



**Structure et propriétés électroniques  
du composé  $[\text{Bi}_{0.87}\text{CaO}_2]_2[\text{CoO}_2]_{1.69}$  :  
Rôle de l'oxygène**

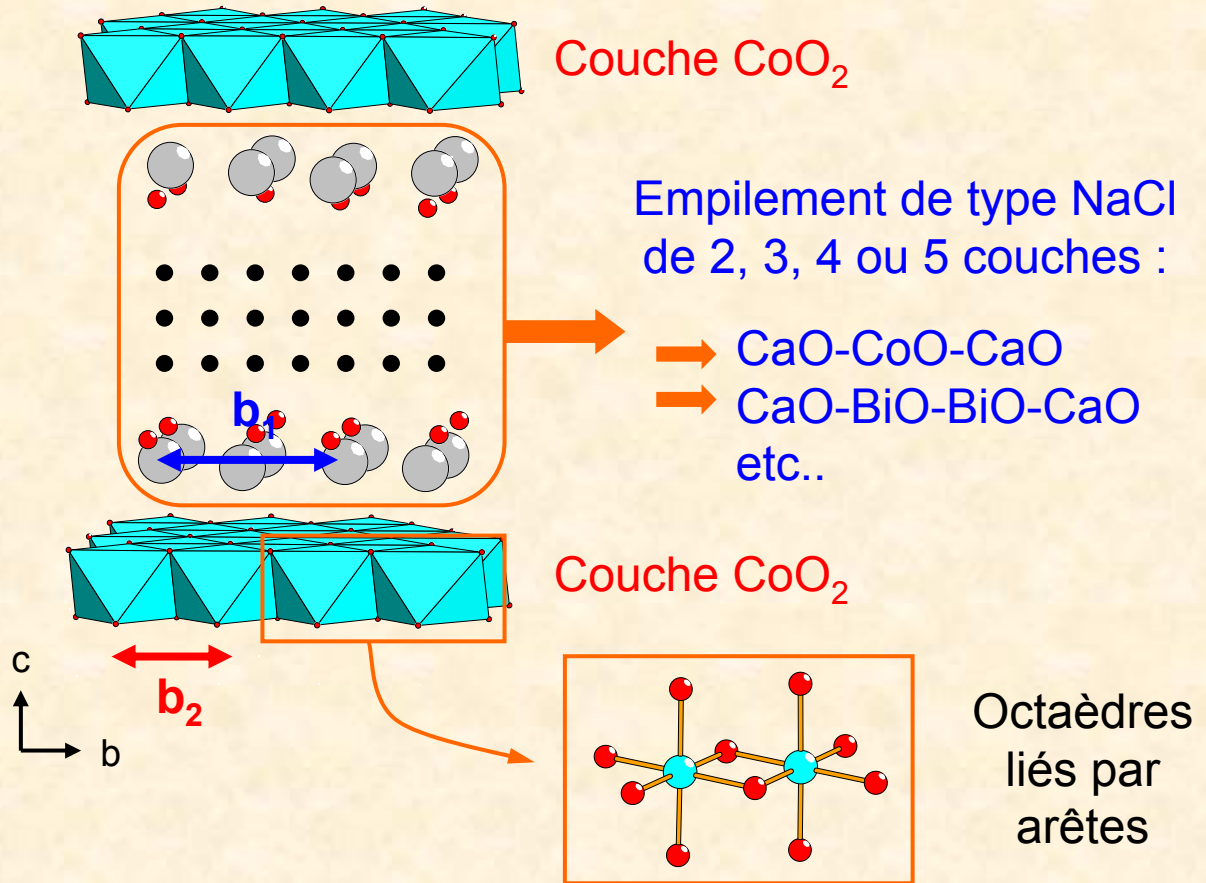
**H. Muguerra, D. Grebille,  
W. Kobayashi, S. Hébert**

# Qu'appelle t'on une structure Misfit?

## Les composés désaccordés (Misfit) :

Sont constitués de deux sous réseaux imbriqués l'un dans l'autre.

Présentent un désaccord structural suivant  $b$  ( $b_1$  et  $b_2$ ).



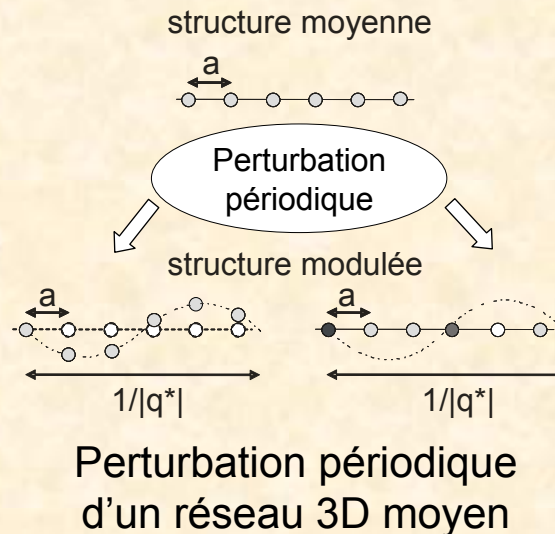
# Intérêt de ce type de composé

**Structure originale :  
Structure  
apériodique**

Il y a perte de la  
translation 3D **MAIS**  
l'ordre à grande distance  
est conservé.

**Propriétés  
physiques**

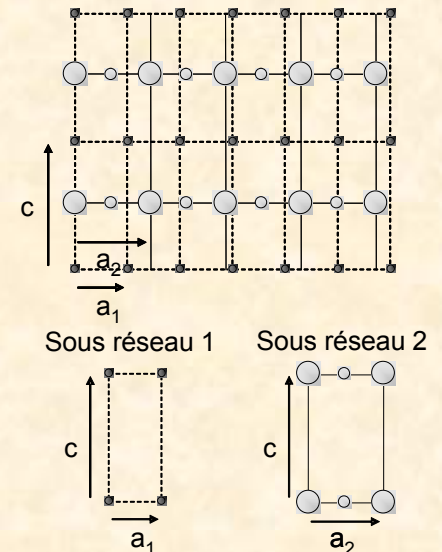
**Structures modulées**



**Thermoélectricité**

Application comme  
source d'énergie propre

**Composites**

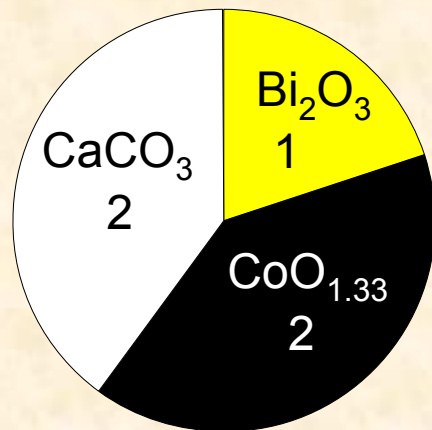


Imbrication de 2 sous  
réseaux 3D, qui se modulent  
l'un par rapport à l'autre

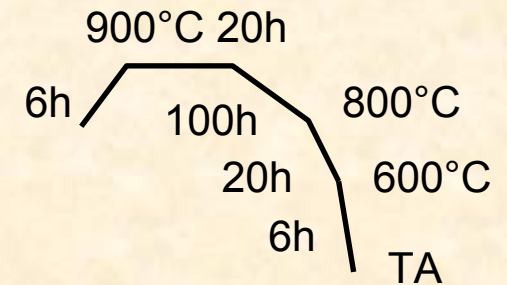
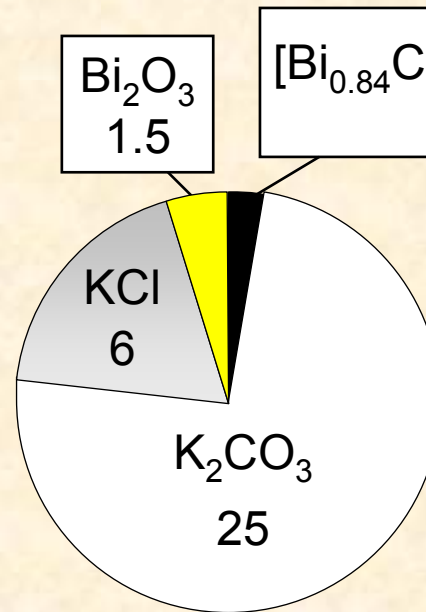
# Synthèse en deux temps

Synthèse de  
 $[\text{Bi}_{0.84}\text{CaO}_2]_2[\text{CoO}_2]_{1.69}$

Synthèse de monocristaux  
par méthode de flux

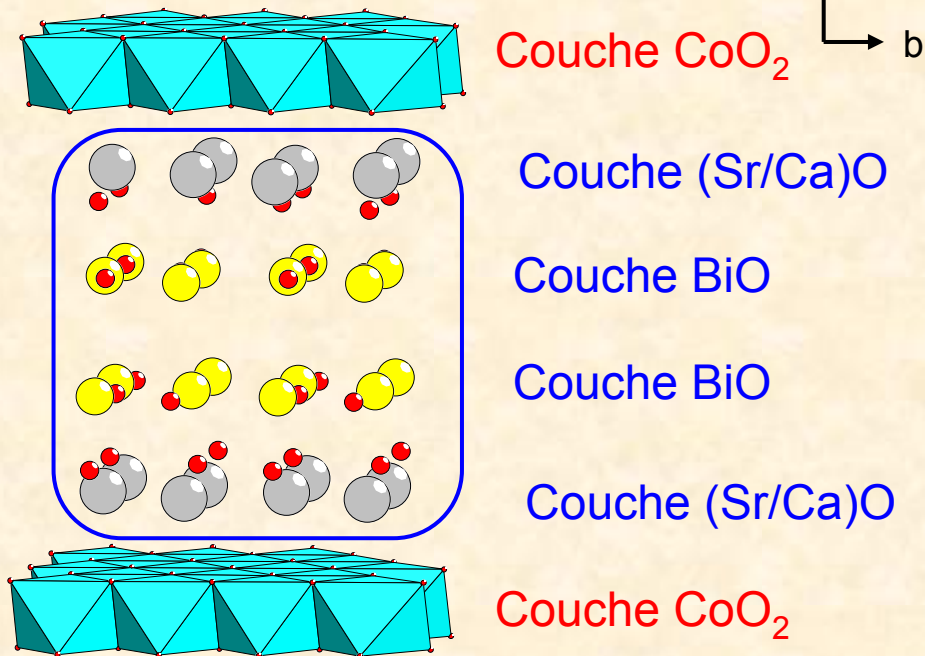
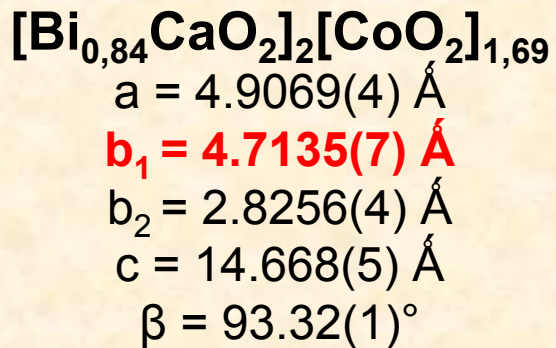
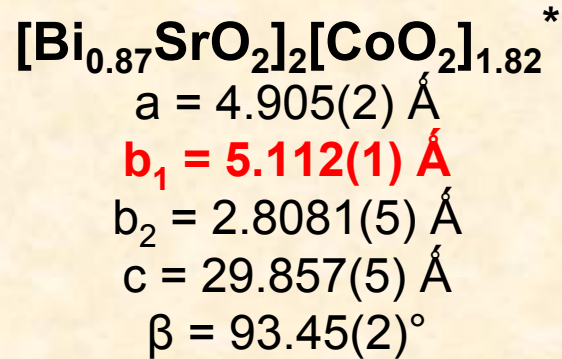


6h/48h/6h  
850°C



Creuset en Alumine

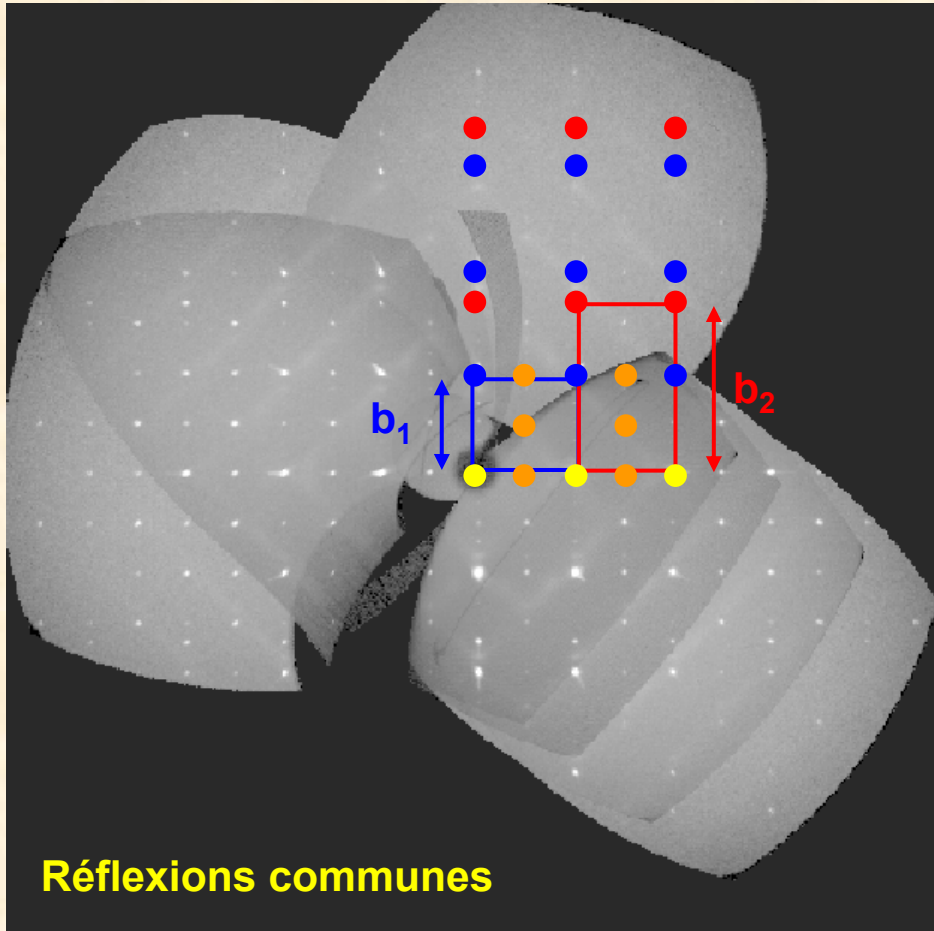
# $[\text{Bi}_{0.87}\text{SrO}_2]_2[\text{CoO}_2]_{1.82}$ : une structure en apparence identique



Différence entre les paramètres  $b_2$  :  
considération stérique  $r \text{Sr}^{2+} > r \text{Ca}^{2+}$

\* H. Leligny, D. Grebille, O. Pérez, A.C. Masset, M. Hervieu, C. Michel and B. Raveau. Acta. Cryst., B56 : 173-182, 1999. <sup>5</sup>

# Etude de la symétrie de $[\text{Bi}_{0,84}\text{CaO}_2]_2[\text{CoO}_2]_{1,69}$



2 sous réseaux, 2 paramètres b

Réseau 1 : CaO-BiO-BiO-CaO

Réseau 2 :  $\text{CoO}_2$

$$\beta = b_1 / b_2 = 1.69$$

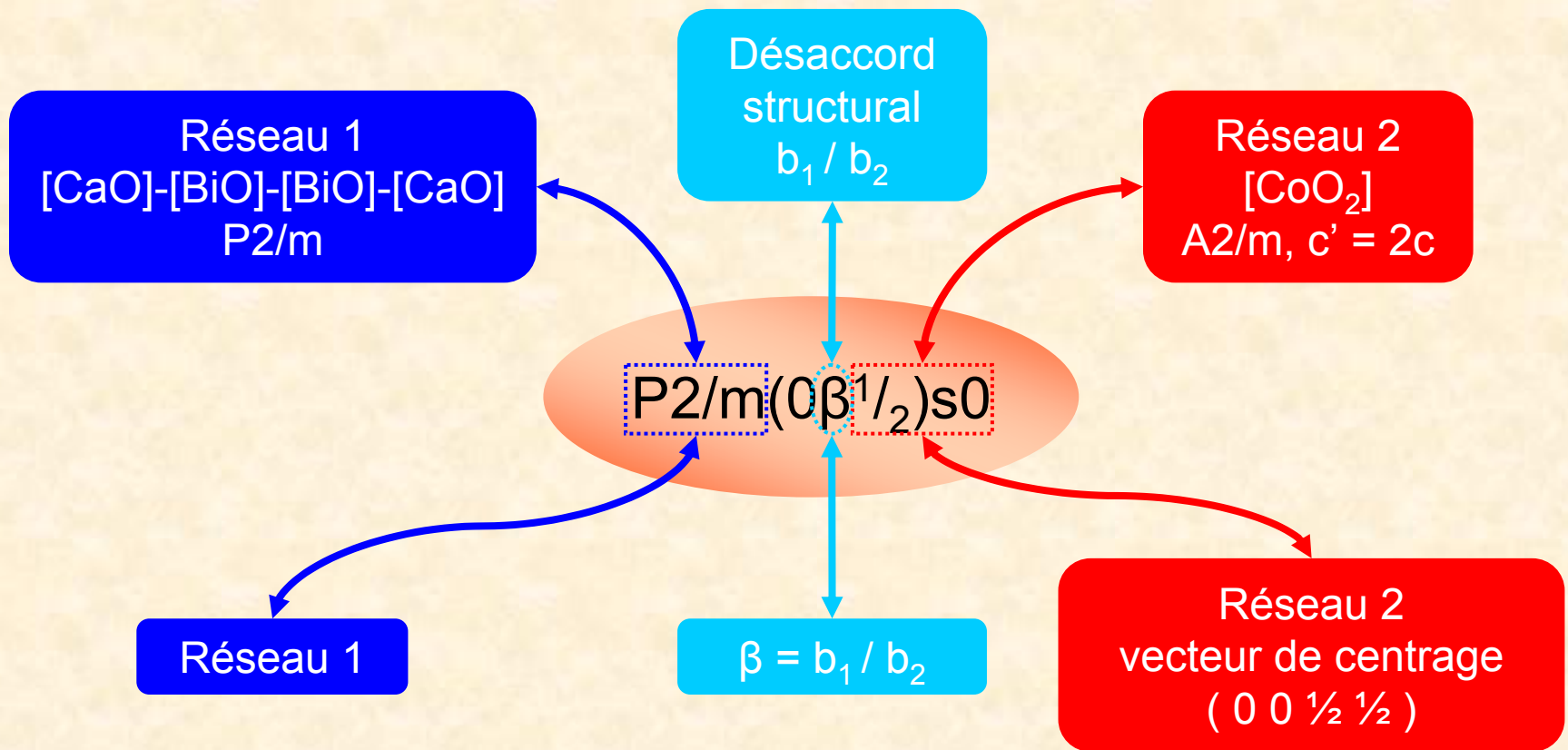
Centrage

Réseau 1 : centrage P

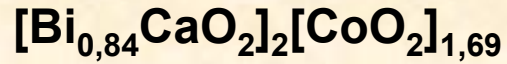
Réseau 2 : centrage A,  $c' = 29.32 \text{ \AA}$

$[\text{Bi}_{0,87}\text{SrO}_2]_2[\text{CoO}_2]_{1,82}$  :  
centrage I pour les deux

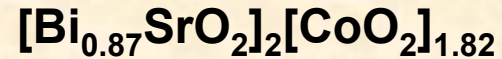
# Supergroupe d'espace : décrire deux symétries avec un seul groupe d'espace



# Morphologie similaire mais symétrie différente



$P2/m(0\beta^{1/2})s0$



$I2/a(\alpha 0\gamma)(0\beta 0)pmm$

Paramètres de mailles similaires

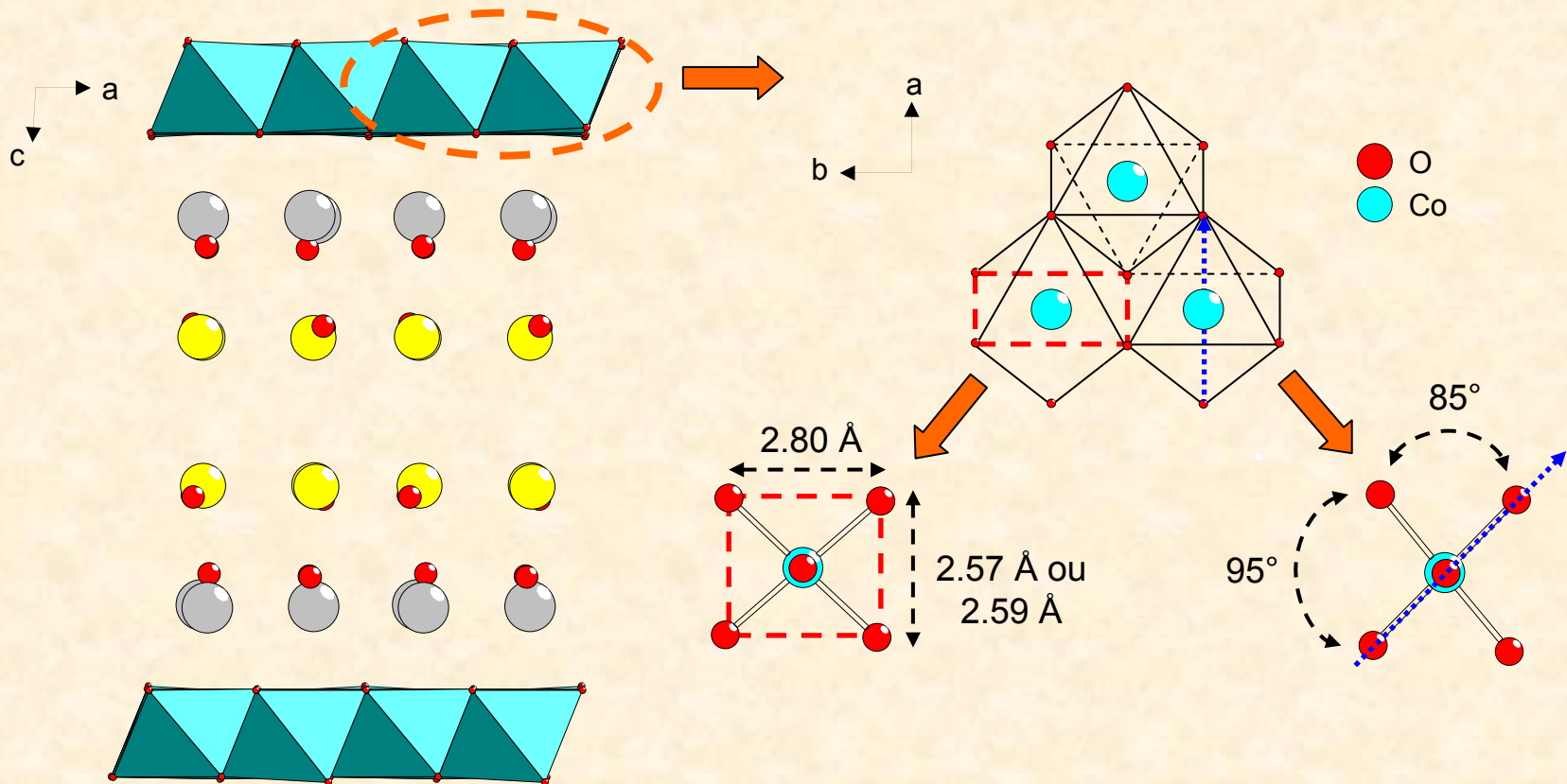
Centrages P et A  
1 aperiodicité  
 $q^* = 1,6907(2) b_1^* + c^*/2$

Centrage I  
2 aperiodicités  
 $q_1^* = 0.293(2) a^* + 0.915(9) c^*$   
 $q_2^* = 1.8204(5) b_1^*$

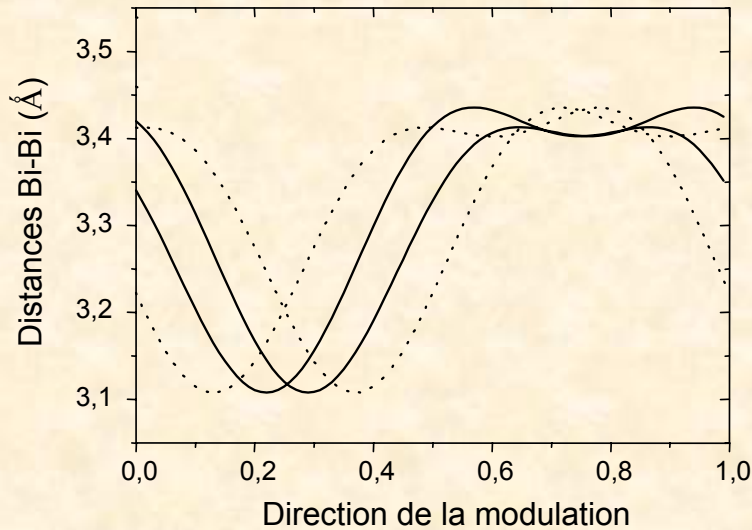


# Points communs : Les couches $[\text{CoO}_2]$

Elles sont compressées suivant l'axe c. Les distances Co-O sont conservées égales (1.9 Å). Mais le plan de base des octaèdres n'est plus un carré mais un rectangle.



# Points communs dans la double couche [BiO]

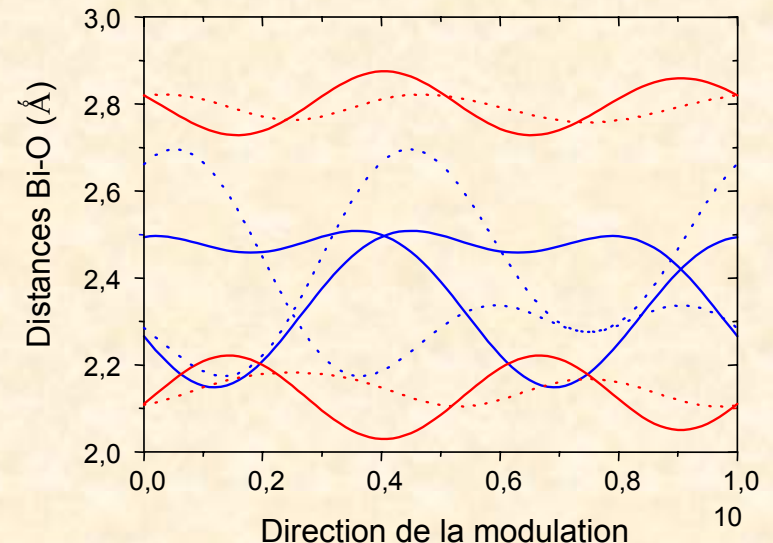


Il existe une alternance entre des liaisons Bi-Bi courtes (zones compressées) et d'autres plus longues (zones expansées).

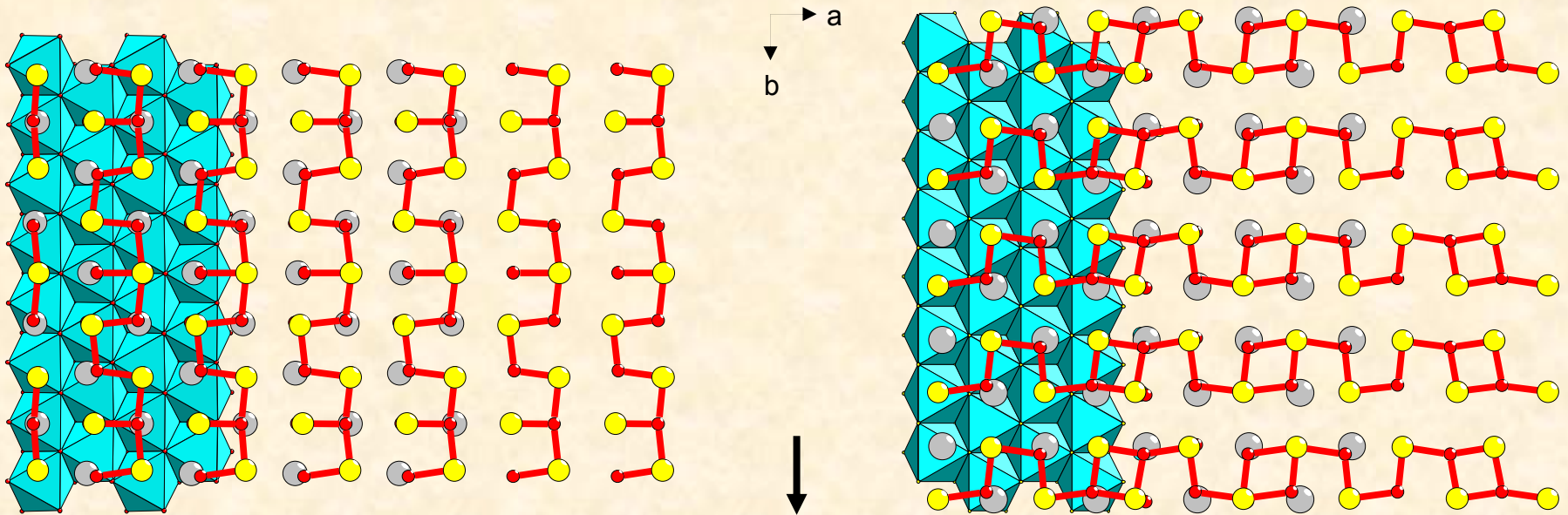
— Bi1  
..... Bi2

Les liaisons Bi-O extrêmes (courtes et longues) correspondent aux liaisons transverses et montrent la configuration en forme de double chaînes.

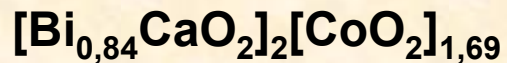
Les liaisons de tailles intermédiaires correspondent aux liaisons longitudinales.



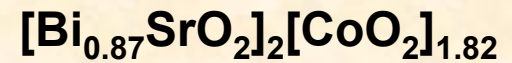
# Des couches [BiO] différentes



$$q^* = (b_1/b_2) b_1^*$$

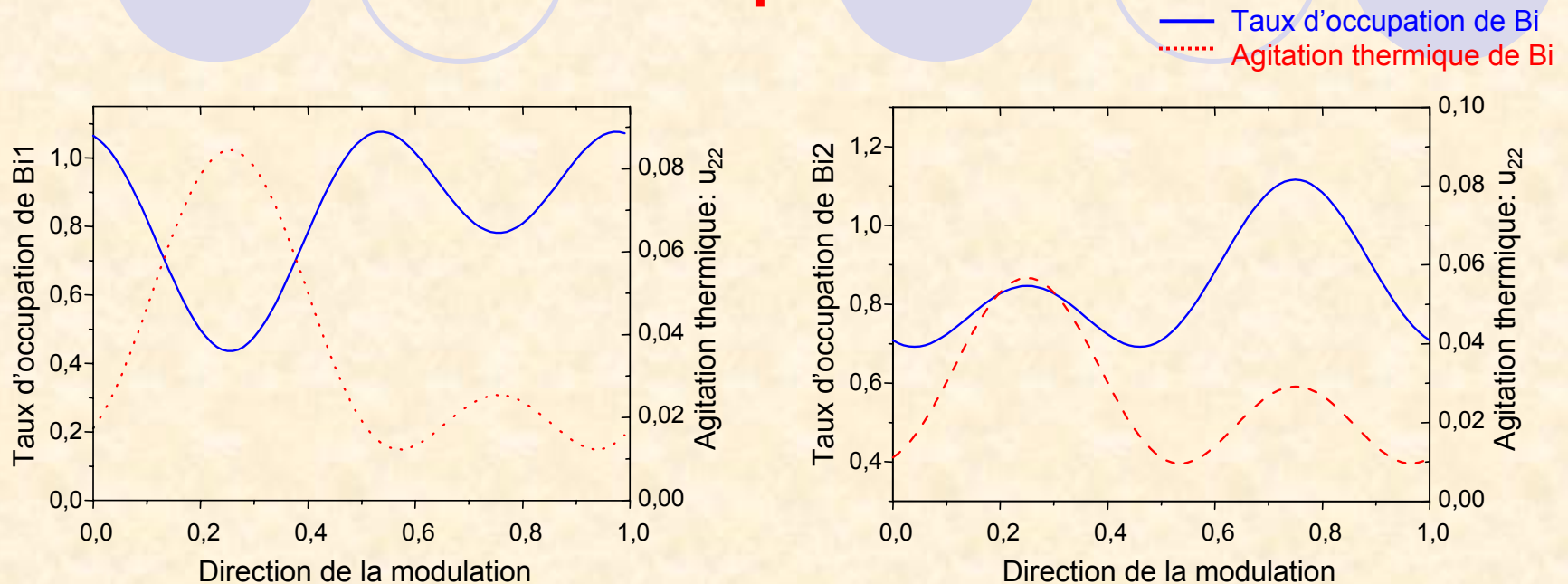


Les chaînes se propagent dans le même sens que la modulation du Misfit, la direction b.



Les chaînes sont perpendiculaires à la modulation du Misfit d'où l'existence d'une deuxième modulation.

# Modulation d'occupation



Des lacunes en bismuth dans les domaines comprimés sont à noter alors que ce n'était pas le cas pour  $[\text{Bi}_{0.87}\text{SrO}_2]_2[\text{CoO}_2]_{1.82}$ . Elles peuvent être corrélées à une augmentation du paramètre d'agitation thermique anisotrope. Un désordre statistique pour les atomes de bismuth existe.

Des recuits sous différentes atmosphères ont été réalisés pour modifier le pouvoir thermoélectrique de ce composé.

# Recuits réducteurs et oxydants



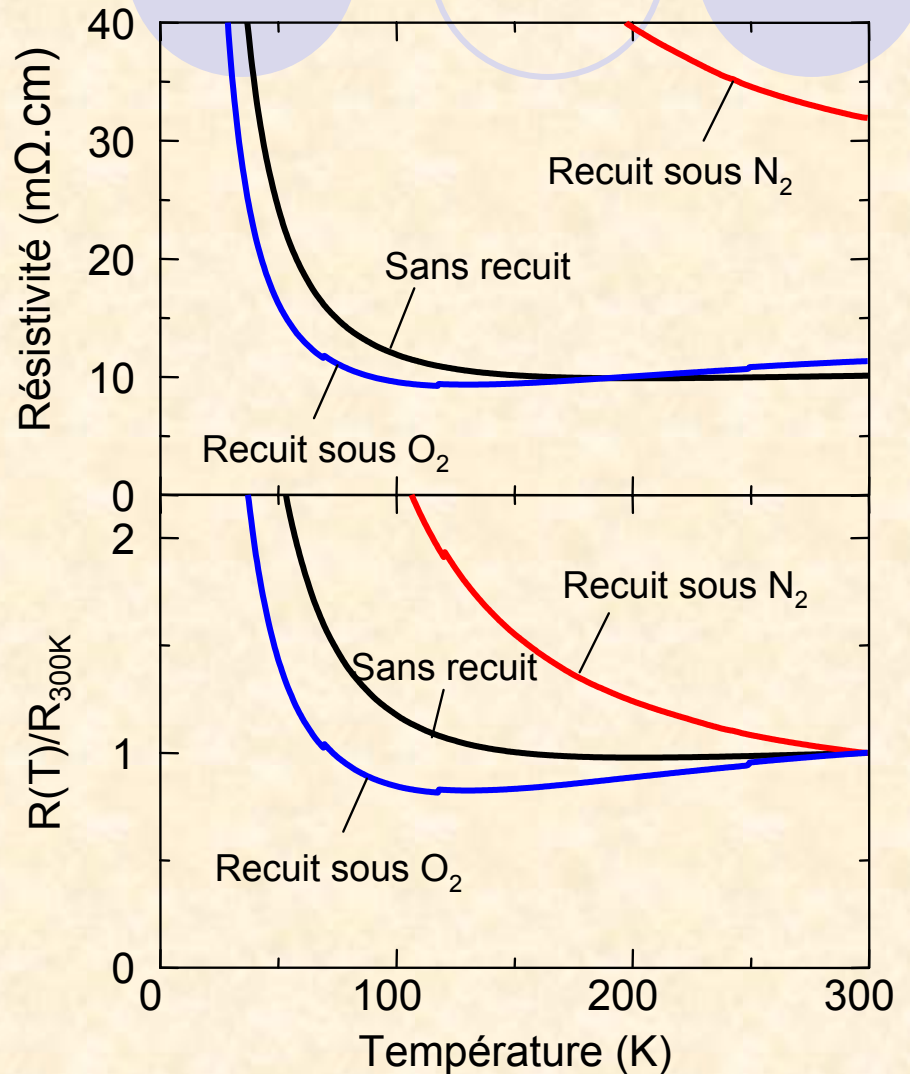
- Deux types de recuits ont été réalisés : des recuits oxydants, sous flux de  $O_2$  et des recuits réducteurs, sous flux de  $N_2$ .
- Après plusieurs tests en faisant varier différents paramètres : la température, la pression et la durée du recuit. La durée du recuit semble être le facteur primordial.

# Mesure de résistivité

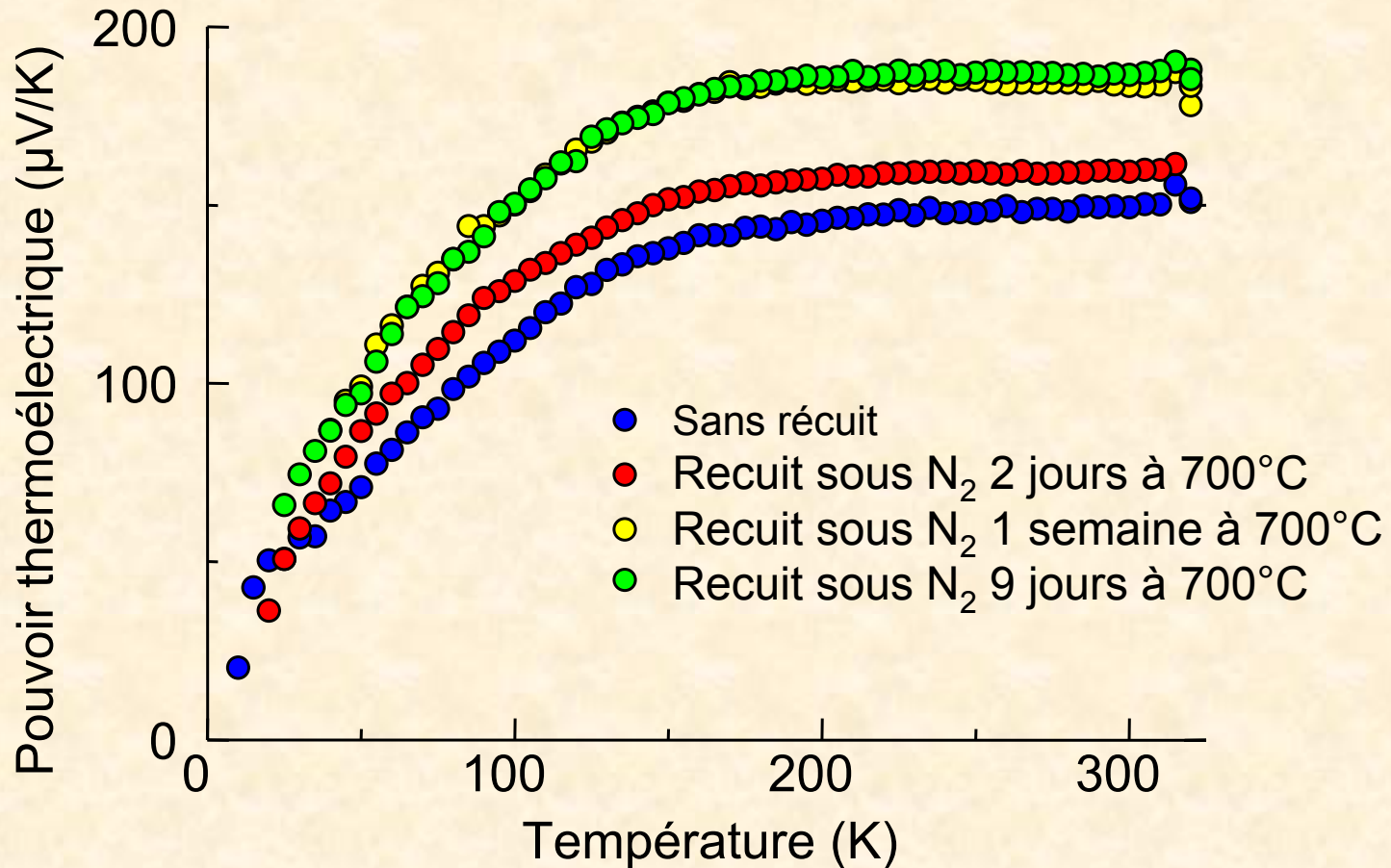
Modification des valeurs de la résistivité de ce composé selon le type de recuit :

Pour le recuit sous  $N_2$ , comportement semi conducteur.

Pour le recuit sous  $O_2$ , comportement métallique.



# Augmentation du pouvoir thermoélectrique



# Conclusion

- Les deux structures  $[\text{Bi}_{0,84}\text{CaO}_2]_2[\text{CoO}_2]_{1,69}$  et  $[\text{Bi}_{0,87}\text{SrO}_2]_2[\text{CoO}_2]_{1,82}$  sont deux composés bien différents même si au première abord ils paraissaient identiques.
- Les recuits réducteurs ont pour effet d'augmenter le pouvoir thermoélectrique.

## Perspectives :

- Après avoir observé une modification des propriétés de ces composés une étude de leur structure serait nécessaire.
- Les premiers résultats sur les recuits réducteurs semblent montrer que les lacunes en oxygène se situeraient dans les couches  $[\text{CaO}]$ , à l'interface des deux sous réseaux.