



Communication / Preliminary communication

Synthèse et résolution structurale par la méthode de Rietveld d'un nouveau composé de type pyrochlore de formule $(\text{Bi}_{1,524}\text{Cu}_{0,476})(\text{Sb}_{1,524}\text{Cu}_{0,476})\text{O}_{7+\delta}$

Mayouf Sellami *, Ahmed Bekka, Nouredine Bettahar

*Laboratoire de physicochimie des matériaux, catalyse et environnement, département de chimie, faculté des sciences,
université des sciences et de la technologie d'Oran, BP 1505, 31000 El-Mnaouer Oran, Algérie*

Reçu le 1^{er} mars 2004 ; accepté après révision le 12 janvier 2005

Disponible sur internet le 13 mars 2005

Résumé

Le composé $(\text{Bi}_{1,524}\text{Cu}_{0,476})(\text{Sb}_{1,524}\text{Cu}_{0,476})\text{O}_{7+\delta}$, de la famille des pyrochlores, a été synthétisé par réaction chimique à haute température à l'état solide. La résolution structurale sur poudre du composé par la méthode de Rietveld montre qu'il cristallise dans le système cubique possédant huit unités formulaires par maille, avec un paramètre $a = 10,430(1)$ Å et un groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Les facteurs de fiabilité sont $R_p = 7,1$; $R_{wp} = 9,28$ et $R_{exp} = 5,33$. La résistivité électrique, mesurée par la méthode des quatre pointes à température ambiante sur une pastille frittée de compacité de l'ordre 80 % avoisine $10^5 \Omega \text{ cm}$. Les mesures de susceptibilité magnétique, réalisées entre 300 et 800 K, révèlent l'existence d'un moment effectif $\mu_{\text{eff}} = 2,27 \mu_B$.

Pour citer cet article : M. Sellami et al., C.R. Chimie 8 (2005).

© 2005 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Synthesis and structural determination by the Rietveld method of a new compound with pyrochlore-like structure $(\text{Bi}_{1,524}\text{Cu}_{0,476})(\text{Sb}_{1,524}\text{Cu}_{0,476})\text{O}_{7+\delta}$. A new polycrystalline compound with pyrochlore-like structure and chemical formula $(\text{Bi}_{1,524}\text{Cu}_{0,476})(\text{Sb}_{1,524}\text{Cu}_{0,476})\text{O}_{7+\delta}$ has been synthesized using the classical solid-state reaction method. The Rietveld structure determination shows that the cubic cell parameter is $a = 10.430(1)$ Å and the space group $Fd\bar{3}m$ with eight formula units per cell. The reliability factors are $R_p = 7.1$; $R_{wp} = 9.28$ and $R_{exp} = 5.33$. The electric resistivity measured by means of the four probe method at room temperature on sintered pellets is about $10^5 \Omega \text{ cm}$. The magnetic susceptibility measurements achieved between 300 and 800 K show the existence of an effective moment $\mu_{\text{eff}} = 2.27 \mu_B$. *To cite this article: M. Sellami et al., C.R. Chimie 8 (2005).*

© 2005 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots clés : Bismuth ; Antimoine ; Oxyde ; Substitution ; Pyrochlore ; Rietveld ; Résistivité électrique

Keywords: Bismuth; Antimony; Oxide; Substitution; Pyrochlore; Rietveld; Electric resistivity

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : mourad7dz@yahoo.fr (M. Sellami).

1. Introduction

Les composés de type « pyrochlore » attirent énormément l'attention des chercheurs en raison de leurs diverses performances technologiques. Leurs propriétés physiques et chimiques permettent des applications dans les domaines de l'électronique, du magnétisme, de la catalyse etc. [1].

Le pyrochlore est un minéral naturel répondant à la formule $(\text{Na,Ca,U})_2(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6(\text{OH,F})$ [JCPDS/13-254]. Il a été le premier d'une famille de formulation $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{X}'$. Les pyrochlores au bismuth connaissent des applications technologiques variées liées, d'une part, à leurs conductivités électronique et ionique intéressantes et, d'autre part, à leurs températures de synthèse relativement basses [2]. Parmi ces applications, on peut citer les domaines de la microélectronique (miniaturisation des circuits électroniques) [3], de la communication (micro-ondes) et la possibilité d'utiliser ces matériaux dans les systèmes électroniques passifs et actifs [4]. Le caractère de conduction électrique a été largement étudié. Ainsi, Brixner [5] trouve pour les composés $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ un caractère isolant ou semi-conducteur. Les composés au mercure sont des semi-conducteurs, avec une basse énergie d'activation [6]. Le composé $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ est un ferroélectrique [7,8]. Donohue et al. [9] mettent en évidence un caractère métallique dans le composé $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$. Les pyrochlores non stœchiométriques tels que $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{O}_{7-x}$ ($x \approx 1$, B = Ru, Re et Ir) sont aussi des conducteurs métalliques [10]. Longo et al. [10], après investigations des caractères électrique et magnétique, ont conclu que les pyrochlores [11] ressemblent aux pérovskites [12].

Ces dernières années de nouveaux composés de type $(\text{AA}')_2(\text{B}'\text{B}'')_2\text{O}_{7+\delta}$ ont été synthétisés [13–15]. On peut citer, à titre d'exemple, le composé $\text{Dy}_2\text{MnTa}_{1,25}\text{O}_{7,675}$ [16] dans lequel l'excès d'oxygène est bien marqué.

Lors de travaux antérieurs [17], dans lesquels nous avons entrepris d'étudier la substitution du bismuth par l'antimoine dans le composé Bi_2CuO_4 [18], nous avons obtenu, dans le système $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{CuO}_4$, pour $x = 1$, une composition de formule chimique $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ contenant une phase majoritaire de symétrie cubique et l'oxyde de cuivre CuO , que nous avons réussi à l'éliminer selon la formule $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{Cu}_{2-z}\text{O}_{10-z}$, de sorte qu'à $z = 0,75$, nous avons obtenu un composé pur, de formule chimique théorique $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{Cu}_{1,25}\text{O}_{9,25}$ [19].

Dans ce travail, nous nous proposons de faire une synthèse directe de ce nouveau composé et d'en faire une résolution structurale par la méthode de Rietveld [20].

2. Expérience

Le composé polycristallin $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{Cu}_{1,25}\text{O}_{9,25}$ a été synthétisé par la méthode classique de réaction solide des oxydes Sb_2O_3 (99 %), Bi_2O_3 (99,9 %) et CuO (99 %) (Aldrich Chemical Company Ltd).

Les trois oxydes, pesés selon les proportions stœchiométriques requises, ont été intimement mélangés par un broyage minutieux pendant environ 1 h dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'un mélange parfaitement homogène. Ce dernier a ensuite été versé dans un creuset en alumine frittée, puis porté au four à une température de 700 °C pendant deux jours. Cette opération de broyage–chauffage a été renouvelée une deuxième fois, avec toutefois une durée de chauffage de trois jours. Le mélange a finalement subi un dernier broyage très fin avant d'être pressé à 400 kgf/cm² pour être confectionné sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur, lesquelles ont été frittées à la température de 850 °C pendant cinq jours. Un dernier frittage à 1000 °C pendant une nuit permet l'obtention de phase pure.

Le dosage chimique des éléments formant le composé a été réalisé à l'aide d'un spectromètre ICP–OES (Inductive Coupled Plasma–Optical Emission Spectroscopy) du type 3580Bfa. ARL.

La caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique de type Siemens D5000 opérant en géométrie focalisante de type Bragg–Brentano ($\theta/2\theta$) et utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre.

Les mesures électriques ont été effectuées par la méthode des quatre pointes à température ambiante.

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées à l'aide d'une balance de Faraday, dans une gamme de température comprise entre 300 et 800 K.

3. Résultats et discussion

3.1. Spectrométrie ICP–OES

La masse de l'échantillon analysé est de 9,2040(5) mg. Les résultats de l'analyse sont reportés dans le Tableau 1.

Tableau 1

	Bi	Sb	Cu
Pourcentage massique	46,27	25,57	8,87
Nombre de moles ($\times 10^{-3}$)	0,02037	0,01922	0,0128

D'où la formule chimique globale $\text{Bi}_{2,03}\text{Sb}_{1,92}\text{Cu}_{1,28}\text{O}_{9,16}$, dans laquelle le nombre d'atomes d'oxygène a été déterminé par différence en tenant compte de la neutralité des charges électriques, le dosage de l'oxygène étant impossible en présence de l'antimoine.

3.2. Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction théorique, calculé et différence sont donnés sur la Fig. 1. La bonne concordance des spectres indique que la composition est celle d'une phase pyrochlore.

L'indexation des raies constituant une étape préliminaire, tous les pics du diffractogramme obtenu ont été indexés dans le système cubique à faces centrées (Tableau 2).

Les conditions d'enregistrement et le résultat de l'affinement de Rietveld sont regroupés dans le Tableau 3.

Le Tableau 4 regroupe les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropiques B.

Le Tableau 5 regroupe les valeurs des facteurs d'agitation thermique anisotrope B_{ij} .

Le Tableau 6 donne les distances interatomiques.

Les résultats d'affinement obtenus nous permettent de confirmer la composition initiale, à savoir $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{Cu}_{1,25}\text{O}_{9,25}$, qui s'écrirait plutôt $(\text{Bi}_{1,524}\text{Cu}_{0,476})(\text{Sb}_{1,524}\text{Cu}_{0,476})\text{O}_{7,048}$, où le cuivre occuperait dans les mêmes proportions les deux sites cationiques A et B. Cette composition est proche de celle rapportée par Caillault [21] en l'occurrence $(\text{Bi}_{1,5}\text{Cu}_{0,5})(\text{Sb}_{1,5}\text{Cu}_{0,5})\text{O}_7$, à la différence que, dans notre cas, le rapport Bi/Cu (ou Sb/Cu) vaut 3,2 au lieu de 3, conduisant à une composition légèrement excédentaire en oxygène afin de préserver la neutralité électrique du composé. Dans le but de confirmer l'existence de notre composé, nous avons synthétisé une nouvelle solution solide de formule $(\text{Bi}_{1,5+x}\text{Cu}_{0,5-x})(\text{Sb}_{1,5+x}\text{Cu}_{0,5-x})\text{O}_{7+\delta}$ avec $0 \leq x \leq 0,035$, comprenant notre composé pour $x = 0,024$ et l'autre composé pour $x = 0$. L'analyse des échantillons par diffraction des rayons X montre que la solution solide est pure. L'affinement réalisé à l'aide du programme AFMPOU4 révèle une augmentation continue du paramètre de maille, certainement du à la différence de taille entre le bismuth et le cuivre (Fig. 2).

Par ailleurs, des mesures de susceptibilité magnétique dans une gamme de température comprise entre

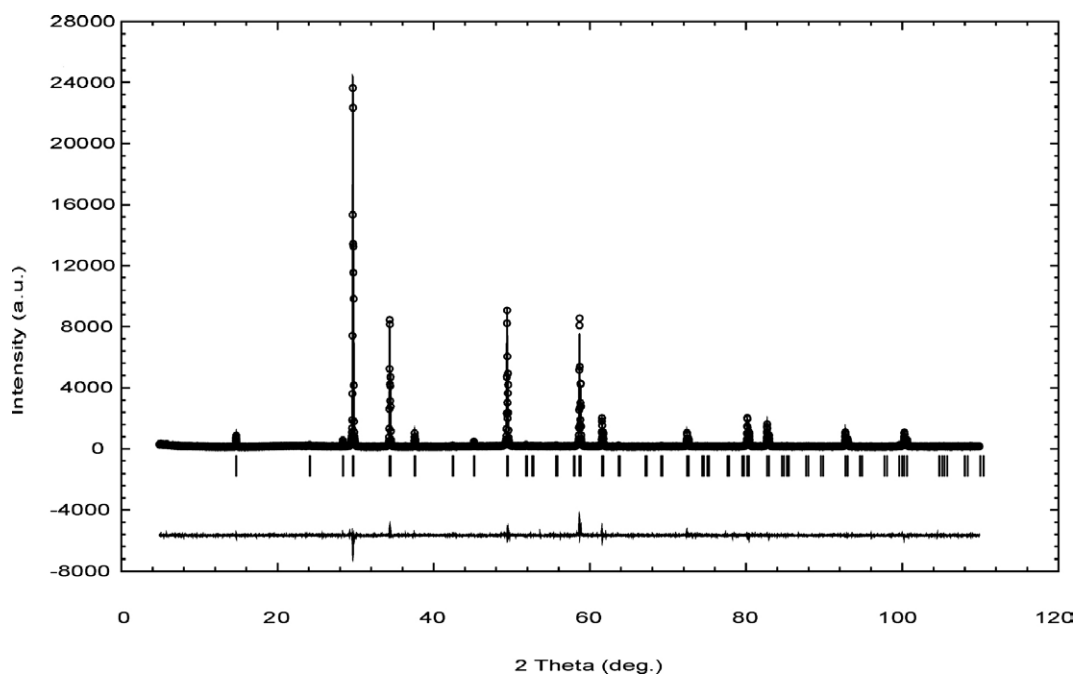


Fig. 1. Spectres de diffraction théorique, calculé et différence du composé.

Tableau 2

<i>N</i>	<i>I</i> _{Cal}	<i>I</i> _{Obs}	<i>d</i> _{Cal}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
1	45,8	48,2	6,0217	1	1	1
2	1,2	6,8	3,6875	2	2	0
3	23,2	26,6	3,1447	3	3	1
4	1890,9	1823,9	3,0108	2	2	2
5	630,4	655,4	2,6075	4	0	0
6	73,1	70,9	2,3928	3	3	1
7	3,4	3,7	2,1290	4	2	2
8	6,1	6,2	2,0072	3	3	3
9	17,3	17,5	2,0072	5	1	1
10	755,1	780,8	1,8437	4	4	0
11	12,3	7,7	1,7629	5	3	1
12	1,9	1,7	1,7383	4	4	2
13	8,1	4,5	1,6491	6	2	0
14	0,6	3,0	1,5905	5	3	3
15	664,8	780,3	1,5723	6	2	2
16	164,0	176,7	1,5054	4	4	4
17	3,4	3,2	1,4604	5	5	1
18	2,9	2,8	1,4604	7	1	1
19	0,1	0,8	1,3937	6	4	2
20	1,6	1,4	1,3578	5	5	3
21	2,1	1,9	1,3578	7	3	1
22	92,3	105,9	1,3037	8	0	0
23	1,2	0,2	1,2742	7	3	3
24	0,6	1,2	1,2648	6	4	4
25	0,3	0	1,2291	6	6	0
26	3,7	0,4	1,2291	8	2	2
27	0	0	1,2043	5	5	5
28	1,6	3,4	1,2043	7	5	1
29	225,0	224,1	1,1964	6	6	2
30	184,6	182,6	1,1661	8	4	0
31	2,5	3,4	1,1448	7	5	3
32	0,3	0,4	1,4484	9	1	1
33	2,3	4,8	1,1380	8	4	1
34	5,7	2,8	1,1118	6	6	4
35	0,2	0,1	1,0933	9	3	1
36	150,6	133,3	1,0645	8	4	4
37	0	0	1,0482	7	5	5
38	0	0	1,0482	7	7	1
39	1,8	2,1	1,0482	9	3	3
40	0	0	1,0227	8	6	2
41	0,3	0	1,0227	10	2	0
42	8,3	17,1	1,0083	7	7	3
43	1,1	2,3	1,0083	9	5	1
44	43,6	39,5	1,0083	6	6	6
45	125,7	114,1	1,0036	10	2	2
46	0,2	1,8	0,9726	9	5	3
47	1,7	1,4	0,9684	8	6	4
48	2,3	3,4	0,9521	10	4	2

Tableau 3

<i>Conditions d'enregistrement</i>	
Diffractomètre	Siemens D 5000
Longueurs d'ondes	1,54056 et 1,54430 Å
2 θ (°)	5–110
Pas (2 θ)	0,0200
Temps (pas/s)	60
<i>Résultats de l'affinement de Rietveld</i>	
Formule globale	Bi _{12,192} Cu _{7,616} Sb _{12,192} O ₅₆
Masse de la formule	5412,20
Système cristallin	Cubique
Groupe d'espace	<i>Fd</i> $\bar{3}m$ (N° 227)
Paramètre de maille	<i>a</i> = 10,430(1) Å
Volume de la maille	1134,63 (19) Å ³
Densité calculée	7,920 g/cm ³
Séquence de Wyckoff	fdcb
Nombre de réflexions	5251
Nombre de paramètres affinés	66
Point zéro (2 θ)	0,1332 (0,0011)
Profil de fonction	Pseudo-Voigt
Paramètres de demi-largeur	<i>U</i> = 0,01649 (0,00139) <i>V</i> = -0,01323 (0,00138) <i>W</i> = 0,00689 (0,0037)
Paramètres asymétriques	0,2308 (0,00818) 0,01899 (0,00208) 0,00000 (0,00000) 0,00000 (0,00000)
<i>R</i> _{wp}	9,28
<i>R</i> _p	7,10
<i>R</i> _{Bragg}	6,62
<i>R</i> _f	7,74
<i>χ</i> ² (<i>R</i> _{wp} / <i>R</i> _{exp}) ²	3,031

300 et 800 K réalisées sur les deux composés correspondant respectivement à *x* = 0 et *x* = 0,024 (Fig. 3) révèlent une différence entre les valeurs des moments effectifs respectifs de 2,20 μ_B et 2,27 μ_B.

Nous avons attribué cette différence à l'excès d'oxygène lequel est probablement du à une oxydation partielle du cuivre dans notre composé pour *x* = 0,024. Il est à noter que l'excès en oxygène a déjà été rencontré

Tableau 4

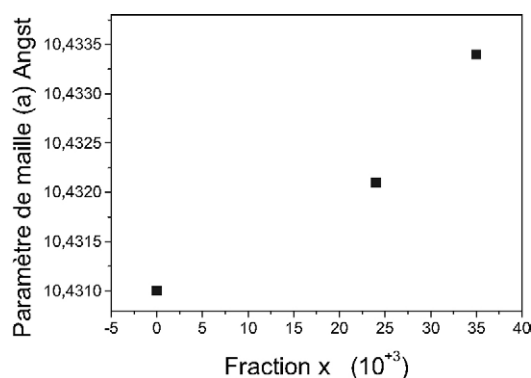
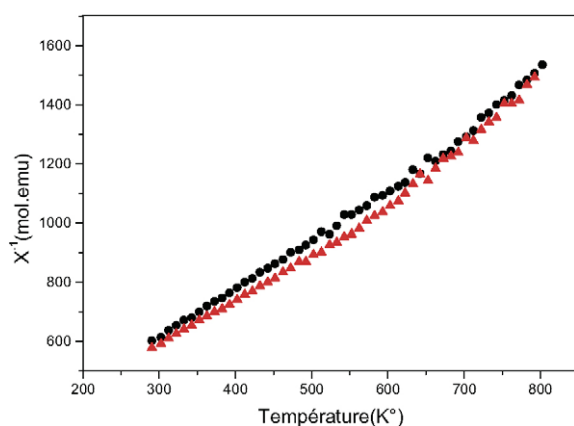
Atome	Site	Occ.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
Bi (1)	16d	0,762	1/2	1/2	1/2	3,514(4)
Cu (1)	16d	0,238	1/2	1/2	1/2	3,514(4)
Sb (2)	16c	0,762	0	0	0	0,976(8)
Cu (2)	16c	0,238	0	0	0	0,976(8)
O (1)	48f	1	0,3213(1)	1/8	1/8	0,845(3)
O (2)	8b	1	3/8	3/8	3/8	0,845(3)

Tableau 5

Atome	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Bi (1)	0,0080(2)	0,0080(2)	0,0080(2)	-0,0024(0)	-0,0024(0)	-0,0024(0)
Cu (1)	0,0080(2)	0,0080(2)	0,0080(2)	-0,0024(0)	-0,0024(0)	-0,0024(0)
Sb (2)	0	0	0	0	0	0
Cu (2)	0	0	0	0	0	0
O (1)	0	0	0	0	0	0
O (2)	0	0	0	0	0	0

Tableau 6

Bi/Cu (1) – O(2)	2x	2,258(1)
Bi/Cu (1) – O(1)	6x	2,622(1)
Sb/Cu (2) – O(1)	6x	1,988(1)
Sb/Cu (2) – Sb/Cu (2)	6x	3,688(1)

Fig. 2. Variation du paramètre de maille a en fonction de x de la solution solide $(\text{Bi}_{1,5+x}\text{Cu}_{0,5-x})(\text{Sb}_{1,5+x}\text{Cu}_{0,5-x})\text{O}_{7+\delta}$.Fig. 3. Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (\bullet $x = 0$, \blacktriangle $x = 0,024$).

dans quelques composés de type pyrochlore, comme par exemple $\text{Pr}_2\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{1,8}\text{O}_{7+\delta}$, dans lequel les auteurs ont décelé cet excès par la présence d'une vibration supplémentaire dans le spectre Raman provenant du dopant (vibration de $\text{Ce}-\text{O}_6$) [22].

Des sept atomes d'oxygène, un seulement est séparé de l'octaèdre BO_6 , pour être lié au cation A, localisé dans le vide entre les octaèdres BO_6 . La structure peut être donc envisageable comme un arrangement tridimensionnel des réseaux octaédriques BO_6 , avec le sous-réseau (AO_4) tétraédrique dans les interstices [23].

La coordonnée $x = 0,3213(1)$ de l'oxygène O(1) est proche de la coordonnée standard 0,3125 [24], indiquant que l'octaèdre BO_6 est régulier. Il est donc fort probable que celui-ci provoque une déformation du site A, que l'on pourrait décrire comme un hexagone gauche « bicappé » par deux anions d'oxygène de O(2) (Fig. 4).

Les mesures électriques à température ambiante par la méthode des quatre pointes réalisées sur des pastilles frittées mettent en évidence une résistivité électrique du composé de l'ordre de $10^5 \Omega \text{ cm}$.

4. Conclusion

Dans ce travail, un nouveau composé, de formule chimique $(\text{Bi}_{1,524}\text{Cu}_{0,476})(\text{Sb}_{1,524}\text{Cu}_{0,476})\text{O}_{7+\delta}$, a été

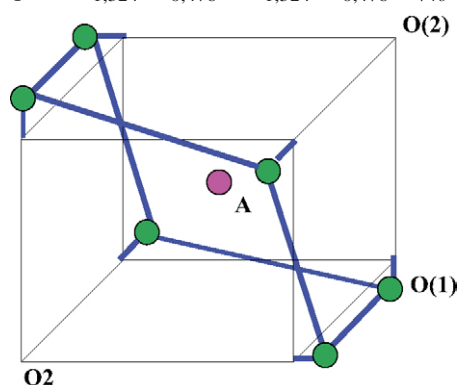


Fig. 4. Environnement du site A.

synthétisé. Il s'est avéré être issu de la solution solide $(\text{Bi}_{1,5+x}\text{Cu}_{0,5-x})(\text{Sb}_{1,5+x}\text{Cu}_{0,5-x})\text{O}_{7+\delta}$, avec $x = 0,024$, dont nous avons confirmé l'existence dans le domaine $0 \leq x \leq 0,035$. La résolution structurale sur poudre par la méthode de Rietveld montre que le composé est de type « pyrochlore, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ », le cuivre étant distribué entre les deux sites A et B. Le composé est caractérisé par une résistivité électrique de l'ordre $10^5 \Omega \text{ cm}$, avec un comportement paramagnétique de moment effectif $\mu_{\text{eff}} = 2,27 \mu_{\text{B}}$.

Des substitutions dans les sites A et B sont en cours de réalisation et feront l'objet d'une prochaine publication.

Remerciements

Les auteurs remercient vivement M.O. Mentre de l'École nationale supérieure de chimie de Lille (France), Mme N. Nguyen du Laboratoire Crismat de l'École nationale supérieure d'ingénieurs de Caen (France) et Mme B. Jeackke de l'institut Max-Planck de recherche sur les matériaux solides (équipe Pr. Jansen) de Stuttgart (Allemagne) pour la caractérisation des échantillons.

Références

- [1] M.A. Subramanian, A.W. Sleight, in: K.A. Schneider, L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 8, Elsevier, Amsterdam, 1993, p. 642 et références citées.
- [2] H.C. Ling, M. Yan, W.W. Rhodes, J. Mater. Res. 5 (8) (1990) 1752.
- [3] H. Du, X. Yao, L. Zhang, Ceram. Int. 28 (2002) 231.
- [4] J.-C. Champarnaud-Mesjard, M. Manier, B. Frit, J. Alloys Compds 188 (1992) 174.
- [5] L.H. Brixner, Inorg. Chem. 3 (1964) 1065.
- [6] A.W. Sleight, Inorg. Chem. 7 (1968) 1704.
- [7] F. Jona, G. Shirane, R. Pepinsky, Phys. Rev. 98 (1955) 903.
- [8] A.F. Devonshire, Rep. Prog. Phys. 27 (1964) 1.
- [9] P.C. Donohue, J.M. Longo, R.D. Rosenstein, L. Katz, Inorg. Chem. 4 (1965) 1152.
- [10] J.M. Longo, P.M. Raccach, J.B. Goodenough, Mater. Res. Bull. 4 (1969) 191.
- [11] J. Trehoux, thèse, université des sciences et technologie de Lille, 1981.
- [12] C.N.R. Rao, G.V. Subba Rao, Phys. Status Solidi. A 1 (1970) 641.
- [13] J.A. Alonson, E. Mzayck, I. Rasinos, M. Ventanilla, Inorg. Chim. Acta 140 (1987) 145.
- [14] M.A. Subramanian, A.W. Sleight, Mater. Res. Bull. (1986) 21.
- [15] A. Driouiche, F. Abraham, M. Touboui, M. Figiarz, Mater. Res. Bull. 26 (1991) 901.
- [16] G. Chen, H. Takenoshita, M. Kasuya, H. Satoh, N. Kamegashira, J. Alloys Compds 228 (1995) 127–131.
- [17] M. Sellami, et al., in: 5^e journées Maghrébines sur les sciences des matériaux, Hammamet, Tunisie, 8–10 novembre 1996.
- [18] J.-C. Boivin, D. Boivin, D. Thomas, G. Tridot, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C 276 (1973) 1105.
- [19] M. Sellami, et al., Congrès algérien de cristallographie I, USTHB, Alger, 2–5 novembre 2002.
- [20] H.M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr. 2 (1969) 65.
- [21] N. Caillault, thèse, université de Limoges, 1990.
- [22] F.W. Poulsen, et al., Solid-State Ionics 135 (2000) 597.
- [23] D.P. Cann, et al., Solid-State Commun. 100 (7) (1996) 529.
- [24] R.A. McCauley, J. Appl. Phys. 51 (1) (1980) 290.