

Approche cristalochimique des phases cristallines observées dans les vitrocéramiques



Pascal ROUSSEL



Unité de Catalyse et Chimie du Solide
 CNRS UMR 8181, Univ. Lille
 Villeneuve d'Ascq, 59652 France

Introduction



Élément	% massique	% atomique	% volumique
O	46,60	62,55	~ 94
Si	27,72	21,22	~ 6
Al	8,13	6,47	-
Fe	5,00	1,92	-
Ca	3,63	1,94	-
Na	2,83	2,34	-
K	2,59	1,42	-
Mg	2,09	1,84	-
Total	98,59	100,00	100

Abondance des éléments dans la croûte terrestre.

Les deux éléments les plus abondants (en masse) dans la croûte terrestre sont: L'Oxygène et le Silicium (50% de la masse en oxygène et 75% avec le Si)

=> Les silicates formés à partir de ces éléments sont les plus abondants sur notre planète (et au-delà)

Concept important en cristallographie du solide: la **coordination**

En première approximation, dépend du rapport des rayons atomiques

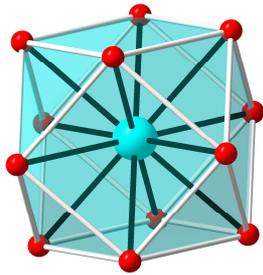
R_c / R_a	Coordination	Type
1,0	12	Hexagonal compact ou cfc
1,0 – 0,732	8	Cubique
0,732 – 0,414	6	Octaédrique
0,414 – 0,225	4	Tétraédrique
0,225 – 0,155	3	Triangulaire
< 0,155	2	Linéaire

Coordination d'un atome en fonction du rapport des rayons cationiques ou anioniques, et type d'organisation structurale observée [Pauling 1929].

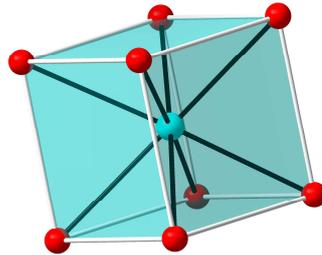
Coordination de quelques cations avec l'oxygène, polyèdre de coordination formé en fonction du rayon cationique [Shannon 1976].

Cations	Coordination avec l'oxygène	Polyèdre de coordination	Rayon ionique (Å)
K ⁺	8-12		1,51 (8) – 1,64 (12)
Na ⁺	8-6		1,18 (8) – 1,02 (6)
Ca ²⁺	8-6		1,12 (8) – 1,00 (6)
Mn ²⁺	6	Octaédrique	0,83
Fe ²⁺	6		0,78
Mg ²⁺	6		0,72
Fe ³⁺	6		0,65
Ti ⁴⁺	6		0,61
Al ³⁺	6		0,54
Al ³⁺	4	Tétraédrique	0,39
Si ⁴⁺	4		0,26
C ⁴⁺	3	Triangulaire	0,08

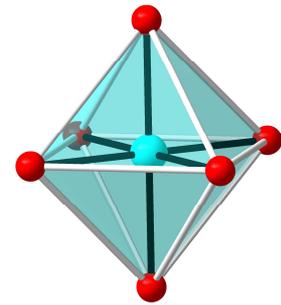
Coordinences « classiques »



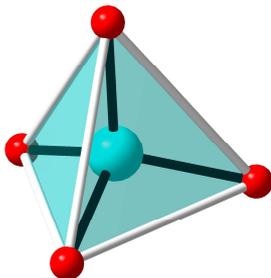
Cuboctaédrique (12)



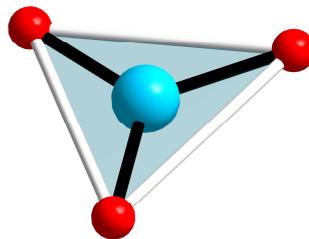
Cubique (8)



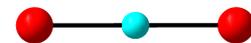
Octaédrique (6)



Tétraédrique (4)



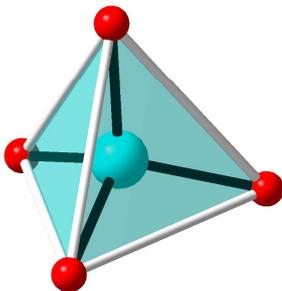
Triangulaire (3)



Linéaire (2)

Les silicates

En ce qui concerne le silicium, la conformation la plus stable sera tétraédrique, bien que dans quelques cas particuliers il puisse adopter une configuration octaédrique ou pentaédrique (cas des cristaux soumis à de fortes pressions par exemple)



*Le tétraèdre $(\text{SiO}_4)^{4-}$
(sphère bleue : Si, sphères rouges : O).*

Pour neutraliser la charge +IV du silicium en coordination tétraédrique, chaque oxygène partagera une charge négative, ce qui conduit à un tétraèdre SiO_4^{4-} . Il constitue l'unité de base des silicates sous diverses connectivités.

Nésosilicates (ou ortho): Tétraèdre isolé

- Forstérite (Mg_2SiO_4), Olivine (Fe_2SiO_4)

% partagé
0%



Sorosilicates: Deux tétraèdres joints par un sommet

- Hémimorphite ($Zn_4Si_2O_7(OH)$) Géhlénite $Ca_2Al_2SiO_7$

25%



Cyclosilicates: Groupes cycliques de tétraèdres

- Béryl ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) Cordiérite ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)

50%



Inosilicates (ou méta): Chaines simples de tétraèdres

- Enstatite ($MgSiO_3$) Diopside ($CaMgSi_2O_6$) « Pyroxènes »

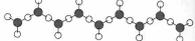
50%



Chaines doubles de tétraèdres

- Trémolite ($Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$) « Amphiboles »

62.5%



Phyllosilicates: Feuillets de tétraèdres

- Biotite ($K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$) « Micas, argiles, talc, etc... »

75%



Tectosilicates: Réseau 3D de tétraèdres tous liés

- Anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) « Feldspath »

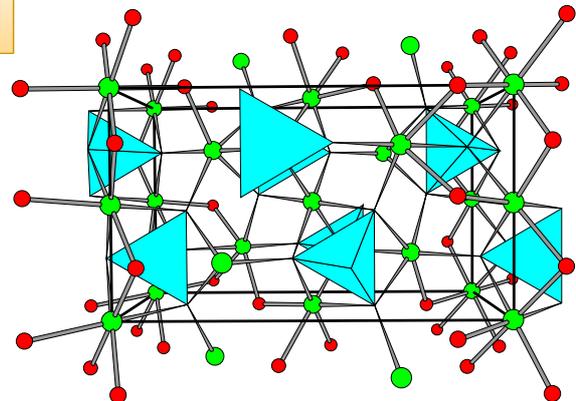
100%



Origine du grec « nesogaeon » qui signifie île
=>Construits à partir de tétraèdres isolés.

Olivine (Fe_2SiO_4),
Forstérite (Mg_2SiO_4), figure

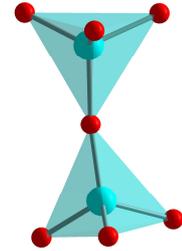
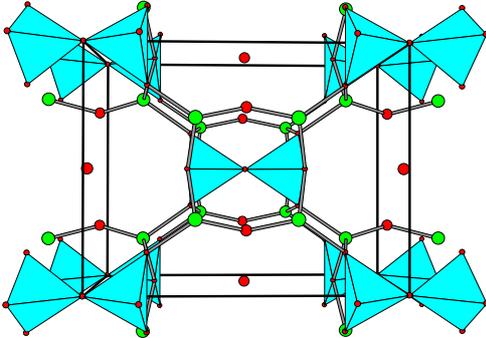
Ces phases sont peu présentes en VC
(peut être car pas vitrifiables...)



Exemples d'applications:

- Forte fluorescence verte pour des VC avec des cristaux de Willémite (Zn_2SiO_4)
- Forte opacité dans les émaux pour le zircon $ZrSiO_4$ (blanc de zirconium)
- Stockage de déchets nucléaires pour des apatites silicatées riches en terres rares ($Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$)

Origine du grec « soros » qui signifie groupe
=>Construits à partir de deux tétraèdres joints par un sommet

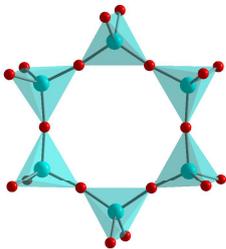


Gehlénite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)
Hémimorphite $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$ (figure)

Exemples d'applications:

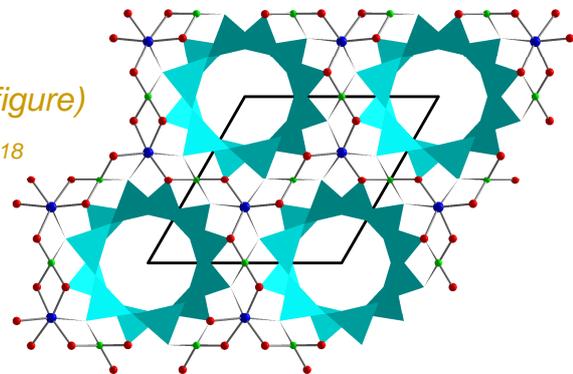
- Composants amplificateurs optiques pour des gehlénites ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) dopée Cr^{4+}
- Valorisation de déchets industriels (notamment de l'amiante) dans le produit « plasmalite » utilisé dans la construction des routes ou les fondations de bâtiments

Dans cette famille, les tétraèdres sont connectés par deux atomes d'oxygènes et forment des cycles de trois à huit tétraèdres.



Béryl $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ (figure)
Cordiérite $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$

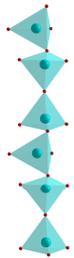
Pour des cycles à six, formule générale de l'anion : $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$



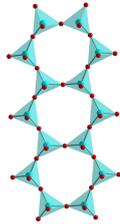
Exemples d'applications:

- Bonne stabilité thermique de la cordiérite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) => bon matériau pour supports de catalyseurs
- Très forte résistivité => isolateurs électriques
- Bonne stabilité chimique (et coefficient de dilatation compatible) => tuiles vernies

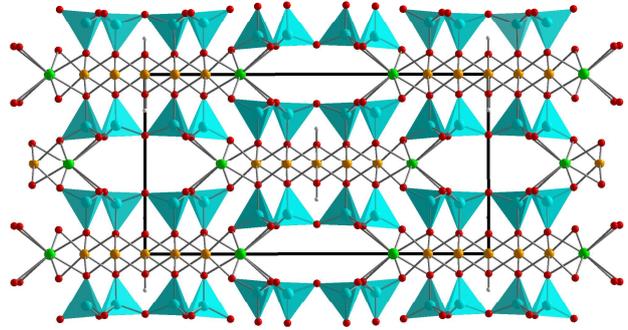
Les tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$ sont connectés deux à deux pour former des chaînes simples (pyroxènes) ou doubles (amphiboles).



Wollastonite CaSiO_3 .



Trémolite
 $(\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2)$.

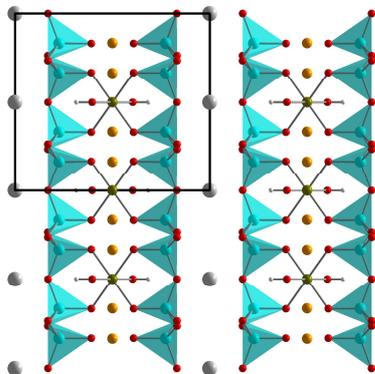


Forte teneur en CaO et MgO, donc souvent rencontrées dans les VC élaborées à partir de déchets municipaux

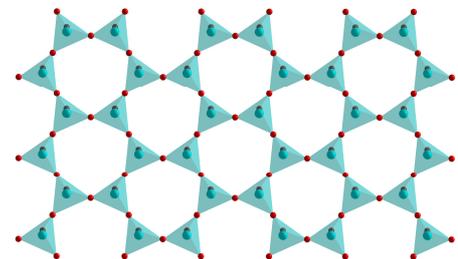
Exemples d'applications:

- Caractère fibreux à lamellaire des cristaux => renfort pour dévier les fissures (+ Bon comportement à haute température)
- Wollastonite a des applications comme biomatériau

Provient du grec « phyllos » qui signifie feuille
3 des atomes d'O de chaque tétraèdre SiO_4 sont partagés
=> structure infinie en feuillet



formule de base
de l'anion $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$



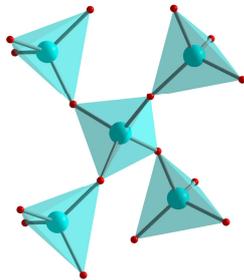
micas, argiles, kaolinite, talc

Biotite $(\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$ (figure)

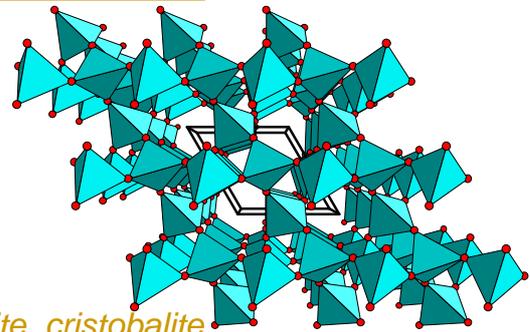
Exemples d'applications:

- structure en feuillets => à l'échelle macro, composés lamellaires => usinables.
- Pour les pièces de formes complexes (vis, écrous) besoin d'usinage => fluorophlogopite $(\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2)$ avec plans sont reliés de manière électrostatique par des ions K^+ (MACOR®)

Provient du grec « tectos » qui signifie charpente
Tous les O sont partagés avec d'autres SiO_4
=> structure tridimensionnelle



La formule globale devient SiO_2

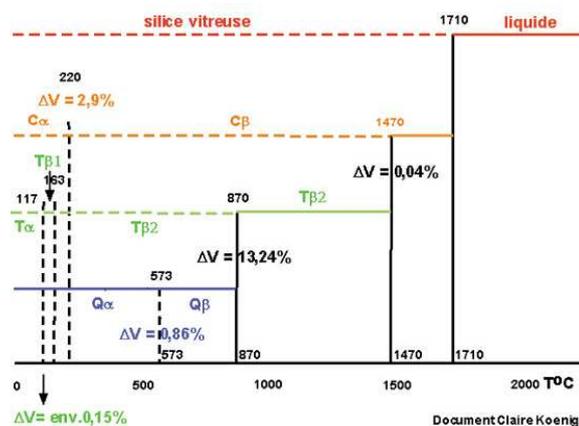
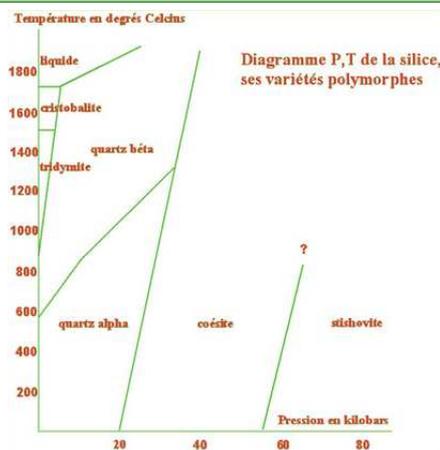


formes allotropiques silice : quartz (figure), tridymite, cristobalite
feldspaths (par exemple anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$))

Exemples d'applications:

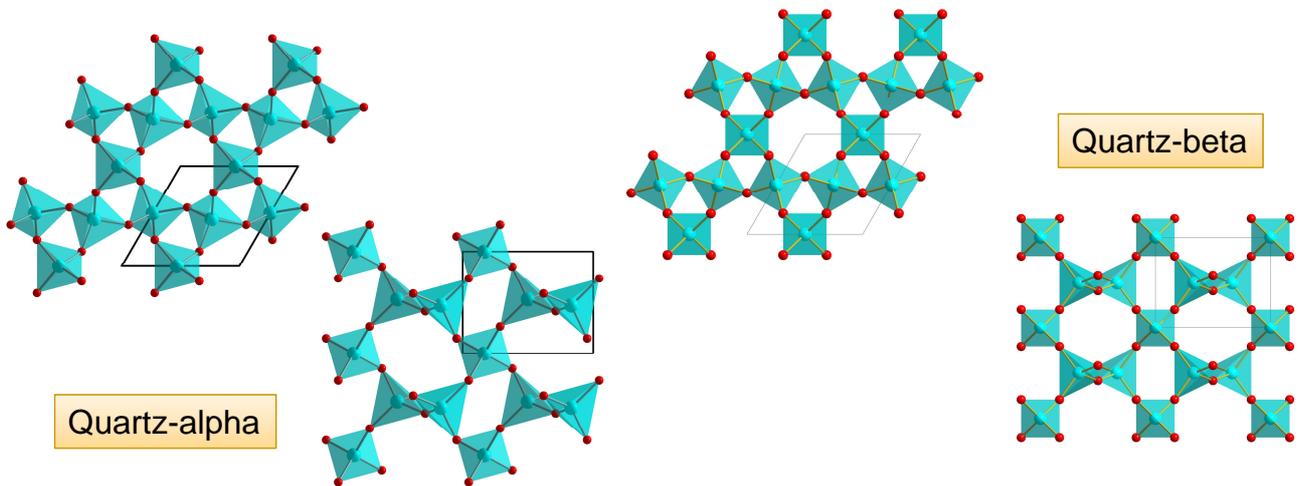
- Celsiane ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) anorthite au Ba: scellement SOFC (car réfractaire et expansion thermique faible + isolants électriques)
- L'anorthite au K (l'alleucite KAlSi_2O_6) développée pour implants dentaires (coeff expansion thermique compatible)

En première approximation, la silice existe à basse température sous sa forme quartz- α . Celle-ci se transforme en la forme quartz- β à 575 °C, en tridymite à 870°C, puis en cristobalite à 1470°C. Cette dernière fond à 1710 °C et peut être refroidie rapidement pour donner un verre de silice

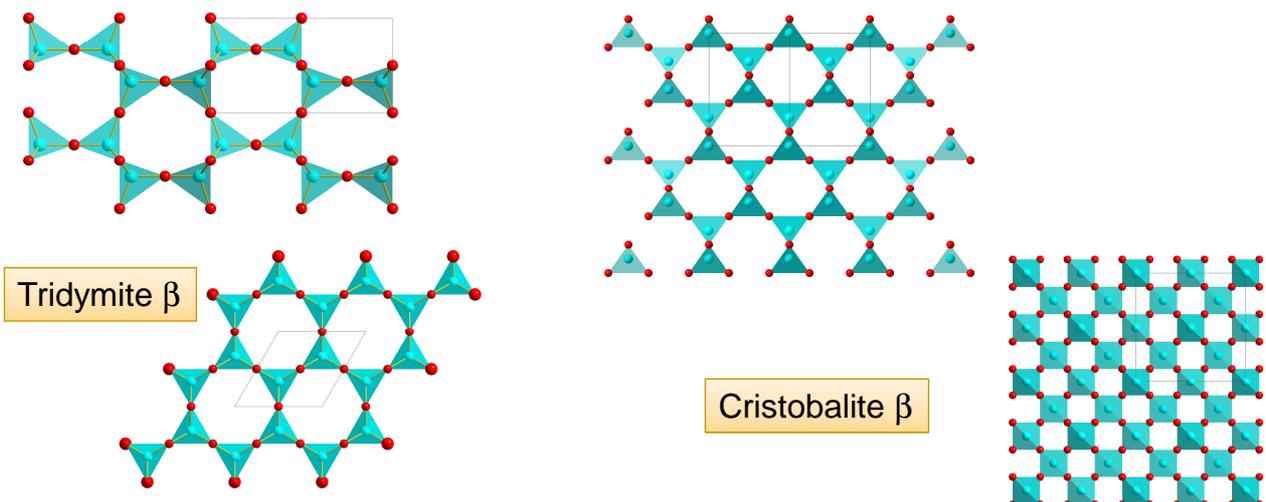


Domaines de stabilité des différentes formes de silice à pression normale et variations volumiques observées (Q= quartz, C= cristobalite, T= tridymite)

Les phases quartz- α et - β cristallisent en maille hexagonale. Le coefficient de dilatation du quartz- α est de $15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, alors que celui de la forme β est de $-0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. \Rightarrow tentatives de stabilisation pour faire des VC à très faible dilatation thermique (pour la résistance aux chocs thermiques), mais celle-ci ont été infructueuses.



- La tridymite : formée d'anneaux à six tétraèdres. couches de tétraèdres en anneaux reliées entre elles par les sommets . Difficile à obtenir dans les VC car formation très lente (accélérée ajout de fondants). induit des matériaux à forts coefficients de dilatation (jusqu'à $40 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)
- Cristobalite- β , a une structure cubique, analogue à celle du diamant.



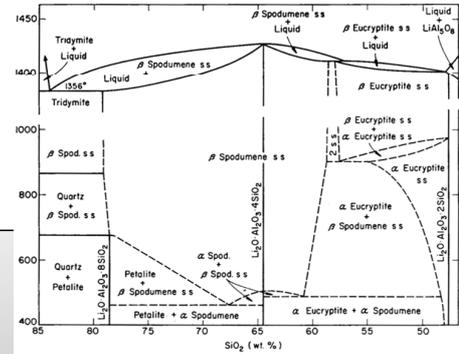
Traduction approximative: « dérivés de silice remplis »

Possible de remplacer les ions Si^{4+} par des ions Al^{3+} , à condition d'ajouter un cation pour compenser le déficit de charge => remplis est en référence au fait que les interstices sont remplis par les cations compensateurs de charge

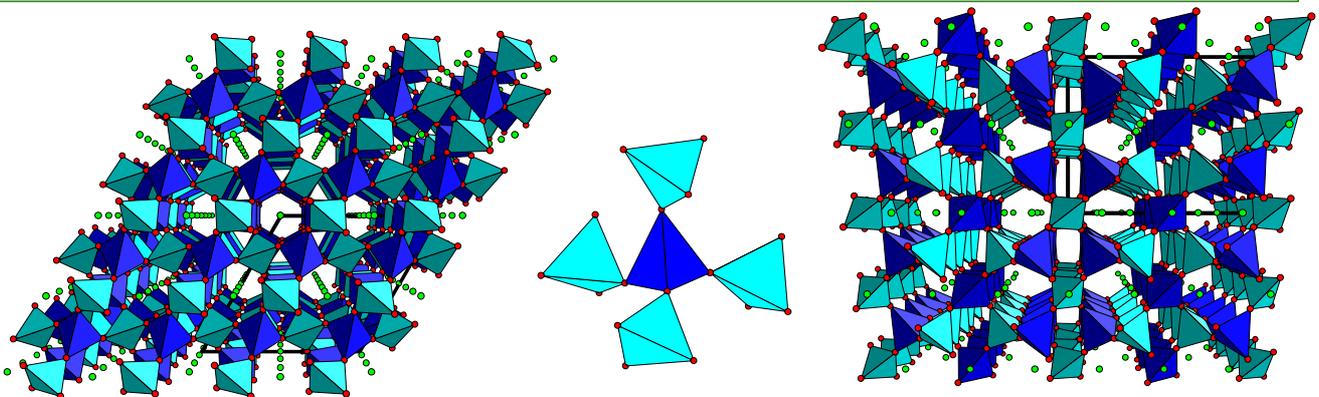
Conduit à une grande variété de composés cristallins qui peuvent être des composés définis mais aussi des solutions solides.

Les principales formes sont :

- l'eucryptite- β (LiAlSiO_4) qui dérive du quartz- β ,
- la néphéline ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) qui dérive de la tridymite,
- la carnegieite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) qui dérive de la cristobalite (phase HT de la néphéline).
- le spodumène- β ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$): dérive de la kéatite, forme métastable obtenue par traitement hydrothermal d'un gel de silice.

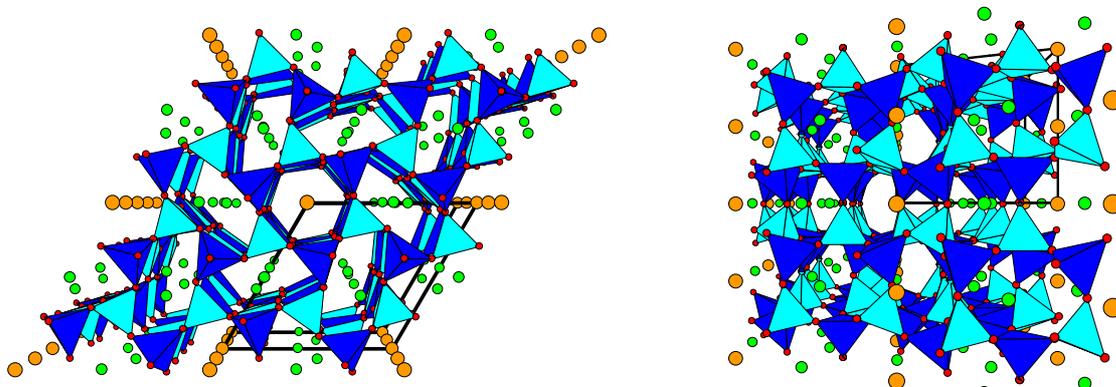


L'eucryptite- β => une alternance parfaite entre tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . La règle de Lowenstein (connectivité Al-O-Al est peu probable) est respectée puisque chaque tétraèdre SiO_4 est entouré de quatre tétraèdre AlO_4 et vice-versa.



- Se contracte lorsque la température augmente : la dilatation dans le plan (Li, Si, Al) entraîne une contraction importante dans plan perpendiculaire (plan des O)
 => a et b augmentent, mais c diminue fortement => résultante en contraction
 => VC à coefficient de dilatation nul, donc très résistantes aux chocs thermiques.
- Applications pour les tables de cuisson ou miroirs de télescope

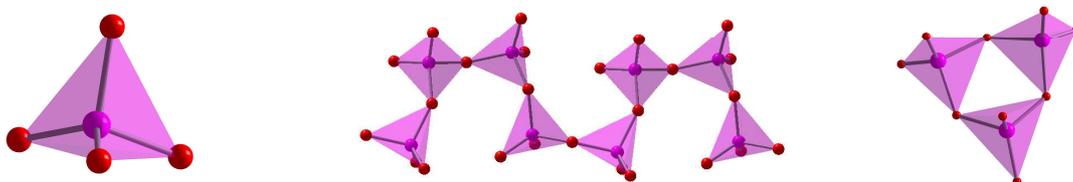
Na-néphéline ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), dérive de la tridymite, se rencontre le plus souvent avec l'homologue au potassium, la kalsilite (KAlSi_3O_8) et de nombreuses solutions solides (Na-K) sont aussi rencontrées.



Des vitrocéramiques à base de néphéline ont été développées par Corning pour en faire des plats compatibles avec le chauffage micro-onde. La structure fine des cristaux formés confère un aspect laiteux proche de celui de la porcelaine. La néphéline sodique est toutefois évitée car la mobilité des ions sodium induit un échauffement lors du chauffage micro-onde.

Unité de base, tétraèdre $(\text{PO}_4)^{3-}$. Mais différences notables avec silicates car phosphore +5. => présence d'électrons dans des orbitales π , localisées sur une des quatre liaisons P-O => double liaison P=O limitant la réticulation du tétraèdre PO_4 à trois, contrairement à celle de SiO_4 qui est de quatre.

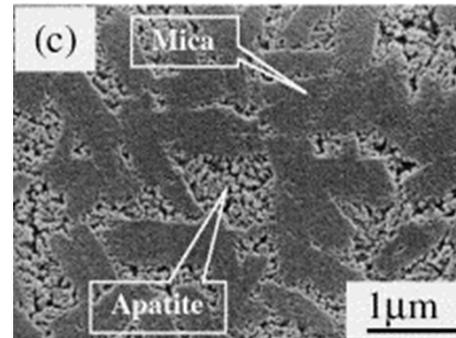
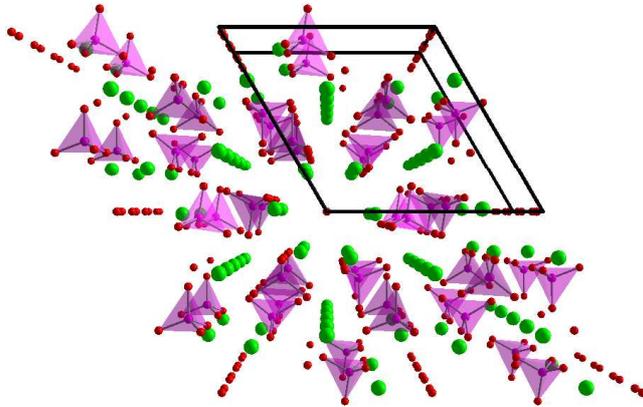
Il existe différentes manières de classer les phosphates, mais la plus classique distingue les monophosphates et les polyphosphates.



Parmi les monophosphates, on peut distinguer quatre groupes remarquables : les apatites, les nasicons, les phosphates d'aluminium (AlPO_4) et de bore (BPO_4) et les oxyphosphates.

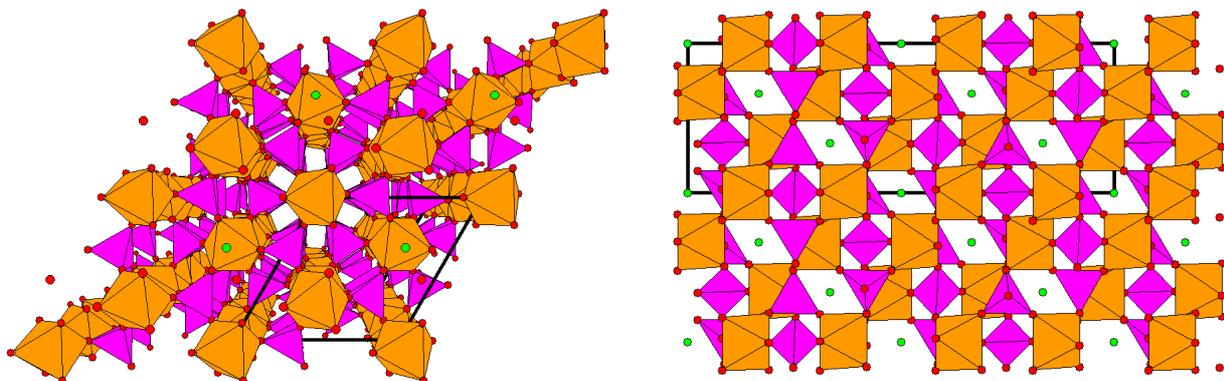
Les polyphosphates se subdivisent en diphosphates, cyclophosphates, polyphosphates, métaphosphates et ultraphosphates.

Apatite: composition très variable, dont la base est $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$
 Principalement sous cette forme que les phosphates se trouvent à l'état naturel (ils forment l'architecture des os)



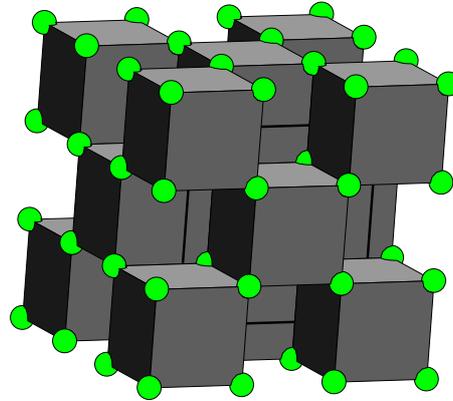
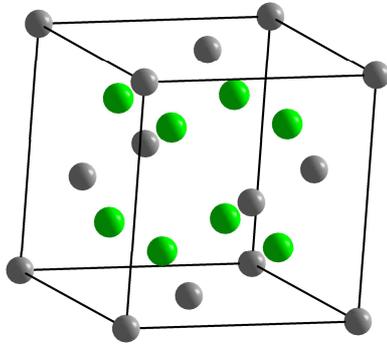
Domaine d'application des VC d'apatite concerne les biomatériaux, soit à base de matrice phosphate ou silicate. Dans ces dernières, la présence de cristaux de mica en complément de l'apatite rend la vitrocéramique usinable

Structure basée sur un réseau tridimensionnel de composition globale $\text{A}_2(\text{PO}_4)_3$. Elle est constituée de groupements $[\text{PO}_4]$ partageant chacun de leur sommet avec un octaèdre $[\text{AO}_6]$. Elle contient deux types de cavités M(1), antiprisme allongé parallèlement à l'axe *ce* et M(2), au centre du squelette



M(1) et M(2) peuvent être vides, partiellement ou complètement occupés, ce qui induit des propriétés de conduction ionique => électrolyte pour accumulateurs

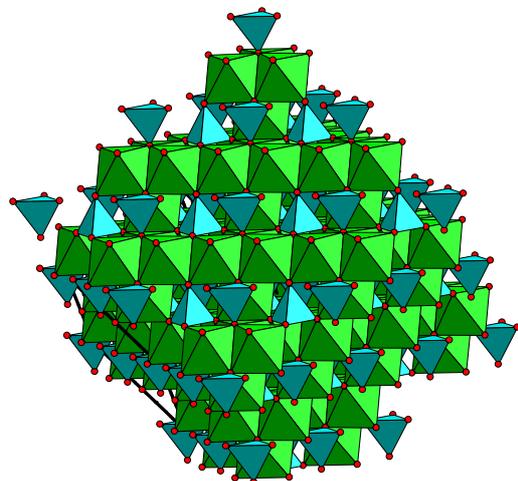
les cations Ca²⁺ occupent un réseau CFC, les anions F⁻ les sites tétraédriques



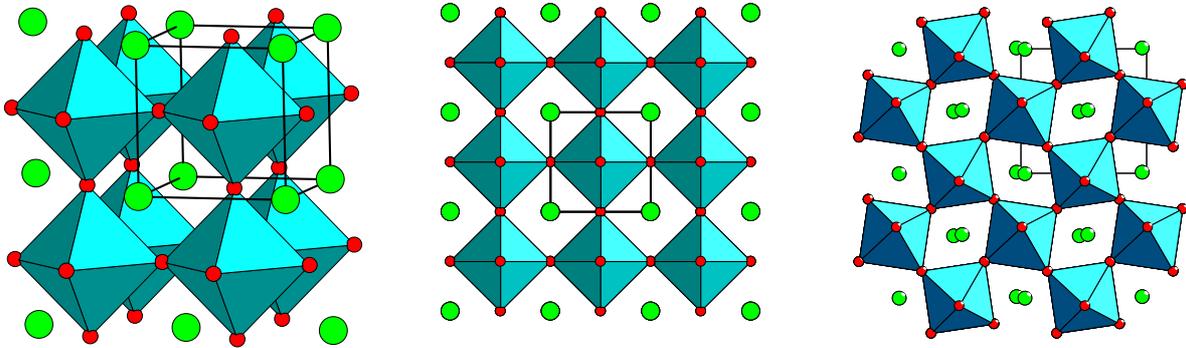
le dopage de verres silicatés par des fluorures offre l'avantage de fournir des environnements favorables aux propriétés optiques des terres rares, alors que la petite taille des cristaux permet de maintenir la transparence de la VC

Formule générale X₂YO₄ : on distingue les spinelles « **normaux** » (N) et « **inverses** » (I), selon que les deux cations X occupent deux octaèdres ou un octaèdre et un tétraèdre - le cation Y allant dans la cavité laissée libre par X

Minéral	Formule	type
<u>Chromite</u>	[octa]Cr ³⁺ ₂ [tetra]Fe ²⁺ O ₄	N
<u>Magnésiochromite</u>	[octa]Cr ³⁺ ₂ [tetra]Mg ²⁺ O ₄	N
<u>Hercynite</u>	[octa]Al ³⁺ ₂ [tetra]Fe ²⁺ O ₄	N
<u>Galaxite</u>	[octa]Al ³⁺ ₂ [tetra]Mn ²⁺ O ₄	N
<u>Franklinite</u>	[octa]Fe ³⁺ ₂ [tetra]Zn ²⁺ O ₄	N
<u>Magnésioferrite</u>	[octa](Mg ²⁺ Fe ³⁺)[tetra]Fe ³⁺ O ₄	I
<u>Jacobsite</u>	[octa](Mn ²⁺ Fe ³⁺)[tetra]Fe ³⁺ O ₄	I
<u>Magnétite</u>	[octa](Fe ²⁺ Fe ³⁺)[tetra]Fe ³⁺ O ₄	I
<u>Ulvöspinelle</u>	[octa](Ti ⁴⁺ Fe ²⁺)[tetra]Fe ²⁺ O ₄	I
<u>Ringwoodite</u>	[octa](Si ⁴⁺ Mg ²⁺)[tetra]Mg ²⁺ O ₄	I
<u>Spinelle</u>	[octa](Al ³⁺ _{1,125} Mg ²⁺ _{0,875})[tetra](Al ³⁺ _{0,875} Mg ²⁺ _{0,125})O ₄	N
<u>Hausmannite</u>	[octa](Mn ³⁺ Mn ²⁺)[tetra]Mn ³⁺ O ₄	I



Famille de cristaux cubiques à faces centrées, extrêmement répandue et versatile. Le représentant le plus simple est $CaTiO_3$, le calcium occupe le centre de la maille, le titane les sites octaédriques et les atomes d'oxygène sont au centre des arêtes



- Propriétés ferroélectriques, niobate de sodium ($NaNbO_3$) ou de lithium ($LiNbO_3$),
- Supraconducteurs $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Ces composés ont été élaborés par des voies vitrocéramiques, notamment pour réaliser leur mise en forme par fibrage

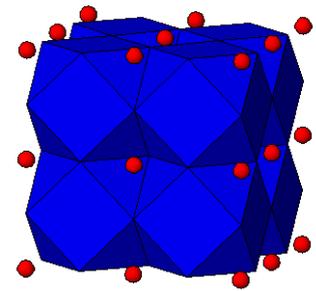
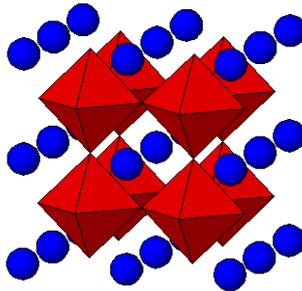
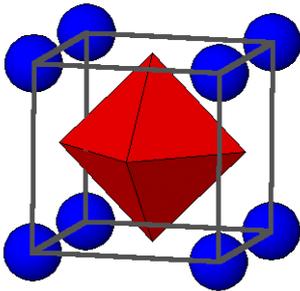
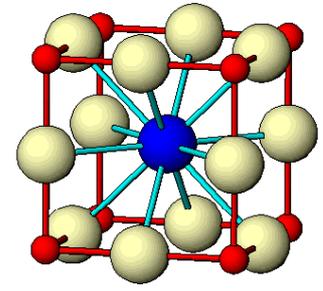
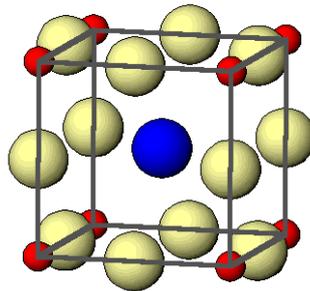
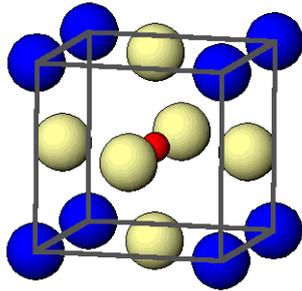
ABX_3 – trois variables de composition, A, B et X
=> un véritable caméléon avec des propriétés très variées... et contrôlables...

- $CaTiO_3$ - diélectrique
- $BaTiO_3$ - ferroélectrique
- $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - relaxeur ferroélectrique
- $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ - piezoelectrique
- $(Ba_{1-x}La_x)TiO_3$ - semiconducteur
- $(Y_{1/3}Ba_{2/3})CuO_{3-x}$ - supraconducteur

- Na_xWO_3 – conducteur mixte; électrochrome
- $SrCeO_3 - H$ – conducteur protonique
- $RECoO_{3-x}$ - conducteur mixte
- $(Li_{0.5-3x}La_{0.5+x})TiO_3$ – conducteur ionique (batteries lithium ion)
- $LaMnO_{3-x}$ – magnétorésistance géante

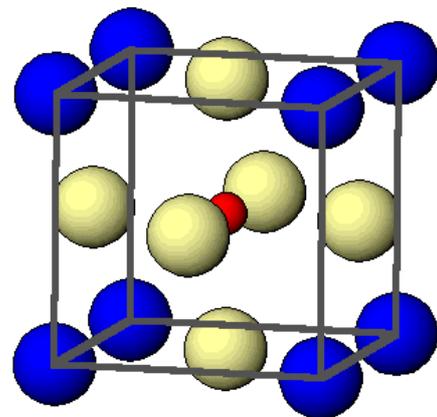
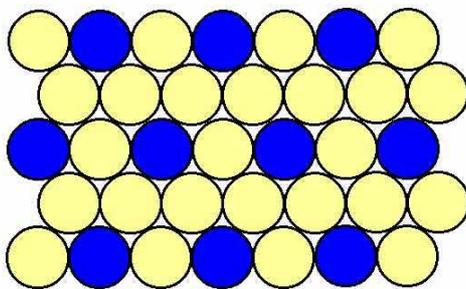
La pérovskite ABX_3

$SrTiO_3$ cubique, $a = 3.91 \text{ \AA}$
Coordinance de A=12, de B=6



La pérovskite ABX_3 : empilement compact ?

Traditionnellement pas décrite comme un empilement compact d'anions/cations, mais...



Empilement abababa (cfc) de couches AX_3
Avec B dans 1/4 des sites octaédrique

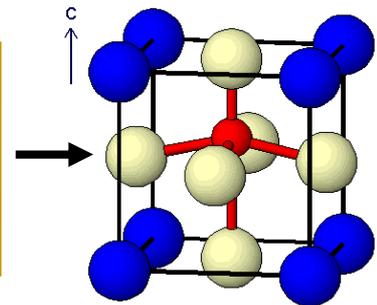
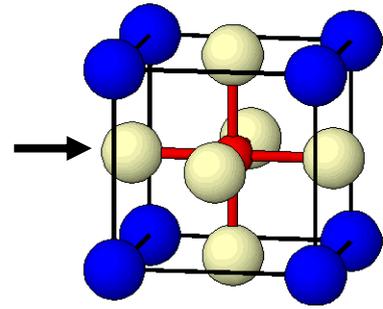
Dans SrTiO_3 , $\text{Ti-O} \sim 1.95 \text{ \AA}$, distance typique Ti-O ;
structure cubique

Le CdG des charges + confondu avec CdG des charges -

Avec un cation plus gros

Dans BaTiO_3 , le Ti se déplace de sa position centrale vers un atome d'O (une Ti-O est allongée $> 2.0 \text{ \AA}$, et l'autre raccourcie) ; structure quadratique

Le CdG des charges + n'est plus confondu avec CdG des charges -



Cela crée un moment dipolaire net

Variation de 5-10% des distances Ti-O

Ti position (tetr.)



$\sim 0.1 - 0.2 \text{ \AA}$

Ti position (cubic)

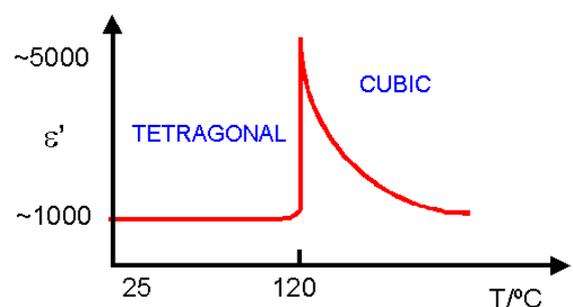


Orientations aléatoires des dipôles => **paraélectrique**

Alignement des dipôles => **ferroélectrique**

En dessous de 20°C , BaTiO_3 quadratique, ferro (avec des dipôles orientés). A $\sim 127^\circ\text{C}$, transition quadra \rightarrow cubique

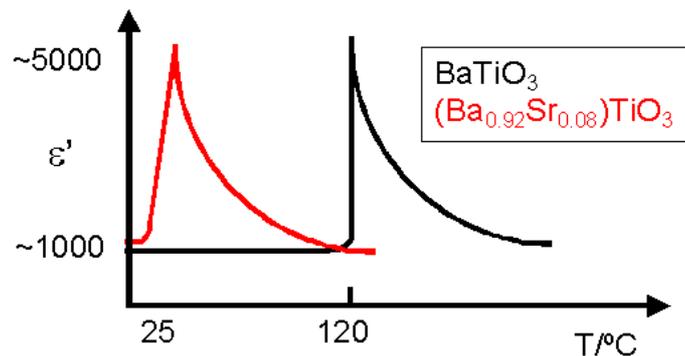
La structure est polarisable (cad sous un champ électrique externe, l'orientation des dipôles peut être retournée): principe des mémoires FERAM (Texas Instrument)



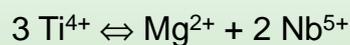
Pour des condensateurs, on a besoin d'augmenter la capacité (quantité d'énergie stockée par unité de masse ou de volume) en augmentant ϵ'

Comment faire ? BaTiO_3 est très bon à 120°C mais on veut ϵ' le plus grand à T_{amb}

1) substitution partielle de Ba un cation M^{2+} plus petit - Sr^{2+} ; \Rightarrow volume de la maille diminue et la température de transition diminue

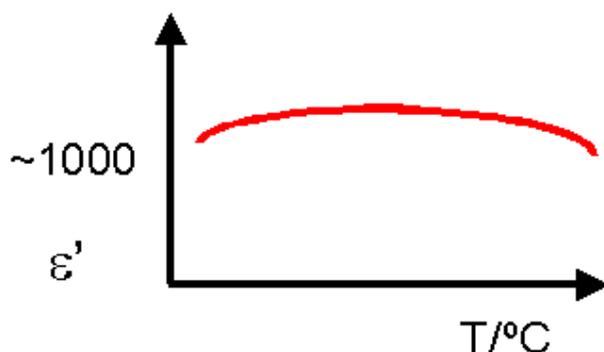


2) "casser partiellement l'ordre" en jouant sur le site B:



Ti-O ~ 1.96 Å; Nb-O ~ 2.02 Å, Mg-O ~ 2.12 Å

Les octaèdres NbO_6 sont polaires, les MgO_6 non...

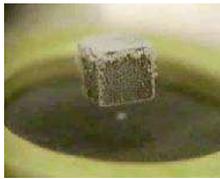


$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
'PMN'
Relaxeur ferroélectrique

Type Perovskite ?

Si on formule (YBa₂) Cu₃ O_{9-x}

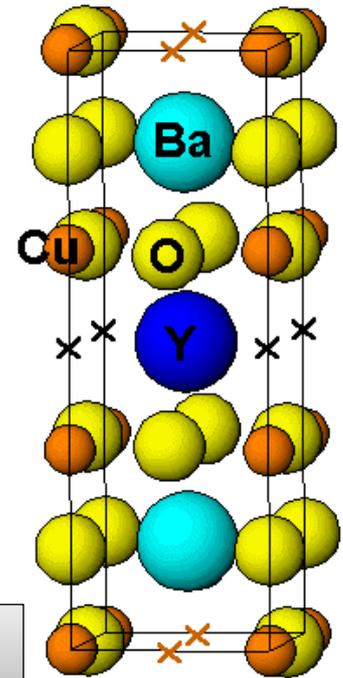
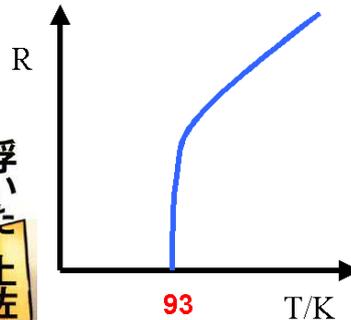
Triple Perovskite déficitaire en oxygène (les croix marquent les O absents) : YBa₂Cu₃O₇



Effet Meissner)



Résistance nulle à T_c



Rq: Si on "enlève" encore des oxygènes (base de la maille)
=> YBa₂Cu₃O₆ est semiconducteur

Formule : YBa₂Cu₃O_{7-δ}

Quand δ augmente:

- 1) T_c diminue
- 2) La symétrie passe de ortho à quadra (réarrangement des oxygènes de la base)

On vise T_c ambiante donc on peut tenter de substituer pas mal de choses:

Y ⇒ lanthanides – pas de changement de T_c

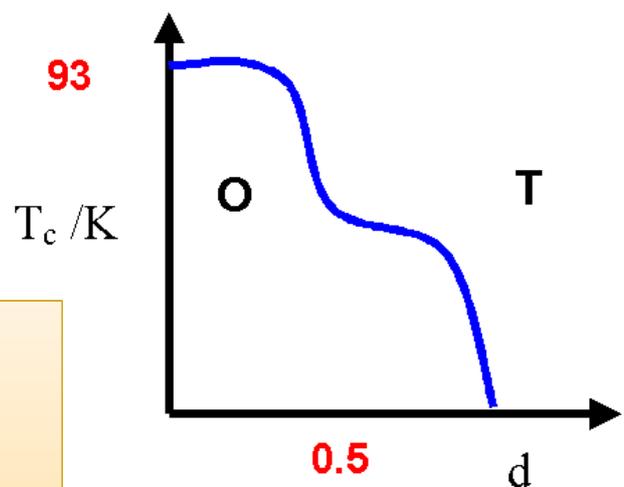
Y ⇒ autre élément – diminue la T_c

Ba ⇒ Sr, Ca - diminue la T_c

Cu ⇒ transition metals - diminue la T_c

Cu ⇒ Au – très légère augmentation ?

Ba ⇒ La - très légère augmentation ?



O = orthorhombique

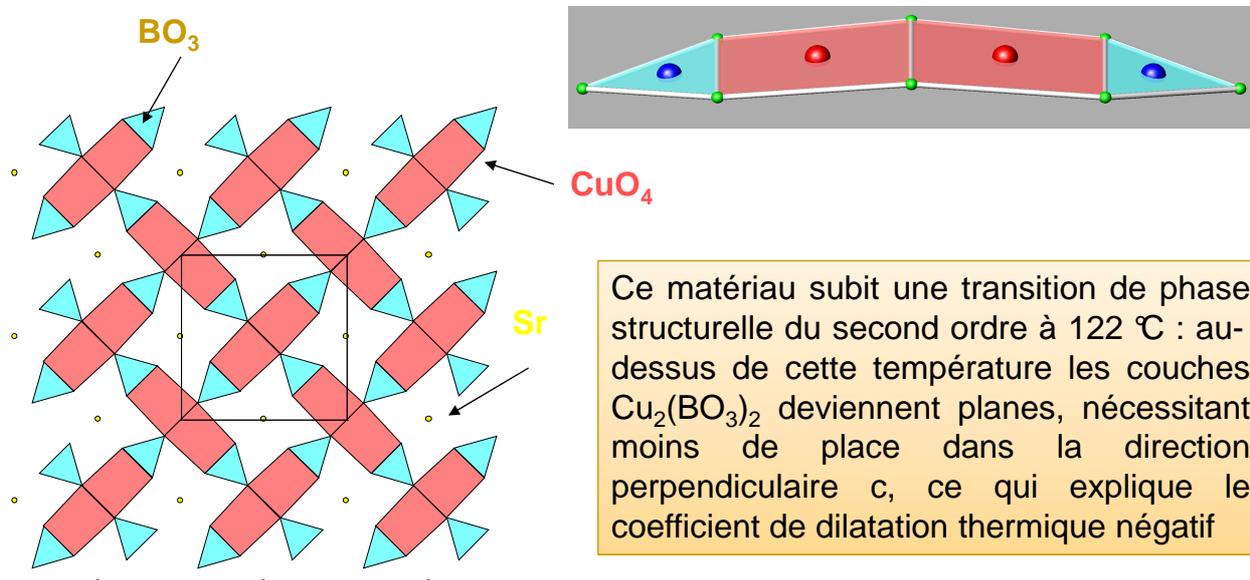
T = tetragonal

Ça marche pas, malheureusement...

En général, quand on chauffe un matériau (cristal ou non), il se dilate (de façon isotrope, ou non). Les matériaux cristallins non cubiques présentent une dilatation thermique anisotrope : on n'observe pas le même coefficient de dilatation α dans toutes les directions

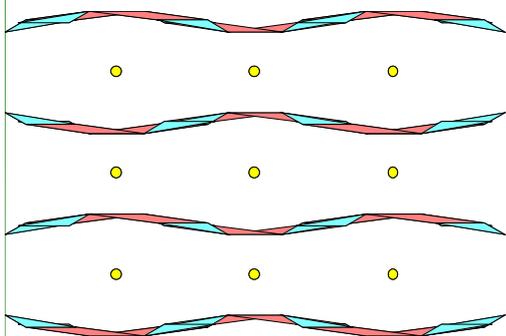
substances	coefficient de dilatation linéaire K ⁻¹	substances	coefficient de dilatation linéaire K ⁻¹
<u>acier</u>	12,0×10 ⁻⁶	<u>nylon</u>	30×10 ⁻⁶
<u>bronze</u>	17,5×10 ⁻⁶	<u>porcelaine</u>	4,0×10 ⁻⁶
<u>constantan</u>	15,2×10 ⁻⁶	<u>Quartz beta</u>	0,5×10 ⁻⁶
<u>fonte</u>	10,5×10 ⁻⁶	<u>riisan</u>	150×10 ⁻⁶
<u>invar</u> (36 %Ni + 64 %Fe)	1,2×10 ⁻⁶	<u>stéatite</u>	8×10 ⁻⁶
<u>laiton</u>	18,5×10 ⁻⁶	<u>verre sodocalcique</u>	9×10 ⁻⁶
<u>maillechort</u>	18,0×10 ⁻⁶	<u>verre boro-silicate (Pyrex)</u>	4×10 ⁻⁶

Exemple de SrCu₂(BO₃)₂, quadratique et constitué de couches ondulées Cu₂(BO₃)₂ dans le plan (a,b) séparées le long de c par des atomes de strontium, possède un coefficient de dilatation thermique négatif dans la direction c entre 77 et 122 °C.



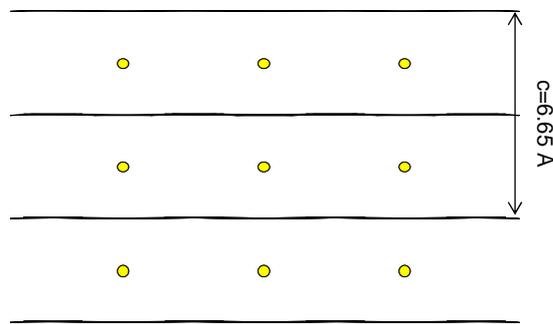
Basse Température : I -4 2 m

Haute Température : I 4/m c m

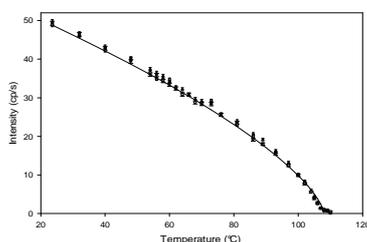


$2.59 < d(\text{Sr-O}) < 2.65 \text{ \AA}$

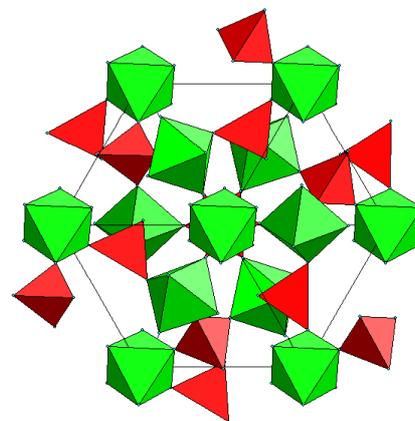
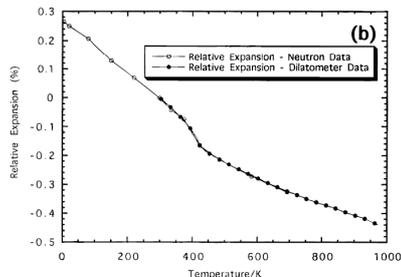
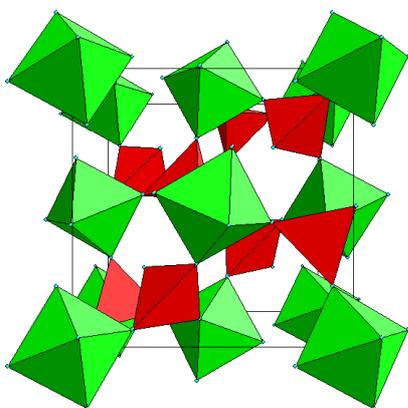
$T_c = 395 \text{ K}$



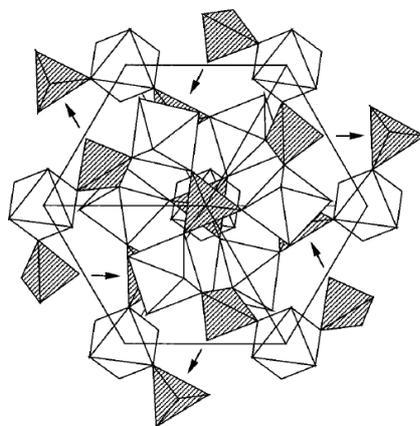
$d(\text{Sr-O}) = 2.63 \text{ \AA}$



Se contracte lorsque la température augmente entre - 272,85 °C et 777 °C, température à laquelle le matériau se décompose. Vrai pour AM_2O_8 avec $A = \text{Zr}$ ou Hf et $M = \text{Mo}$ ou W



Structure constituée de blocs très rigides, Tetra WO_4 et octa ZrO_6 (qui se déforment très peu) et qui, sous l'action de la température vont tourner autour d'un point pivot



(a) 9.3 Å Cell Edge

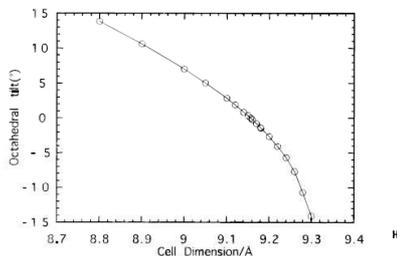
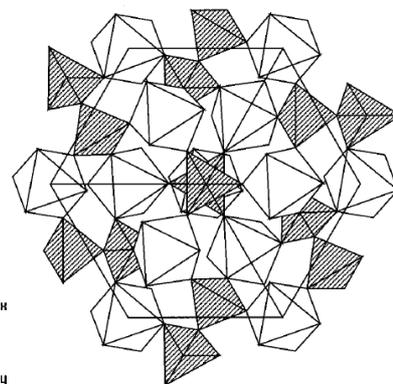
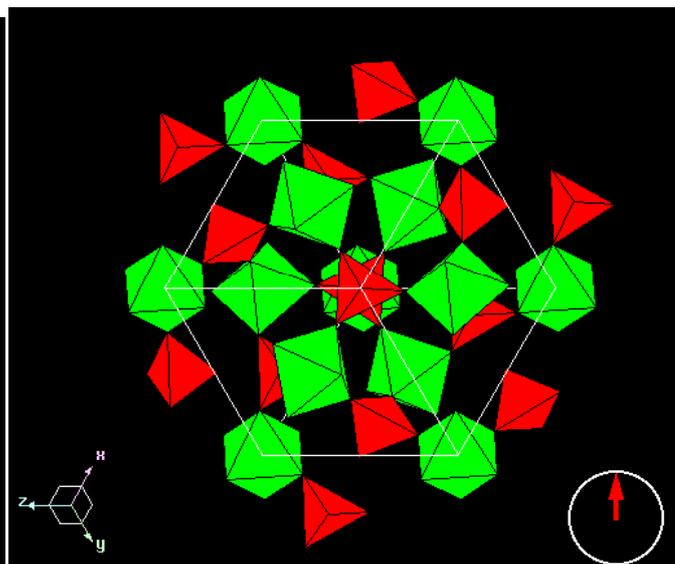
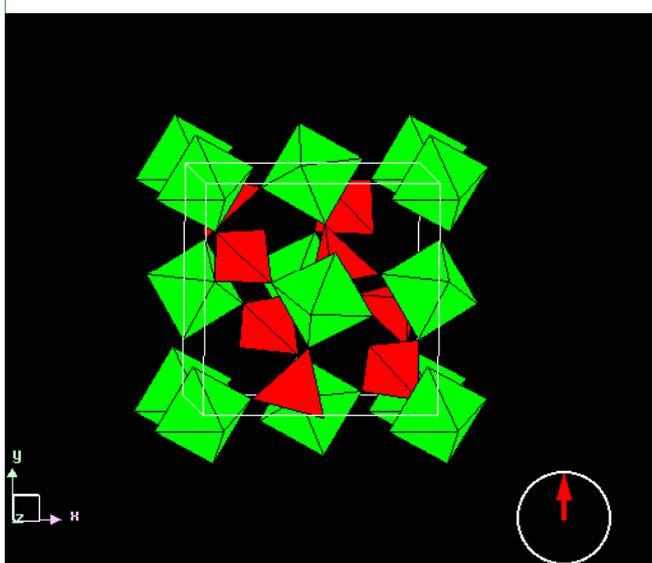


Figure 13. Tilt angle of ZrO_6 octahedra as a function of cell dimension.



(b) 8.8 Å Cell Edge

Figure 12. Polyhedral representation of idealized structures down [111] at (a) a cell edge of 9.3 Å and (b) a cell edge of 8.8 Å. The direction of movement of WO_4 tetrahedra (shaded) as ZrO_6 octahedra (unshaded) are tilted is arrowed. Contraction to 8.8 Å brings O3 within bonding range of W1 (see text).



VIDEO

En ajustant des mélanges, on peut remonter à des matériaux composites (style vitrocéramiques mais pas seulement...) possédant des coefficients d'expansion thermiques nuls ou contrôlés=> nombreuses applications (les plaques vitrocéramiques par exemple mais aussi les implants dentaires...)

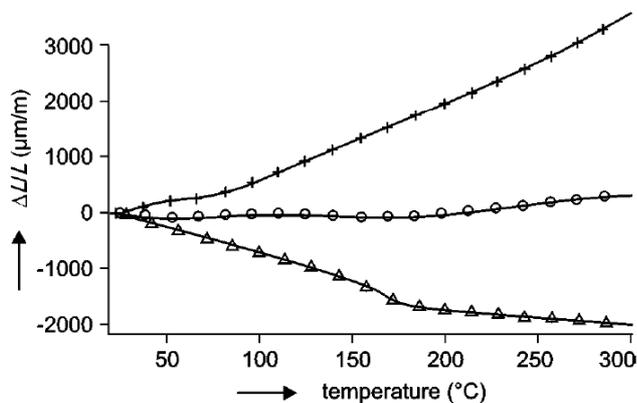
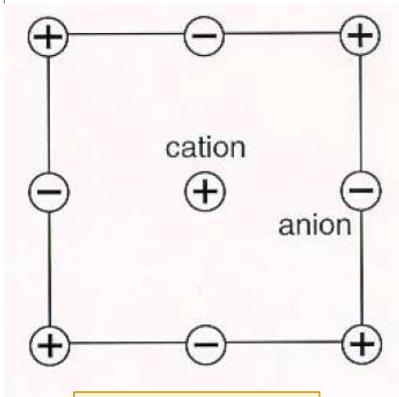
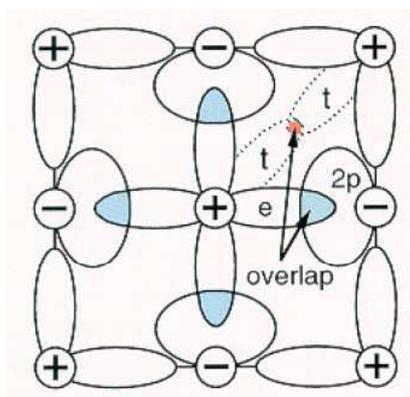


Figure 7. Thermal expansion for ZrO_2 (+), ZrW_2O_8 (Δ) and 33 wt.% in situ composite(O).

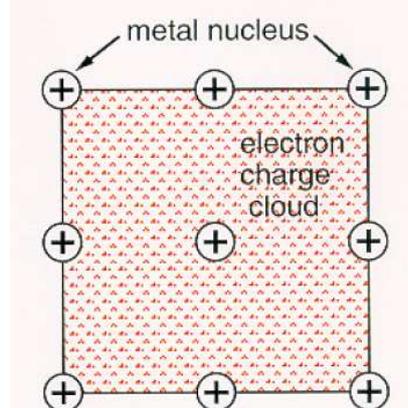
Différents type de liaisons dans le solide



Ionique
(électrons liés)

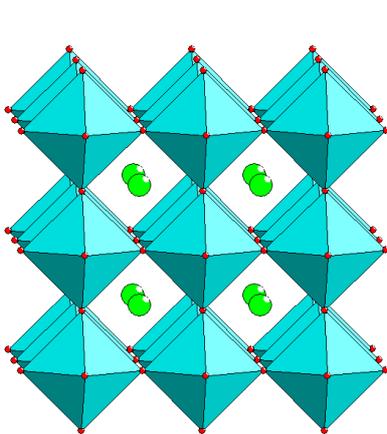
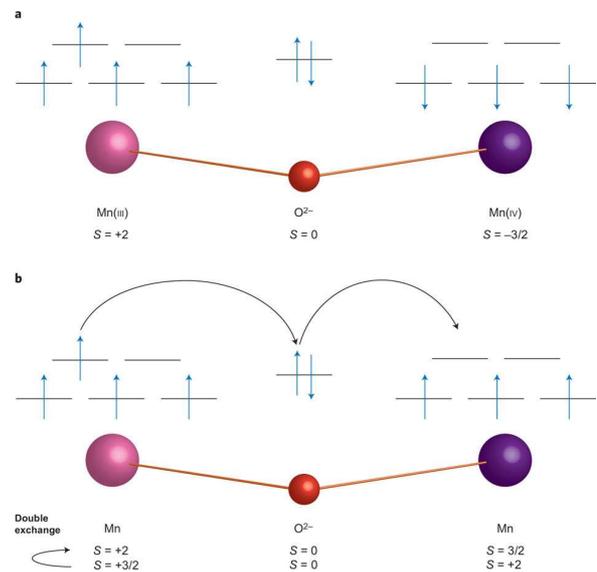
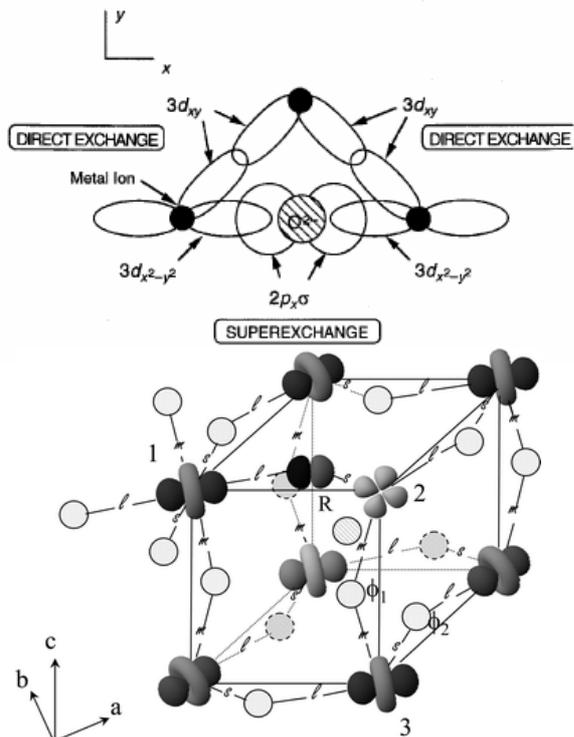


Oxyde de Métal de transition
(recouvrement d'orbitales)

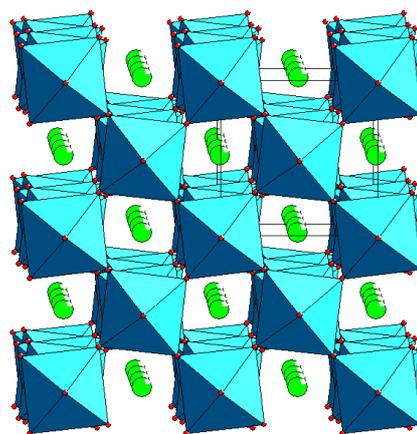


Métallique
(électrons collectifs)

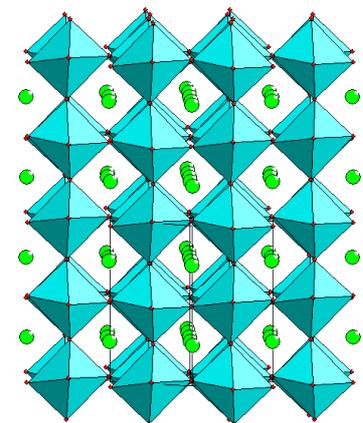
Goodenough-Kanamori: si les liaisons entre les ions magnétiques et les ions oxygène font des angles d'environ 180° , l'interaction d'échange entre les ions magnétiques sera antiferromagnétique. Si les angles sont de 90° , les interactions seront ferromagnétiques



Pr0.15



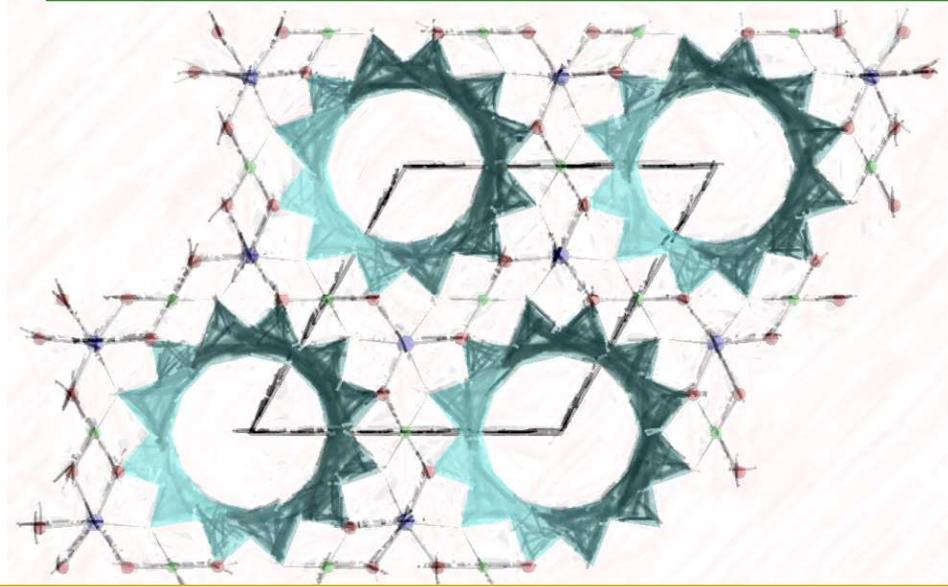
Pr0.40



Pr0.55

En contrôlant le taux de Pr, on « contrôle » la géométrie de recouvrement des orbitales, donc les propriétés magnétiques... Donne lieu à des diagrammes de phases magnétiques très complexes, dépendant de x et de la température...

Merci de votre attention



***Et Merci à Lionel MONTAGNE
pour l'invitation à donner ce cours...***