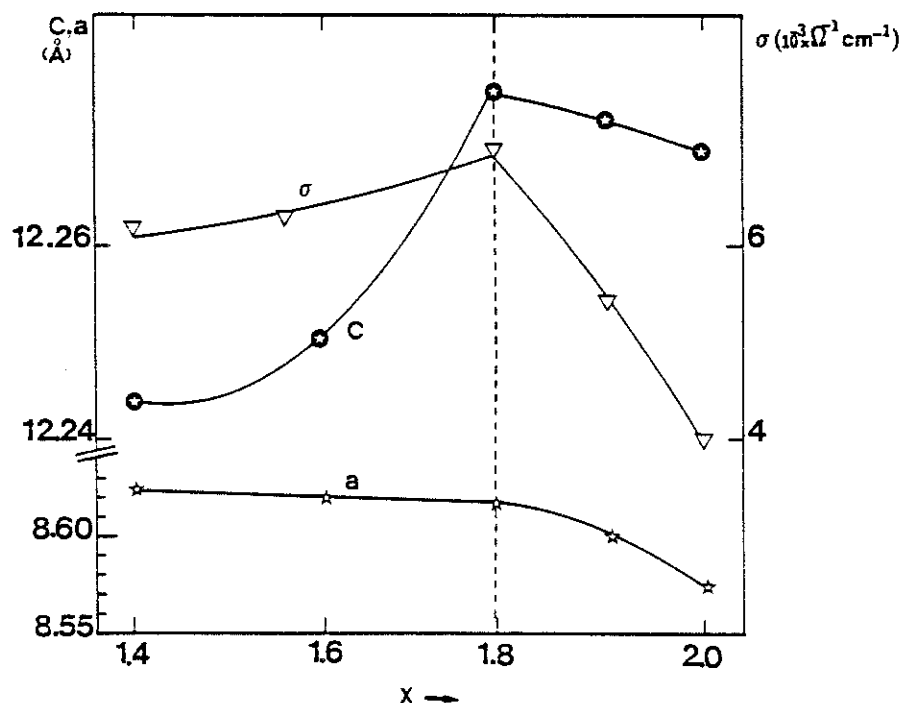


Fig. IV-18 : Variation des paramètres a et c et de la conductivité en fonction de la composition, (phase III)

D - MOBILITE ET CHEMIN DE CONDUCTION DU LITHIUM

Les chaînes formées par les sites de lithium sont partiellement pleines dans le cas de $\text{Li}_{2,86}\text{Ti}_{0,14}\text{In}_{1,86}(\text{PO}_4)_3$, complètement pleines dans $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$.

Dans le composé où le Ti n'est pas entièrement substitué, les cations Li_{118} pour aller dans le site (418), doivent passer à travers l'arête commune $\text{O}_{518}-\text{O}_{1218}$ qui est de l'ordre de 2,634 Å. On ne va considérer par la suite que les déplacements appelés déplacements faciles, c'est-à-dire les déplacements pour lesquels l'ion ne se heurte pas à un obstacle, telle une arête, qui l'oblige à le contourner.

Le cation Li_{118} en arrivant dans le site (318) peut continuer son déplacement, soit vers le site (218) du même "maillon" Li_4O_{12} , soit vers l'autre site (218) d'un "maillon" différent, Fig. IV-19.

Le cation $\text{Li}(318)$ arrivé dans le site (218) d'un même "maillon", (qui se trouve à une distance de 3,673 Å), peut continuer son saut selon la chaîne (318) (218) (318)' (218)' (318)" (218)", suivant b, Fig. IV-19.

Les notations (UVW)' désignent un autre "maillon" : par exemple, les sites (318)' (218)' appartiennent au même maillon et (318)" (218)" à un autre.

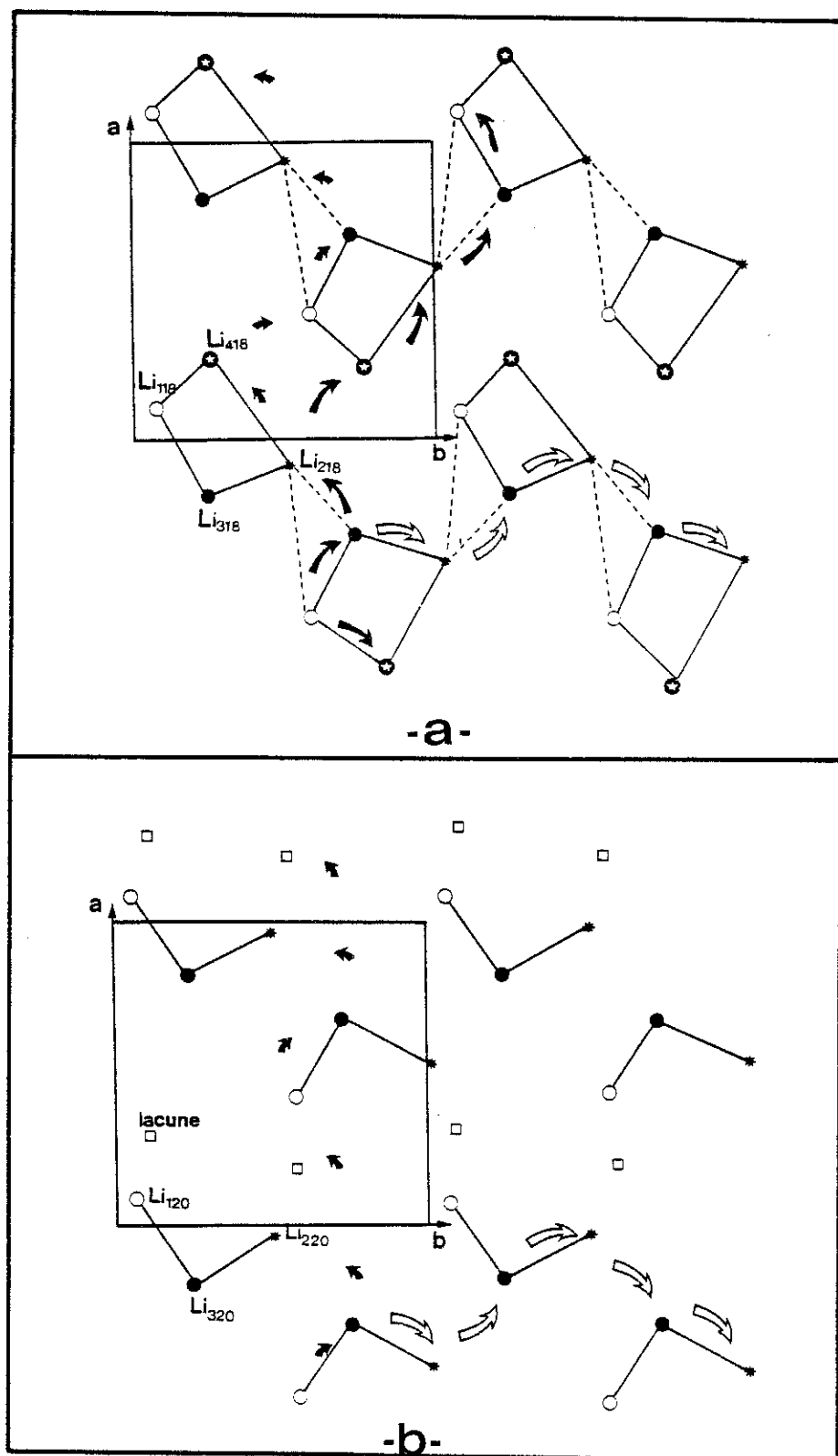


Fig. IV-19 : Différents chemins de conduction dans la phase III.

a) $\text{Li}_{2,86}\text{Ti}_{0,14}\text{In}_{1,86}(\text{PO}_4)_3$, b) $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$

$\Rightarrow$ représente le saut suivant b

$\rightarrow$ représente le saut suivant a

$\rightarrow$ représente le saut suivant a seulement dans $\text{Li}_{2,86}\text{Ti}_{0,14}\text{In}_{1,86}(\text{PO}_4)_3$

— liaison à l'intérieur du "maillon"

----- liaison entre les "maillons"

Ce même déplacement, nous le retrouvons dans le composé $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$: il est schématisé sur la figure IV-19 par des flèches blanches. Ces sauts ont lieu dans un canal formé par 5 oxygènes $\text{O}_{5\text{vw}}$, $\text{O}_{8\text{vw}}$, $\text{O}_{9\text{vw}}$, $\text{O}_{10\text{vw}}$ et $\text{O}_{11\text{vw}}$, Fig. IV-20.

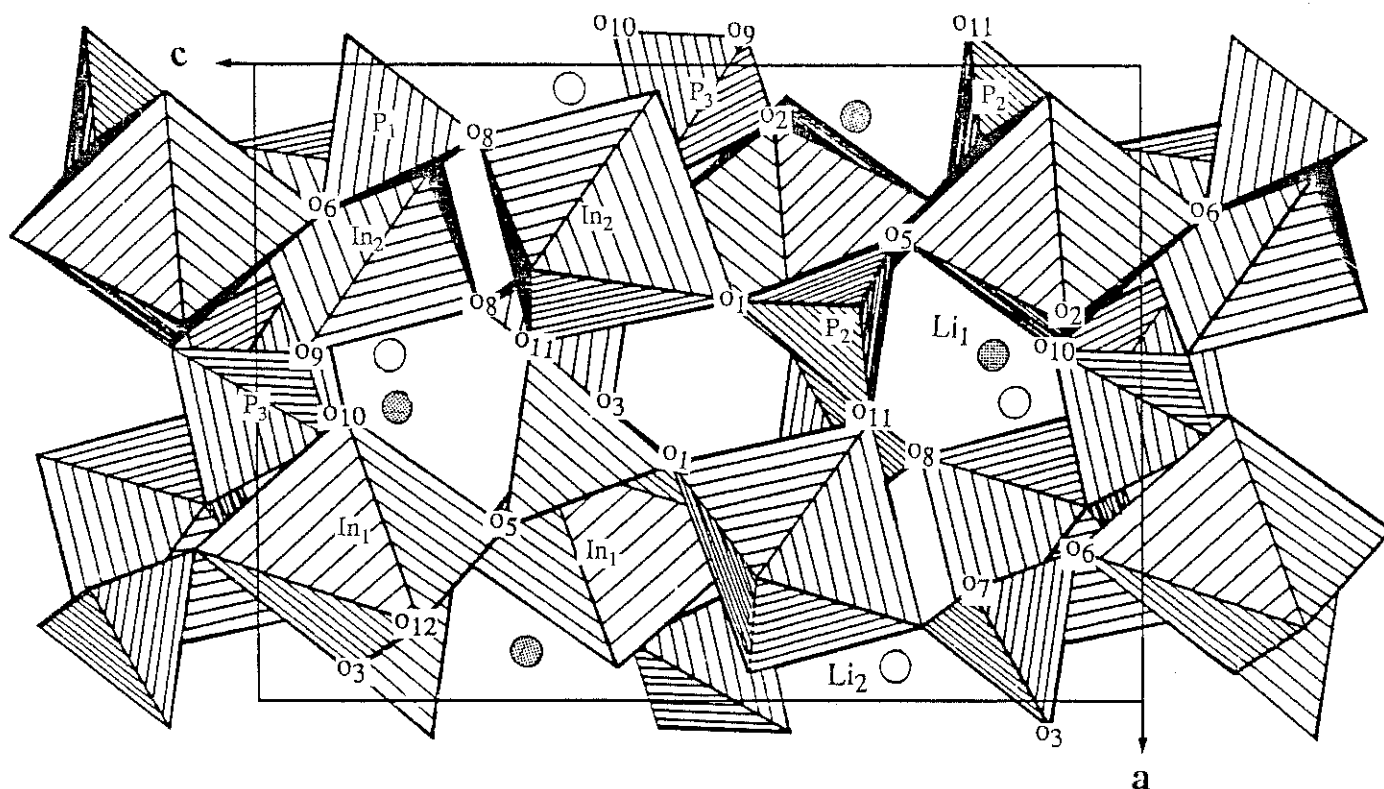


Fig. IV-20: Projection de la structure $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ suivant b . Les oxygènes délimitant les canaux de conduction sont mis en évidence. On a omis la notation O_{uvw} pour alléger la figure.

Les diagonales $\text{O}_{10\text{vw}}-\text{O}_{11\text{vw}}$ et $\text{O}_{5\text{vw}}-\text{O}_{8\text{vw}}$ varient d'une structure à l'autre, comme le montre le tableau IV-21, où sont indiqués les diamètres des goulots d'étranglements. on remarque que pour le composé meilleur conducteur ($x = 1,8$) les diamètres sont systématiquement plus grands que ceux

du composé entièrement substitué ($x = 2,0$). En particulier les plus petits diamètres pour la composition $x = 1,8$ (3,7 Å) sont comparables aux diamètres minimums (3,78 Å) pour qu'il n'y ait pas étranglement pour Li.

Tableau IV-21

Comparaison entre les diamètres de goulots d'étranglements dans la phase III

	Distance en Å	
	X = 1,86	x = 2,0
$O_{10VW} - O_{11VW}$	3,709	3,522
$O_{5VW} - O_{8VW}$	3,731	3,365
$O_{5VW} - O_{8VW}$	5,292	5,117
$O_{7VW} - O_{12VW}$	4,377	4,122

Le déplacement vers le site (218) d'un autre "maillon" s'effectue suivant la chaîne (218), (418), (118)', (318)' (218)", (418)", (118)" représentée par des petites flèches noires sur la figure IV-19-a, ou suivant une autre chaîne (218), (418)', (218)', (318)", (118)", (418)"..... Ce saut est représenté par des grandes flèches noires sur la figure IV-19. Puisque le site (418) est vide dans $Li_3In_2(PO_4)_3$, il n'y a qu'une chaîne possible pour cette composition, (220), (120)', (320)', (220)". Ce saut est représenté par des flèches noires sur la figure IV-19-b, qui est l'équivalent du saut schématisé par les petites flèches noires sur la figure IV-19-a.

Tous ces sauts sont suivant a , le passage s'effectue à travers le goulot d'étranglement formé par les oxygènes O_{5vw} ; O_{7vw} ; O_{8vw} et O_{12vw} , Fig. IV-21.

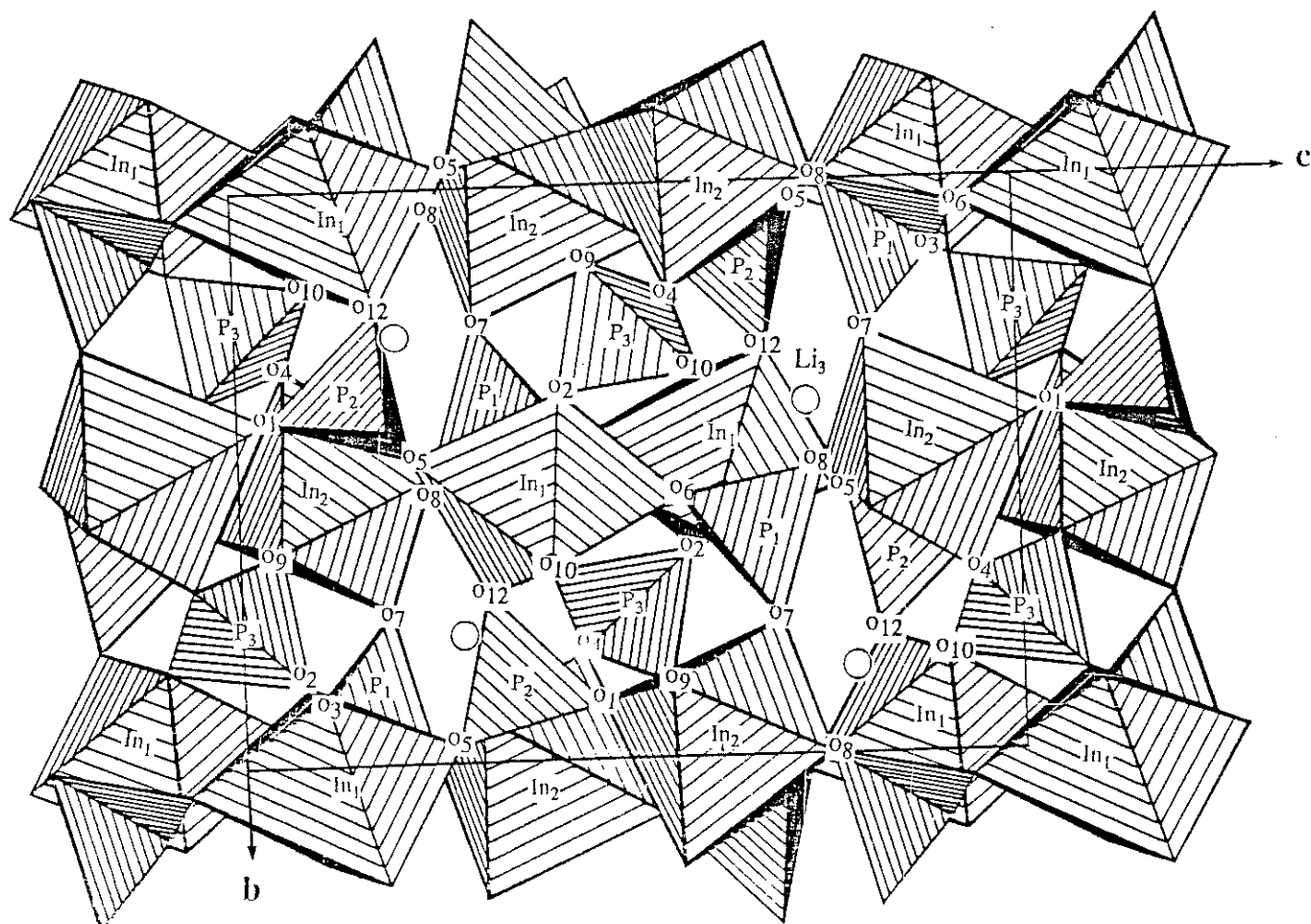


Fig. IV-21: Projection de la structure $Li_3In_2(PO_4)_3$ suivant a . Les goulots d'étranglements sont mis en évidence dans ce plan. Les notations O_{UVW} sont omises pour alléger la figure.

Les distances des goulots d'étranglements sont données dans le tableau IV-21.

En résumé, la détermination de ces deux structures et leur comparaison ont permis de comprendre pourquoi la conductivité est plus faible pour $x = 2,0$ que pour $x = 1,8$. En effet, une rotation des arêtes d'oxygène qui a pour conséquence d'élargir les goulots d'étranglements, explique une facilité de mobilité pour le lithium, d'où la plus faible énergie d'activation observée :

$$E_{a18} = 0,28 \text{ ev pour } x = 1,8 \quad ; \quad E_{a20} = 0,34 \text{ ev pour } x = 2,0$$

Un deuxième facteur qui explique la meilleure conductivité est le remplissage du site (418). Ce site est totalement vide dans $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, ce qui oblige le cation Li_{220} à sauter directement dans le site (120) qui se trouve à une distance de 4,988 Å. Il lui faut donc une grande énergie pour effectuer ce saut, Fig. IV-19. Par contre, suivant la chaîne (218), (418), (118)', (318)', la distance entre les sites (218) et (418) est relativement faible 4,234 Å et celle entre (218) et (418)' est de 3,849 Å, Fig. IV-17.

IV - SYNTHESE DES RESULTATS

Les structures qui viennent d'être étudiées et décrites sont toutes construites à partir d'assemblages de motifs $[\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}]$, qui constituent la charpente des différentes structures. Les lithiums occupent soit des sites octaédriques, soit des sites à 4+1 voisins, soit des sites tétraédriques. En fait, on observe des modifications structurales très importantes d'une part au niveau de l'assemblage des motifs $[\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}]$, ensuite au niveau de l'ordre Ti, In enfin, au niveau de la coordination des sites de lithium et de leur taux d'occupation. Ces trois points vont être discutés dans ce paragraphe, après avoir présenté la relation qui relie la structure de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ décrite dans le groupe $R\bar{3}C$, et celle décrite dans le groupe $C2/c$.

A - RELATIONS ENTRE LES PHASES DU NASICON $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$

Dans ce système, l'augmentation du taux de sodium et la substitution du groupement PO_4 par SiO_4 n'entraînent pas un grand changement structural. Ainsi, toutes les phases adoptent la symétrie hexagonale $R\bar{3}C$, sauf pour $1,8 \leq x \leq 2,2$, où une légère déformation monoclinique apparaît avec un

groupe spatial C2/c (2). Ce système a été intensivement étudié, mais aucune relation n'avait été mise en évidence entre les deux descriptions. La structure de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ a été déterminée à la fois par Hagman (8) dans le groupe $R\bar{3}C$ et par Hong (9) dans le groupe C2/c. Les mailles sont reliées par la matrice M_1 (cf. § II-B-1 du chapitre I) telle que :

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_M = \begin{bmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ \bar{1}/3 & 1/3 & 1/3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_H$$

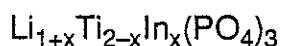
Après avoir calculé toutes les positions équivalentes relatives au groupe $R\bar{3}C$, nous avons appliqué à celles du groupe C2/c la matrice $(M_1^t)^{-1}$ avec t : transposé. Après comparaison, les coordonnées atomiques des deux structures sont reliées par la relation suivante :

$$X_M = M_2 X_H + T$$

avec

$$M_2 = (M_1^t)^{-1} = \begin{bmatrix} 1/2 & \bar{1}/2 & 1 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{bmatrix} \quad \text{et } T \text{ une translation } (1/4 \quad 1/4 \quad 0)$$

B - RELATIONS STRUCTURALES ENTRE LES PHASES DU SYSTEME



1 - Charpentes $[\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}]_\infty$

L'étude structurale de toutes les phases a montré qu'à cause de sa flexibilité, le motif $[\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}]$ était conservé tout le long de la série $0,0 \leq x \leq 2,0$, Fig. IV-22.

L'insertion de l'ion In^{3+} de rayon ionique très grand ($r_{\text{In}^{3+}} = 0,80 \text{ \AA}$) (8) dans le motif, se traduit par une distortion dans l'arrangement atomique qui est accompagné d'un changement de symétrie $\text{C2/c} \rightarrow \text{Pbca} \rightarrow \text{P2}_1/\text{n}$. En effet,

la maille de la phase II (a', b', c') est liée à la maille de la phase I (a_c, b_c, c_c) par la matrice M_{12} , Fig. IV-23, telle que :

$$\begin{bmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{bmatrix}_{II} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_c \\ b_c \\ c_c \end{bmatrix}$$

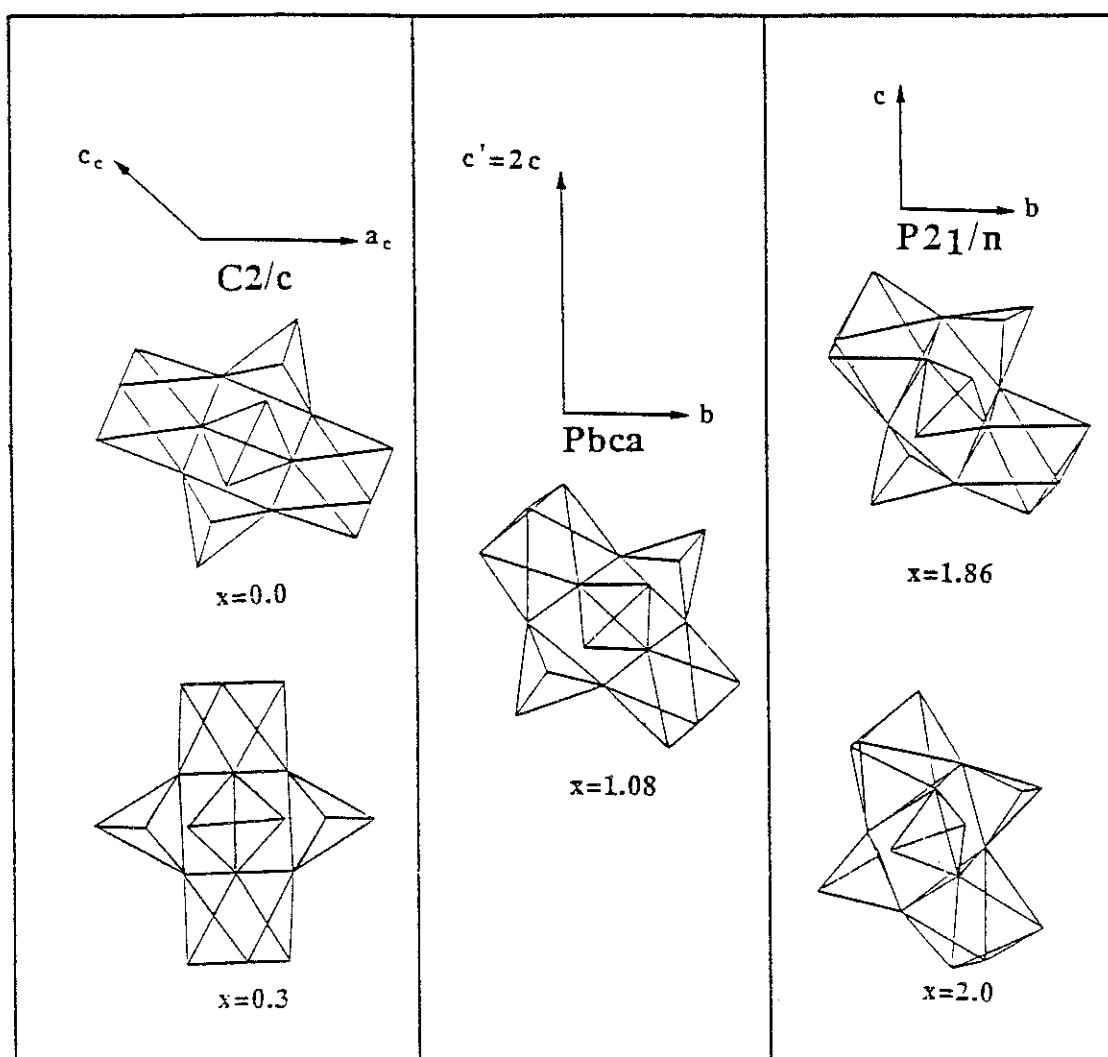


Fig. IV-22: Motifs $[Ti_{2-x}In_xP_3O_{12}]$ dans les trois phases du système $Li_{1+x}Ti_{2-x}In_x(PO_4)_3$

Au cours de cette transformation, on conserve certains éléments de symétrie, comme les centres de symétrie à la cote $z = 0$ et $z = 1/2$, mais ceux à la cote $z = 1/4$ et $z = 3/4$ sont remplacés par des axes 2_1 , Fig. IV-23.

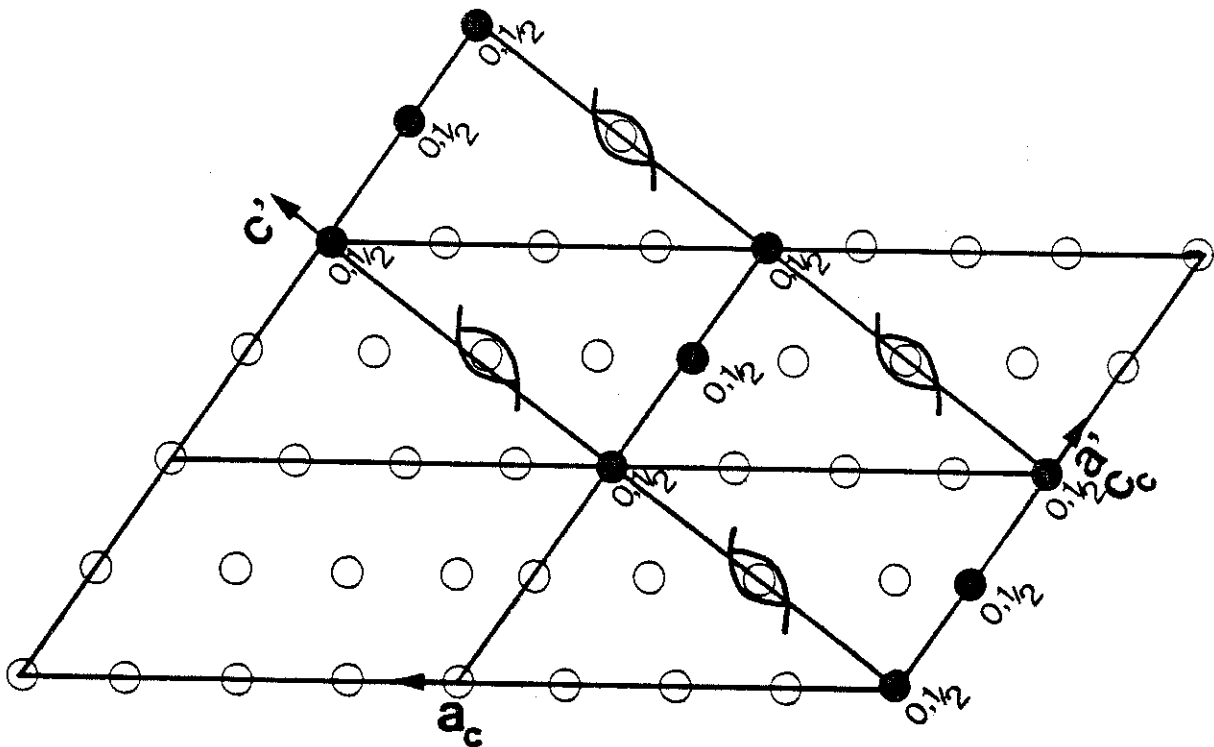


Fig. IV-23 : Eléments de symétrie conservés dans la maille (a',b',c') orthorhombique $Pbca$ de la phase II lors de la transformation par la matrice M_{12}

O centre de symétrie dans $C2/c$ qui n'est pas conservé dans $Pbca$

● centre de symétrie dans $C2/c$ conservé dans la maille $Pbca$

⌋ axe 2_1 dans $Pbca$

- les cotes sont données dans le repère (a',b',c') de la phase II

- les autres éléments tels que les miroirs ne sont pas représentés

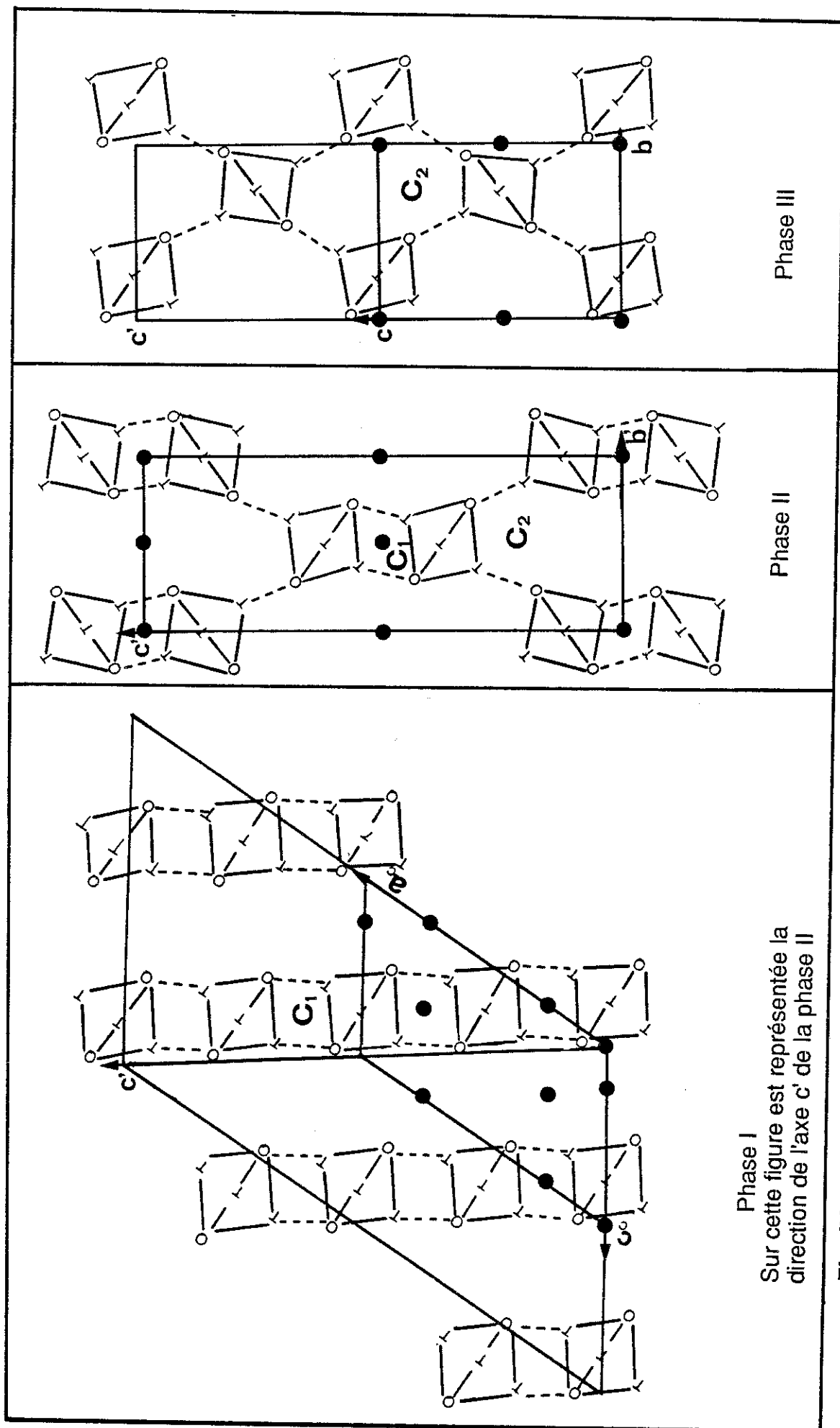


Fig. IV-24 : Assemblage des motifs $[Ti_{2-x}In_x(PO_4)_3]$ dans les trois phases du système $Li_{1+x}Ti_{2-x}In_x(PO_4)_3$

— Liaison intérieure au motif
 - - - - - Liaison extérieure au motif
 T Tétraèdre PO_4
 O Octaèdre MO_6 $M = Ti, Ir$
 • Centre de symétrie

C_1 Canal formé par les deux liaisons extérieures
 C_2 Canal formé lors de la rupture de la deuxième liaison extérieure

Ce changement d'éléments de symétrie est la conséquence de la cassure d'une des liaisons qui relient les motifs $[\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}]$ entre eux, dorénavant appelées liaisons extérieures Fig. IV-24.

De même, dans la phase III, toutes les liaisons extérieures restantes dans la phase II sont rompues, Fig. IV-24. En vertu de ces cassures, les axes 2_1 se trouvent à la cote $z = 1/8$ dans le repère (a',b',c') de la phase II qui correspond à la cote $z = 1/4$ dans le repère (a,b,c) de la phase III, Fig. IV-25.

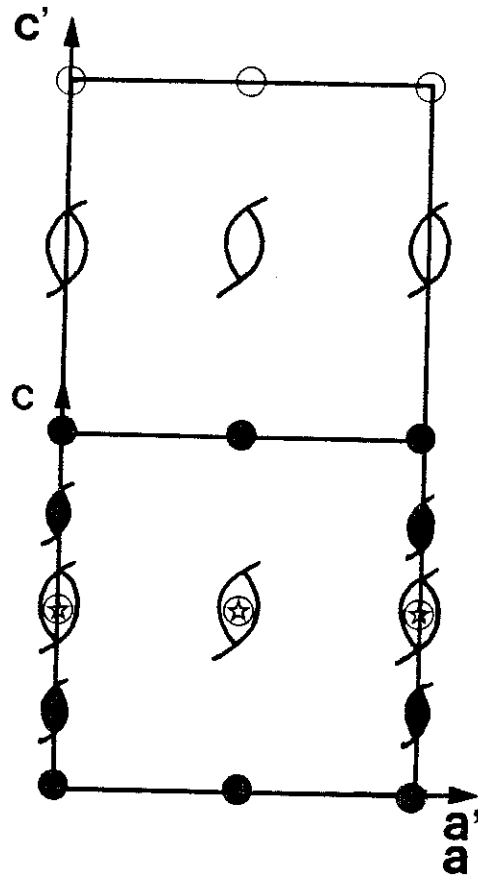


Fig. IV-25: Eléments de symétrie conservés dans la maille (a,b,c) monoclinique $P2_1/n$. La phase III est reliée à la phase II par un doublement de l'axe c . La matrice M_{23} est la suivante : $M_{23}(100,010,001/2)$

- centre de symétrie conservé dans la maille monoclinique $P2_1/n$
- centre de symétrie et axe 2_1 non conservés dans la maille monoclinique
- ⊗ centre de symétrie dans la maille $P2_1/n$

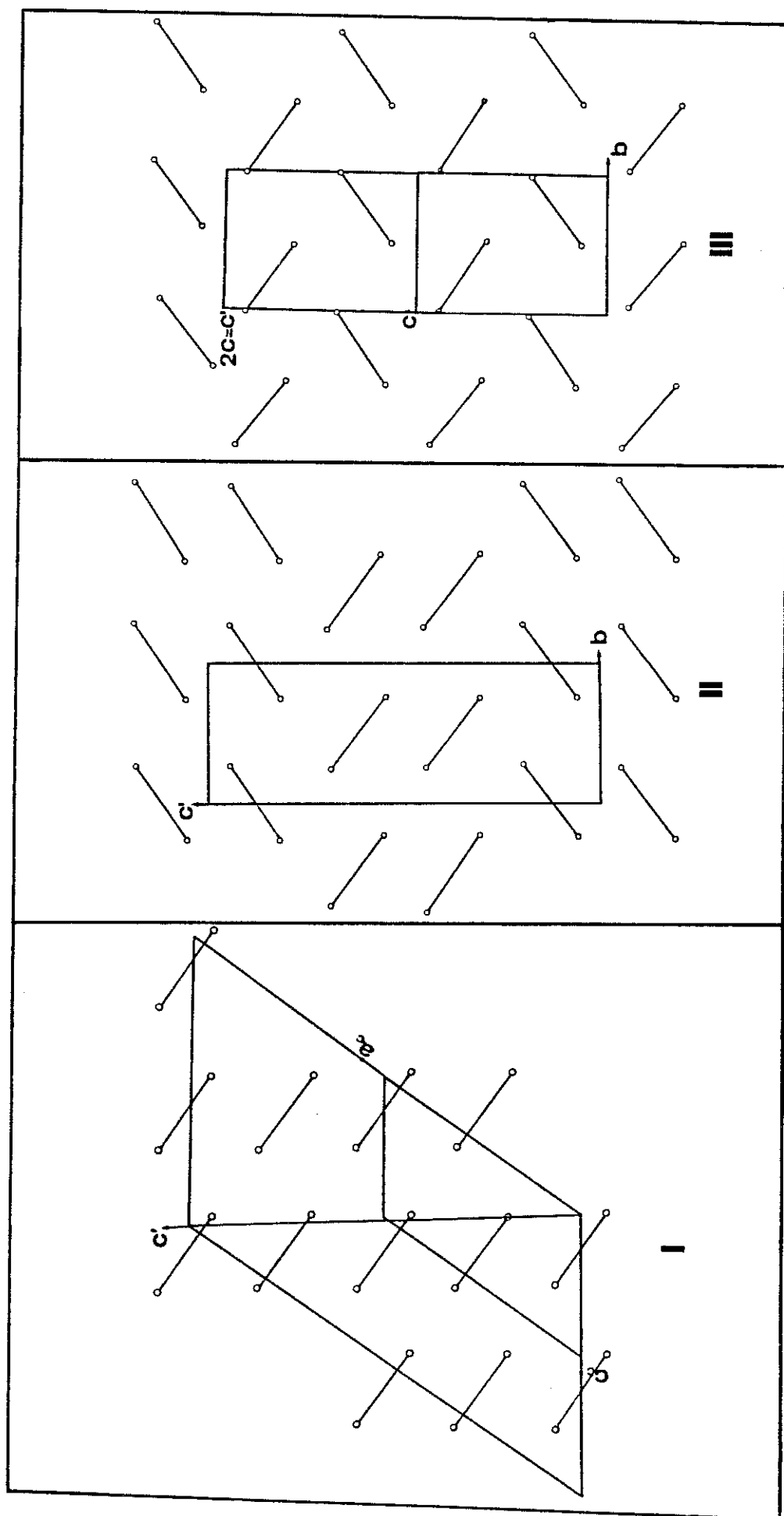


Fig. IV-26 : Orientation des motifs $[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]$ dans le système $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$. Les segments représentent les liaisons O-T-O avec O : octaèdre MO_6 et T : tétraèdre PO_4

Dans la phase I les motifs $[M_2P_3O_{12}]$ sont parallèles à la direction $\vec{c}' = 2\vec{a}_c + 2\vec{c}_c$, et constituent des chaînes parallèles à cette direction. Ces motifs sont tous reliés par deux liaisons extérieures, Fig. IV-26.

La combinaison d'une et deux liaisons extérieures, dans la phase II, forme des unités structurales composées par deux motifs $[M_2P_3O_{12}]$ liés par deux sommets. Ces unités ne sont reliées que par une seule liaison extérieure, Fig. IV-27.

La chaîne équivalente à celle de la phase I, suivant la direction c' , n'existe plus dans cette phase. En revanche, les unités $[M_4P_6O_{24}]$ appartiennent à deux chaînes différentes suivant l'axe b' . Ces chaînes sont orientées différemment (une rotation d'environ 90°) à cause de la présence des axes 2_1 à $z = 1/4$ et $z = 3/4$, Fig. IV-26.

L'orientation des motifs de la phase III est identique à celle des unités $[M_4P_6O_{24}]$ de la phase II. Toutefois la chaîne est formée uniquement par un seul motif plutôt que par deux, Fig. IV-26.

Le doublement de l'axe c est dû à l'ordre entre les octaèdres TiO_6 et InO_6 le long de cet axe. Ainsi, dans le système orthorhombique, les cations $M = In$ ou Ti dans le module $[M_2P_3O_{12}]$ sont distribués statistiquement sur les 16 sites octaédriques. Toutefois, il apparaît déjà une certaine préférence de Ti^{4+} pour le site $In(1)$ ($pp_{Ti(1)} \approx 0,6$, $pp_{In(1)} = 0,4$) ($pp_{Ti(2)} = 0,3$, $pp_{In(2)} = 0,7$). (Il est à noter que $x = 1,08$ est à la limite de la phase II qui s'étend de $0,4 < x < 1,2$). Ceci a été confirmé dans le cas de $Li_{2,86}In_{1,86}Ti_{0,14}(PO_4)_3$ où le titane occupe uniquement le site $In(1)$, Fig. IV-28.

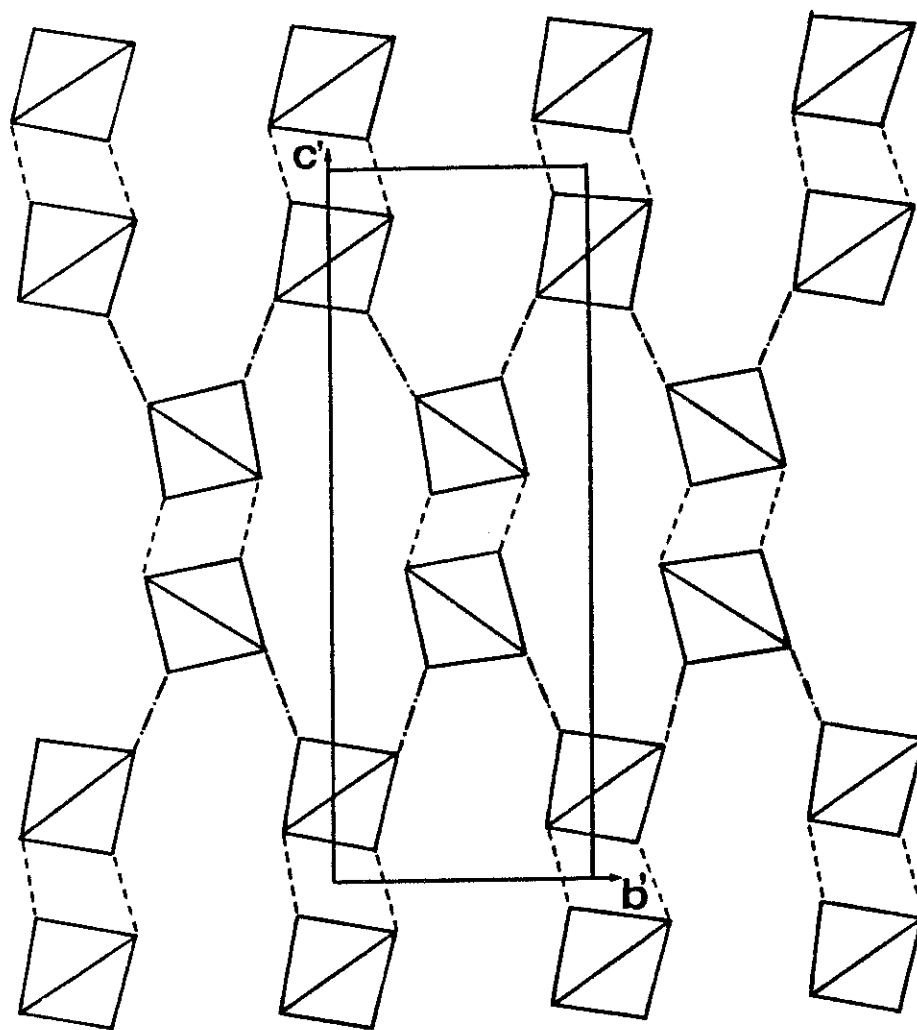


Fig. IV-27 : Motifs $[M_2P_3O_{12}]$ et unités $[M_4P_6O_{24}]$ dans la phase II

—— liaison intérieure

----- liaison extérieure entre motifs $[M_2P_3O_{12}]$

..... liaison extérieure entre unités $[M_4P_6O_{24}]$

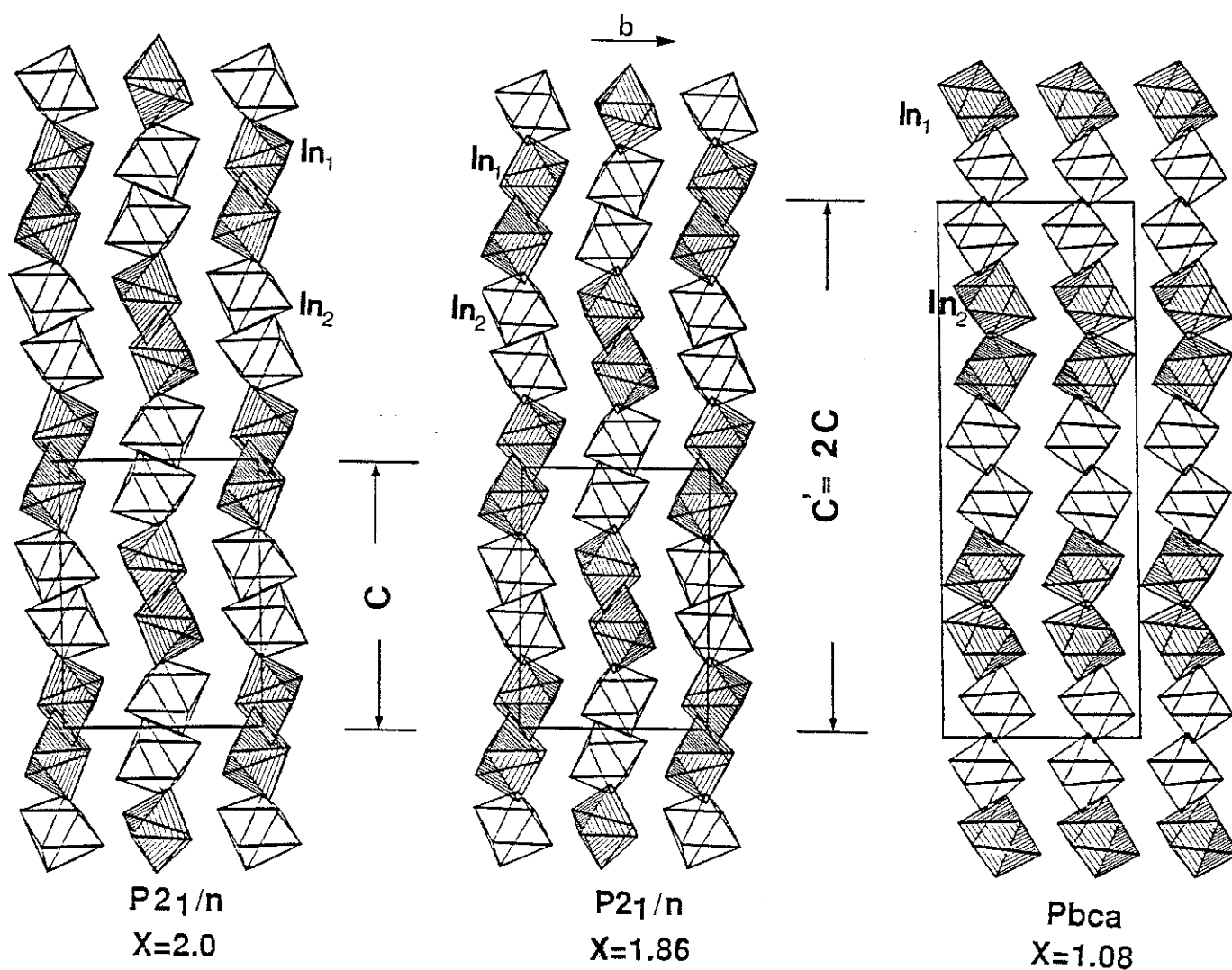


Fig. IV-28 : Arrangement des octaèdres TiO_6 et InO_6 dans les phases II (avec $x = 1,08$) et III (avec $x = 1,86$ et $x = 2,0$).

En conclusion, l'arrangement des motifs $[\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}]$ diffère dans les trois phases du système à l'intérieur d'une même couche:

- * phase I, deux liaisons extérieures
- * phase II, une combinaison d'une liaison extérieure à la cote $z = 1/4$ et $z = 3/4$ et de deux liaisons à la cote $z = 0$ et $z = 1/2$
- * phase III, il ne reste qu'une seule et unique liaison.

2 - Ions lithiums

La disposition des motifs dans les trois phases du système, entraîne une coordination différente des sites de lithium.

En effet, dans $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, il n'existe qu'un seul site (octaédrique) de lithium. Ce site se trouve dans un canal noté C(1), formé par les deux liaisons extérieures, Fig. IV-24. La substitution de Ti^{4+} par In^{3+} provoque une déstabilisation de ce site octaédrique, qui entraîne une augmentation de la conductivité. Puisque dans la phase II, les deux liaisons extérieures existent, aux cotes $z = 0$ et $z = 1/2$, le site octaédrique est conservé. Par contre, la rupture des liaisons à $z = 1/4$ et $z = 3/4$ forme d'autres type de canaux appelés C(2), Fig. IV-24 où le lithium se trouve, occupant des sites tétraédriques. Etant donné le petit nombre de porteur de charge dans le canal C(2) dû au fait que le site Li(1) est partiellement rempli, la conduction s'effectue essentiellement dans le canal C(1). Au fur et à mesure que le site Li(2) se remplit, la circulation des lithiums devient dense donc lente le long de ce canal (limité par les diagonales O(4)–O(4) de : 2,964 Å et O(6)–O(6) : 4,902 Å, ce qui explique la diminution de la conductivité dans cette phase en fonction de la concentration x en indium, (cf. chapitre III).

A cause de la rupture de la deuxième liaison extérieure, dans la phase III, il n'existe plus que les canaux de type C(2). Le site octaédrique est changé soit en site tétraédrique soit en site de coordination 4+1, et le nombre de porteur de charge devient considérable dans ce canal d'où l'augmentation de la conductivité. L'ordre, qui s'établit entre les atomes de lithium, pour $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, a pour conséquence de vider le quatrième site Li(418) et le matériau devient alors moins conducteur.

Les études de structures ont permis une interprétation de la mobilité très différente du lithium dans le système $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$.

En fonction de la concentration x , les sites de lithium sont :

- * octaédrique dans la phase I
- * octaédrique et tétraédrique dans la phase II
- * tétraédrique ou un voisinage 4+1, suivant la concentration x en indium dans la phase III.

Il existe une direction préférentielle de la conductivité pour $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ suivant l'axe b , alors que pour $\text{Li}_{2,86}\text{Ti}_{0,14}\text{In}_{1,86}(\text{PO}_4)_3$, il y en a une autre possible suivant a .

REFERENCES

- (1) S. Hamdoune, D. Tran Qui
Acta Cryst., à paraître
- (2) H.Y.P. Hong
Mat. Res. Bull. , 11, 173, (1976)
- (3) H.Y.P. Hong
Solid State Ionics, 431, (1979)
- (4) S. Hamdoune, D. Tran Qui
Acta Cryst. , à paraître
- (5) D. Tran Qui, J.J. Capponi and J.C. Joubert
J. Solid State Chem., 39, 219, (1981)
- (6) J.B. Goodenough, H.Y.P. Hong et J.A. Kafalas
Mat. Res. Bull., 11, 203, (1976)
- (7) S. Hamdoune, D. Tran Qui
Acta Cryst., à paraître
- (8) R.D. Shannon,
Acta Cryst., A32, 751 (1976)
- (9) D. Tran Qui, S. Hamdoune
Acta Cryst., à paraître
- (10) P. Main, S. Fiske, S.E. Hull, L. Lessuyer, G. Germain, J.P. Delclercq
et Woolfsson
MM (1980) Multan 80
- (11) S. Hamdoune, D. Tran Qui
Acta Cryst., à paraître

- (12) P.A. Kokkoros
Mineral petro Mitt (Tschermaks) Osterr, 10, 45, (1965)
- (13) P.B. Moore and T. Araki,
N.J.b. Miner. abh., 121, 208, (1974)
- (14) P.C. Christidis and P.J. Rentzeperis
Z. Kristall., 141, S233, (1975)
- (15) M. Barj, H. Perthuis et P.H. Colomborn
Solid State Ionics, 11, 157, (1983)

CHAPITRE V

APPLICATION

INTRODUCTION

Le lithium est le plus électropositif des éléments et aussi l'un des plus légers. Associé à un composé très oxydant, il permet de concevoir un générateur électrochimique de densité d'énergie 10 à 15 fois supérieure à celle du traditionnel accumulateur au plomb. Pour le réaliser, il faut utiliser un électrolyte stable contenant des cations Li^+ mobiles et en forte concentration. Malheureusement, il en existe très peu présentant une bonne conductivité suffisante pour cation Li^+ et une bonne stabilité. Dans le domaine des composés cristallins, trois composés ont été envisagés à ce jour :

a) Iodure de lithium LiI $\sigma_{25^\circ\text{C}} = 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ (1). La faible conductivité de ce matériau est la conséquence d'un petit nombre de défauts ponctuels dans une structure compacte.

b) Nitriure de lithium Li_3N $10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ (2) instable avec les couples très oxydants.

c) Composite $\text{LiI}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (3,4) dont le mécanisme de conduction au joints de grains reste mal élucidé et de performances peu reproductibles $\sigma_{25^\circ\text{C}} = 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

Quoi qu'il en soit le domaine qui reçoit à l'heure actuelle le plus d'attention et les plus gros moyens est celui de la production d'énergie électrique par piles et accumulateurs. Nous voulons apporter notre contribution par la réalisation d'une pile à partir de notre électrolyte en l'occurrence la composition $X = 0,3$ avec $\sigma_{25^\circ\text{C}} = 5 \cdot 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

I - AVANTAGES DES ELECTROLYTES SOLIDES

Les électrolytes solides présentent des avantages essentiels par rapport à leurs homologues liquides :

a) L'électrolyte liquide nécessite d'être contenu dans un réservoir étanche ou absorbé dans un composé volumineux et lourd.

b) Les espèces électroactives contenues dans l'électrolyte sont hydratées. Pour réagir aux deux électrodes, elles doivent d'abord se déshydrater et ceci diminue la différence de potentiel disponible aux bornes.

c) Dans le cas d'une solution aqueuse, pendant la période de charge, l'eau peut se réduire (pôle -) et s'oxyder (pôle +) plus facilement que les espèces électroactives et le rendement énergétique est diminué et pendant le stockage l'eau peut attaquer les deux électrodes solides et plus particulièrement l'électrode négative généralement réductrice.

Les générateurs qui utilisent des solides conducteurs ioniques comme électrolytes peuvent donc donner des f.e.m. et des densités d'énergie importantes.

II - PRINCIPE D'UN SYSTEME PRODUCTEUR D'ENERGIE ELECTRIQUE

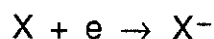
Une pile ou une cellule électrolytique est un système formé par deux électrodes le plus souvent métallique, qui servent de réservoir d'électrons et d'un électrolyte, Fig. V-1.

Le but est de transférer des électrons dans le circuit extérieur, d'une électrode à l'autre, c'est ce courant qui va être utilisé par la suite.

Dans le système de la figure V-1, dont le pôle négatif est constitué par l'élément M, on observera la réaction :



les électrons e^- créent le courant dans le circuit extérieur, qui alimente un moteur par exemple, et sont captés par l'élément X du pôle positif :



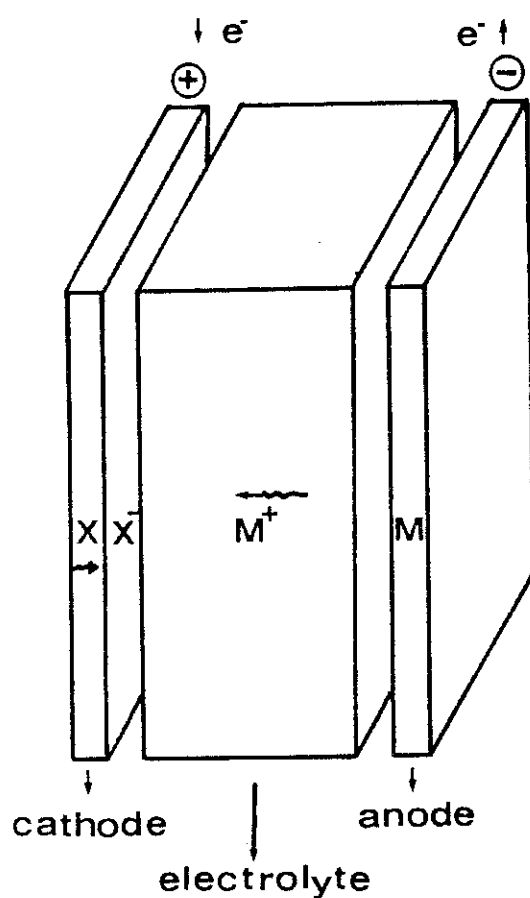


Fig. V-1 : Schéma de principe d'un système producteur d'énergie électrique

les ions M^+ migrent dans l'électrolyte solide et se combinent avec les ions X^- pour former des couches cristallines de MX . Le courant électrique dans le circuit intérieur est égal à la somme des courants des cations et des anions.

En somme, c'est au pôle négatif qu'il y a production d'électrons, et au pôle positif, ils sont captés.

Pour réaliser une pile, il faut bien choisir les électrodes, en l'occurrence M et X . Les choix des matériaux d'électrodes et de l'électrolyte sont liés et doivent donc être examinés d'une manière très critique.

III - CHOIX DES MATERIAUX

1 - Electrode négative

L'utilisation d'un conducteur ionique à l'ion Li^+ impose le choix de lithium métallique comme électrode négative.

2 - Electrode positive

Un grand nombre de structures solides donnant des composés d'insertion avec le lithium (5,6,7) ont été étudiées ces dernières années. Nous devons considérer que le lithium forme une solution solide plus ou moins parfaite dans la structure solide.

MnO_2 a eu une grande importance dans de nombreuses applications. Il est surtout utilisé comme matériau d'électrode positive dans plusieurs générateurs électrochimiques. Nous avons choisi le $\text{MnO}_2\beta$ comme composé d'insertion dans notre cas.

La structure de MnO_2 est caractérisée par des octaèdres MnO_6 . Suivant l'enchaînement de ces octaèdres, nous pouvons distinguer deux catégories de structures :

- Structure couche : qui est formée d'une infinité de couches bidimensionnelles d'octaèdres MnO_6 liés entre eux par des arêtes.

- Structure chaîne, tunnel : qui contient une infinité de chaînes d'octaèdres MnO_6 liés entre eux par des arêtes.

La Fig. V-2 représente les quelques structures tunnel de MnO_2 .

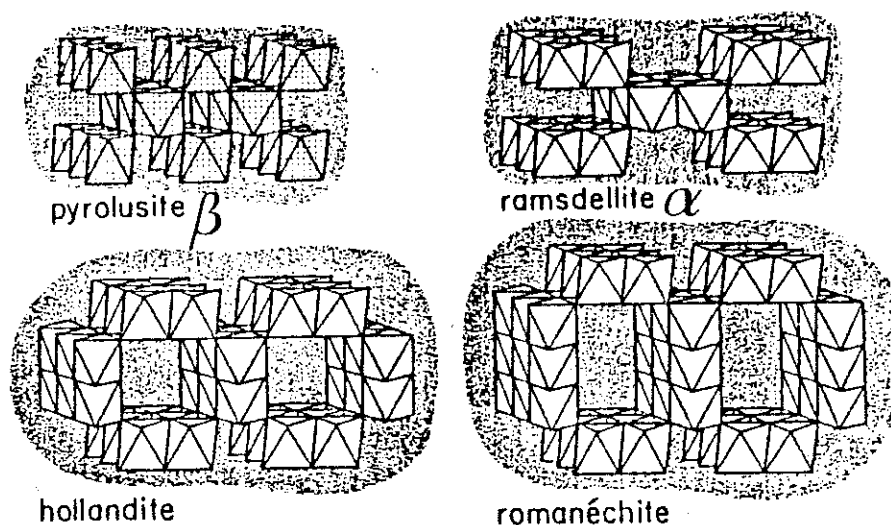


Fig. V-2 : Structures tunnel de MnO_2 : des chaînes infinies de (MnO_6) liées formant des tunnels de différentes dimensions

La structure de $\text{MnO}_2\gamma$ peut être considérée comme une pénétration irrégulière des deux phases α et β (Fig. V-3). Un tel désordre crée dans la structure un grand nombre de défauts et de lacunes.

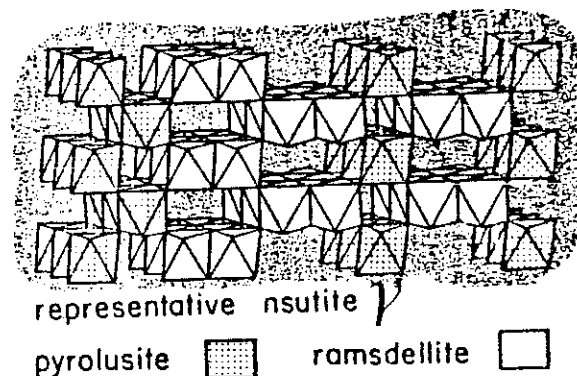
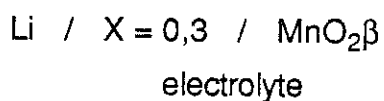


Fig. V-3 : Structure de $\text{MnO}_2\gamma$

IV - PREPARATION DE LA CHAÎNE ELECTROCHIMIQUE

La chaîne électrochimique est la suivante :



Le principe de réalisation de notre cellule a été de prendre la même quantité en volume, de l'électrolyte et de l'électrode (MnO_2), on les verse dans un moule cylindrique (13 mm de diamètre) que l'on presse sous environ 2 t/cm^2 , on obtient ainsi une pastille rigide en une seule pièce comprenant une couche d'électrolyte $X = 0,3$ de couleur blanche et une couche de MnO_2 de couleur noire (Fig. V-4).

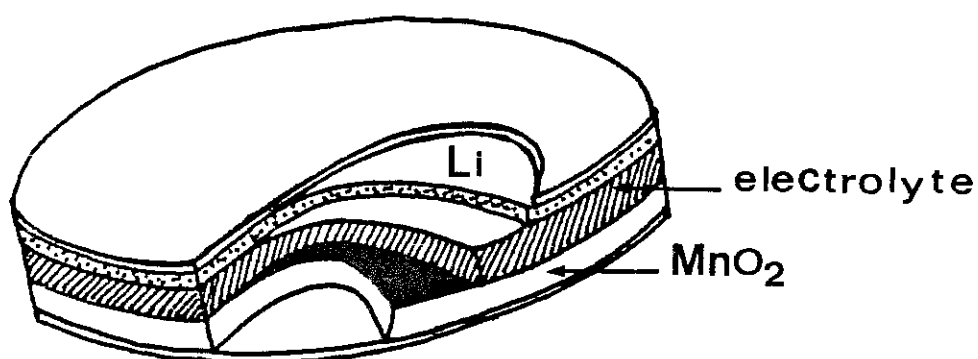


Fig. V-4 : Schéma de l'échantillon électrolyte électrode

La réalisation pratique de la cellule s'est heurtée à des obstacles et surtout le problème d'interface électrolyte MnO_2 .

- Si on presse du MnO_2 sur de la poudre de l'électrolyte sans frittage, la compacité dans ce cas est très mauvaise,

- si on place par dessus la pastille de l'électrolyte, frittée à la température réactive de 1180°C , qui se trouve dans le cylindre du MnO_2 et en pressant, on obtient un meilleur contact, mais il n'est pas encore parfait.

V - GENERATEUR TOUT SOLIDE

La décharge est faite à intensité constante égale à $5\text{ }\mu\text{A}$. La température de travail a été maintenue à 75°C . La Fig. V-5 résume les résultats obtenus.

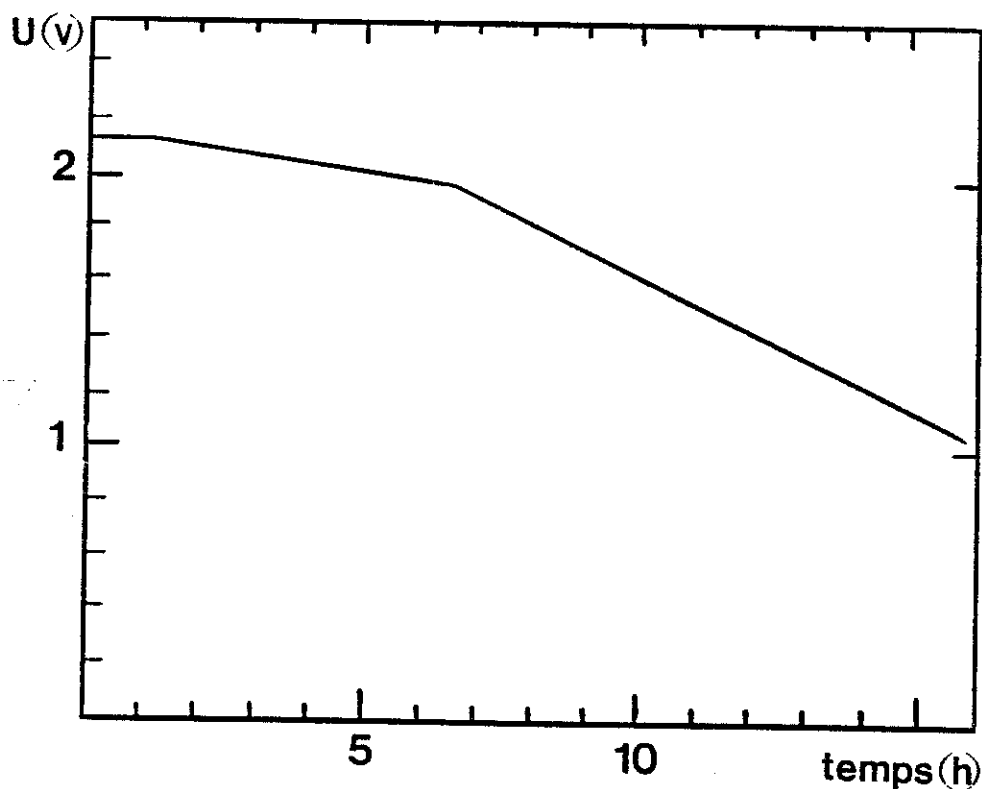


Fig. V-5: Courbe de décharge complète

On constate que la différence de potentiel aux bornes de la cellule présente un palier vers 2 volts qui dure environ une heure ; puis la pile se polarise notablement. Cette polarisation résulte de la polarisation de l'une ou des deux électrodes par suite de l'accumulation sur celles-ci des produits de la réaction.

La chute de tension ohmique initiale est de 700 mV. La valeur de la résistance calculée ($R = 140 \text{ k}\Omega$) est cependant supérieure à celle déduite à partir de la conductivité de l'électrolyte et le facteur géométrique ($R = 8 \text{ k}\Omega$). Nous supposons que le contact entre l'électrode et l'électrolyte ne se fait que sur une faible fraction de la surface.

CONCLUSION

Cet essai préliminaire, bien qu'ayant donné des résultats inférieurs à ceux escomptés, nous a cependant donné la possibilité de mettre en évidence la viabilité du concept d'un générateur tout solide à l'aide de notre électrolyte. Le principal obstacle semble être d'ordre technologique.

REFERENCES

- (1) J.H. Jackson and D.A. Young,
J. Phys. Chem. Sol., 30, 1973, (1969)
- (2) U.V. Alpen, A. Rabenou and G.H. Talat
Applied Physics Letters, 12, 621, (1977)
- (3) C.C. Liang
J. Electrochem. Soc., 120, 1289, (1973)
- (4) C.C. Liang, A.V. Joshi, N.E. Hamilton
Journal of Appl. Eleztrochem., 8, 445, (1978)
- (5) B.C.H. Steele
Fast Ion Transport in Solid W. Van Gool ed., North Holland, Amsterdam,
103, (1973)
- (6) M. Armand
Thèse d'Etat, Grenoble, (1978)

CHAPITRE VI

STRUCTURE CRISTALLINE DE LiInP_2O_7

INTRODUCTION

Au cours de l'étude systématique des phases du système $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$, nous avons identifié un nouveau phosphate de composition inconnue. La détermination de la structure cristalline de ce composé a montré qu'il s'agissait d'un nouveau type de pyrophosphate correspondante à la formule LiInP_2O_7 . Nous décrivons dans ce chapitre la structure cristalline de ce nouveau composé.

I - PARAMETRES DE MAILLE. GROUPE D'ESPACE

Les films de chambre de précession pris avec la radiation $\text{MoK}\alpha$ donnent des extinctions $0k0$, avec $k = 2n$ qui indiquent une symétrie monoclinique de groupe d'espace $\text{P2}_1/n$ ou P2_1 . La détermination de la structure cristalline a permis de fixer le groupe spatial P2_1 .

Les paramètres de maille ont été affinés par la méthode des moindres carrés à partir de quelques raies pointées au diffractomètre automatique Nonius à la longueur d'onde $\text{MoK}\alpha$:

$$a = 7,107(4) \text{ \AA}, \quad b = 8,449(2) \text{ \AA}, \quad c = 4,918(1) \text{ \AA}, \quad \beta = 110,74(2)^\circ;$$

$$V = 276,22 \text{ \AA}^3$$

II - COLLECTE DE DONNEES

Le cristal choisi pour l'étude est de la forme parallélépipédique de dimension $0,09 \times 0,12 \times 0,10$ mm. Les intensités ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD 4 Nonius équipé d'un monochromateur en lame graphite. Toutes les raies du domaine angulaire s'étendant de 0 à 30° (θ) sont mesurées ($\bar{9} < H < 9$, $\bar{11} < K < 11$, $0 < L < 5$) avec un balayage en ω , à la vitesse de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$. La largeur de balayage est donnée par $0,7 + 0,23 \text{ tg}\theta$. 2712 réflexions ont été mesurées parmi lesquelles 692 indépendantes avec $|F| > 2\sigma(F)$ conservées pour la détermination de la structure.

III - DETERMINATION DE LA STRUCTURE

La structure a été déterminée à l'aide de la méthode directe par l'application du programme MULTAN (Moun, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Dedderek et Woolfsin) et par la synthèse de Fourier différence pour localiser l'atome de lithium. Leurs coordonnées atomiques ont été affinées jusqu'aux valeurs correspondant aux indices résiduels : $R = 2,03 \%$ et $R_w = 2,59 \%$, $\omega = F_o/3F_{\max}$ si $F_o < F_{\max}$, $\omega = F_{\max}/3F_o$ si $F_o > F_{\max}$.

Nous n'avons pas fait de correction d'absorption, ni d'extinction.

Les calculs ont été effectués à l'aide du système de programme du NRC (Larson, Lee, Le Page, et Gabe), affinement sur $F \cdot (\Delta/\rho)_{\max} = 0,18 \cdot |\Delta\rho| < 0,23 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. $S = 1,22$. Le tableau VI-1 donne les positions atomiques et les facteurs thermiques équivalents de tous les atomes, le tableau VI-2 les facteurs thermiques anisotropes.

Tableau VI-1

Positions atomiques et facteurs thermiques équivalents

(Les écarts types sont données entre parenthèses)

$$B_{eq} = 8\pi^2 / 3 \sum_i U_i$$

	X	Y	Z	B _{eq}
In	0.26729(6)	0.25000	0.48611(9)	0.388(14)
P(1)	0.07745(25)	0.03704(23)	-0.1227(4)	0.44(7)
P(2)	0.52825(25)	0.43336(22)	1.1271(4)	0.39(6)
O(1)	0.2391(7)	-0.0845(7)	0.8357(13)	0.68(20)
O(2)	0.1321(8)	0.0676(7)	0.1960(12)	0.69(20)
O(3)	0.1227(7)	0.4524(7)	0.2586(12)	0.68(20)
O(4)	0.0745(8)	0.1879(7)	0.7067(13)	0.90(21)
O(5)	0.4049(8)	0.4343(7)	0.8027(12)	0.72(20)
O(6)	0.4960(7)	0.0886(7)	0.7322(12)	0.56(19)
O(7)	0.4929(7)	0.2886(6)	0.2855(12)	0.55(20)
Li	0.6768(2)	0.1150(19)	0.42(4)	1.28(21)

Tableau VI-2

Table des facteurs thermiques anisotropes U_{ij}(x 10⁴)

$$T = \exp (-2\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^*)$$

(Les écarts types sont données entre parenthèses)

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
In	0.694(14)	0.769(15)	0.004(19)	0.02(3)	0.116(13)	0.055(24)
P(1)	0.66(7)	0.96(8)	0.04(9)	-0.03(6)	0.09(6)	-0.11(7)
P(2)	0.63(7)	0.78(7)	-0.01(8)	-0.07(6)	0.01(6)	-0.03(7)
O(1)	0.77(20)	1.26(24)	0.7 (3)	0.08(19)	0.45(19)	0.08(22)
O(2)	1.74(23)	1.58(25)	-0.59(24)	-0.44(21)	0.34(19)	-0.27(22)
O(3)	0.78(20)	1.8(3)	0.1(3)	0.12(19)	0.26(19)	0.12(23)
O(4)	1.71(25)	1.43(24)	0.8(3)	0.57(21)	1.08(22)	0.56(24)
O(5)	1.41(22)	1.25(23)	-0.1 (3)	-0.07(20)	0.08(19)	0.19(23)
O(6)	0.98(20)	1.21(23)	0.0(3)	-0.03(18)	0.22(19)	0.21(20)
O(7)	1.26(21)	1.1(3)	-0.07(24)	0.03(16)	0.41(19)	0.21(18)
Li	1.6(3)					

IV - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE (1)

La structure cristalline de LiInP_2O_7 est constituée par des groupes octaédriques déformés InO_6 et des groupes pyrophosphates P_2O_7 formés de deux tétraèdres PO_4 ayant un oxygène en commun O(1).

Tous les oxygènes du groupe pyrophosphate O(2), O(3), O(4), O(5), O(6) et O(7), sauf O(1) sont reliés aux octaèdres par la liaison P–O–In formant ainsi la charpente tridimensionnelle $[\text{InP}_2\text{O}_7]$ qui peut être considérée comme une entité structurale pour la description de cette structure. Chaque groupe pyro est relié à un octaèdre InO_6 en partageant avec celui-ci une arête commune et les quatre sommets restant de P_2O_7 sont liés à quatre autres octaèdres, (Fig. VI-1).

Les groupements $[\text{InP}_2\text{O}_7]$ sont reliées entre eux par un sommet, délimitant ainsi un réseau tridimensionnel de canaux parallèles à l'axe c et dans lesquels sont situés les ions lithium.

Les ions lithium sont entourés par quatre oxygènes formant un tétraèdre déformé avec $1,980 < d_{\text{Li-O}} < 2,118$. Ils possèdent un cinquième oxygène comme voisin à 2,5 Å. Le tableau VI-3 les distances et angles interatomiques.

V - COMPARAISON AVEC LA THORTVEITITE $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Certaines analogies cristallographiques sont à signaler entre le pyrophosphate étudié et la thortveitite $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (2). D'abord les paramètres de maille sont très voisins.

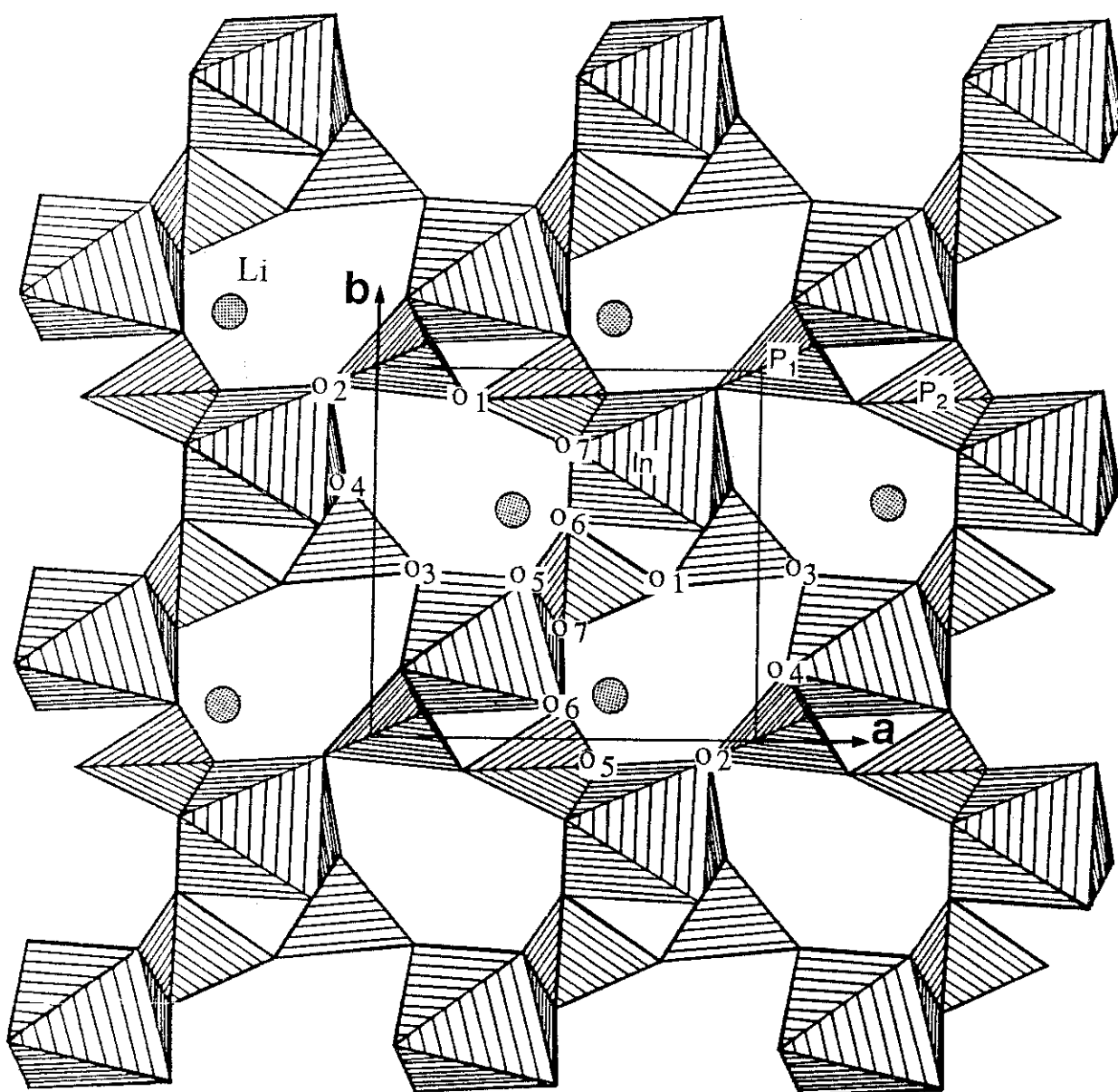


Fig. VI-1 : Projection de la structure LiInP_2O_7 suivant c

Tableau VI-3
Distances et Angles interatomiques dans Li InP₂O₇
(Les écarts types sont donnees entre parenthèses)

P(1)-O(1)	1.603(5)	O(1)-P(1)-O(2)	108.15(32)
P(1)-O(2)	1.495(6)	O(1)-P(1)-O(3)	103.99(31)
P(1)-O(3)	1.514(5)	O(1)-P(1)-O(4)	109.69(31)
P(1)-O(4)	1.520(6)	O(2)-P(1)-O(3)	113.41(31)
P(2)-O(1)	1.600(5)	O(2)-P(1)-O(4)	112.34(35)
P(2)-O(5)	1.521(6)	O(3)-P(1)-O(4)	108.90(33)
P(2)-O(6)	1.519(6)	O(1)-P(2)-O(5)	107.85(31)
P(2)-O(7)	1.516(5)	O(1)-P(2)-O(6)	107.92(29)
O(1)-P(2)-O(7)	102.47(30)	O(5)-P(2)-O(6)	110.86(32)
O(5)-P(2)-O(7)	113.78(31)	O(6)-P(2)-O(7)	113.32(31)
P(1)-O(1)-P(2)	132.73(38)		
In-O(2)	2.085(6)	O(2)-In-O(3)	102.58(22)
In-O(3)	2.098(6)	O(2)-In-O(4)	86.70(23)
In-O(4)	2.088(5)	O(2)-In-O(5)	177.50(21)
In-O(5)	2.170(6)	O(2)-In-O(6)	89.35(22)
In-O(6)	2.133(5)	O(2)-In-O(7)	91.98(20)
In-O(7)	2.179(5)	O(3)-In-O(4)	101.20(21)
		O(3)-In-O(5)	78.98(21)
O(3)-In-O(6)	161.88(20)	O(4)-In-O(7)	172.46(20)
O(3)-In-O(7)	86.34(19)	O(5)-In-O(6)	89.61(21)
O(4)-In-O(5)	91.08(23)	O(5)-In-O(7)	90.07(20)
O(4)-In-O(6)	92.96(21)	O(6)-In-O(7)	79.59(19)
Li-O(3)	2.079(17)	O(3)-Li-O(5)	83.93(64)
Li-O(5)	1.980(18)	O(3)-Li-O(6)	88.20(69)
Li-O(6)	2.118(17)	O(3)-Li-O(7)	169.26(102)
Li-O(7)	1.957(16)	O(5)-Li-O(6)	102.64(72)
		O(5)-Li-O(7)	105.83(81)
		O(6)-Li-O(7)	85.15(61)

Tableau VI-4
Paramètre de maille

	LiInP_2O_7	$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
a	7,107(4) Å	6,56
b	8,449(2)	8,58
c	4,918(1)	4,74
β	110,74(2)°	102°08'
V	276,22 Å ³	260

La structure de la thortveitite constitue en un enchaînement d'octaèdres ScO_6 mettant une arête en commun. Dans le cas de LiInP_2O_7 , nous retrouvons le même type d'arrangement, sauf pour un octaèdre ScO_6 remplacé par un groupement LiO_5 ; d'où l'abaissement de symétrie et le changement de groupe d'espace C2/m à P2_1 pour le pyrophosphate de lithium indium.

Il existe de plus un déplacement de certains atomes. Le groupement pyro formé par deux atomes de Si se trouvent à la même côte $y = 0$ et $y = 1/2$, ce qui donne deux chaînes linéaires de tétraèdre, Fig. VI-2, tandis que dans LiInP_2O_7 , le phosphore P(1) vient à la côte $y = 0,037$ et P(2) à $y = 0,93$. Ce déplacement entraîne une inclinaison du plan du groupement pyro par rapport au plan de base.

VI - PROPRIETES PHYSIQUES

1 - Ferroélectricité, piézoélectricité

Un cristal ferroélectrique peut présenter une polarisation spontanée. Tous les cristaux ferroélectriques sont piézoélectriques : les cristaux se polarisent sous l'effet d'une contrainte (pression). Cet effet ne peut avoir lieu dans un cristal possédant un centre de symétrie (3). Bien que les cristaux de LiInP_2O_7 ne soient pas centrosymétriques, aucun de ces effets ne s'est manifesté.

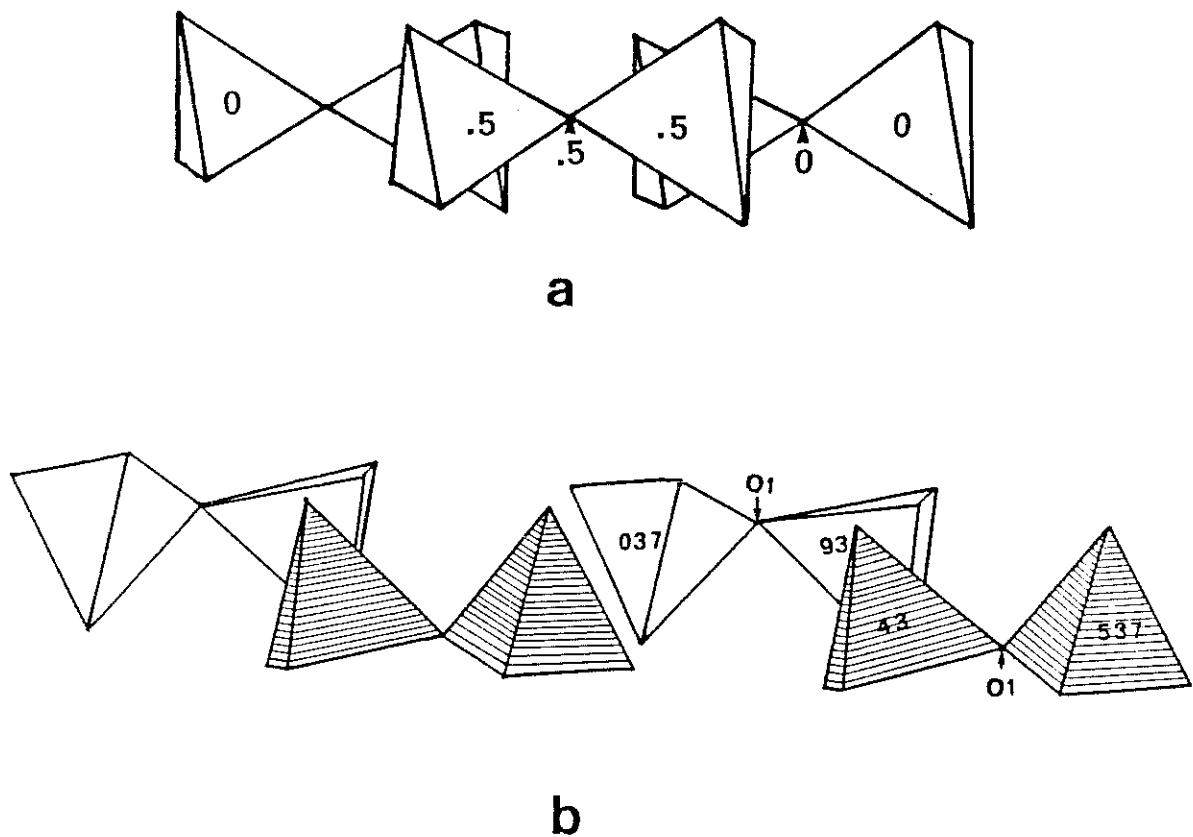
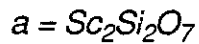


Fig. VI-2 : Enchaînement des tétraèdres dans le plan (a,c)



2 - Conductivité électrique

Les mesures de conductivité ionique ont été réalisées par la méthode des impédances complexes sur des pastilles d'épaisseur 4 mm et de 6 mm de diamètre. Sous une pression de 2,5 cm² la compacité atteint environ 85 %. A titre d'exemple, nous représentons sur la figure VI-3 l'isotherme 365°C ; les valeurs mentionnées à côté de plusieurs points significatifs situent le domaine de fréquence utilisé.

Les mesures électriques sont effectuées entre 100° et 400°C. Pour des températures plus basses, l'échantillon est purement capacitif et nous n'arrivons pas à obtenir des isothermes. Cependant, les valeurs de conductivité restent très peu élevées $\sigma_{365^\circ\text{C}} \sim 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Le pyrophosphate LiInP_2O_7 doit être classé dans la catégorie des mauvais conducteurs ioniques.

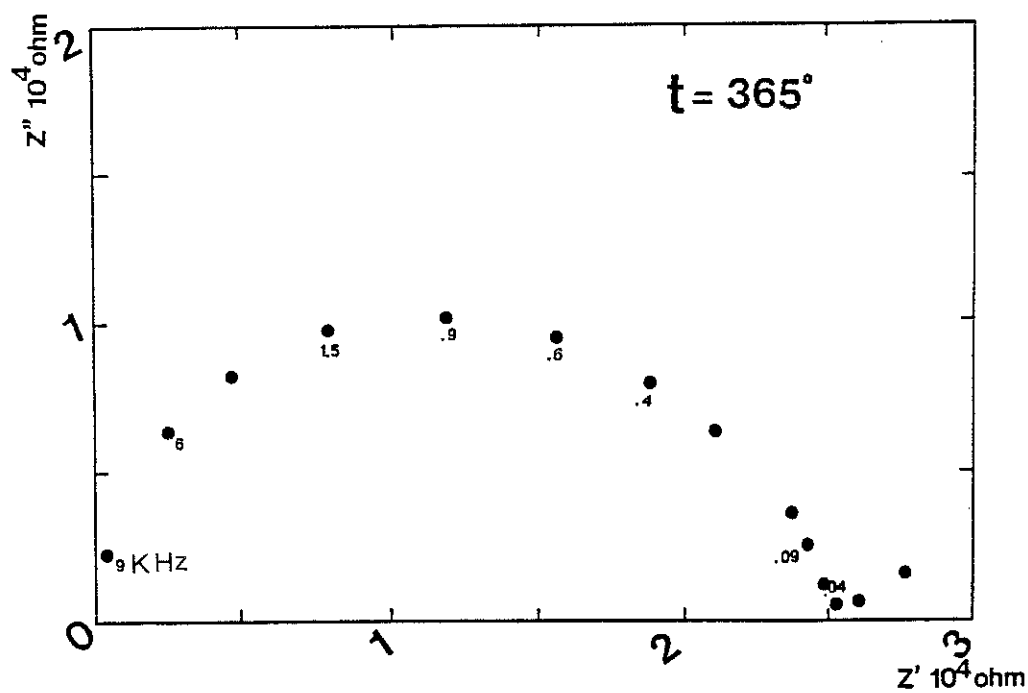


Fig. VI-3 : Isotherme 365°C pour la cellule $\text{Au/LiInP}_2\text{O}_7/\text{Au}$

REFERENCES

- (1) D. Tran Qui, S. Hamdouné et Y. Le Page
A paraître
- (2) Wyckoff
Crystals Structures, 4, p. 216
- (3) J.F. Nye
Propriétés physiques des cristaux, p. 38, Dunod (1961)

RESUME

ET

CONCLUSION

THE
NEW
EDITION OF THE
HISTORY OF THE
CITY OF LONDON

Dans cette contribution à l'étude des superconducteurs ioniques de formule $M'_xM_y(XO_4)_3$ (avec M' un cation monovalent, M un bi, tri, tetra ou pentavalent et X un élément formateur de tétraèdre), la diffraction X et électronique ont permis d'identifier et d'étudier les trois phases du système $Li_{1+x}Ti_{2-x}In_x(PO_4)_3$:

Phase I	$0,0 \leq x \leq 0,4$
Phase II	$0,4 < x < 1,2$
Phase III	$1,2 \leq x \leq 2,0$

Contrairement à certains travaux antérieurs, les composés de la phase I ne cristallisent pas dans le groupe $R\bar{3}C$, mais présentent une structure type Nasicon $C2/c$. La phase II de groupe $Pbca$ est une phase désordonnée, alors que les composés de la phase III sont isotypes à $Fe_2(SO_4)$ monoclinique $P2_1/n$.

Les composés étudiés présentent des caractéristiques à priori favorables à la mobilité des ions alcalins. En raison du caractère fortement covalent des liaisons $M-O$; $P-O$, les éléments P , M et Oxygène forment des tétraèdres et des octaèdres MO_6 dont l'assemblage constitue une charpente tridimensionnelle. Les atomes de lithium sont insérés dans l'espace interstitiel où ils peuvent avoir une certaine mobilité.

Il est désormais bien établi que les structures des trois phases sont construites à partir d'un module $[M_2P_3O_{12}]$ formé de deux octaèdres MO_6 et trois tétraèdres PO_4 reliés par les sommets. Seul l'arrangement de ces modules diffèrent les trois phases du système et entraîne une coordination des sites de lithium différentes. En effet, ces modules ont deux sommets communs dans la phase I, un seul dans la phase III et une combinaison d'un et deux sommets dans la phase II.

Nous avons vu également que :

- le désordre dans les sites octaédriques entre In^{3+} et Ti^{4+} , qui disparaît dans la phase III, a pour conséquence de doubler l'axe c ,

- l'insertion de l'indium dans le module $[\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}]$ de la phase III, provoque des légères modifications de la charpente : rotation des tétraèdres PO_4 associée à l'augmentation du diamètre des goulots d'étranglements.

Les mesures électriques ont confirmé sans ambiguïté les trois différentes phases cristallographiques. La variation de la conductivité en fonction de la composition a montré deux maximums, l'un dans la phase I pour $0,3 < x < 0,4$, et $\sigma_{300^\circ\text{C}} = 7 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ et l'autre dans la phase III pour $x \approx 1,8$ et $\sigma_{300^\circ\text{C}} = 4 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Les mesures à très basse fréquence, nous ont permis de déterminer le coefficient de diffusion de lithium dans l'or qui est de l'ordre $5 \cdot 10^{-12} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.

Nous avons essayé de mettre en relation les données structurales et les propriétés de transport, chaque fois que cela était possible. Nous avons ainsi montré que l'augmentation de la conductivité de la phase I pourrait être due à une destabilisation du site Li(1) du lithium. Alors que le remplissage ou au contraire la dépopulation du site Li(4) de la phase III est un élément prépondérant qui gouverne et les propriétés de conduction et la variation des paramètres de maille.

Vu la conductivité $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ mesurée à l'ambiante pour la composition $\text{Li}_{1,3}\text{Ti}_{1,7}\text{In}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$, nous avons essayé de réaliser une pile, mais nous nous sommes heurtés à des problèmes technologiques. Cet essai a quand même montré qu'on peut utiliser le matériau ($x = 0,3$) comme électrolyte dans les générateurs type solide.

Des essais systématiques de préparation des cristaux $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, nous ont conduit à un nouveau phosphate dont l'étude structurale a permis de l'identifier comme un pyrophosphate LiInP_2O_7 . Ce composé est monoclinique de groupe d'espace $\text{P}2_1$. Malgré ce groupe non centrosymétrique, l'effet piézoélectrique ne s'est pas manifesté, en plus le composé est un mauvais conducteur ionique.

Ce travail devrait être complété:

- * par la diffusion des neutrons . Dans ce cas, le facteur de diffusion de lithium bien que faible est négatif, en principe, il ne devrait pas y avoir de difficulté pour le localiser.

- * et à différentes températures, ce serait un moyen parfaitement adapté à ce type d'étude

- * comme d'une part la préparation des cristaux est difficile et d'autre part on ne peut pas maîtriser la composition, cette étude doit être réalisée sur des poudres.

Une direction dans laquelle ce travail pourrait être poursuivi est la substitution de l'ion lithium par d'autres alcalins. En effet, l'étude structurale a montré que les sites de Nasicon de coordination 8 et 9 sont vacants, donc d'autres alcalins peuvent être insérés dans le système tels que Na^+ , K^+ , Ag^+ ou même des groupements H_3O^+ et NH_4^+ .

Résumé

L'étude cristallographique a été entreprise pour permettre une meilleure compréhension des mécanismes de transport de Li^+ dans les solutions solides $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ et le composé LiInP_2O_7 .

Suivant la concentration en indium, le système $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ présente trois phases différentes :

- | | |
|---|-----------------|
| - monoclinique C2/c, Nasicon | $0.0 < x < 0.4$ |
| - orthorhombique Pbca, | $0.4 < x < 1.1$ |
| - monoclinique $\text{P}2_1/\text{n}$. | $1.1 < x < 2.0$ |

Les mesures de la conductivité ont montré que la modification des propriétés électriques est associée à l'établissement d'une structure favorable à une conductivité élevée. C'est pourquoi cinq cristaux de compositions différentes ont été étudiés.

Les structures sont toutes construites à partir d'une charpente constituée par des motifs $[\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}]$. Seul l'assemblage de ces derniers diffère d'une phase à l'autre, entraînant une coordination différente pour les sites de lithium.

La charpente de la première phase est de type $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ rhomboédrique, la troisième phase est de type $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ monoclinique alors que la seconde est une combinaison des deux.

Les modifications au niveau de la coordination des sites de lithium et de leur taux d'occupation semblent être un élément essentiel pour expliquer la variation de la conductivité en fonction de la concentration. Ainsi l'occupation dense des sites de lithium a pour conséquence de diminuer la conductivité dans la phase orthorhombique. Dans la phase monoclinique $\text{P}2_1/\text{n}$ un maximum de conductivité est observé en relation avec un nouveau mode d'arrangement de lithium qui devient complètement ordonné pour $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$.

Comme application, nous avons essayé de réaliser une pile à partir de la phase la plus conductrice. Les résultats obtenus sont prometteurs.

Mots clefs

Superconducteur ionique,
conducteur à Li^+ ,
 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$,
diffraction (rayons X, électrons),
structures cristallines,
transport ionique,
pile à lithium,
 LiInP_2O_7 .

