

N° d'ordre : 423

50376
1988
143

50376
1988
143

THESE

présentée à

L'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois

pour obtenir le grade de

DOCTEUR INGENIEUR

Spectrochimie

par

Frédéric HONNART

Ingénieur E.N.S.C.L.



**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES
ELECTRIQUES ET STRUCTURALES D'OXYDES
MIXTES DE BISMUTH ET DE PLOMB**

Soutenue le 23 Septembre 1988 devant la commission d'examen

MM. J.G. BOIVIN : Président et Rapporteur

P. CONFLANT : Examineur

K.J. DE VRIES : Examineur

P. FLAMENT : Examineur

G. NOWOGROCKI : Examineur

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, COR-
DONNIER, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN,
GLACET, GONTIER, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG,
LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU,
ROUELLE, SCHILTZ, SAVARD, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. SIMON Michel	Sociologie
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOSQ Denis	Probabilités
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CAYATTE Jean-Louis	Sciences économiques
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. CURGY Jean-Jacques	Biologie
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DELORME Robert	Sciences économiques
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertziennne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertziennne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographi
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphé- riques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie physique
M. GREGORY Pierre	I.P.A.
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertziennne

M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques
M. LATTEUX Michel	Informatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MONTEL Marc	Physique du solide
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROBINET Jean-Claude	E.U.D.I.L.
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STAROSWIECKI Marcel	Informatique
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
Mme TJOTTA Jacqueline	Mathématiques
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. WALLART Francis	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique
M. WATERLOT Michel	Géologie générale
Mme ZINN Justin Nicole	Algèbre

CHAPITRE I

Méthodes expérimentales

Mise au point d'une unité automatisée de mesure de conductivité

Introduction	1
I.1. Principes des mesures de conductivité	13
I.1.1. Aspects fondamentaux	13
I.1.1.1. Matériaux solides et conductivité électrique	13
I.1.1.2. Définition et calcul de la conductivité électrique	14
I.1.1.3. Etude électrochimique d'une cellule de mesure	16
I.1.2. La méthode des quatre pointes	17
I.1.2.1. Principe	17
I.1.2.2. Partie expérimentale	20
I.1.3. Mesures en courant alternatif	20
I.1.3.1. Principe	20
I.1.3.2. Interprétation du diagramme d'impédance complexe	24
I.2. Mise au point du système automatisé de mesure de conductivité	27
I.2.1. Les méthodes de mesure d'impédance	27
I.2.1.1. Pont d'impédance RLC	27
I.2.1.2. Pont d'impédance mesurant le module et l'argument de l'impédance	29
I.2.1.3. Analyseur de fonction de transfert	29
I.2.2. Description de l'analyseur de fonction de transfert	32
I.2.3. La cellule de mesure	33
I.2.4. Réalisation du circuit de mesure	34
I.2.5. Le micro-ordinateur et l'interface	39
I.2.6. Programmation de température	39
I.2.7. Commutation programmable des échantillons et des résistances d'étalonnage	40
I.2.8. Configuration complète du système automatisé	41
I.2.9. Logiciel de mesure d'impédance	41
I.2.10. Conclusion	45
Listing du programme	47

CHAPITRE II
Etudes structurales

II.1. Le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$	68
II.1.1. Préparation des phases	68
II.1.2. Le diagramme des phases	72
II.2. Etudes structurales	74
II.2.1. Etudes par diffraction d'électron pour $n < 0,5$	74
II.2.2. Etude par diffraction des rayons X sur β_2 de formule $\text{Bi}_{0,571}\text{Pb}_{0,428}\text{O}_{1,286}$ ($n=0,60$)	84
II.2.2.1. Préparation et choix des monocristaux	84
II.2.2.2. Etude photographique	87
II.2.2.3. Existence d'une surstructure	87
II.2.2.4. Mesure de l'intensité des reflexions. Collecte des données	91
II.2.2.5. Première session : Etude de la maille moyenne	93
II.2.2.6. Deuxième session : Etude de la surstructure	103

CHAPITRE III
Mesures électriques

III.1. Mesures de conductivité	121
III.1.1. Préparation des échantillons pour conductivité	123
III.1.2. Conductivité des phases du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ pour $n > 0,5$	123
III.1.2.1. Première série de mesures	123
III.1.2.2. Etude comparative AC-DC	132
III.1.2.3. Deuxième série de mesures	138
III.1.3. Conductivité des phases du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ pour $n < 0,5$	148
III.1.3.1. Préparations	148
III.1.3.2. Expérimentations	148
III.1.3.3. Résultats	157
III.1.4. Comparaison des domaines $n < 0,5$ et $n > 0,5$	160
III.2. Mesures du nombre de transport des ions O^{2-}	165
III.2.1. Principe	165
III.2.2. Réalisation expérimentale	166

III.2.3. Résultats	169
III.2.4. Conclusion	173
III.3. Pouvoir thermoélectrique des phases	175
III.3.1. Principe	175
III.3.2. Réalisation expérimentale	177
III.3.3. Résultats	179
III.3.4. Discussion	181
III.3.5. Conductivité ionique et diffusion	183
III.3.6. Le modèle d'ion libre	184
III.3.7. Conclusion	188

CONCLUSION GENERALE	193
---------------------	-----

ANNEXE	196
--------	-----

Traitement numérique des résultats

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Au cours des dernières décennies de nombreux travaux ont été réalisés sur des matériaux présentant une conductivité électrique élevée provenant du déplacement d'ions tels Ag^+ , les halogénures, H^+ , O^{2-} , etc. Ces matériaux ont été étudiés dans le but de déboucher le plus souvent sur des applications technologiques dans le domaine du stockage et de la conversion de l'énergie.

Si la découverte par NERNST des conducteurs ioniques date du début du siècle, leur étude qui restait du domaine fondamental a subi un regain d'intérêt lorsque la crise de l'énergie s'est profilée à l'horizon économique des années 1970. Les premiers conducteurs par ion oxygène ont été découverts lorsque NERNST [1] a mis en évidence la conduction ionique d'une céramique $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$. Ce matériau et ses dérivés furent utilisés comme électrolytes solides dans les premières piles à combustible [2] (1937 BAUR et PREIS). Ils suscitèrent un intérêt à la fois fondamental et appliqué car leur type structural assez simple, dérivé de la fluorine, se prêtait bien à l'établissement des modèles théoriques. Toutefois, ces dérivés de la zircone ne présentent des conductivités intéressantes qu'à des températures supérieures à 1000°C , et, de ce fait, sont délicats à mettre en oeuvre technologiquement. Les travaux entrepris ont donc eu pour but de rechercher de nouveaux conducteurs ioniques manifestant les mêmes propriétés électriques à des températures aussi basses que possible.

HARWIG [7] a le premier découvert que l'oxyde de bismuth dans sa variété de haute température δ , de type fluorine déficitaire en oxygène, manifestait de telles propriétés dès 730°C . Dans le même but, TAKAHASHI [3] a montré que l'addition d'oxydes divers bi, tri et tétravalents conduisait aussi à des phases conductrices présentant souvent des domaines d'existence en composition assez importants.

Une étude systématique des conditions de stabilité et des propriétés électriques des phases appartenant aux systèmes oxyde de bismuth-oxyde alcalino-terreux (calcium, strontium, baryum) [4] et au système oxyde de bismuth-oxyde de plomb [5] a été réalisée au laboratoire. En

particulier, dans ce dernier système, a été mise en évidence une phase dénommée β manifestant une conductivité ionique exceptionnelle dès 600°C, celle-ci constituant la plus haute valeur connue pour ce type de conducteurs et à cette température. Ces résultats préliminaires encourageants nous ont conduit à affiner la connaissance de cette phase par des mesures électriques plus précises et une étude structurale approfondie.

Dans un premier chapitre nous décrivons la mise au point d'une unité automatisée de mesure de conductivité multi-échantillons par spectrométrie d'impédance. Cette unité originale a permis d'obtenir une plus grande précision de mesure, une collecte d'informations plus importante qu'en mode manuel, meilleure sensibilité, et une meilleure reproductibilité.

La phase conductrice dénommée β n'est stable qu'à haute température. Nous avons donc étudié, dans le deuxième chapitre, les caractéristiques de ses deux formes stables à température ambiante dénommées β_1 et β_2 . Leurs particularités cristallines nous ont conduit à utiliser la diffraction d'électrons en collaboration avec J. DRENNAN du CSIRO à MELBOURNE pour approcher la structure de β_1 et la diffraction des rayons X pour étudier β_2 . Une relation structurale simple a pu être proposée entre β , β_1 et β_2 , tandis qu'une surstructure, faisant intervenir un ordre à grande distance, a été mise en évidence pour β_2 . Ainsi les bases d'un modèle structural de la conductivité ont été proposés.

Dans une troisième partie nous présentons les résultats des mesures électriques que nous avons menées. La conductivité a été déterminée avec l'appareillage automatique décrit au premier chapitre, mais aussi par la méthode des quatre pointes. L'évolution des conductivités avec la composition, et en particulier le taux de substitution a conduit à mettre en évidence une variation analogue à celle rencontrée par P. CONFLANT [8] sur les phases $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{1,5-x/2}$. La confirmation expérimentale du caractère ionique de la conduction dans $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ β et des natures des porteurs de charge a été apportée par des mesures du nombre de transport des ions O^{2-} . Nous avons par contre montré que les phases β_1 et β_2 manifestaient une conductivité mixte et que le nombre de transport des ions O^{2-} évoluait avec le rapport cation/oxygène. Une troisième étude électrique menée en collaboration avec le Pr. Dr. K. J. DE VRIES du laboratoire du Pr. BURGRAAF du

Technische Hoogeschool Twente de ENSCHEDE (Pays-Bas) a consisté à mesurer le pouvoir thermoélectrique de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ β . Ceci a permis de confirmer l'absence de conductivité électronique significative. Les résultats obtenus ont conduit à proposer un mécanisme de conduction basé sur le modèle d'ion libre [6].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. NERNST, Z. Electrochem., 6, 41, (1899)
- [2] E. BAUR, H. PREIS, Z. Electrochem. 43, 727, (1937)
- [3] T. TAKAHASHI, H. IWAHARA, Mat. Res. Bull, 13, 1447, (1978)
- [4] P. DEMONCHY, P. CONFLANT, J.-C. BOIVIN, D. THOMAS, C. R. Acad. Sc. Paris, 289, 317, (1979)
- [5] P. DEMONCHY, J.-C. BOIVIN, D. THOMAS, C. R. Acad. Sc. Paris, 290, 279, (1980)
- [6] F. HONNART, J.-C. BOIVIN, D. THOMAS, K. J. DE VRIES, Solid State Ionics, 9 et 10, 921-923, (1983)
- [7] H.A. HARWIG et A.G. GERARDS, J. Solid State Chem., 26, 133, (1976)
- [8] P. CONFLANT, Thèse d'Etat, Lille, (1985)

Chapitre I

METHODES EXPERIMENTALES

MISE AU POINT D'UNE UNITE AUTOMATISEE DE MESURES DE CONDUCTIVITE

Lorsque nous avons entrepris la caractérisation précise des propriétés de conduction ionique au sein du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, le laboratoire ne disposait que d'un pont de mesures électriques manuel. La nécessité d'enregistrer des données nombreuses et parfaitement reproductibles nous a conduit à concevoir un module de spectroscopie d'impédance entièrement automatisé. Sa description dont nous avons assuré, en collaboration avec G. NOWOGROCKI, la conception matérielle et logicielle fait l'objet de ce chapitre.

I.1. PRINCIPES DES MESURES DE CONDUCTIVITE

I.1.1. Aspects fondamentaux

I.1.1.1. Matériaux et conductivité électrique

La conductivité d'un matériau résulte du déplacement coordonné des charges électriques lorsqu'on applique une différence de potentiel aux extrémités d'un échantillon de celui-ci. La nature des porteurs de charges migrant sous l'effet du champ électrique diffère selon le type de matériau. S'il s'agit d'électrons ou de trous électroniques, la conductivité est dite électronique, de sorte que le matériau appartient à la classe des métaux ou des semi-conducteurs. S'il s'agit d'ions (anions ou cations), nous aurons affaire à un conducteur ionique.

De nombreux composés à structure ionique manifestent une conductivité ionique liée à la présence de défauts intrinsèques FRENKEL ou SCHOTTKY. Dans ces conditions, les valeurs atteintes par la conductivité sont généralement modestes ($<10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et ne permettent pas leur mise en oeuvre dans des applications mettant à profit cette propriété.

Dans certaines conditions, et particulièrement lorsque le nombre de sites cristallographiques disponibles pour accueillir un ion déterminé est très supérieur au nombre de ces ions effectivement présents dans la structure, le matériau peut présenter une valeur de conductivité ionique beaucoup plus élevée. Le matériau est souvent décrit comme une charpente rigide constituée par les ions "immobiles" à travers laquelle les ions mobiles peuvent migrer. Les valeurs de conductivité obtenues deviennent fréquemment du même ordre de grandeur que celles des électrolytes liquides tout en manifestant une stabilité chimique et une facilité de mise en oeuvre très attractive.

Les deux types de porteurs de charges (ioniques et électroniques) peuvent également coexister. Le matériau est alors appelé "conducteur mixte".

Le problème de la mesure de conductivité des matériaux est complexe car les techniques à appliquer dépendent à la fois des natures des espèces porteuses et de leurs importances relatives. Dans le cas des conducteurs ioniques, une des difficultés principales provient des phénomènes de polarisation aux électrodes. La validité des mesures implique l'emploi de techniques particulières. Nous avons, pour notre part, utilisé deux moyens d'investigations : la méthode des quatre pointes et la méthode des impédances complexes.

1.1.1.2. Définition et calcul de la conductivité électrique

Soit un échantillon (fig. 1) d'un conducteur homogène et isotrope, il existe une relation simple entre le champ électrique à l'intérieur du conducteur et le vecteur densité de courant défini par

$$dI = \vec{J} \cdot dS$$

où dS est un élément de surface orienté parcouru par l'intensité dI .

La loi d'OHM s'exprime par : $\vec{J} = \sigma \vec{E}$

où σ dépend du conducteur et de son état, on l'appelle coefficient de conductivité de matériau. En négligeant les effets de bords, on peut concevoir que le champ électrique est uniforme et donné par la relation de définition du potentiel électrique V auquel est soumis le matériau :

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V \quad |\vec{E}| = -\frac{dV}{dx}$$

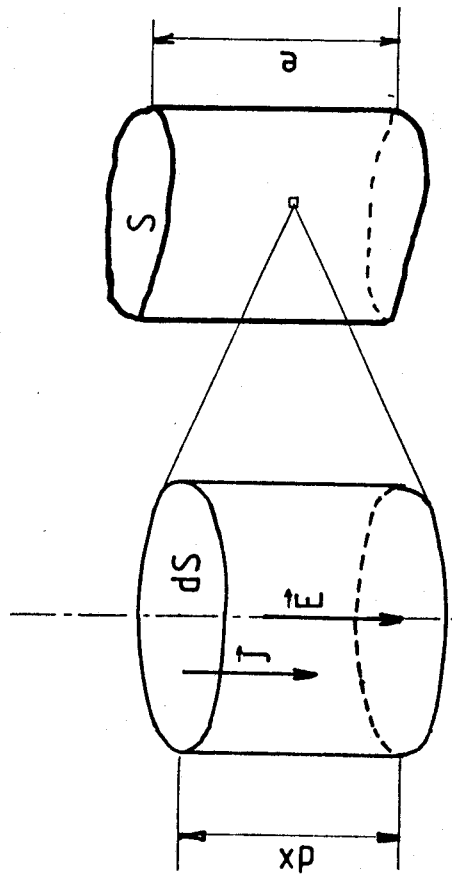
De sorte que pour un échantillon de section S , d'épaisseur e soumis à une différence de potentiel V et une intensité I , on obtient une conductivité :

$$\sigma = \frac{I}{V} \frac{e}{S}$$

Or, V/I est la résistance ohmique R de l'échantillon, d'où

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{e}{S}$$

Si l'on connaît avec une bonne précision la géométrie de l'échantillon, une simple mesure de la résistance électrique fournira par le calcul précédent la conductivité recherchée (fig. 2 et 3).



ELEMENT INFINIMENT PETIT ECHANTILLON TOTAL

Figure 1. Définitions

1

$$R = I/V \quad \sigma = \frac{e}{Rab}$$

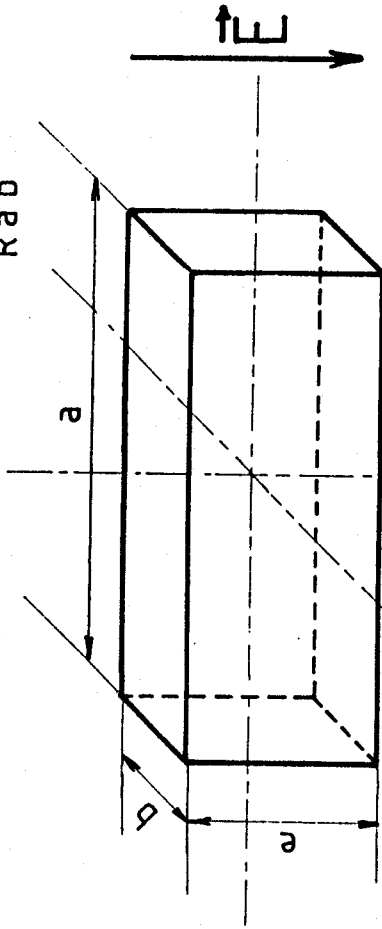


Figure 3. Echantillon parallélépipédique

3

$$R = I/V \quad \sigma = \frac{4e}{\pi R D^2}$$

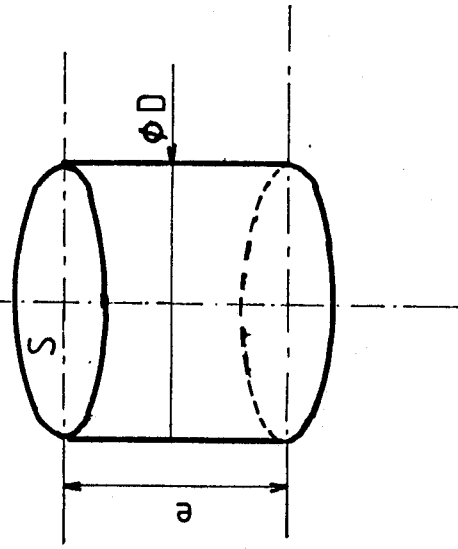


Figure 2. Echantillon cylindrique

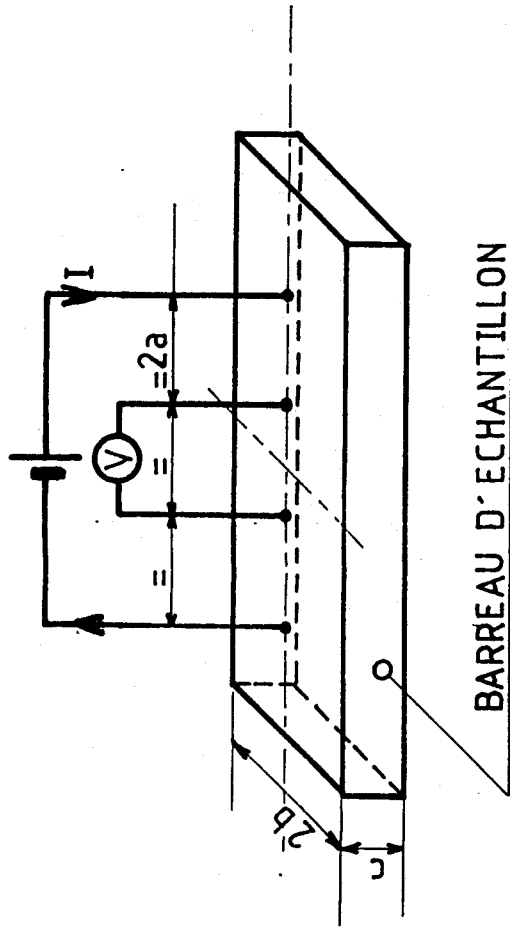


Figure 3. Principe de la méthode des quatre pointes

4

1.1.1.3. Etude électrochimique d'une cellule de mesure

La relation que nous venons d'obtenir découle d'un modèle très simplifié qui ne peut pas être appliqué aussi facilement à un conducteur ionique. RAVAINÉ [1] montre que dans ce cas la différence de potentiel aux bornes de la cellule de conductivité peut se décomposer comme une somme de plusieurs contributions :

$$V = RI + \eta_a(I) + \eta_c(I) + \Delta E + \Delta\phi + R_c I$$

avec :

RI = chute ohmique de potentiel.

$R_c I$ = chute ohmique des contacts et des fils d'amenée de courant.

η_a et η_c les tensions anodiques et cathodiques caractérisant les transferts de charges aux électrodes, et dépendant des concentrations des espèces intervenant dans le transfert de charges, donc de l'intensité I .

ΔE = force électromotrice produite par la dissymétrie des réactions aux électrodes, et des températures (effet thermo-électrique).

$\Delta\phi$ = potentiel des charges d'espace susceptibles d'être créées si les électrodes ne sont pas parfaitement réversibles à l'ion responsable de la conduction.

Les mesures de conductivité seront entachées d'erreurs systématiques parfois très importantes si l'on ne prend pas de dispositions expérimentales pour les annuler ou les diminuer. La conductivité s'exprime en définitive par :

$$\sigma = \frac{e}{S} \frac{I}{V} = \frac{e}{S} \left[1 - \frac{\eta_a + \eta_c + \Delta E + \Delta\phi}{V} \right] \frac{1}{R + R_c}$$

Il est possible d'annuler ou de fortement minimiser le crochet en concevant une cellule la plus symétrique possible et en la plaçant dans des conditions où les effets thermo-électriques sont négligeables (absence de gradient de température). Pour annuler $\Delta\phi$ il faut utiliser des électrodes parfaitement réversibles à l'ion mobile de telle sorte que l'ion puisse diffuser facilement dans l'électrode sans s'y accumuler afin de ne pas créer des charges d'espace qui produiraient un champ électrique supplémentaire dans l'électrolyte. Le terme $\eta_a + \eta_c + \Delta\phi$ appelé polarisation d'électrode est d'autant plus faible que l'intensité du courant est petite. Il peut être négligé en utilisant un courant alternatif de fréquence suffisamment élevée. Quant au terme R_c des résistances de fils, il est mesurable ou souvent négligeable

devant R. Parmi les différents facteurs entachant d'erreur les mesures de conductivité, le plus important est le terme de polarisation d'électrode. Il limite l'utilisation des méthodes en courant continu et est observé même avec les méthodes en courant alternatif.

Deux méthodes ont été développées au laboratoire. Il s'agit des mesures en courant continu par la méthode des quatre pointes et des mesures en courant alternatif par la méthode des impédances complexes.

I.1.2. La méthode des quatre pointes

I.1.2.1. Principe

La mesure consiste à utiliser un double circuit de deux électrodes. Le premier permet d'imposer une intensité déterminée, le second ne sert qu'à la mesure du potentiel. Ce dernier n'est donc parcouru que par une intensité négligeable (voltmètre à haute impédance) lui permettant d'approcher les conditions d'équilibre pour lesquelles le terme de polarisation d'électrode est très fortement diminué.

L'échantillon utilisé a une forme parallélépipédique sur la surface duquel sont appliquées les quatre électrodes rendues équidistantes par construction. Les électrodes externes (fig. 4) imposent l'intensité, les deux électrodes internes mesurent la chute ohmique. La forme complexe des lignes de courant nécessite le calcul d'un terme correctif dans l'expression de la loi d'OHM dont LAPLUME a réalisé l'étude théorique [2]. La conductivité est exprimée par :

$$\sigma = C \cdot \frac{I}{V}$$

avec :

$$C = \frac{1}{\pi} \left[\frac{1}{c} \ln \operatorname{ch} \left(\frac{\pi a}{b} \right) + \frac{1}{4a} K \left(\frac{a}{c} \right) \right]$$

et :

$$\frac{1}{4a} K \left(\frac{a}{c} \right) = \frac{1}{4a} + \frac{1}{c} \sum_{n=1}^{n=\infty} \left[\frac{1}{\sqrt{(a/c)^2 + n^2}} - \frac{1}{\sqrt{(2a/c)^2 + n^2}} \right]$$

x	$\ln(\operatorname{ch}\pi x)$	$K(x)$	x	$\ln(\operatorname{ch}\pi x)$	$K(x)$
0,00	0,00000	1,0000	1,40	3,705	3,8822
0,05	0,01229	1,0009	1,50	4,019	4,1592
0,10	0,04850	1,0070	1,60	4,333	4,4362
0,15	0,1072	1,0227	1,70	4,648	4,7132
0,20	0,1856	1,051	1,80	4,962	4,9905
0,25	0,2811	1,0939	1,90	5,276	5,2677
0,30	0,3907	1,1512	2,00	5,590	5,5449
0,35	0,5116	1,2225	2,20	6,218	6,0993
0,40	0,6414	1,3062	2,40	6,847	6,6538
0,45	0,7780	1,4008	2,60	7,475	7,2081
0,50	0,9200	1,5045	2,80	8,103	7,7625
0,60	1,2150	1,7329	3,00	8,732	8,3169
0,70	1,518	1,9809	3,20	9,360	8,8712
0,80	1,827	2,2410	3,40	9,988	9,4255
0,90	2,138	2,5083	3,60	10,62	9,9798
1,00	2,450	2,7799	3,80	11,24	10,5340
1,10	2,764	3,0539	4,00	11,87	11,0882
1,20	3,077	3,3293	4,20	12,50	11,6424
1,30	3,391	3,6056	4,40	13,13	12,1966

Tableau I.1.

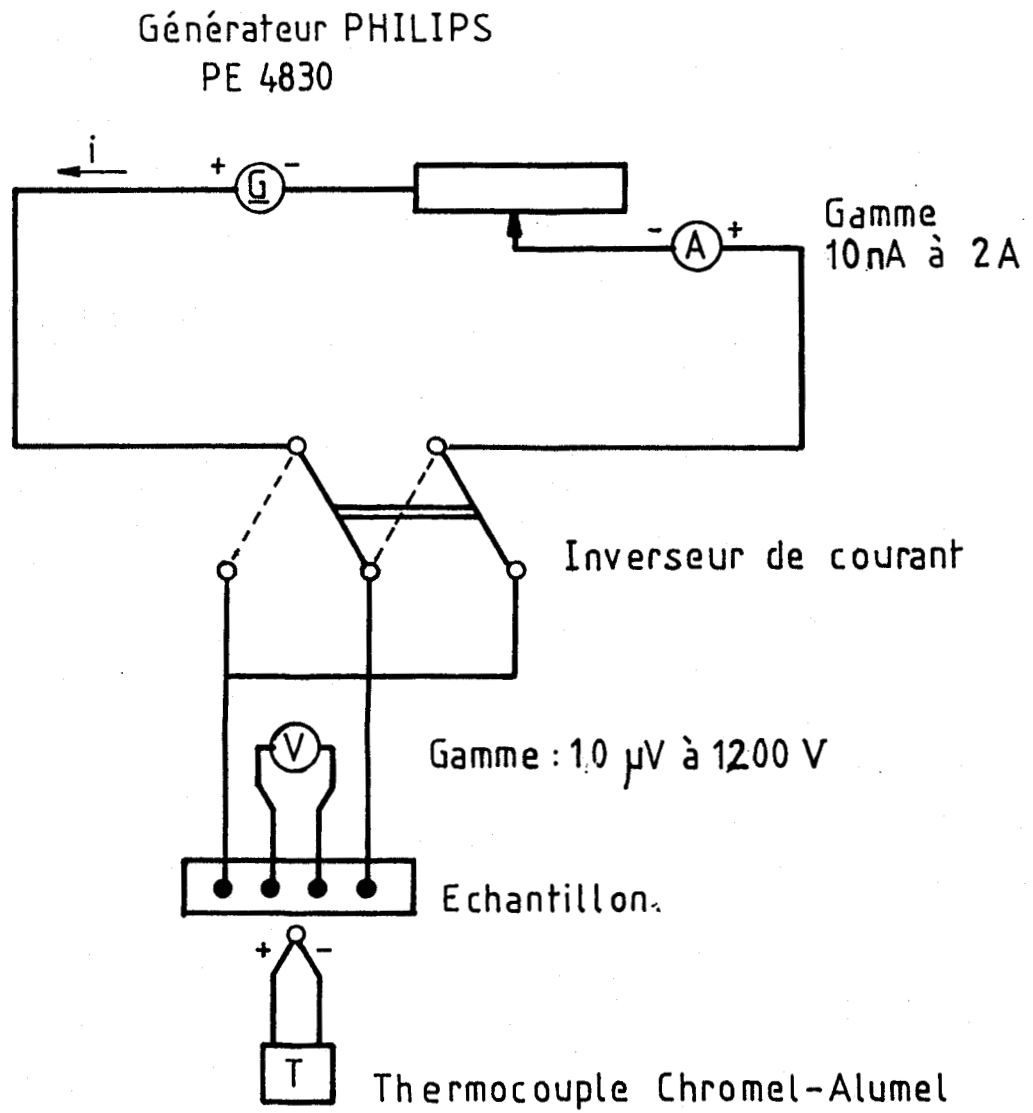


Figure 5. Montage expérimental de la méthode des quatre pointes

Les valeurs des termes $\ln chx$ et $K(x)$ ont été calculées (Tableau I.1).

Généralement, nous admettons que a , b et c n'évoluent pas avec la température et que le terme correctif reste constant dans tout le domaine de température, ce qui pourrait ne pas être le cas quand on étudie un échantillon dans un grand intervalle de température.

1.1.2.2. Partie expérimentale

Le montage (fig. 5) comprend un ampèremètre (10nA à 2A) et un voltmètre (10 μ V à 1200 V) permettant de mesurer I et V . L'intensité est fixée à l'aide du rhéostat R . Il est ainsi possible de contrôler la zone de validité de la loi d'OHM. Une inversion de courant permet de contrôler l'absence de force électromotrice parasite due aux effets thermo-électriques. Le générateur PHILIPS assure une intensité constante dans le circuit. La cellule de mesure proprement dite a été construite au laboratoire (fig. 6). Elle comporte un support en stumatite. L'échantillon repose sur l'extrémité de la cellule, sur une surface isolante. Les quatre pointes formées par des petites boules à l'extrémité des fils de platine isolés dans une gaine d'alumine, appuient sur le barreau. Ces tubes d'alumine sont guidés de façon à assurer le parallélisme et l'équidistance ; ils peuvent coulisser dans des rainures du support de stumatite et un système de ressort assure un réglage de la pression des pointes sur le barreau d'échantillon. La température est mesurée grâce à un thermocouple Nickel-Chrome-Nickel-allié. Cette unité nous a permis de mesurer des résistances comprises entre 0,1 Ohm et 10 MOhm.

1.1.3. Mesures en courant alternatif

La méthode que nous avons mise au point constitue une extension aux électrolytes solides de la technique utilisée en électrochimie des solutions. Elle a été proposée pour la première fois par BAUERLE [3] et appliquée avec succès depuis à l'étude des électrolytes solides.

1.1.3.1. Principe

L'impédance de l'échantillon est mesurée sous une tension alternative de fréquence variable. L'analyse de la variation de l'impédance

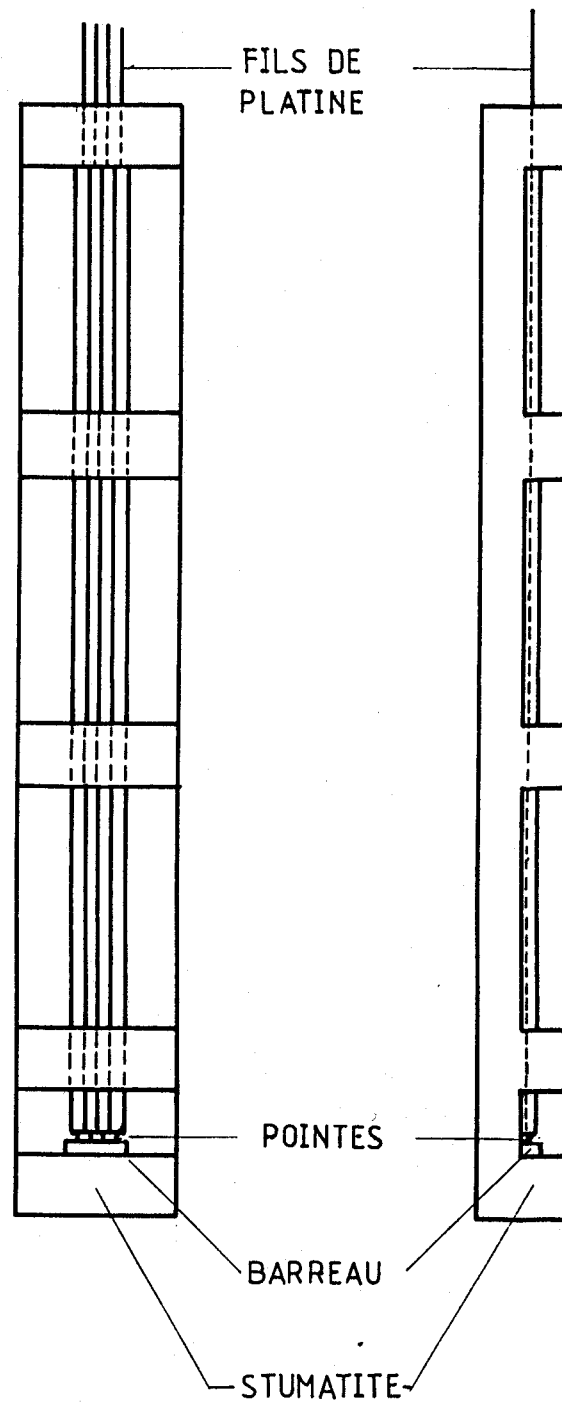


Figure 6. La cellule de mesure par la méthode des quatre pointes.

en fonction de la fréquence permet de séparer dans un matériau les phénomènes dus aux joints de grains, aux électrodes, et au matériau lui-même. Le diagramme d'impédance complexe visualise chacune de ces contributions et son analyse quantitative fournit des grandeurs précises concernant chaque phénomène. Le cas des conducteurs par ions oxygène a été particulièrement étudié par E. SCHOULER et col. [4].

Le principe de l'interprétation du diagramme d'impédance complexe repose sur l'établissement d'un circuit électrique équivalent composé de résistances et de capacités donnant la même réponse que l'échantillon. Un exemple simple illustrera notre propos. On observe souvent dans une large gamme de fréquence un diagramme représenté par un demi-cercle sensiblement centré sur l'axe de la partie réelle et situé complètement dans le demi-plan des parties imaginaires négatives. Un tel comportement peut être décrit par un circuit simple constitué d'une résistance et d'un condensateur en parallèle (fig. 7).

En effet, un simple calcul montre que l'impédance de ce circuit est donnée par :

$$Z = \frac{R[1 - jRC\omega]}{1 + (RC\omega)^2}, \quad j = \sqrt{-1}$$

Ce nombre se décompose dans le plan complexe en partie réelle et partie imaginaire : $Q = RC\omega$, $\text{Re}(Z) = [1 + Q^2]^{-1}$, $\text{Im}(Z) = -j Q [1 + Q^2]^{-1}$.

En éliminant ω entre ces deux équations, on aboutit à l'équation d'un demi-cercle analogue à celui observé, donc de centre $(R/2, 0)$ et de rayon $R/2$.

$$[\text{Re}(Z) - R/2]^2 + [\text{Im}(Z)]^2 = [R/2]^2$$

Le maximum du cercle correspond à la résonance du circuit. Dans la mesure où le cercle constitue bien la réponse de l'électrolyte, la conductivité est déduite de l'extrapolation à basse fréquence du cercle d'impédance complexe.

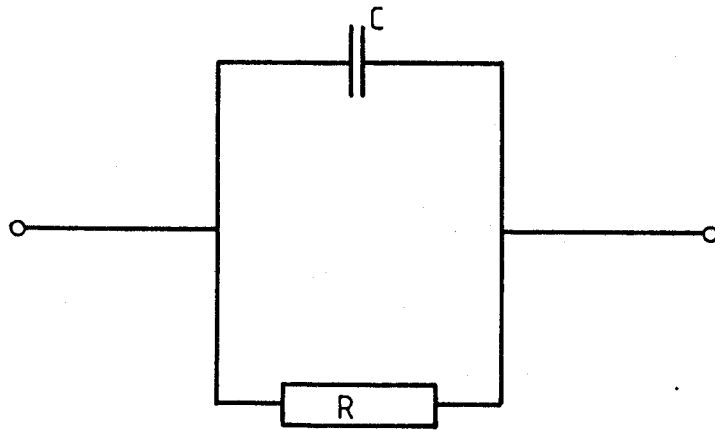
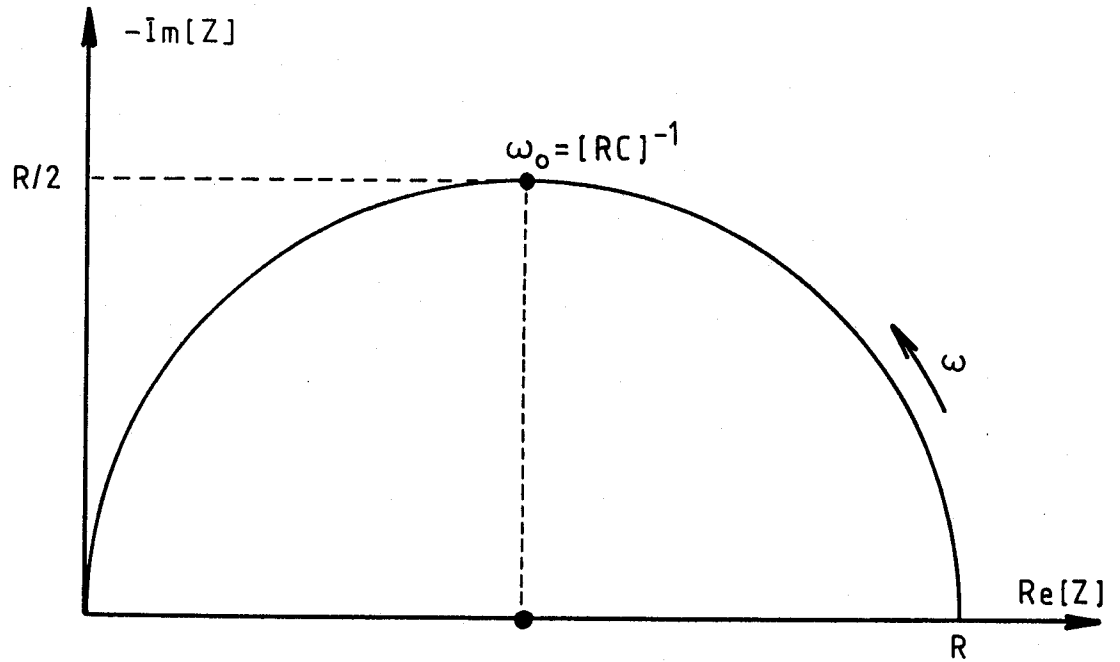


Figure 7. Diagramme d'impédance classique d'un conducteur ayant un circuit équivalent constitué d'une résistance et d'un condensateur en parallèle 7.

I.1.3.2. Interprétation du diagramme d'impédance complexe

Le schéma que nous avons admis est idéalement simple et on observe généralement des diagrammes plus compliqués. Un cas typique est représenté sur la figure 8. Le centre du cercle (I) n'est plus sur l'axe et est décalé d'un angle $\alpha\pi/2$; d'autre part, à fréquence infinie, l'impédance Z n'est pas nulle. Cet arc de cercle peut être décrit par une équation similaire à celle qui régit la permittivité électrique, proposée par COLE et COLE [5] :

$$Z = Z_{\infty} + \frac{Z_0 - Z_{\infty}}{1 + (j\omega/\omega_0)^{1-\alpha}}$$

Quand $\omega \rightarrow \infty$, on observe un phénomène d'induction mutuelle, et un effet de peau des fils métalliques d'amenée de courant. Ceci se traduit à haute fréquence par une impédance résiduelle Z_{∞} . A basse fréquence, le cercle (I) ne rejoint pas l'axe des réels du fait de l'apparition d'autres phénomènes correspondant au cercle (II).

Le déplacement du centre du cercle a été interprété différemment par deux auteurs. A. K. JONSCHER [6] l'interprète par l'existence d'un système associant en parallèle une résistance pure et un condensateur de capacité variant avec la fréquence. D. RAVAINÉ [1], à la suite de l'étude des verres à base d'oxydes, propose un modèle supposant une distribution des conductivités locales dans le matériau présentant une anisotropie structurale.

Si le matériau a une structure granulaire, il est possible, aux basses températures notamment, d'observer l'existence d'une contribution des joints de grains se manifestant par un second cercle dans un domaine de fréquence plus faible (cercle II). Pour des fréquences de plusieurs ordres de grandeurs plus petites, il est possible de constater la manifestation des phénomènes d'électrodes. Trois cas peuvent se présenter selon la nature de la réaction d'électrode. Ils conditionnent l'allure de la courbe observée.

-Lorsque le phénomène d'électrode est contrôlé par le transfert de charge au niveau de la double couche, la courbe expérimentale est un demi-cercle (cas III.1.).

-Lorsque le transfert de charge à l'électrode est régi par une diffusion d'ions ou de molécules à travers celle-ci, la courbe a l'allure

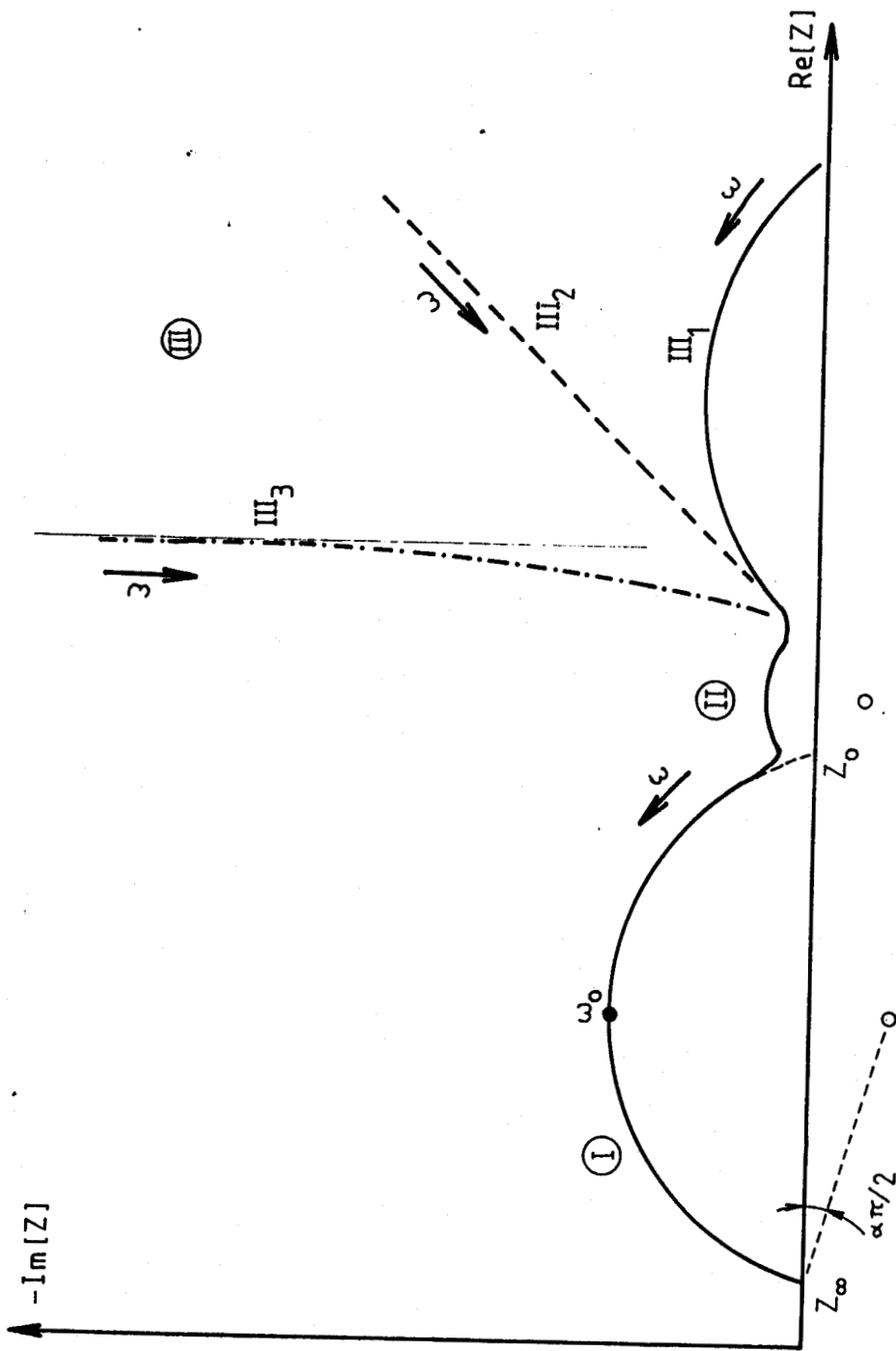


Figure 8. Diagramme d'impédance complexe typique d'un conducteur ionique

d'une droite inclinée à 45° traduisant l'existence d'une impédance de WARBURG, association en série d'une infinité de circuits RC parallèles (cas III.2.).

-Lorsque le transfert de charge à l'électrode est impossible ou difficile, l'électrode est dite bloquante ou semi-bloquante. L'impédance d'interface est déterminée par la capacité de la double couche. On observe alors une courbe quasi-parallèle à l'axe des imaginaires (cas III.3.).

Dans chaque cas, l'identification univoque des différentes contributions se fait de façon expérimentale :

- une variation du rapport e/S de la pastille contribue à la variation du cercle de l'électrolyte seul.

- une variation de la surface permet de mettre en évidence (à e/S constant) le cercle d'électrode.

Les fréquences à la résonance peuvent également être utiles pour l'identification des phénomènes, quand les différents cercles sont bien séparés. On constate des valeurs de capacité pour les différents processus de l'ordre de :

- nF au pF pour le cercle de l'électrolyte
- μ F pour les phénomènes d'électrode

Les échantillons que nous avons utilisés sont des solides frittés, donc à structure granulaire. Cependant, nous n'avons jamais constaté de cercle de type (II) correspondant aux résistances de joints de grains, sans doute à cause de la capacité de frittage très importante de nos phases conductrices; ainsi, dans nos mesures, la valeur de la résistance de l'électrolyte prend en compte la résistance intergranulaire qu'il n'a pas été possible d'estimer, mais qui est sans doute négligeable.

1.2. MISE AU POINT DU SYSTEME DE MESURE DE CONDUCTIVITE

Nous avons exposé précédemment les avantages de la méthode des impédances complexes utilisant une excitation alternative par rapport à la méthode des quatre pointes opérant en courant continu. Dans la plupart de nos mesures, nous avons utilisé la méthode des impédances complexes plus simple à mettre en oeuvre notamment en ce qui concerne la mise en forme de l'échantillon. Elle apporte en outre des renseignements plus nombreux et des possibilités s'offraient à nous pour réaliser ce montage. Nous passerons brièvement en revue ces possibilités et nous focaliserons notre attention sur celles que nous avons retenues, en justifiant notre choix. Nous préciserons la façon dont nous avons automatisé la chaîne de mesure et les résultats que nous avons obtenus.

1.2.1. Les méthodes de mesures d'impédance

Il s'agit de déterminer l'impédance de l'échantillon en fonction de la fréquence du signal d'excitation. Pour ce faire plusieurs types de méthodes sont possibles.

1.2.1.1. Pont d'impédance RLC

Il existe actuellement sur le marché des ponts à accord automatique donnant directement la valeur de R, L, C (Résistance, inductance, capacité) du dipôle électrique étudié, le coefficient de qualité Q du circuit ou l'angle de perte D, caractérisant le déphasage du courant traversant le dipôle par rapport au signal appliqué. Par calcul on peut transformer ces résultats en parties réelles et imaginaires de l'impédance.

Cependant le calcul se complique par le fait que l'on peut associer ces éléments passifs en série ou en parallèle (R, L, C), de plus la précision du pont se détériore quand la fréquence augmente. Ces inconvénients nous ont conduit à écarter cet instrument qui est plutôt adapté à l'étude des diélectriques.

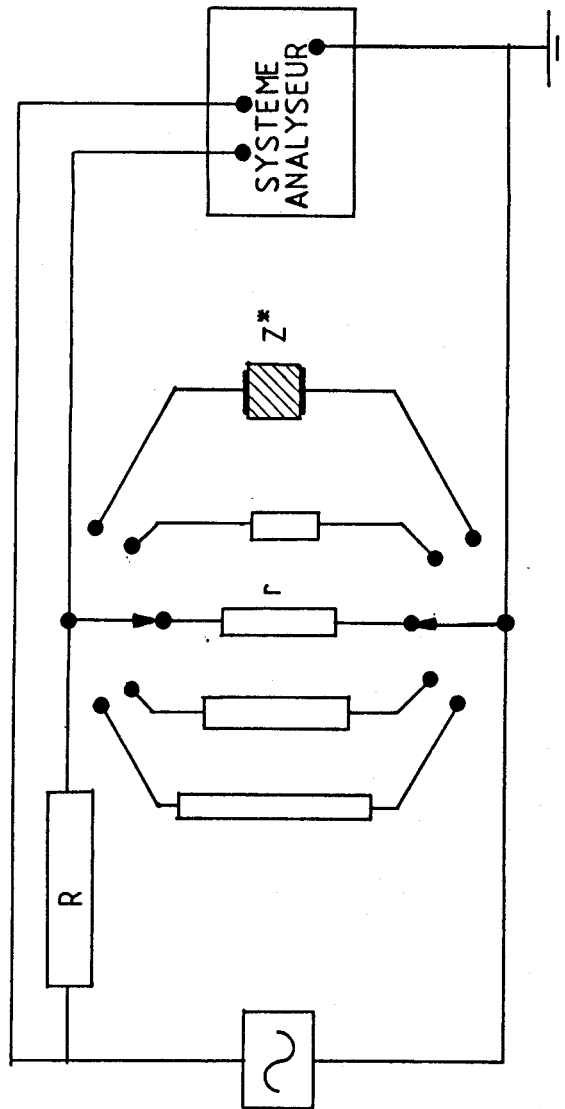


Figure 9. Pont d'impédance

1.2.1.2. Pont d'impédance mesurant le module et l'argument de l'impédance

Les premières mesures effectuées au laboratoire l'ont été à l'aide d'un pont d'impédance TEKELEC- (Airtronic) permettant d'atteindre le module et l'argument de l'impédance du dipôle. Ce système comporte :

- un générateur de tension sinusoïdale (F-41EC),
- un détecteur synchrone et un circuit déphaseur (TEKELEC TE 9821 - TE 9822) constituant le système analyseur.
- une boîte de résistances-étalons (10 Ohm à 10 MOhm) considérées comme pures dans le domaine de fréquence utilisé (1 Hz à 1 MHz).

La figure 9 présente le circuit utilisé. La tension sinusoïdale produite par le générateur et celle aux bornes de l'échantillon (atténuée et déphasée) sont comparées. Les voltmètres branchés sur les sorties analogiques de l'analyseur fournissent le facteur d'atténuation et le déphasage. L'ensemble des relevés est introduit dans un programme d'affinement calculant l'équation du cercle d'impédance, et déterminant la résistance de l'échantillon (intersection du cercle avec l'axe des réels à basse fréquence).

Cet appareil a été largement utilisé par DEMONCHY [7] pour les premières mesures de conductivité. Il a permis d'obtenir de nombreux résultats intéressants. Cependant, un balayage d'un diagramme d'impédance prend beaucoup de temps à cause des commutations manuelles nombreuses du détecteur, du générateur de fréquence ainsi que du relevé fastidieux des parties réelles et imaginaires.

En outre, plusieurs inconvénients comme la saturation rapide des sorties analogiques et du détecteur, ainsi que le faible spectre de fréquence disponible (1 Hz à 100 kHz) insuffisant dans certains cas, nous ont conduit à l'écartier pour une automatisation.

1.2.1.3. Analyseur de fonction de transfert

Ces insuffisances nous ont incité à envisager l'utilisation d'un analyseur de fonction de transfert. Nos exigences concernant le système sont les suivantes :

- il doit effectuer des mesures précises et rapides;
- il doit être facile d'emploi de façon à ce qu'un opérateur non spécialiste puisse l'utiliser.

La figure 10 explique le principe de cet instrument. L'échantillon étudié se comporte électriquement comme une impédance rapport de la tension et de l'intensité. Formellement, on peut considérer cette impédance comme une fonction de transfert du signal d'entrée :

$$E = i(t) = I_0 \sin(\omega t)$$

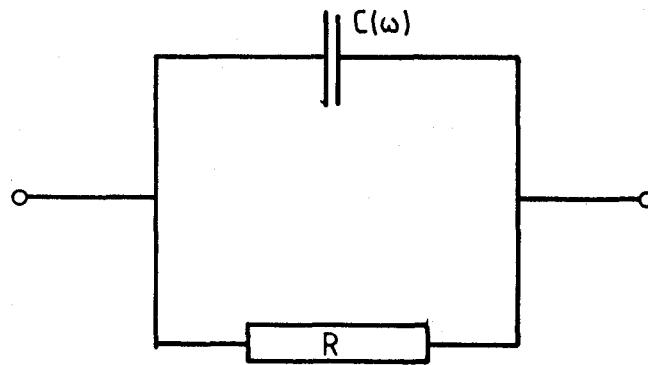
en signal de sortie :

$$S = V(t) = V_0 \sin(\omega t + \varphi)$$

de sorte que l'impédance est bien le rapport du signal de sortie au signal d'entrée :

$$Z = S/E$$

Cette relation de l'analyseur exprime la définition d'une fonction de transfert.



Modèle de A.K. JONSCHER

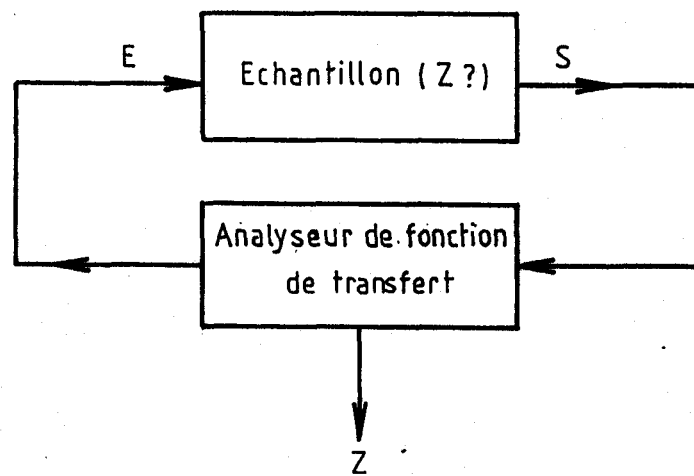


Figure 10. Principe de l'analyseur de fonction de transfert

I.2.2. Description de l'analyseur de fonction de transfert

Cet instrument comporte un générateur de tension sinusoïdale de fréquence et d'amplitude variables que constitue le signal E. Il présente une voie d'analyse sur laquelle on applique le signal. Pour une fréquence donnée, il mesure S et le rapport S/E en module et argument (l'origine des phases étant celle du signal). L'analyseur affiche le nombre complexe soit en :

- coordonnées cartésiennes $A + iB$ selon le diagramme de NYQUIST
- coordonnées polaires (ρ, θ) soient le module et l'argument selon le diagramme de POLE.

La précision de la mesure est très attractive : $\pm 1\%$ sur l'argument.

Pour réaliser l'ensemble de mesure, nous avons utilisé un SOLARTRON 1174 dont voici les performances :

Générateur de tension sinusoïdale :

- amplitude 10 mV à 9,99 mV par pas de 10 mV
- fréquence 0,1mHz à 1MHz
- balayage en fréquence automatique, croissant ou décroissant, par pas en progression arithmétique ou géométrique

Voies d'analyse : X et Y

- fiches coaxiales de 1 MOhm en parallèle avec 47 pF
- X et Y ne mesurent que des tensions

Analyseur :

- réalise la corrélation entre les signaux de sortie en X et Y, par comparaison avec le signal fourni par le générateur.
- en cas de bruit sur X et Y, l'analyse peut se faire sur 1, 10 ou 100 périodes par intégration des signaux

Affichage :

L'appareil affiche les mesures de X et Y ou de Y/X qui sont des nombres complexes dans les systèmes de coordonnées au choix :

- cartésiennes : A, B (NYQUIST)

- logarithmiques : $\log \rho, \theta$ (BODE)
- polaires : ρ, θ

Automatisation :

L'appareil peut fonctionner soit en mode manuel ou être commandé de l'extérieur par l'intermédiaire d'un interface 1183C (type GP-IB). Celui-ci permet d'accéder à toutes les fonctions du panneau-avant utilisables en contrôle manuel, mais aussi de réaliser des transferts de paramètres de fonctionnement (tension, fréquence, balayage ...) ou des mesures vers ou depuis une unité de programmation extérieure.

I.2.3. La cellule de mesure

Dans cette cellule (fig. 11 et 12), sont placés les échantillons dont on mesure l'impédance en fonction de la température. Les échantillons frittés se présentent sous la forme de pastilles de diamètre ≈ 5 mm et d'épaisseur variant entre 5 et 10 mm. Les faces planes sont recouvertes par évaporation sous vide d'électrodes métalliques ; c'est en général l'or qui est utilisé. Les échantillons sont disposés entre deux électrodes également en or. Parfois, une grille d'or est intercalée pour améliorer le contact électrique entre l'électrode et la contre-électrode. La cellule a été conçue pour accepter simultanément trois échantillons. Le retour du courant est assuré par une électrode unique reposant sur un disque isolant en stumatite. Un dispositif annexe constitué d'une tige centrale en nickel, de ressorts et de tiges isolantes en pythagoras maintient en position les électrodes et les échantillons. L'ensemble placé dans un four à double enroulement afin d'éviter les effets d'auto-induction est piloté par un programmeur de chauffe. La température est mesurée grâce à un thermocouple disposé le plus près possible des échantillons.

I.2.4. Réalisation du circuit de mesure

Rappelons que le SOLARTRON ne mesure que des tensions sur ses voies d'analyse X et Y. Or, nous désirons mesurer une impédance, soit le rapport d'une tension alternative et d'une intensité alternative que le SOLARTRON est incapable de mesurer. Il faut donc adjoindre un circuit d'adaptation entre les voies d'analyse et la cellule de mesure pour obtenir

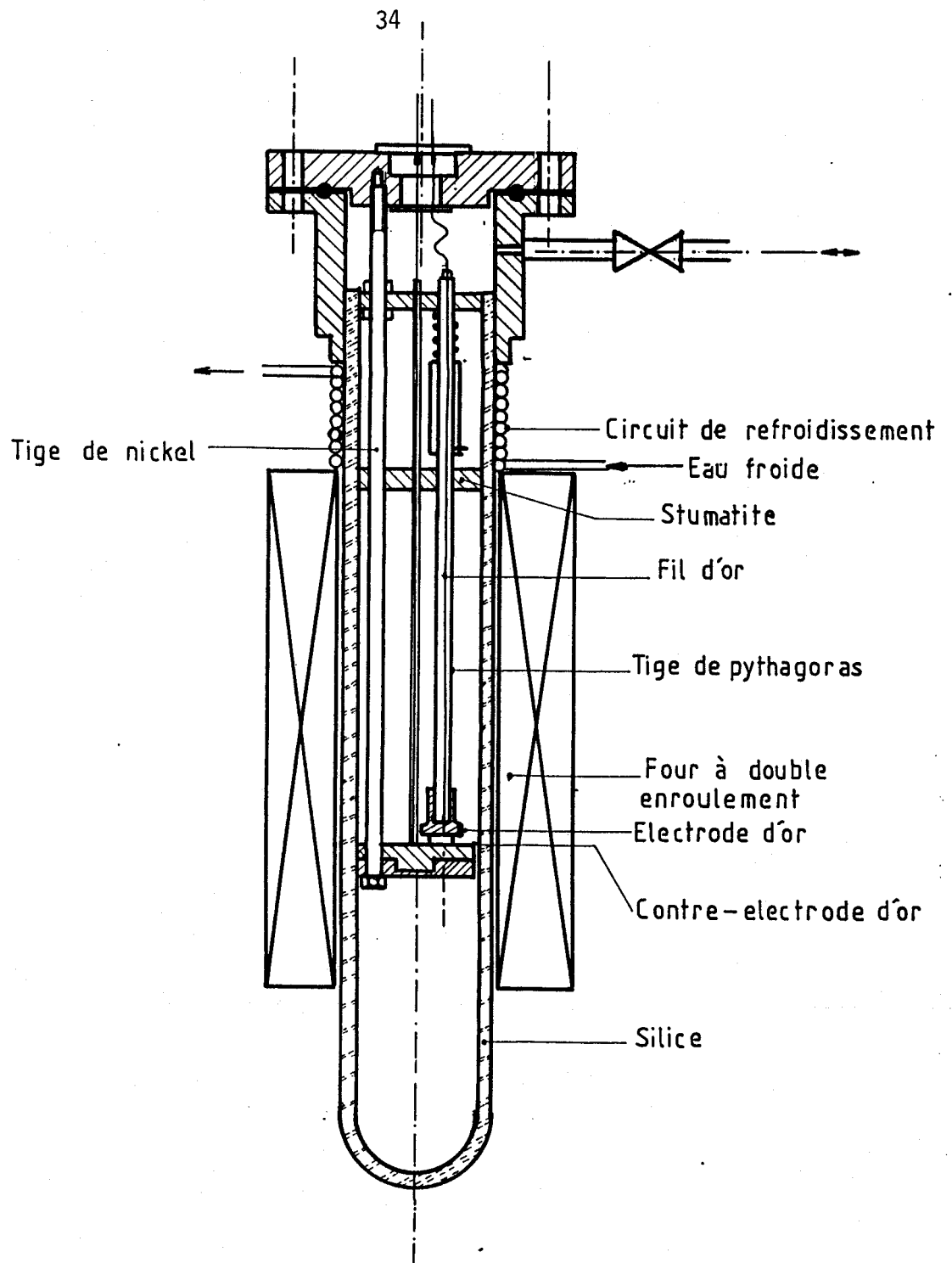


Figure 11. La cellule de mesure de conductivité.

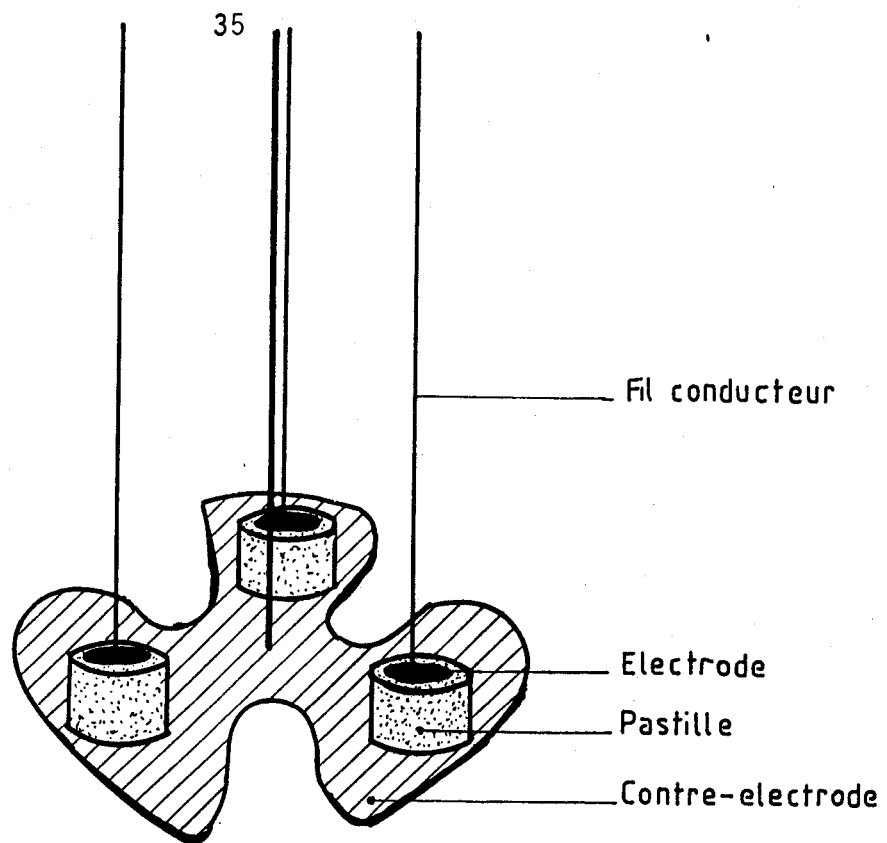


Figure 12. Vue de détail des électrodes multi-échantillons.

une grandeur mesurable par le SOLARTRON et reliée de façon simple à l'impédance de l'échantillon.

Le circuit d'adaptation que nous avons réalisé assure cette fonction. Il est représenté sur la figure 13. Soit i l'intensité du courant circulant dans l'échantillon, R une résistance pure variable (par décade entre 1 Ohm à 1 MOhm à 1 % de précision) et Z l'impédance de l'échantillon à mesurer. Pour ce circuit, on montre aisément que la chute de potentiel mesurée sur la voie Y du SOLARTRON est :

$$Y = (R + Z)i$$

et que celle mesurée sur la voie X du SOLARTRON est :

$$X = R i$$

Ces grandeurs sont des nombres complexes. Le rapport Y/X mesurable par le SOLARTRON, permet d'éliminer l'intensité i (inconnue du système d'équations ci-dessus) et d'aboutir à la valeur de l'impédance :

$$Z = R [Y/X - 1]$$

Dans le mode (A, B), nous obtiendrons l'affichage de $\text{Re}(Y/X)$ et $\text{Im}(Y/X)$, puis, par un calcul simple les composantes de l'impédance complexe :

$$\text{Re} = R [\text{Re}(Y/X) - 1] \quad \text{et} \quad \text{Im}(Z) = R \text{Im}(Y/X)$$

Il est important de connaître la précision des mesures obtenues avec ce système. Le module de l'impédance vaut :

$$Z = R [Y/X - 1]$$

donc :

$$\frac{\delta Z}{Z} = \frac{\delta (Y/X)}{Y/X - 1} + \frac{\delta R}{R}$$

Soient l'erreur ϵ_1 l'erreur relative sur Y/X et ϵ_2 l'erreur relative sur la valeur de la résistance-étalon :

donc :

$$\frac{\delta Z}{Z} = \epsilon_1 \frac{Y/X}{Y/X - 1} + \epsilon_2$$

- quand $Y/X \rightarrow \infty$ alors $Z \rightarrow \infty$ et $\delta z/z \rightarrow \epsilon_1 + \epsilon_2$
- quand $Y/X \rightarrow 1$ alors $Z \rightarrow 0$ et $\delta z/z \rightarrow \infty$

La précision est représentée sur la figure 14.

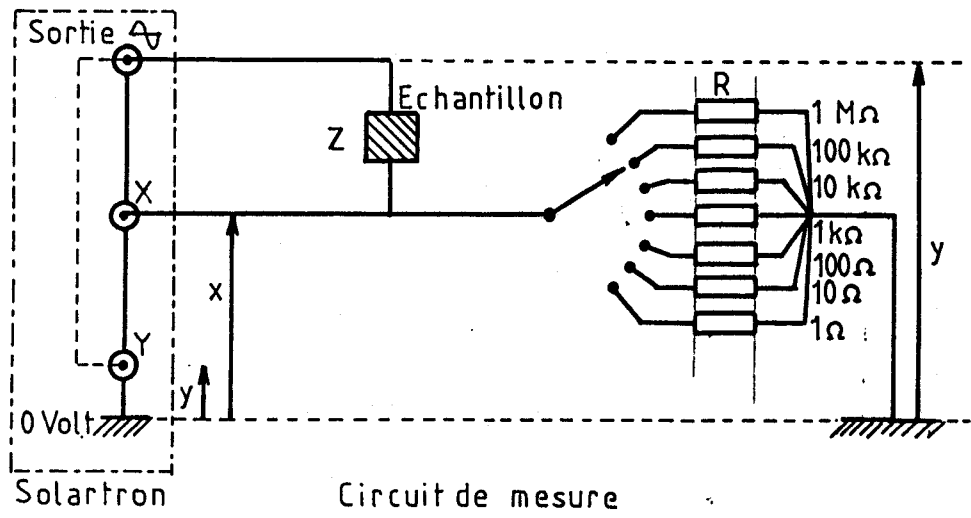


Figure 13. Circuit d'adaptation SOLARTRON-échantillon

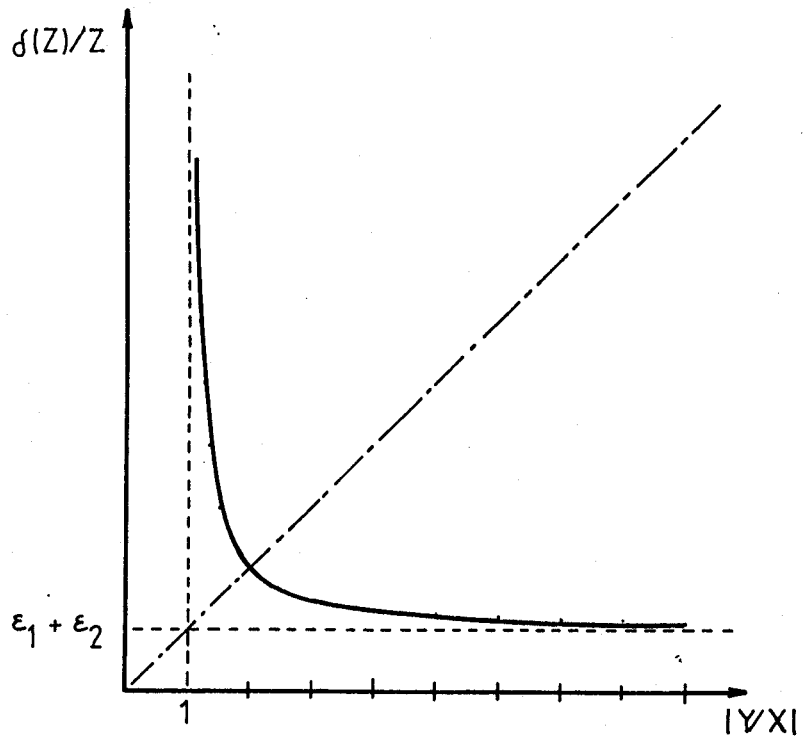


Figure 14. Précision sur la mesure de l'impédance

Cette expression indique que la précision se dégrade rapidement si l'impédance à mesurer Z devient petite devant la résistance étalon R . D'autre part les résistances étalons n'étant jamais parfaitement pures, nous avons cherché à garder un rapport Z/R voisin de 100 afin de limiter les erreurs systématiques. Dans ces conditions la précision peut être estimée à environ 2% dans tout le domaine de mesures.

I.2.5. Le micro-ordinateur et l'interface

Le SOLARTRON est relié à un micro-ordinateur HEWLETT-PACKARD HP 85 par l'intermédiaire du bus GPIB. Le HP 85 est connecté sur le bus par l'interface 1183. Ce dernier permet de recevoir des informations du SOLARTRON qu'il convertit en code ASCII pour les transmettre au HP 85 en les déposant sur le bus GPIB. La transmission des informations se fait par ce système en accord avec la norme américaine IEEE 488. La description succincte de cette norme fait l'objet de l'annexe II à ce mémoire.

Le calculateur HP 85 possède une capacité RAM étendue à 32 Ko, deux interfaces d'entrées-sorties HP 82937A et RS 232, un écran graphique, une imprimante thermique, un lecteur-enregistreur de cassette magnétique et un module de calcul matriciel. Il est programmable en un langage Basic spécifique de la marque HP.

I.2.6. Programmation de température du four

Un ensemble électronique réalisé au laboratoire par G. NOWOGROCKI, réalise la régulation de température du four. Il est composé d'un micro-ordinateur TANDY modèle 100 (TRS 100), d'un circuit de conversion analogique-digitale de la température et d'un amplificateur de puissance. Le micro-ordinateur joue le rôle de comparateur entre la consigne et la mesure,

et exécute ainsi la régulation. L'originalité de ce procédé tient au fait que la régulation du four est réalisée par le micro-ordinateur apportant ainsi une liberté complète en ce qui concerne les programmes de température.

Il présente un avantage non négligeable aussi dans notre ensemble de mesure puisque le micro-ordinateur TANDY est aussi connecté au HP 85 par l'interface RS 232 série. Il est donc possible de programmer la température directement depuis le HP 85. Ainsi, le HP 85 réalise le pilotage du SOLARTRON et celui du four, augmentant l'autonomie et la souplesse du système complet.

I.2.7. Commutation programmable des échantillons et des résistances d'étalonnage

Dans sa version initiale, la cellule ne pouvait comporter qu'un seul échantillon ; afin d'augmenter les possibilités de l'ensemble, notamment en permettant la comparaison du comportement d'échantillons différents dans des conditions rigoureusement identiques, nous avons décidé de gérer avec le micro-ordinateur TANDY TRS 100 une commutation des trois échantillons et des résistances-étalons de façon complètement automatique. Le circuit électronique permettant cette opération a été mis au point par G. NOWOGROCKI. Il peut commuter 8 lignes que nous avons réparties en 6 lignes de résistances-étalons (1 Ohm, 10 Ohm, 100 Ohm, 1 KOhm, 10 KOhm, 100 KOhm), et 2 lignes de commutation d'échantillons. Ces deux dernières lignes sont en effet suffisantes pour commuter les trois échantillons :

Echantillon	Etats logiques	
	Ligne 1	Ligne 2
1	1	0
2	0	1
3	1	1

1.2.8. Configuration complète du système automatisé

Il est schématisé sur la figure 15.

Le calculateur HP 85 est le contrôleur principal du système, il pilote le modèle TRS 100 qui commande le four en fonction des instructions du HP 85 grâce à son programme de régulation, lit la température de l'échantillon et la communique au HP 85. Il réalise aussi la commutation des résistances et échantillons comme le lui demande le HP 85. Le SOLARTRON effectue les mesures pour le HP 85 et lui retourne les résultats de ces mesures. L'ensemble de ces opérations se réalise à l'aide d'un logiciel que nous avons mis au point et que nous expliquons ici.

1.2.9. Logiciel de mesures d'impédances

Toute cette partie importante compose en quelque sorte l'intelligence du système. Le programme doit obéir au cahier des charges suivant :

1. Acquérir automatiquement les mesures d'impédance.
2. Mesurer les diagrammes des trois échantillons un à un.
3. Piloter le four suivant le programme défini par le manipulateur et connaître la température des échantillons en permanence.
4. Traiter les mesures pour les remettre à l'opérateur sous une forme compréhensible et facilement exploitable.
5. Etre capable de redémarrer automatiquement en cas de panne de secteur et continuer son travail.
6. Etre commode et redondant dans ses interactions avec l'opérateur.

Le logiciel que nous décrivons réalise chacun de ces impératifs. Le listing ci-joint l'explique complètement, mais la compréhension sera facilitée par les organigrammes et les quelques explications suivantes.

L'opérateur intervient en début de travail en exécutant un "RUN 110", qui permet d'assurer le démarrage du SOLARTRON :

- fréquence minimum du balayage en Hz,

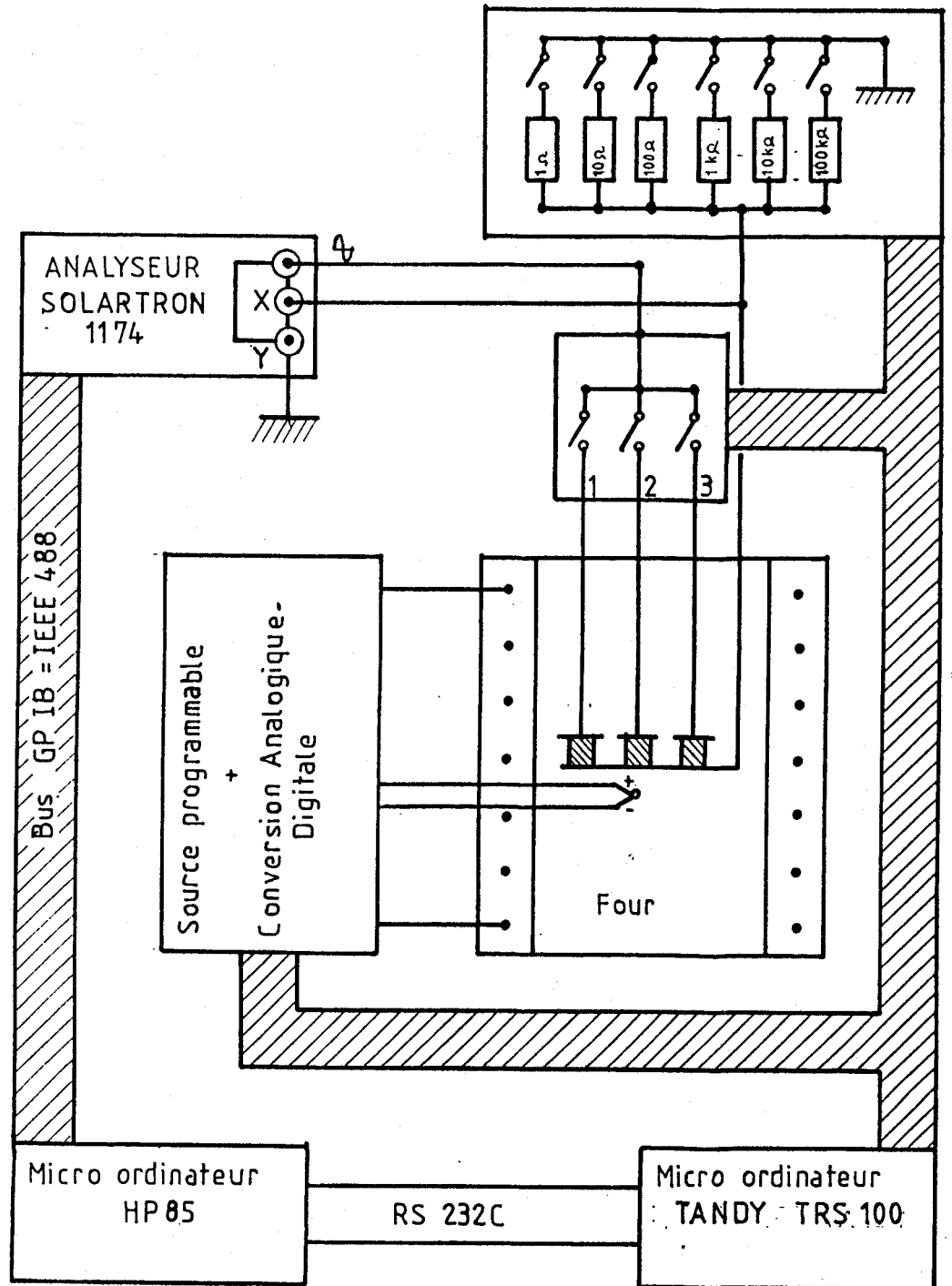


Figure 15. Configuration complète du système automatisé.

- fréquence maximum du balayage en Hz,
- le pas logarithmique de fréquence Δf_{log} (nombres de points par décade de fréquence),
- la tension de sortie du signal d'excitation fourni par le générateur en Volt ($\ll 1$ Volt),
- le temps d'intégration en nombre de périodes 1, 10, 100 du signal X ou Y bruité.

Tout ces paramètres sont prédéfinis dans le programme :

$f_{min} = 1$ Hz , $f_{max} = 999999$ Hz , $\Delta f_{log} = 10$, $V = 1$ Volt, Intégration = 1 période et peuvent être initialisés par défaut.

Le programme demande ensuite d'identifier les trois échantillons et la valeur des rapports e/S de chacun d'entre eux. Un e/S égal à 0 signifiera qu'aucun échantillon n'est présent dans la cellule à la place numérotée 1, 2 ou 3. La connaissance de la valeur de e/S permettra au calculateur de déterminer directement la conductivité à partir des diagrammes d'impédance de l'échantillon.

Ensuite, l'opérateur doit définir les différents programmes de température qu'il souhaite voir exécuter. Un programme de température est constitué d'une température minimale T_{min} , d'une température maximale T_{max} , et un incrément de température ΔT (positif ou négatif). Six programmes de température successifs et indépendants sont réalisables mais, au total, ils ne doivent pas comporter pour des raisons de taille de mémoire, plus de 30 paliers de températures.

Seule cette phase d'initialisation nécessite la présence de l'opérateur, toute la suite se déroule ensuite automatiquement. En effet, l'ordinateur examine le premier programme de chauffe et transmet au TANDY TRS 100, l'ordre de réguler à la première température demandée. Sur l'écran du HP 85 s'affichent en permanence l'heure, la température demandée et la température effective ainsi que l'échantillon et la résistance d'étalonnage activés. Une temporisation de 60 à 80 minutes est exécutée pour attendre que la température des échantillons soit stabilisée à la valeur demandée. Dès que ce délai est atteint et que la température est stable, la mesure de l'impédance des échantillons commence. L'ordinateur HP 85 envoie au TRS 100

l'ordre de commuter le premier échantillon, cherche la résistance à mettre en série. Pour cela, le HP 85 sollicite une à une les résistances-étalons en commençant par la moins résistante jusqu'au moment où $\log Y/X$ devient < 5 dB sous une fréquence de 1 kHz et une tension de 500 mV. Une fois l'adaptation de la résistance d'étalonnage effectuée, le HP 85 envoie au SOLARTRON l'ordre de mesurer suivant les paramètres de balayages définis par l'opérateur. Les résultats des mesures (module de Y/X , phase de Y/X , partie réelle et partie imaginaire de Y/X , et fréquence) sont transmises au HP 85 et stockées en mémoire vive. Sur l'écran s'affiche en même temps le diagramme de BODE et les points de mesures pendant le balayage.

SOLARTRON retourne en mode LOCAL. Les résultats (fréquence, parties réelles et imaginaires de Y/X) sont imprimés ainsi que la date, l'heure, le nom de l'échantillon, la température et la résistance d'étalonnage utilisée.

Ces résultats sont explorés pour rechercher le minimum de la phase de Y/X et pour calculer en ce point, l'expression :

$$[\operatorname{Re}(Y/X) - 1] R_{\text{étalon}}$$

qui constitue la résistance de la pastille. Comme il existe parfois autour de 50 Hz des interférences entre les courants fournis par le générateur et le champ électromagnétique extérieur, on élimine au préalable pour ce calcul les points de fréquence entre 10 et 200 Hz. Connaissant le rapport e/S , le HP 85 calcule le $\log_{10}(\sigma) = f(1000/T)$.

L'échantillon suivant, s'il existe, est commuté et le même cycle reprend. Lorsque les échantillons ont été mesurés, le calculateur sauvegarde tous les paramètres d'état du système de mesure :

- paramètres de balayages en fréquence,
- identification des échantillons,
- les programmes de température,
- la dernière température demandée,
- le tableau des valeurs $1000/T$ et $\log_{10}\sigma$ ainsi que les résistances des échantillons pour chaque température.

Si une coupure secteur ou même une micro-coupure se produit, toutes les données en unité centrale sont perdues. Quand la tension revient

le HP 85 charge automatiquement son programme, lit la dernière sauvegarde et redémarre seul les cycles de mesures en commençant par la dernière température précédant la coupure.

Quand la résistance d'étalonnage est de 1 Ohm, la tension d'attaque est systématiquement ajustée afin de ne pas dissiper plus de 1/4 de Watt dans cette résistance ce qui risquerait de la détériorer.

Lorsque les échantillons ont été mesurés et les données stockées, le HP 85 consulte le programme de chauffe, demande au TRS 100 de réguler à la température suivante ou passe au programme suivant jusqu'à ce qu'il rencontre $T_{\min} = T_{\max} = 0$ (ou que le sixième programme soit terminé), dans ce cas, il commande la régulation du four à 150 °C et imprime "Arrêt à 150 °C fin des mesures".

I.2.10 Conclusion

Le système ainsi automatisé permet des mesures de conductivité très précises et très commodes, l'opérateur n'intervient qu'à l'entrée des paramètres de travail et à la fin de mesures. L'ensemble fonctionne 24 H sur 24 H. Il réalise une somme de mesures qu'il ne serait pas possible de réaliser manuellement, la régulation de température est très fiable et autorise des incréments de température de l'ordre de 5 °C et des paliers de durée illimitée.

Grâce à cette souplesse d'emploi, le chercheur gagne du temps sur la mesure, collecte une masse d'informations beaucoup plus grande. A titre d'exemple, dans les cas les plus courants, trois pastilles sont mesurées en approximativement deux jours, ce qui demandait auparavant au moins une semaine et la présence de l'opérateur pratiquement en continu. De plus, pour certaines études très fines dans lesquelles les temps de stabilisation sont très rigoureusement contrôlés, le processus automatisé assure cette reproductibilité de manière parfaite. Cette possibilité nous a permis de mettre en évidence certains phénomènes de vieillissement qu'il n'aurait pas été possible de détecter sans ce système.

Notre logiciel a été retenu pour piloter un système dans les laboratoires du Professeur BURGRAAF à ENSCHEDE (PAYS-BAS). Il a été récemment complété par un module de traitement des données enregistrées. Chaque set de mesures y est repris et examiné sur un écran graphique. Un processus d'affinement permet de déterminer la meilleure extrapolation des cercles d'impédances (cf. Annexe). Le tracé des courbes d'Arrhénius est ensuite réalisé de manière automatique sur table traçante.

Cet ensemble nous a permis d'étudier de manière très efficace le comportement électrique des phases conductrices du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$. Les résultats obtenus seront présentés au chapitre III et corrélés aux résultats des études structurales faisant l'objet du prochain chapitre.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. RAVAINÉ, Thèse d'état, Grenoble (1976)
- [2] LAPLUME, L'onde électrique, 345, 113, (1955)
- [3] J. E. BAUERLE, J. Chem. Phys. solids, 30, 2657, (1969)
- [4] E. SCHOULER, M. KLEITZ, C. DEPORTES, J. Chem. Phys., 70, 923, (1973)
- [5] K. S. COLE et R. M. COLE, J. Chem. Phys., 9, 341, (1941)
- [6] A. K. JONSCHER, Nature, 253, 717, (1975)
- [7] P. DEMONCHY, Thèse Docteur-Ingénieur, Lille, (1981)

LISTING DU PROGRAMME

```

10 ! ION 2 RAPIDE
11 OUTPUT 10,"T"
12 OPTION BASE 1
13 DIM A(6,100),S(100,3),T(100,3),Z(100,3),L(5,6)
20 ASSIGN# 1 TO "SAUVE"
21 READ# 1,1;F0,F1,V,I1,I1$,I2,V2,M1,E1,D1,D1$,D2$,D3$,E$,C1
,C2,C3,U,L1,L2,L3,L4,T1,M2,P1,L(,)
23 ASSIGN# 1 TO *
24 ASSIGN# 2 TO "MES"
25 FOR L=0 TO L4 @ READ# 2,L+1;S1,S2,S3,S4,S5,S6,S7,S8,S9
26 S(L+1,1)=S1
27 S(L+1,2)=S2
28 S(L+1,3)=S3
29 T(L+1,1)=S4
30 T(L+1,2)=S5
31 T(L+1,3)=S6
32 Z(L+1,1)=S7
33 Z(L+1,2)=S8
34 Z(L+1,3)=S9
36 NEXT L
37 ASSIGN# 2 TO *
45 B5=F0 @ B6=F1 @ G9=10 @ G8=20
46 R(1)=1.28 @ R(2)=10.27 @ R(3)=99.92 @ R(4)=992.4 @ R(5)=9
965 @ R(6)=100340
48 C(1)=C1 @ C(2)=C2 @ C(3)=C3
50 PRINTER IS 2
60 GOSUB 1850
70 GOSUB 2330
75 FOR M=1 TO 6
76 IF L(1,M)=0 AND L(2,M)=0 THEN 93
90 GOSUB 4890
91 NEXT M
93 M=M2
94 PRINT "ARRET PANNE"
95 PRINT "REPRISE PROGRAMME N";M
96 PRINT "A LA TEMPERATURE ";L(5,M)
100 GOTO 640
105 END
110 CLEAR
120 GCLEAR
130 DISP USING 140
140 IMAGE "*****"
150 DISP USING 160
160 IMAGE "JE CONTROLE LE SOLARTRON 1174 "
170 DISP USING 140
180 WAIT 1000
190 !START
210 F0=1 @ F1=999900 @ P8=1 @ V=1 @ I1=0 @ M1=0
220 E1=10
230 I3=0 @ I1$="MIN" @ D1=10 @ D2$="COMFRA" @ V2=0
231 D1$="COMFRA" @ D3$="COMFRA"
240 C1=0 @ C2=0 @ C3=0
250 G9=10 @ G8=20
260 L1=0 @ L2=0 @ L3=0
265 R(1)=1.28 @ R(2)=10.27 @ R(3)=99.92 @ R(4)=992.4 @ R(5)=
9965 @ R(6)=100340
266 FOR I=1 TO 6 @ L(1,I)=L1 @ L(2,I)=L2 @ L(3,I)=L3 @ L(4,I
)=0 @ NEXT I
267 M=1 @ L4=0

```

```
270 !SETPARA
280 GOSUB 1820
290 BEEP
300 DISP "VOULEZ VOUS CHANGER LA VALEUR DES PARAMETRES (NON=
0)?"
310 INPUT Q1
320 IF Q1>6 THEN 270
330 IF Q1=0 THEN 360
340 ON Q1 GOSUB 2010,2040,2070,2180,2210,2260
350 GOTO 270
360 PRINTER IS 2
370 GOSUB 1850
380 B5=F0 @ B6=F1
390 !SET ID
400 GOSUB 2290
410 BEEP
420 DISP "VOULEZ VOUS CHANGER LES TITRES ET LES RAPPORTS e/s
(NON=0)?"
430 INPUT Q2
440 IF Q2>6 THEN 390
450 IF Q2=0 THEN 480
460 ON Q2 GOSUB 2470,2506,2500,2521,2504,2523
470 GOTO 390
480 PRINTER IS 2
490 GOSUB 2330
491 C(1)=C1 @ C(2)=C2 @ C(3)=C3
500 !SET TIME
501 CLEAR
502 DISP "DUREE DU PALIER EN MINUTE"
503 INPUT P1
505 PRINT @ PRINT
506 PRINT "          ";P1;" Minutes"
507 PRINT
508 PRINT "*****"
509 P1=P1*1000/60
520 !SET TEMPERATURE
530 GOSUB 4860
540 BEEP
550 DISP "VOULEZ VOUS CHANGER LA VALEUR DES PARAMETRES ? (NO
N=0)"
560 INPUT L9
570 IF L9>4 THEN 520
580 IF L9=0 THEN 602
590 ON L9 GOSUB 4960,4990,5020,5045
600 GOTO 520
602 FOR M=1 TO 6
603 IF L(1,M)=0 AND L(2,M)=0 THEN 612
604 PRINTER IS 2 @ GOSUB 4890 @ NEXT M
611 !OPTION DE STOCKAGE
612 CLEAR @ BEEP
613 DISP "DESIREZ VOUS STOCKER LES MESURES ? (NON=0)"
614 INPUT T1
615 IF T1>1 THEN 612
616 IF T1=1 THEN PRINT "STOCKAGE DES MESURES"
617 CREATE "MES",140,80
```

```

620 ! HEATING
630 M=1
640 IF L(1,M)=0 OR L(2,M)=0 THEN 660
641 IF L(3,M)>0 THEN 642 ELSE 644
642 L(5,M)=L(1,M)+L(4,M)*L(3,M)
643 IF L(5,M)>L(2,M) THEN 655 ELSE 670
644 L(5,M)=L(2,M)+L(4,M)*L(3,M)
645 IF L(5,M)<L(1,M) THEN 655 ELSE 670
655 M=M+1 @ GOTO 640
660 L5=150 @ PRINT "ARRET A ";L5 @ OUTPUT 10;"T150" @ PURGE
"SAUVE" @ STOP
670 SCALE .8,1.8,-8.2 @ L5=L(5,M)
680 MOVE 1.5,-1 @ LABEL VAL$(L5)
690 ! WAIT FOR HEATING
700 T$="T"& VAL$(INT(L5))
710 OUTPUT 10;T$
720 ! HEATING AT T 100MN
730 ! 3,17 SEC PAR BOUCLE
740 FOR J=1 TO P1
750 PEN 1
770 WAIT 1000
780 MOVE 1.5,-2
783 OUTPUT 10;"D"
784 ENTER 10,V$
800 LABEL V$(1,LEN(V$))
832 OUTPUT 10;"A" @ ENTER 10;A$
833 MOVE 1.5,-4 @ LABEL A$(1,LEN(A$))
834 WAIT 1000
835 PEN -1
836 LABEL A$(1,LEN(A$))
837 MOVE 1.5,-2 @ LABEL V$(1,LEN(V$))
840 NEXT J
850 PEN 1
851 FOR U=1 TO 3
852 IF C(U)=0 THEN 3900 ELSE 854
854 OUTPUT 10;"E"& VAL$(U)
855 IF U=1 THEN E$=D1$
856 IF U=2 THEN E$=D2$
857 IF U=3 THEN E$=D3$
858 MOVE 1,-6.5 @ LABEL E$
860 MOVE 1.5,-3
870 FOR I=1 TO 6
880 PEN 1
890 V$=VAL$(10^(I-1))
900 LABEL V$& "Ω"
905 OUTPUT 10; "R"& VAL$(I-1)
910 WAIT 3000
920 CLEAR 718
930 REMOTE 718
940 OUTPUT 718;"T1G05000002T2<3T2=2T1710000007T2;0S101T2;2"
950 ENTER 718;X
960 IF X=0 THEN 950
970 OUTPUT 718;"T3:"
980 ENTER 718;X,Y
990 E=Y-10*INT(Y/10) @ D=INT(Y/100) @ S=(Y/100*D-E)/10 @ L=X
/10+D/1000 @ D=1

```

```

1000 IF S=1 THEN D=-1
1010 IF S=5 THEN D=-1
1020 R=D*L
1030 OUTPUT 718;"T2;0"
1040 IF R<50 THEN 1070 ELSE 1050
1050 PEN -1 @ LABEL V$& "Ω"
1060 NEXT I
1070 R2=R(I)
1100 !WRT PARA
1110 F3=F0 @ Z$="N" !FMIN
1120 GOSUB 2530
1130 F3=F1 @ Z$="F" !FMAX
1140 GOSUB 2530
1150 Z$="G" !VOLT
1160 GOSUB 2670
1170 U$="0000" !BIAS
1180 IF SGN(V2)=-1 THEN U$="0010"
1190 W$=VAL(INT(ABS(V2*100))) @ V3=ABS(SGN(V2))
1200 OUTPUT 718;"T1C0";W$;U$
1210 OUTPUT 718;"T42"
1220 ENTER 718;P9
1230 V$=VAL$(P9+V3)
1240 OUPUT 718;"T22";V$
1250 M$=VAL$(I1) !INTEG
1260 OUTPUT 718;"T2?";M$
1270 M$=VAL$(M1) !DELAY
1280 OUTPUT 718;"T2>";M$
1290 OUTPUT 718;"T42"
1300 ENTER 718;P9
1310 V$=VAL$(P9+I2*2)
1320 OUTPUT 718;"T22";V$
1330 !MEAS
1340 CLEAR
1350 GCLEAR
1360 B1=F0 @ B2=F1 @ G1=-10 @ G2=80
1370 GOSUB 3090 @ GOSUB 3640 @ GOSUB 3410
1390 I=1
1400 OUTPUT 718;"T2<3T2=2"
1410 OUTPUT 718;"T2;0T280T282"
1420 GOSUB 2740
1430 OUTPUT 718;"S101T2;0T2;2"
1440 ENTER 718;X
1450 IF X=0 THEN 1440
1460 OUTPUT 718;"T37"
1470 ENTER 718;X,Y
1480 E=Y-10*INT(Y/10)
1490 A(1,I)=X/1000*10^(E-4)
1500 OUTPUT 718;"T3:"
1510 ENTER 718;X,Y
1520 E=Y-10*INT(Y/10) @ D=INT(Y/100) @ S=(Y-100*D-E)/10
1530 L=X/10+D/1000
1540 D=-1
1550 IF S=0 THEN D=1
1560 A(2,I)=D*L
1570 IF S=4 THEN D=1
1580 OUTPUT 718;"T3<"
1590 ENTER 718;X,Y

```

```

1600 A(3,I)=X/10 @ A(6,I)=X/10
1610 IF X/10>180 THEN A(6,I)=X/10-360
1620 OUTPUT 718;"T39"
1630 GOSUB 2820
1640 A(4,I)=L
1650 OUTPUT 718;"T3="
1660 GOSUB 2820
1670 A(5,I)=L
1680 !OUTPUT
1690 MOVE LGT(A(I,1)),A(2,I)
1700 DRAW LGT(A(I,1)),A(2,I)
1710 P=I
1720 OUTPUT 718;"T48"
1730 ENTER 718;X
1740 IF X=0 THEN 1770
1750 I=I+1
1760 GOSUB 1420
1770 OUTPUT 718;"T2;0S0"
1780 LOCAL 718
1790 GOSUB 3060
1800 GCLEAR
1810 GOTO 3860
1820 !PARA LIST
1830 CLEAR
1840 PRINTER IS 1
1850 C$="PARAMETRES DE MESURE"
1860 PRINT"*****PARAMETRES DE MESURE*****" @ PRINT
1870 PRINT" 1 F MIN (Hz) ",FO
1880 PRINT" 2 F MAX (Hz) ";F1
1900 PRINT" 3 START LOG(FT)";E1
1930 PRINT" 4 OP VOLTS (V)";V
1940 PRINT" 5 INT TIME ";I1$
1950 PRINT" 6 DELAY ";10^(M1-1)
1960 I2$="OFF"
1970 IF I2=1 THEN I2$="ON"
1980 PRINT
1990 PRINT"*****"
2000 RETURN
2010 BEEP ! FMIN
2020 DISP " F MIN (Hz) "
2030 INPUT FO@ RETURN
2040 BEEP
2050 DISP " F MAX (Hz) "
2060 INPUT F1@ RETURN
2070 BEEP
2080 DISP " SWEEP (LOG)"
2130 DISP "POINTS/DEC"
2140 INPUT E1@ RETURN
2180 BEEP
2190 DISP " OP VOLTS (V) ?";
2200 INPUT V@ RETURN
2210 BEEP
2220 DISP " INT (MIN=0, 1000=3) ?";
2230 INPUT I1@ I1$=VAL$(10^I1)
2240 IF I1=0 THEN I1$="MIN"
2250 RETURN

```

```

2260 BEEP
2270 DISP " DELAY (.1=0,100=3) ?";
2280 INPUT M1@ RETURN
2290 !ID LIST
2300 CLEAR
2310 C1$="TITRE-DATE"
2320 PRINTER IS 1
2330 PRINT "***** TITRE DATE *****"@ PRINT
2331 OUTPUT 10;"N"@ ENTER 10;N$
2340 PRINT " DATE";N$
2341 OUTPUT 10;"D"@ ENTER 10;H$
2350 PRINT " HEURE",H$
2360 PRINT " 1 TITRE",D1$
2370 PRINT " 2 e/s",C1 @ PRINT
2371 PRINT " 3 TITRE",D2$
2372 PRINT " 4 e/s",C2 @ PRINT
2373 PRINT " 5 TITRE",D3$
2374 PRINT " 6 e/s",C3
2380 PRINT "*****"
2390 IMAGE 32*
2400 DISP USING 2390 @ RETURN
2470 BEEP
2480 DISP" TITRE?"
2490 INPUT D1$@ RETURN
2500 BEEP
2501 DISP" TITRE?"
2502 INPUT D2$@ RETURN
2503 BEEP
2504 DISP" TITRE?"
2505 INPUT D3$` RETURN
2506 BEEP
2510 DISP" e/s cm-1 ?"
2520 INPIUT C1@ RETURN
2521 BEEP @ DISP" e/s cm-1 ?"
2522 INPUT C2@ RETURN
2523 BEEP @ DISP" e/s cm-1 ?"
2524 INPUT C3@ RETURN
2530 !WRTF3
2540 F9=F3*10000000 @ F8=0@
2550 IF F9+.5<10000 THRN 2580
2560 F9=F9/10 @ F8=F8+1
2570 GOTO 2550
2580 F9=F9+.5 @ X=F9 @ Y=F8
2590 GOSUB 2600 @ RETURN
2600 !WRTMOS
2610 W$=VAL$(INT(X))
2620 IF LEN(W$)=4 THEN 2640
2630 W$="0"&OOW$
2640 X$=VAL$(INT(Y))
2650 Y$="T1"
2660 OUTPUT 718;Y$;Z$;W$;"000";X$ @ RETURN
2670 !VOLT
2680 V9=V*10000 @ V8=1
2685 IF I=1 THEN V9=V9/10
2690 IF V9+.5<1000 THEN 2720

```



```
2700 V9=V9/10 @ V8=V8+1
2710 GOTO 2690
2720 V9=V9+.5 @ Y=V8 @ X=V9
2730 GOSUB 2600 @ RETURN
2740 !LOG
2750 OUTPUT 718;"T274"
2760 X=INT(100*E1+.5) @ Y=0 @ Z$="?"
2770 GOSUB 2600 @ RETURN
2820 !RE-IMA
2830 ENTER 718;X,Y
2840 E=Y-10*INT(Y/10)
2850 D=INT(Y/100) @ S=(Y-100*D-E)/10
2860 L=X/1000+D/100000!
2870 D=-1 @ IF S=0 THEN D=1
2880 IF S=4 THEN D=1
2890 L=D*L*10^(E-4) @ RETURN
3060 !ORIGINAL
3070 B1=F0 @ B2=F1 @ J1=1 @ J2=P
3080 RETURN
3090 !CAL H
3100 H1=-4 @ IF B1<9.9999E-04 THEN 3140
3110 B1=B1/10 @ H1=H1+1
3120 IF B1>=.001 THEN 3110
3130 B3=INT(B1*10000) @ H1=H1+LGT(INT(B3)) @ B1=B5
3140 H2=-4 @ IF B2<1.00001E-03 THEN 3180
3150 B2=B2/10 @ H2=H2+1
3160 IF B2>=.001 THEN 3150
3170 B4=CEIL(B2*10000)
3180 H2=H2+LGT(INT(B4)) @ B2=B6 @ RETURN
3410 !LOG SCALE
3420 H3=H1-40*(H2-H1)/200 @ H4=H2+16*(H2-H1)/200
3430 G3=G1-40*(G2-G1)/120 @ G4=G2+31*(G2-G1)/120
3440 SCALE H3,H4,G3,G4
3450 XAXIS G1,1,H1,H2 @ YAXIS H1,G9,G1,G2
3460 FOR J=INT(H1) TO INT(H2)
3470 FOR K=1 TO 9
3480 A1=1 @ IF K=1 THEN A1=1.5
3490 X=J+LGT(K)
3500 IF X<H1 THEN 3540
3510 IF X>H2 THEN 3560
3520 MOVE X,G1-2*A1*(G2-G1)/120
3530 DRAW X,G1+2*A1*(G2-G1)/120
3540 NEXT K
3550 NEXT J
3560 RETURN
3640 !LOG LABEL
3650 SCALE 0,255,0,191
3660 FOR J=G1 TO G2-G8 STEP G8
3670 MOVE 15,37+120*(J-G1)/(G2-G1)
3680 LABEL VAL$(J) @ NEXT J
3690 MOVE 5,15 @ LABEL "<dB>"
3700 MOVE 85,5 @ LABEL "DIAGRAMME DE BODE"
3710 GOSUB 3720 @ RETURN
3720 FOR J=INT(H1) TO INT(H2)
3730 X=J+LGT(1)
3740 IF X<H1 THEN 3780
3750 IF X>H2 THEN 3790
```

```
3760 MOVE 27+200*(X-H1)/(H2-H1),27
3770 LABEL "1E"& VAL$(INT(H1))
3780 NEXT J
3790 MOVE 27,27
3800 LABEL VAL$(B3)& "E"& VAL$(INT(H1))
3810 MOVE 227,27
3820 LABEL VAL$(B4)& "E"& VAL$(INT(H2))
3830 MOVE 175,15 @ LABEL "(Hz)"
3840 RETURN
3850 DISP @ DISP "FAITES VOTRE CHOIX" @ BEEP @ RETURN
3860 !ANALYSIS OF DATA
3861 OUTPUT 10;"A"@ ENTER 10;A$@L5=VAL(A$)
3862 OUTPUT 10;"D" @ ENTER 10;H$
3863 OUTPUT 10;"N" @ ENTER 10;D$
3870 GOSUB 3930
3875 IF T1=1 THEN GOSUB 4380
3880 GOSUB 4550
3890 GOSUB 5050
3900 NEXT U
3905 GOSUB 5330
3910 !RETOUR AU CHAUFFAGE
3915 OUTPUT 10;"Z"
3920 L(4,M)=L(4,M)+1 @ L4=L4+1 @ GOTO 640
3930 !DATA PRINT
3940 PRINTER IS 2
3950 PRINT "*****RESULTATS-NYQUIST*****" @ PRINT
3960 PRINT TAB(8);"# ";E$ @ PRINT
3970 PRINT USING 3980;"DATE",D$,"HEURE",H$,"TEMP",L5,"C"
3980 IMAGE 4A,X,8A,X,5A,X,8A,X,4A,X,K,X,A
3990 PRINT USING 4000;"Ret";R2;" "
4000 IMAGE 10X,3A,X,K,X,A
4010 PRINT
4020 PRINT USING 4030
4030 IMAGE 2X,"FREQ (Hz)",5X,"REEL",6X,"IMAG",//
4040 FOR J=J1 TO J2
4050 PRINT USING 4060;A(1,J),A(4,J),A(5,J)
4060 IMAGE 7D.3D,M6D.2D,M6D.2D
4070 NEXT J
4080 P=A(3,J1)
4090 FOR J=J1 TO J2
4100 IF A(1,J)>10 AND A(1,J)<200 THEN 4110
4110 IF P<A(3,J) THEN 4120 ELSE P=A(3,J)
4120 PRINT USING 4130,"RESISTANCE#";(A(4,J)-1)*R2
4130 IMAGE 11A,X,S10D.2D
4140 T(L4+1,U)=1000/(273+L5)
4150 Z(L4+1,U)=(A(4,J)-1)*R2
4160 S(L4+1,U)=LGT(ABS(C(U)/Z(L4+1,U)))
4170 PRINT USING 4180;"TEMPERATURE ";T(L4+1,U)
4180 IMAGE 12A,X,D.3D
4190 PRINT USING 4200;"LOG CONDUCTIVITE";S(L4+1,U)
4200 IMAGE 16A,X,SD.3D
4210 RETURN
4220 !CAL R
4230 X=ABS(A(4,J1)) @ Y=ABS(A(5,J1))
4240 FOR J=J1 TO J2
4250 IF X>=ABS(A(4,J)) THEN 4260 ELSE X=ABS(A(4,J))
4260 NEXT J
4270 FOR J=J1 TO J2
4280 IF Y>=ABS(A(5,J)) THEN 4290 ELSE Y=ABS(A(5,J))
4290 NEXT J
```

```

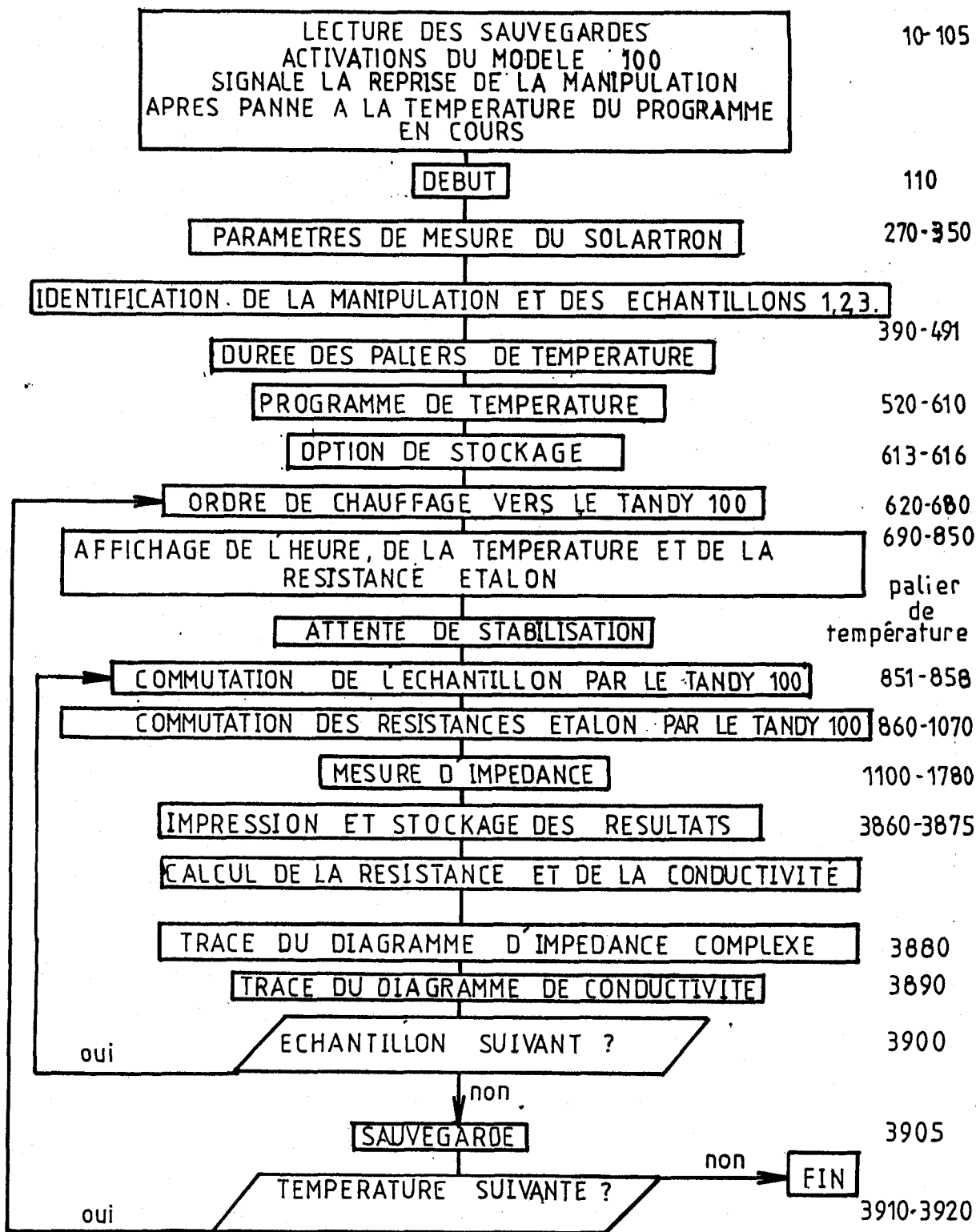
4300 X=MAX(X,Y) @ X1=-4
4310 IF X<.0001 THEN 4340
4320 X=X/10 @ X1=X1+1
4330 IF X>.0001 THEN 4310
4340 X2=CEIL(X*100000 )
4350 X6=10^X1 @ RETURN
4360 !PARA PRINT
4370 PRINTER IS 2 @ GOSUB 1850
4380 !STOCKAGE
4390 DIM R$(80)
4400 PRINTER IS 2
4410 PRINT USING 4420;"DATA ON THE CARTRIDGE"
4420 IMAGE 2/,3X,K
4450 D$=VAL$(L4)& "/"& VAL$(U)
4460 E=CEIL((24*(J2-J1+1)+80)/256) @ PRINT "CODE";D$ @ PRINT
"FILES OF 256 OCTETS";E
4470 PRINT "ID LABEL ";E$
4490 CREATE D$,E
4500 ASSIGN# 1 TO D$ @ PRINT# 1;D2$,D1,L5,J1,J2,R2
4510 FOR J=J1 TO J2 @ PRINT# 1;A(1,J),A(4,J),A(5,J) @ NEXT J
4520 ASSIGN# 1 TO *
4530 PRINTER IS 1
4540 RETURN
4550 !COMPLEX IMPEDANCE PLOT
4560 GCLEAR @ GOSUB 4220
4570 SCALE -(X2/10),X2*15/10,-(X2/10),X2*11/10
4580 XAXIS 0,1,0,X2 @ YAXIS 0,1,0,X2
4590 SCALE -(X2/100*X6),X2*15/100*X6,-(X2/100*X6),11*X2/100*
X6
4600 FOR J=J1 TO J2
4610 MOVE A(4,J),-A(5,J)
4620 DRAW A(4,J),-A(5,J)
4630 NEXT J
4640 SCALE -(X2/10),X2*15/10,-(X2/10),X2*11/10
4650 MOVE X2,-(X2/15)
4660 IF X2=10 THEN 4680
4670 LABEL VAL$(X2)& "E"& VAL$(X1-1) @ GOTO 4690
4680 LABEL VAL$(X2/10)& "E"& VAL$(X1)
4690 MOVE -(X2/20),X2
4700 IF X2=10 THEN 4720
4710 LABEL VAL$(X2)& "E"& VAL$(X1-1) @ GOTO 4730
4720 LABEL VAL$(X2/10)& "E"& VAL$(X1)
4730 MOVE X2/2,-(X2/15) @ LABEL "(A)"
4740 MOVE X2/10,X2*2/3 @ LABEL"(-jB)"
4750 MOVE X2/3,X2 @ LABEL "IMPEDANCE-DIAGRAMME"
4760 COPY @ GCLEAR @ RETURN
4860 !TEMP LIST
4870 CLEAR
4880 PRINTER IS 1
4890 PRINT "***PROGRAMME DE TEMPERATURE***" @ PRINT
4900 PRINT " (1) T MIN (C) ";L(1,M)
4910 PRINT " (2) T MAX (C) ";L(2,M)
4920 PRINT " (3) ΔT (C) ";L(3,M)
4930 PRINT
4940 PRINT "*****"
4950 RETURN
4960 BEEP
4970 DISP " T MIN ?"
4980 INPUT L(1,M) @ RETURN
4990 BEEP

```

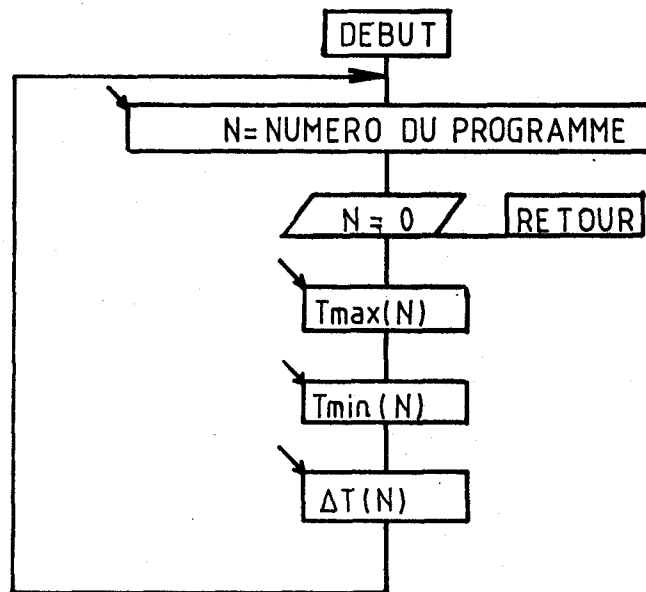
```
5000 DISP " T MAX ?"
5010 INPUT L(2,M) @ RETURN
5020 BEEP
5030 DISP " T      ?"
5040 INPUT L(3,M) @ RETURN
5045 BEEP
5046 DISP "PROGRAMME N  "
5047 INPUT M @ RETURN
5050 !DIAGRAMME DE CONDUCTIVITE
5060 PEN 1 @ GCLEAR
5070 SCALE .8,1.8,-8,2
5080 MOVE 1,-6.5
5090 LABEL E$
5100 MOVE .91,1
5110 LABEL "log σ"
5120 MOVE 1.6,-7
5130 LABEL "1000/T"
5140 MOVE 1.65,.95 @ LABEL "t (C)"
5150 FOR I=0 TO 10
5160 MOVE .82,I-8
5170 LABEL VAL$(I-8)
5180 NEXT I
5190 FOR I=1 TO 8
5200 MOVE .87+I*.2,-7.8
5210 LABEL VAL$(.9+.2*I)
5220 MOVE .87+I*.2,1.5
5230 LABEL VAL$(INT(1000/(.9+.2*I)-273))
5240 NEXT I
5250 XAXIS -8,.1
5260 XAXIS 2,.1
5270 PENUP
5280 FOR I=0 TO L4
5290 PLOT T(I+1,U),S(I+1,U)
5300 PENUP
5310 NEXT I
5320 RETURN
5330 !SAUVEGARDE
5340 ASSIGN# 1 TO "SAUVE"
5341 PRINT# 1,1 ;F0,F1,V,I1,I1$,I2,V2,M1,E1,D1,D1$,D2$,D3$,E
$,C1,C2,C3,U,L1,L2,L3,L4,T1,M,P1,L(,)
5345 ASSIGN# 1 TO *
5351 S1=S(L4+1,1)
5352 S2=S(L4+1,2)
5353 S3=S(L4+1,3)
5354 S4=T(L4+1,1)
5355 S5=T(L4+1,2)
5356 S6=T(L4+1,3)
5357 S7=Z(L4+1,1)
5358 S8=Z(L4+1,2)
5359 S9=Z(L4+1,3)
5362 ASSIGN# 2 TO "MES"
5363 PRINT# 2,L4+1;S1,S2,S3,S4,S5,S6,S7,S8,S9
5364 ASSIGN# 2 TO *
5370 RETURN
5380 END
```

MESURE AUTOMATIQUE D'IMPEDANCE

Lignes



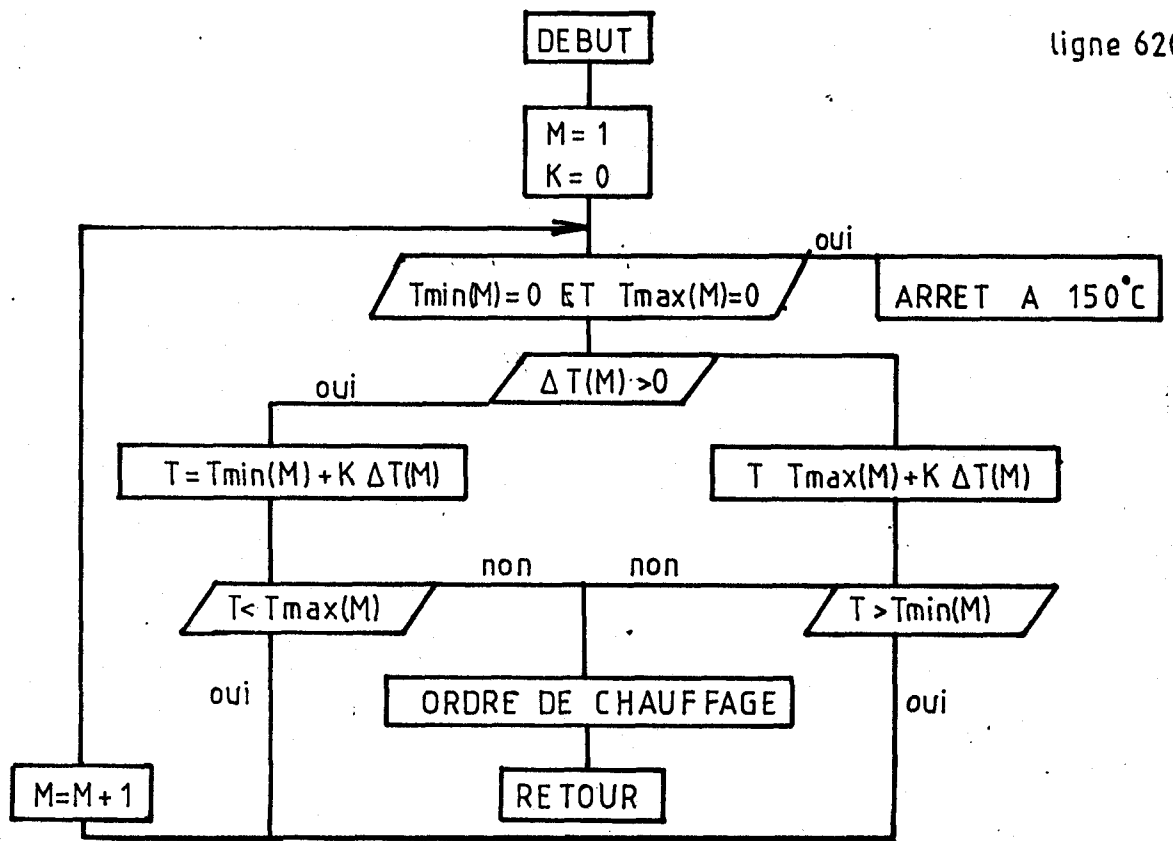
ligne 520



610

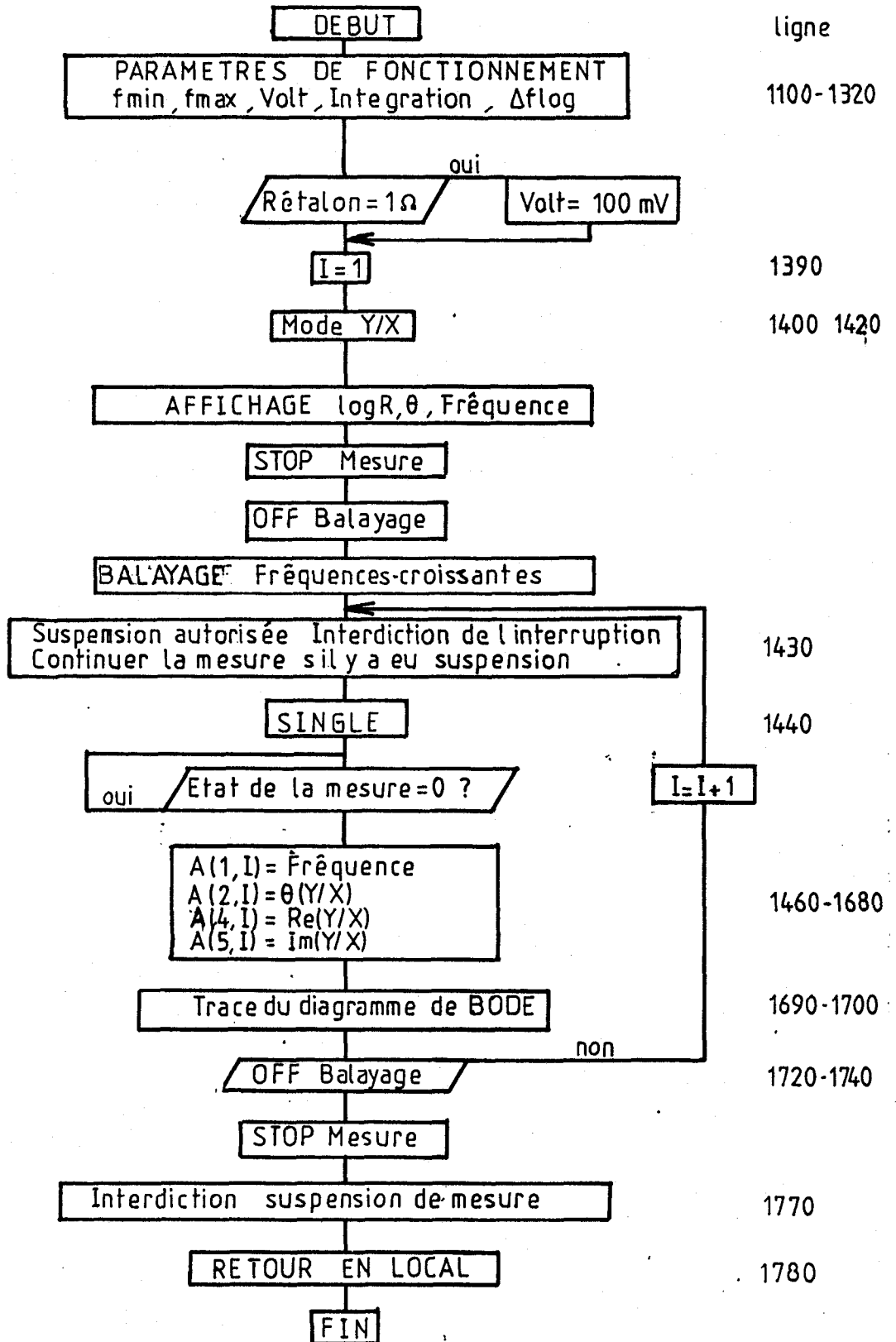
EXECUTION DES PALIERS DE TEMPERATURE AVEC LE TRS 100

ligne 620



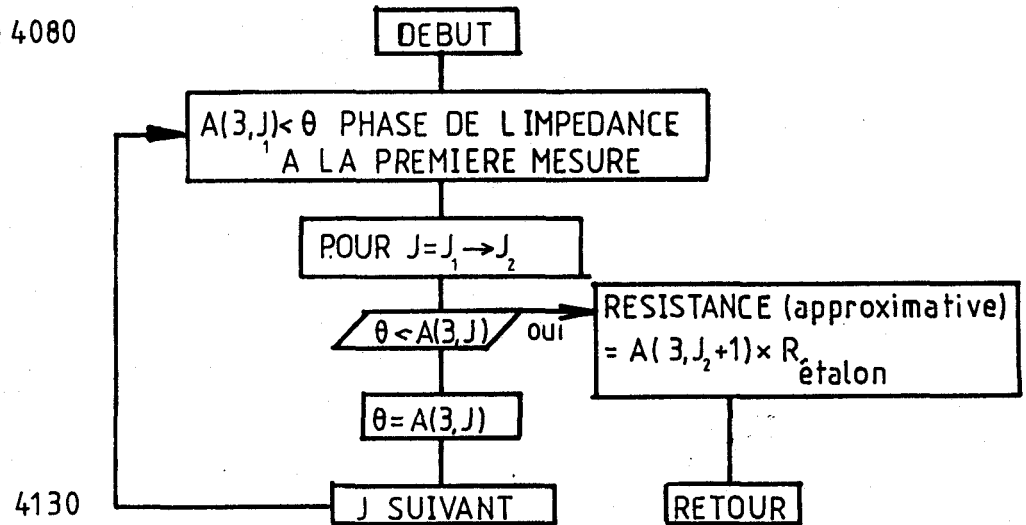
SOUS PROGRAMME
MESURES D'IMPEDANCE

61

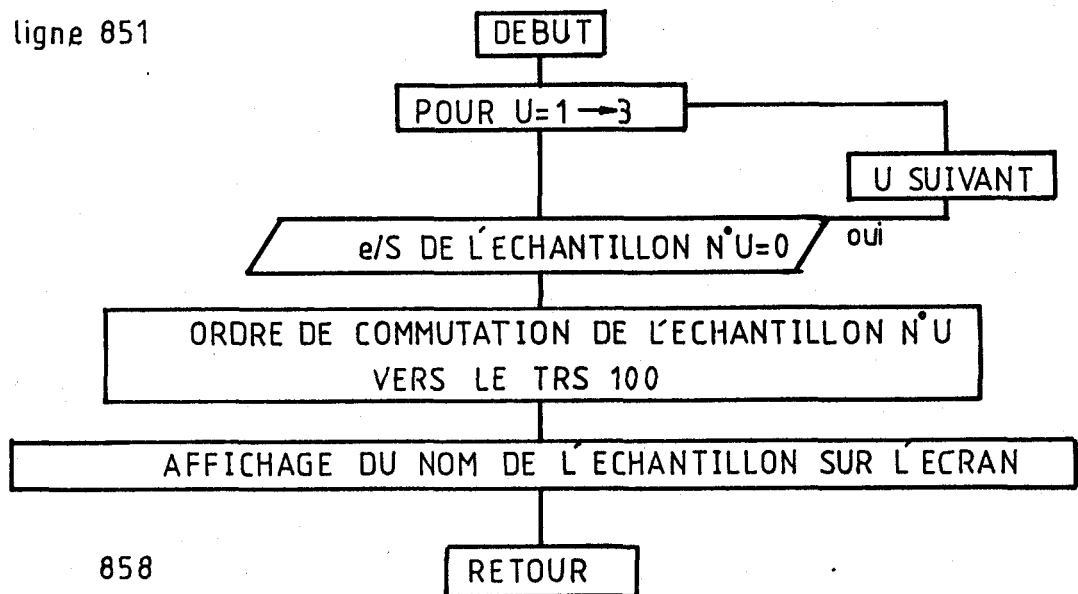


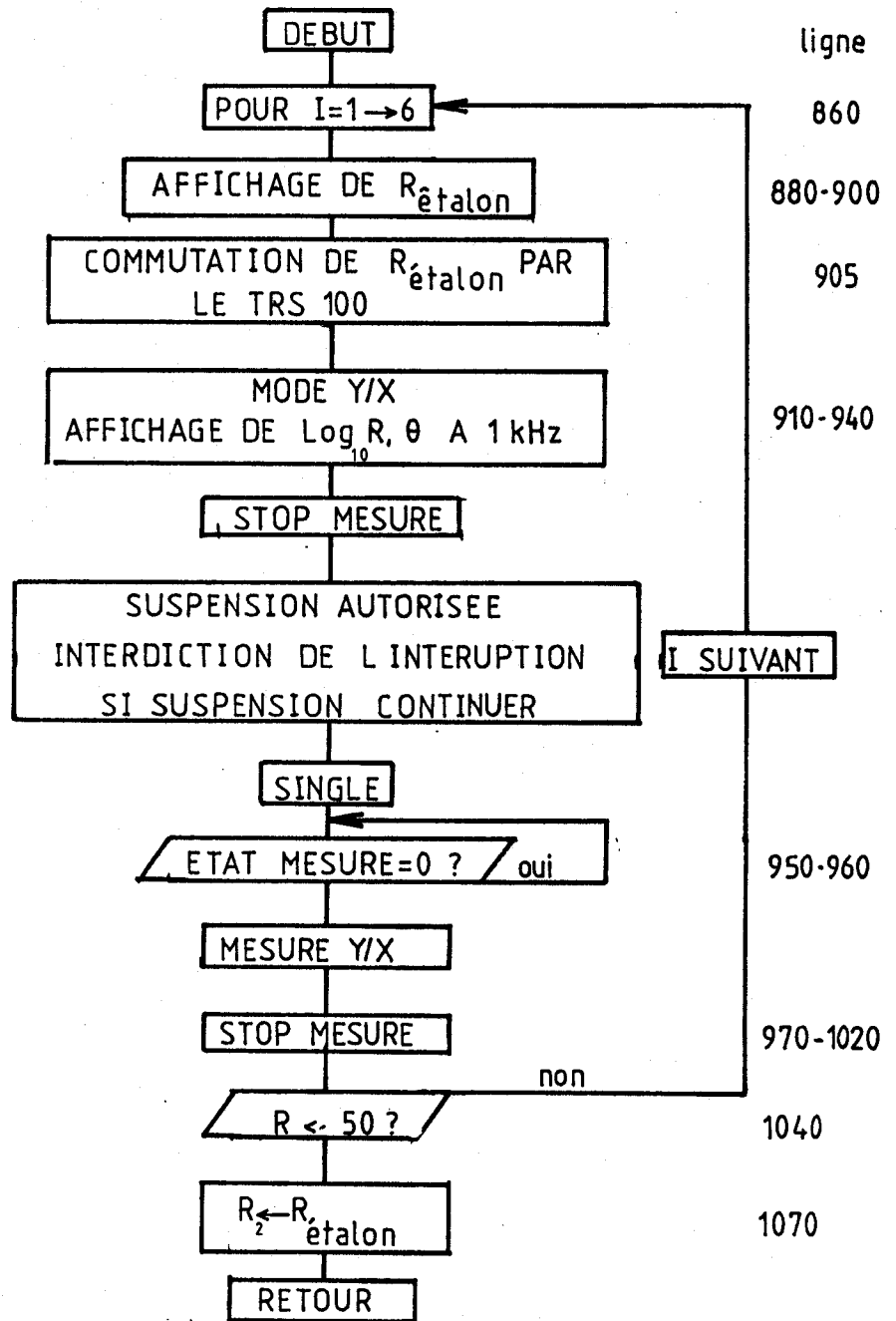
SOUS PROGRAMME ESTIMATION DE LA RESISTANCE DE L'ECHANTILLON

ligne 4080

SOUS PROGRAMME DE COMMUTATION DES
ECHANTILLONS

ligne 851





chapitre II

DESCRIPTION DU SYSTEME $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$

ETUDES STRUCTURALES

De nombreux composés mixtes à base de Bi_2O_3 sont conducteurs par ions oxygène et présentent des valeurs de conductivités élevées à des températures nettement plus basses que la zircone stabilisée par l'oxyde de calcium ou l'oxyde d'yttrium. TAKAHASKI [1] d'une part, HARWIG et col. [2] d'autre part, ont montré que l'oxyde de bismuth n'est conducteur anionique que dans sa variété δ de haute température, de type fluorine. De nombreux travaux ont porté sur la stabilisation de cette structure de type fluorine par l'addition d'éléments trivalents [3, 4]. Des travaux analogues ont été réalisés sur une phase rhomboédrique de structure dérivée de la fluorine obtenue par addition d'éléments alcalino-terreux à Bi_2O_3 (DEMONCHY, CONFLANT, BOIVIN et THOMAS) [5].

L'importance de la polarisabilité de l'ion Bi^{3+} est sans doute un facteur décisif dans l'existence des propriétés de conduction de ces phases. Dans le domaine des conducteurs par ion F^- , LUCAT et col. [6] ont prouvé l'influence de la polarisabilité des ions Bi^{3+} et Pb^{2+} sur la conductivité des phases $\text{Bi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{F}_{2+x}$. En effet, la polarisabilité électronique des cations facilite le passage des anions au travers des fenêtres cationiques.

Ces considérations ont amené le laboratoire à étudier le comportement des solutions solides du diagramme $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ [7, 8 et 9] susceptibles de présenter une conductivité anionique intéressante grâce à leur caractère déficitaire en O^{2-} et la présence simultanée de Bi^{3+} et Pb^{2+} .

II. 1. LE SYSTEME $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$

Le diagramme des phases solides (fig. 16), établi par BOIVIN [10] par analyses thermiques et radiocristallographiques, met en évidence un grand nombre de phases. Une étude exploratoire des propriétés électriques au laboratoire réalisée par DEMONCHY [8] a montré en particulier l'intérêt d'une solution solide dénommée β caractérisée par un domaine d'existence important en composition et présentant une conductivité très élevée dès la température de 600 °C environ. Les applications potentielles d'une telle phase nous ont conduit à entreprendre une étude très précise de ses propriétés électriques et structurales.

II.1.1. Préparation des phases

Les mélanges ont été réalisés par broyage intime en mortier d'agate des deux constituants, l'oxyde de plomb et l'oxyde de bismuth (JOHNSON MATHEY qualité Specpure) en proportion correspondant à la fraction molaire (n) en PbO (99,5 %). Etant donné l'agressivité de l'oxyde de bismuth à l'égard du platine, nous avons effectué les synthèses à haute température dans des nacelles ou des tubes scellés en or. Avant chaque mélange, les oxydes sont portés à 600 °C pendant 24 heures pour éliminer les carbonates éventuellement formés au contact de l'air ambiant. Le mélange subit ensuite un traitement thermique approprié en accord avec le diagramme des phases solides. Après réaction, les phases sont identifiées par analyse radiocristallographique. Il s'est avéré parfois nécessaire d'effectuer un second broyage d'homogénéisation et un nouveau traitement thermique pour obtenir la phase pure.

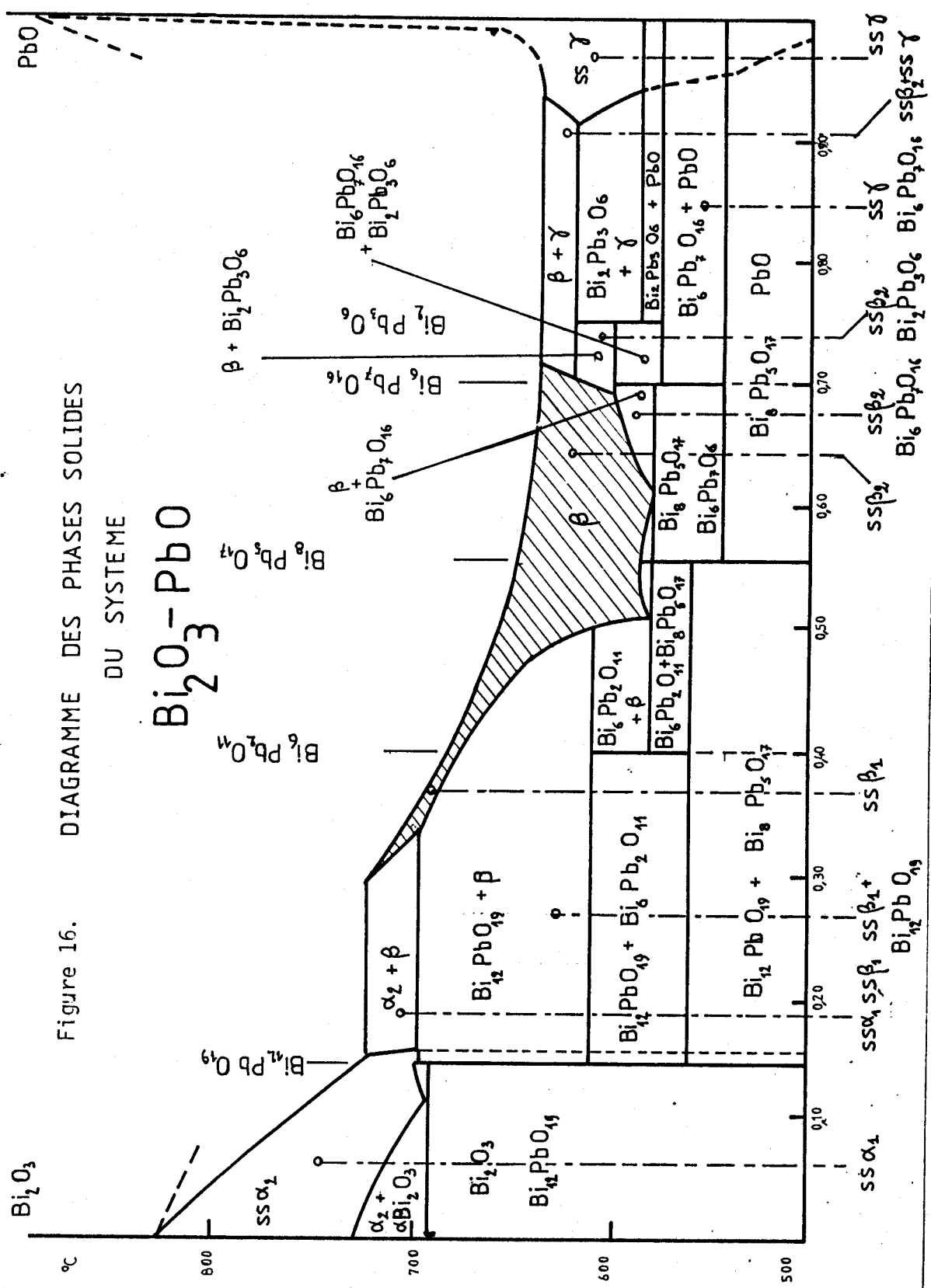


Figure 16. DIAGRAMME DES PHASES SOLIDES DU SYSTEME Bi_2O_3 - PbO

Bi₁₂ Pb₀ 019

Bi₆ Pb₂ 011

Bi₈ Pb₅ 017

Bi₆ Pb₇ 016

Bi₂ Pb₃ 06

α_2 0.05

α_2 0.10

α_2 0.143

β_1 0.35

β_1 0.40

β_1 0.45

β_2 0.50

β_2 0.555

β_2 0.60

β_2 0.65

β_2 0.70

γ 0.94

γ 0.96

γ 0.98

$\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ 24 h à 680 °C
et recuit de 48 h à 580 °C

$\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ 24 h à 625 °C
et recuit de 24 h à 580 °C

Solution solide β_1 n = 0,350 24 h à 700 °C
n = 0,400 24 h à 680 °C
n = 0,450 24 h à 670 °C

Solution solide β_2 24 h à 625 °C

Tableau II.1.

Conditions de préparation des phases étudiées

II.1.2. Le diagramme $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$

Dans le domaine étudié $n = 0,30$ à $0,70$ le diagramme montre la présence de 2 solutions solides et 3 composés définis :

- Solutions solides β_1 et β_2 , formes métastables de β .
- composés définis : $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ et $\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}$

Le tableau II-1. rassemble les conditions de préparation et la figure 17 montre les clichés X correspondant aux phases présentes dans ce domaine de composition. Ils ont été obtenus pour la radiation $\text{CuK } \alpha_1$ sur une chambre de type GUINIER DE WOLF.

Lors des études en fonction de la température, nous avons parfois obtenu des phases mixtes contenant deux autres composés définis $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ et $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$, conformément au diagramme.

Solution solide β

C'est la phase a priori la plus intéressante. De symétrie cubique centrée ($a = 4.42 \text{ \AA}$ à $610 \text{ }^\circ\text{C}$) sa structure a été précédemment étudiée par diffraction de neutrons sur poudre [11].

Solution solide β_1

Cette phase est obtenue par refroidissement rapide de la solution solide β . Elle est synthétisée à l'état solide par un chauffage du mélange à une température dépendant de la composition :

$$n = 0,350 \quad \gg 700 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$n = 0,400 \quad \gg 680 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$n = 0,450 \quad \gg 670 \text{ }^\circ\text{C}$$

Tant que $n < 0,45$ le refroidissement de β conduit bien à la solution solide métastable β_1 . Cette dernière est une poudre jaune orangée dont le diagramme de poudre (fig. 17) a une similitude marquée avec celui du composé défini $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ ($n = 0,40$). Ils sont mêmes strictement identiques pour $n = 0,45$. Le recuit de β_1 à une température en-dessous de la limite inférieure de stabilité de β entraîne sa décomposition. C'est d'ailleurs cette méthode qui est préconisée pour préparer $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ par recuit de β_1 ($n = 0,40$) à $580 \text{ }^\circ\text{C}$. La similitude des spectres de β_1 et $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ indique une parenté structurale de ces composés.

Solution solide β_2 :

Cette deuxième phase métastable est issue du refroidissement de β pour $n > 0,50$. La structure de β_2 a été étudiée en détail pour la composition ($n = 0,555$) par diffraction X et sa description fait l'objet d'un paragraphe particulier. Un recuit prolongé de β_2 à une température inférieure à $580\text{ }^\circ\text{C}$ provoque sa décomposition en un mélange de composés définis. β_2 se présente sous la forme d'une poudre orange formant facilement de petits microcristaux en forme de plaquette.

Composé défini $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$

Sa préparation est délicate et peut se faire de deux façons :

- soit par synthèse directe à $580\text{ }^\circ\text{C}$ très longue et limitée par sa décomposition à $610\text{ }^\circ\text{C}$ en un mélange biphasé de β et $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$.
- soit en portant le mélange à $680\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures pour obtenir la solution solide β . Après un premier refroidissement transformant β en β_1 on réalise un recuit à $580\text{ }^\circ\text{C}$. Le composé défini ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre jaune orangée.

Composé défini $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$

Ce composé défini correspond à une fraction molaire d'oxyde de plomb de 0,555. Pour le préparer, il est plus commode de former d'abord la solution solide β_2 que l'on recuit ensuite plusieurs heures vers $570\text{-}580\text{ }^\circ\text{C}$. Il est toutefois nécessaire de bien vérifier la qualité du produit par diffraction X. Ce composé est de couleur jaune pâle. Sa structure cristalline n'a pas pu être élucidée. Son spectre de poudre est d'ailleurs très complexe.

Composés définis $\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}$ et $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$

Ces phases n'ont pas été étudiées spécialement lors de ce travail. Elles sont uniquement présentes en tant que phases coexistantes pour certains mélanges polyphasés.

II.2. ETUDES STRUCTURALES

La phase conductrice ionique $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO } \beta$ ne pouvant être préservée à température ambiante, les seules études structurales sur cette phase ont été réalisées par diffraction de neutrons sur poudre [11]. Nous avons pour notre part effectué des investigations complémentaires sur ses deux formes de basse température β_1 et β_2 afin de déterminer les relations existant entre ces différentes formes.

En ce qui concerne β_1 il ne nous a pas été possible de fabriquer de monocristaux; quelques renseignements ont pu être obtenus par le biais de la diffraction électronique. Dans le cas de β_2 une étude plus complète a pu être réalisée sur échantillons monocristallins. Nous nous sommes plus spécialement intéressés à l'étude de la surstructure présente sur les clichés et abordée par DEMONCHY [8].

II.2.1. Etude par diffraction d'électrons pour $n < 0,5$

Pour les matériaux de composition $n < 0,5$ le refroidissement rapide d'échantillons portés dans le domaine de β conduit à la première variété polymorphique β_1 . De très nombreux essais ont été tentés pour obtenir des monocristaux de cette phase. Malheureusement, la taille des cristaux est toujours restée beaucoup trop faible. Devant cette impossibilité nous nous sommes tournés vers la diffraction électronique afin de déterminer les caractéristiques radiocristallographiques de β_1 .

Les essais ont été réalisés en collaboration avec J. DRENNAN actuellement au CSIRO à MELBOURNE sur un appareil JEOL 120 SX TEMSCAN équipé d'un dispositif excentrique. La tension accélératrice a été fixée à 120 kV et les échantillons disposés sur un film de carbone supporté par une grille en cuivre.

Les clichés réalisés sur β_1 ont été de très mauvaise qualité, sans doute à cause de l'existence de nombreux défauts au sein des

monocristaux. Ceci est sans doute attribuable à la trempe nécessaire pour obtenir β_1 .

Cependant, β_1 possède un cliché de diffraction X identique à celui du composé défini $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$. Les spectres sont caractérisés par la présence de réflexions fortes auxquelles s'ajoutent une série de raies extrêmement faibles ($I < 1\%$) n'apparaissant que sur les spectres de poudre surexposés. Nous avons tiré profit de cette similitude pour déterminer les caractéristiques de la maille. En effet, $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ peut sans décomposition être refroidi lentement jusqu'à température ambiante, ce qui évite toute contrainte aux cristaux et permet cette fois d'obtenir des clichés de bonne qualité.

Comme le spectre de diffraction X, le spectre de diffraction électronique est caractérisé par des réflexions fortes séparées par des réflexions plus faibles (fig. 18 et 19). A partir des réflexions fortes, il est possible de définir une maille élémentaire qui indexe parfaitement toutes les réflexions intenses du spectre de rayons X sur poudre. La maille correspondante est monoclinique, groupe spatial Cc ou C2/c. Elle est représentée en pointillés sur les figures (a_{pm}^* et c_{pm}^*) et (b_{pm}^*).

Les paramètres correspondants valent

$$a = 5,997(3) \text{ \AA} ; b = 5,564(2) \text{ \AA} ; c = 4,814(2) \text{ \AA} ; \beta = 92,12(3)^\circ.$$

La maille réelle (grande maille) est également représentée sur les figures 18 et 19 (indice g.m) qui sont les images de zones [010] et [100]. De très nombreuses observations effectuées en tournant autour de différentes rangées du réseau réciproque ont permis de confirmer les résultats. La maille réelle est monoclinique avec:

$$a = 20,38(1) \text{ \AA} ; b = 5,564(2) \text{ \AA} ; c = 25,86(1) \text{ \AA} ; \beta = 118,9(3)^\circ.$$

Les extinctions systématiques

$$hkl ; h + k = 2n + 1 \text{ et } h0l ; l = 2n + 1$$

Figure 18. Cliché de diffraction électronique de β_1

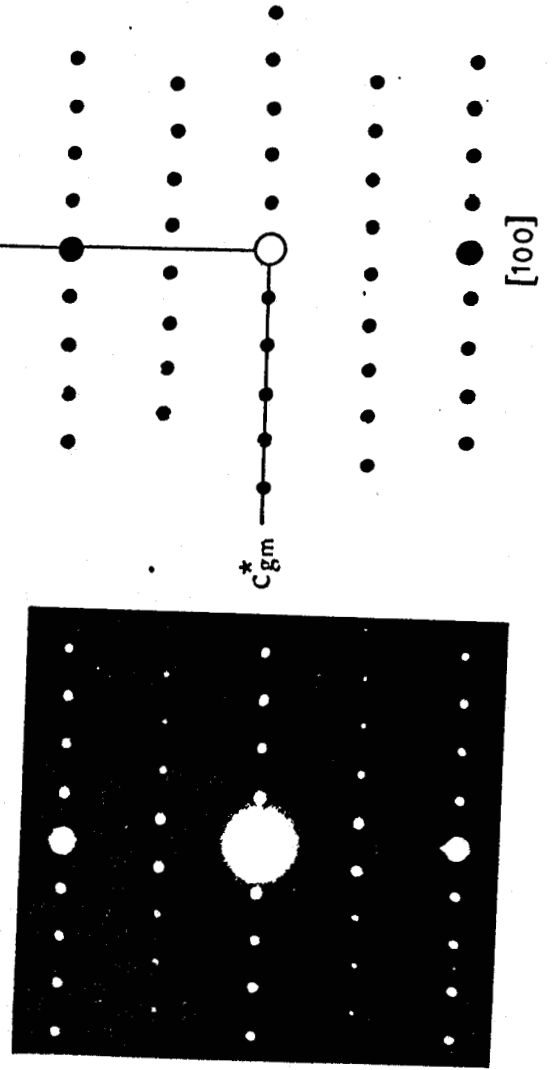
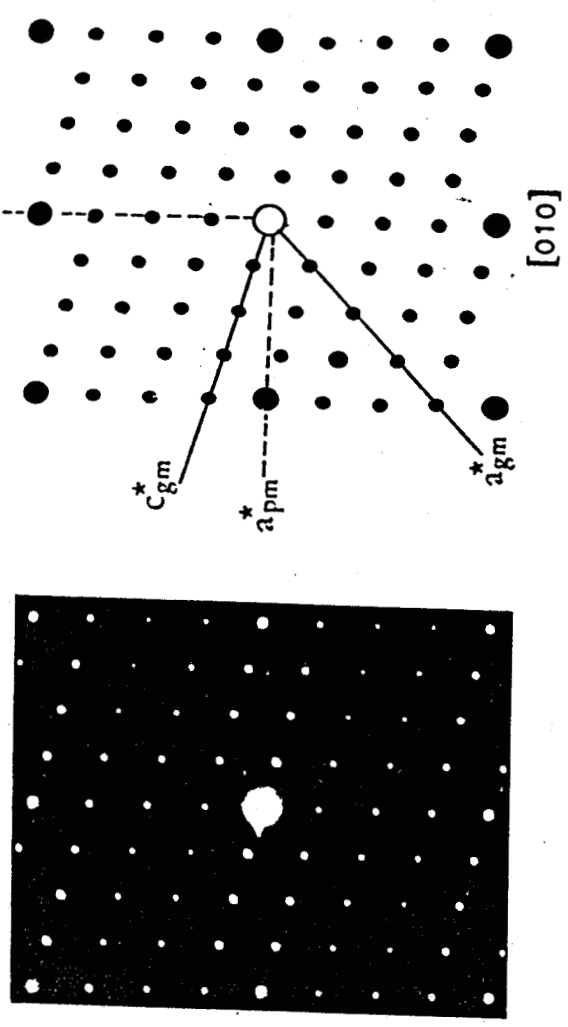


Figure 19. Cliché de diffraction électronique de β_1



caractérisent aussi un groupe spatial Cc ou C2/c. Le tableau II.1. rassemble les valeurs caractéristiques du spectre de poudre du composé $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ réalisé avec la radiation $\text{CuK}\alpha$ et l'indexation correspondante dans les deux systèmes (petite et grande maille). La similitude des spectres du composé défini et de la solution solide β_1 permet d'indexer de manière identique les clichés de diffraction X des échantillons cristallisés appartenant à cette dernière. Le tableau II.2. rassemble les valeurs des paramètres de la maille pour trois échantillons de fraction molaire 0,30 ; 0,40 et 0,45. La figure 20 représente la variation des caractéristiques de la petite maille correspondante. Il faut noter que son volume reste pratiquement constant lorsque la composition varie.

Certains renseignements concernant l'arrangement des cations dans la structure peuvent être déduits de l'examen du spectre de poudre de $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$: les indices des réflexions fortes qui conduisent à définir la petite maille obéissent non seulement à la condition caractéristique du groupe d'espace mais aussi à un condition d'existence particulière :

$$k + l = 2n ; (h + l = 2n).$$

Ceci est dû à l'occupation par les cations de la position 4c (ou 4d) du groupe spatial C2/c. La même remarque vaut pour la solution solide β_1 . Celle-ci étant obtenue par trempe de β , il doit exister une relation simple entre les structures de ces deux variétés.

L'étude effectuée par diffraction de neutrons sur la variété β (11) a montré que les cations occupent statistiquement l'origine et le centre de la maille cubique. La figure 21 met en évidence la transformation permettant de passer de la maille monoclinique de β_1 à une maille pseudo-quadratique préfigurant la maille cubique de β . Pour la composition $n = 0,40$ les valeurs calculées pour les paramètres de la maille pseudo-quadratique valent :

$$a = 4,089(3) \text{ \AA} ; b = 4,806(3) \text{ \AA} ; c = 4,089(3) \text{ \AA} ; \beta = 94,4(1)^\circ$$

La transformation $\beta \rightarrow \beta_1$ est donc une simple déformation de la maille cubique centrée. A la composition 0,40 le paramètre a de la maille cubique (4,393(3) \AA à 670 °C) a une valeur proche de la moyenne des paramètres

$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs} Å	I_{obs}	H K L (p.m.)	H K L (g.m.)
28,35	3,148	TF	-1 1 1	-5 1 1
29,05	3,074	TF	1 1 1	-3 1 7
29,80	2,998	F	2 0 0	2 0 6
32,15	2,784	F	0 2 0	0 2 0
37,35	2,408	F	0 0 2	-8 0 8
44,40	2,040	Mf	2 2 0	2 2 6
47,55	1,912	Mf	-2 0 2	-10 0 2
49,50	1,841	Mf	2 0 2	-6 0 14
50,10	1,821	F	0 2 2	-8 2 8
51,55	1,773	MF	-3 1 1	-7 1 -5
52,90	1,731	MF	3 1 1	-1 1 13
55,05	1,668	MF	-1 3 1	-5 3 1
55,50	1,656	MF	1 3 1	-3 3 7
58,60	1,575	MF	-2 2 2	-10 2 2

Tableau II.1.

Spectre DEBYE-SCHERRER de $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$

n	0,35	0,40	0,45
a_{gm} A	20,34 (1)	20,35 (1)	20,32 (1)
b_{gm} A	5,545 (2)	5,556 (2)	5,580 (2)
c_{gm} A	25,93 (1)	25,84 (1)	25,78 (1)
β_{gm} °	118,3 (1)	118,8 (1)	118,7 (1)
a_{pm} A	6,005 (3)	6,000 (3)	5,994 (3)
b_{pm} A	5,545 (2)	5,556 (2)	5,580 (2)
c_{pm} A	4,810 (2)	4,806 (2)	4,797 (2)
β_{pm} °	91,86 (4)	92,12 (3)	92,23 (3)
V_{pm} Å ³	160,1 (3)	160,1 (3)	160,3 (3)

Tableau II.2.

Paramètres de la maille monoclinique de β_1

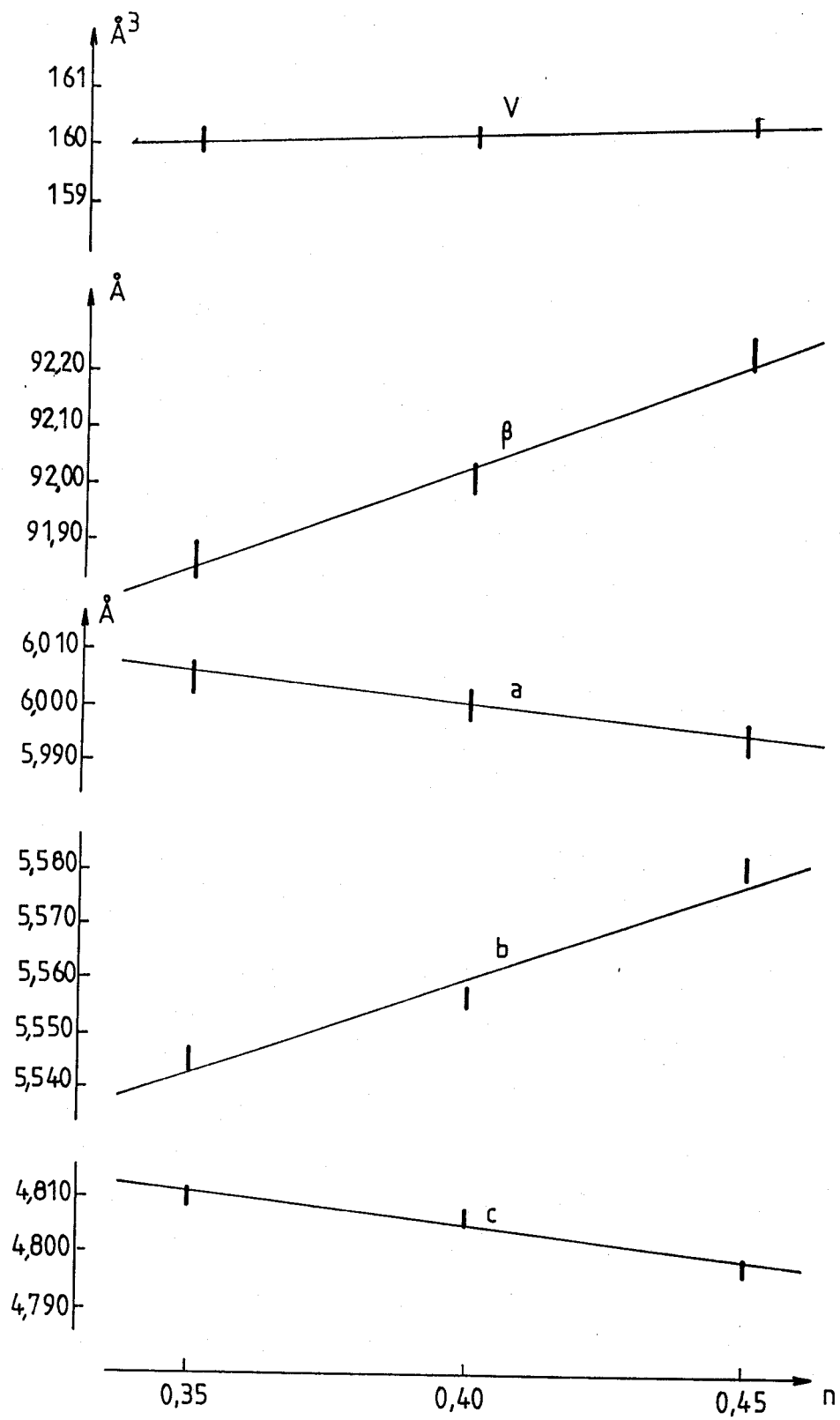


Figure 20. Paramètres de la maille

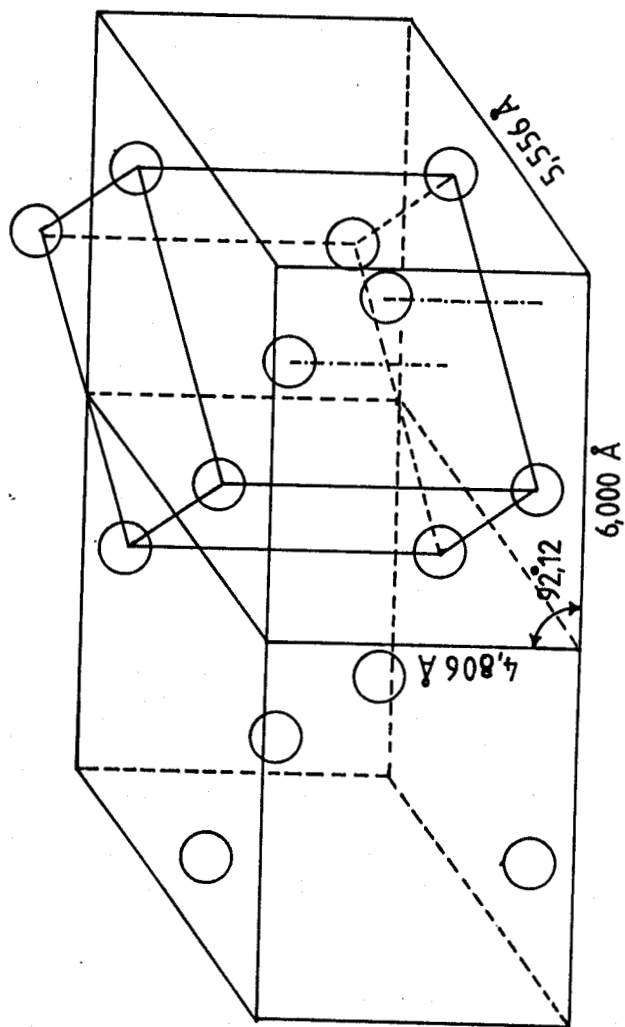


Figure 21. Transformation de la maille monoclinique en maille pseudo-quadratique.

de la maille de β_1 : 4,33 Å. Il est difficile de se prononcer sur l'évolution du réseau anionique au cours de la transformation $\beta \rightarrow \beta_1$. Cependant, l'étude de la variété β a montré que l'oxygène était vraisemblablement distribué sur l'ensemble des sites tétraédriques de l'empilement cationique, la structure pouvant être décrite comme appartenant à un type anti α -AgI. Il est prévisible que, lorsque la température diminue, l'occupation des sites oxygénés devient plus ordonnée. L'évolution inverse des paramètres (deux passent de 4,39 Å à 4,089 Å tandis que le dernier s'accroît de 4,39 Å à 4,806 Å) indique que cet ordre s'établit de manière anisotrope. On peut aussi s'interroger sur la différence entre les structures du composé défini et de β_1 . Formé à température plus faible que β_1 , il est vraisemblable que le composé défini présente un degré d'ordre encore supérieur. Celui-ci peut ne pas être limité aux seuls anions mais affecter également le réseau cationique. La formule du composé $3\text{Bi}_2\text{O}_3, 2\text{PbO}$ s'y prête bien puisqu'elle pourrait correspondre dans l'empilement à l'occupation de trois sommets d'un tétraèdre par les cations Bi^{3+} , le quatrième étant occupé par un cation Pb^{2+} . Compte tenu de la proximité des facteurs de diffusion, ceci n'entraînerait aucune modification du spectre de diffraction X de poudre. Un spectre de neutrons réalisé sur un échantillon du composé défini montre, par contre, l'existence de raies complémentaires non indexables sur la base de la maille retenue. Cependant, la multiplicité des combinaisons possibles ne permet pas de proposer à partir de ce spectre un modèle d'ordre à grande distance. Dans ces conditions le désordre structural croissant lorsque l'on passe de $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ à β_1 puis à β laisse prévoir des performances électriques évoluant dans le même sens. La différence ne devant être que de faible importance entre $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ et β_1 , très proches structuralement, mais beaucoup plus marquée avec la phase β . L'analyse des courbes de conductivité réalisée dans le chapitre III confirmera ces points.

II.2.2. Etude par diffraction de rayons X de β_2 $\text{Bi}_{0,571}\text{Pb}_{0,428}\text{O}_{1,286}$ ($n = 0,60$)

Pour les valeurs de $n > 0,50$ le refroidissement de β conduit à la variété β_2 . Des études structurales de β_2 ont déjà été entreprises au laboratoire [10] mais la mauvaise qualité des cristaux et l'existence d'une surstructure n'avaient permis qu'une approche. L'intérêt de cette phase tant du point de vue fondamental que du point de vue des applications dans le domaine des électrolytes solides nous a incité à reprendre l'étude de la structure sur des cristaux de meilleure qualité et à approfondir le problème de la surstructure.

II.2.2.1. Préparation et choix des monocristaux:

Les échantillons monocristallins de bonne qualité ont été obtenus à partir d'une préparation de composition $n = 0,60$ en fraction molaire de PbO (soit $x = 0,428$) portée à 630°C pendant 24 h, refroidie jusqu'à 500°C , maintenue en palier 24 h puis sortie du four. Cette composition a été choisie pour sa facilité d'obtention et pour constituer un point de comparaison avec les études précédentes de DEMONCHY [8]. Les cristaux obtenus se présentent sous forme de lamelles très fines. Plusieurs ont été testés par les méthodes du cristal tournant et la qualité des taches de diffraction examinée soigneusement. Un échantillon a montré l'existence de réflexions bien ponctuelles au lieu des formes en bâtonnets fréquemment rencontrées.

4θ	d Å	h k l
34,98	5,0704	0 0 1
56,65	3,1507	1 0 1
62,91	2,8440	1 1 0
64,95	2,7569	S
70,84	2,5342	0 0 2
76,51	2,3526	S
82,85	2,1796	S
84,26	2,1558	1 0 2
90,19	2,0104	2 0 0
96,24	1,8909	1 1 2
108,20	1,6951	2 1 1
112,33	1,6376	S
114,77	1,6057	S
117,21	1,5751	2 0 2
118,82	1,5557	1 0 3
126,96	1,4654	2 1 2
131,41	1,4210	2 2 0
145,98	1,2961	3 0 1

Tableau II.3.

Spectre DEBYE-SCHERRER de β_2 pour $x = 0,428$ $a = 4,02$ Å $c = 5,06$ Å $\lambda = \text{CuK}_\alpha$

4θ	d Å	h k l
35,44	5,018	0 0 1
57,26	3,115	1 0 1
63,66	2,809	1 1 0
71,48	2,510	0 0 2
85,64	2,124	1 0 2
91,18	1,988	2 0 0
97,20	1,872	1 1 2
109,50	1,675	2 1 1
118,52	1,558	2 0 2
119,84	1,542	1 0 3

Tableau II.4.

Spectre DEBYE-SCHERRER de PbO (rouge) (d'après WYCKOFF)

$$a = 3,9729 \text{ \AA} \quad c = 5,0192 \text{ \AA} \quad \lambda = \text{CuK}_{\alpha}$$

II.2.2.2. Etude photographique

Une fois le monocristal sélectionné, nous avons réalisé une étude photographique sur chambres de WEISSENBERG et de précession. Cette étude confirme les résultats obtenus antérieurement. La maille fondamentale est de symétrie quadratique avec pour paramètres

$$a = 4,021(1) \text{ \AA} \text{ et } c = 5,054(2) \text{ \AA}.$$

Le réseau réciproque a été reconstruit à partir des plans hhl et des plans hk0, hkl. Il n'y a pas d'extinctions systématiques sur les réflexions hkl (tels que h, k, l, $\neq 0$). Concernant les réflexions du type hk0, il existe une extinction systématique pour $h + k = 2n + 1$. En revanche, les réflexions hhl et Okl ne montrent aucune extinction systématique. La présence de miroirs perpendiculaires et parallèles au paramètre réciproque c^* ainsi que ces conditions d'extinctions déterminent le groupe d'espace

$P 4/nmm$, groupe centrosymétrique. (On verra ultérieurement qu'une non-centrosymétrie, est engendrée par la maille de surstructure). Rappelons que PbO rouge de symétrie quadratique présente un cliché de poudre similaire à celui de β_2 particulièrement pour $n = 0,60$ (Voir les tableaux II.3. et II.4.), exception faite des réflexions de surstructure. Ceci confirme indirectement le choix du groupe d'espace puisque PbO cristallise également dans le groupe d'espace $P 4/nmm$ avec

$$a = 3,97 \text{ \AA} ; c = 5,02 \text{ \AA} ; Z = 2 .$$

II.2.2.3. Existence d'une surstructure

Un cliché de cristal tournant autour de la diagonale $a^* + b^*$ exposé 24 h au rayonnement montre des strates faibles de part et d'autre des strates fondamentales. Des clichés de WEISSENBERG ont permis de reconstruire le plan h h l de la maille réciproque fondamentale. Ils mettent en évidence les réflexions de surstructure et une périodicité suivant l'axe c^* de

$$2c = 10,15 \text{ \AA}.$$

$$c_S = 2 c_{\text{fondamental}}$$

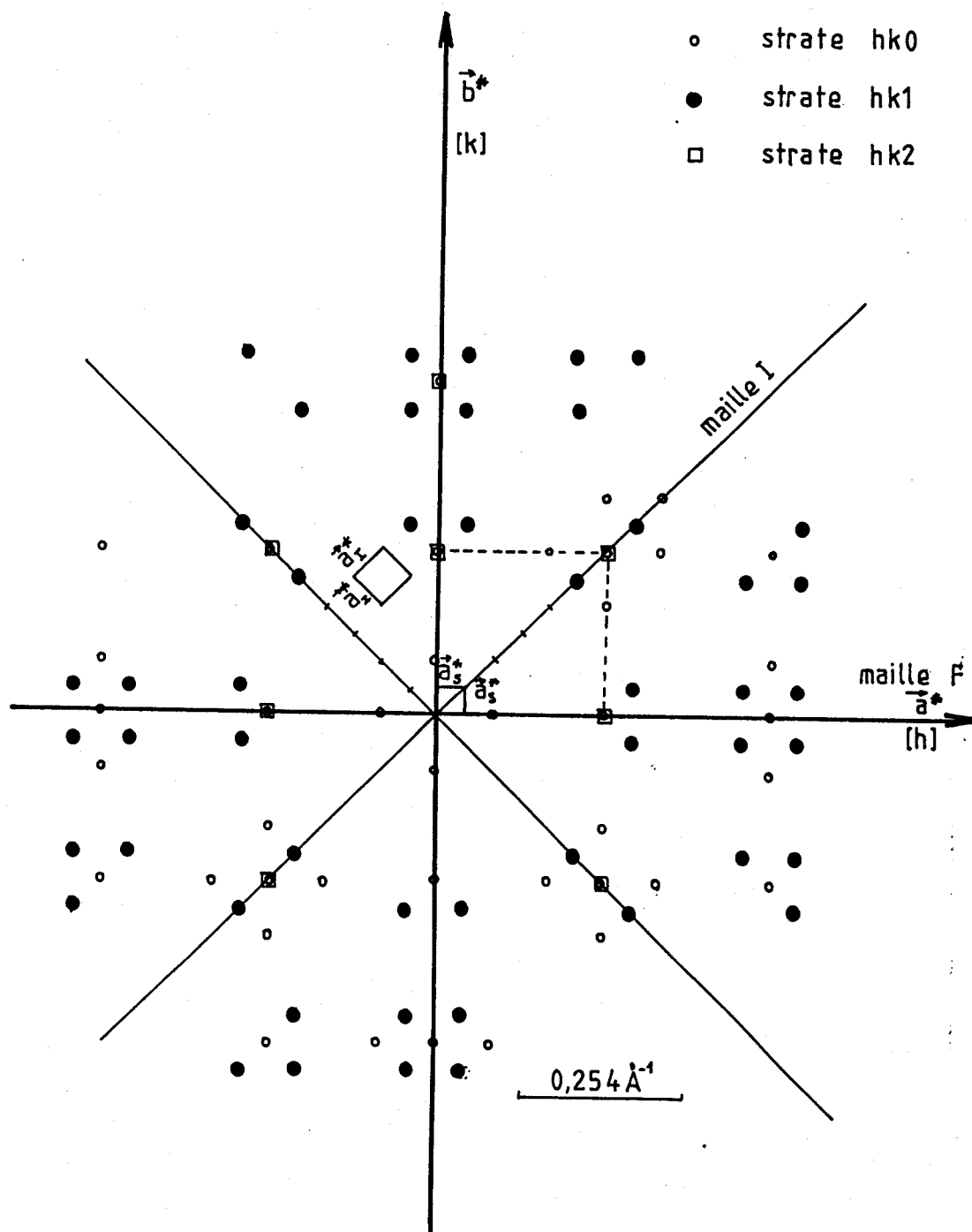


Figure 22. Réseau réciproque de β_2

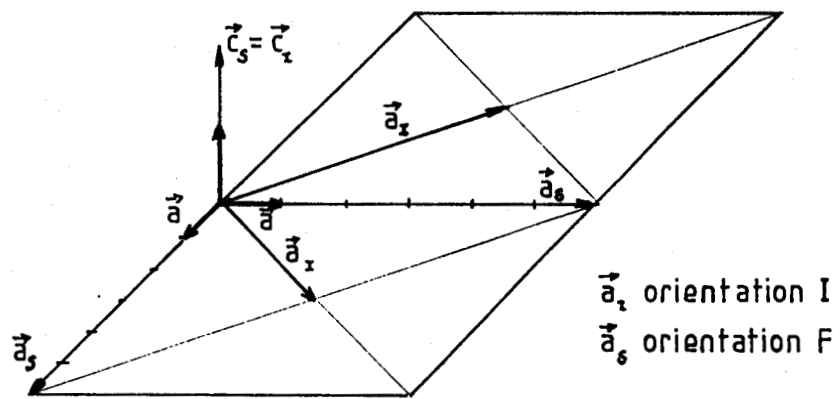


Figure 23. Transformation de la maille de surstructure dans le réseau de BRAVAIS F en réseau I.

En explorant les strates $h k 0$, $h k 1$, $h k 2$, par la méthode de précession, on voit apparaître les réflexions de surstructure dont la période, suivant a et b , est

$$6 a = 24,18 \text{ \AA.}$$

$$a_S = 6 a_{\text{fondamental}}$$

Il existe donc une maille quadratique $a_S = 24,18 \text{ \AA}$, $c_S = 10,15 \text{ \AA}$.

Le réseau réciproque reconstitué est représenté sur la figure 22. L'indexation des réflexions suivant cette maille montre que les réflexions présentes vérifient :

$h k 0$	h et k pairs
$h k 1$	$h = 6n \pm 1$ et $k = 6n \pm 1$
$h k 2$	h et k pairs
$h k l$	h, k et l de même parité

Cette dernière condition correspond à un réseau de BRAVAIS F. Or, dans la symétrie quadratique, les conventions internationales n'autorisent que le réseau I. Pour satisfaire à ces conventions, nous avons dû transformer le réseau F initialement retenu en réseau I. Pour cela, il suffit de considérer la maille construite sur les diagonales. Dans ces conditions, il nous est nécessaire de choisir la maille de surstructure quadratique réseau de BRAVAIS I (fig. 23) :

$$a_I = 6/\sqrt{2} a = b_I \quad \text{et} \quad c_I = c_S = 2c$$

a_I est dirigé suivant la diagonale de (a, a) de la maille fondamentale. Dans cette nouvelle maille I, l'indexation des réflexions présentes vérifie :

$h k l$	$h + k + l = 2n$ (condition I)
$h k 0$	$h + k = 2n$
$h h l$	$l = 2n$
$0 k l$	$k + l = 2n$
$0 0 l$	$l = 2n$

Un test de génération de signal de second harmonique effectué sur un échantillon de β_2 ($n = 0,60$) montre l'absence de centre de symétrie. Dans ces conditions la résolution de la surstructure sera tentée dans le groupe non centrosymétrique :

I 4mm.

La maille quadratique 4,03 Å x 4,03 Å x 5,07 Å est une maille moyenne. La maille réelle est donc 6 x 6 = 36 fois plus volumineuse. Elle nous amène à formuler plusieurs hypothèses sur son origine possible.

- Elle ne peut être attribuée à un simple ordre cationique Bi^{3+} , Pb^{2+} , les facteurs de diffusion de ces atomes sont trop voisins pour entraîner des réflexions de surstructure aussi nettes (quelques-unes sont même visibles sur les clichés de poudre).

- Elle peut être due à un ordre au sein du réseau anionique lacunaire, mais sa mise en évidence sera très difficile eu égard à la faiblesse du pouvoir diffusant des O^{2-} par rapport à ceux des atomes métalliques. Là aussi, l'importance de la surstructure est peu compatible avec cette hypothèse.

- Elle peut également provenir d'un déplacement des atomes métalliques hors de leur position symétrique. Cette hypothèse semble la plus vraisemblable, surtout en présence de Bi^{3+} .

Enfin, il est tout à fait possible que les deux dernières causes coexistent.

II.2.2.4. Mesure de l'intensité des réflexions - Collecte des données

Le monocristal sélectionné a la forme d'une plaquette parallélépipédique de dimensions.

352 μm x 160 μm x 10 μm .

L'observation au microscope du cristal nous a permis d'indexer les faces dont les positions sont repérées par rapport aux axes (fig. 24) réciproques définis lors de l'étude photographique. Le volume du cristal est

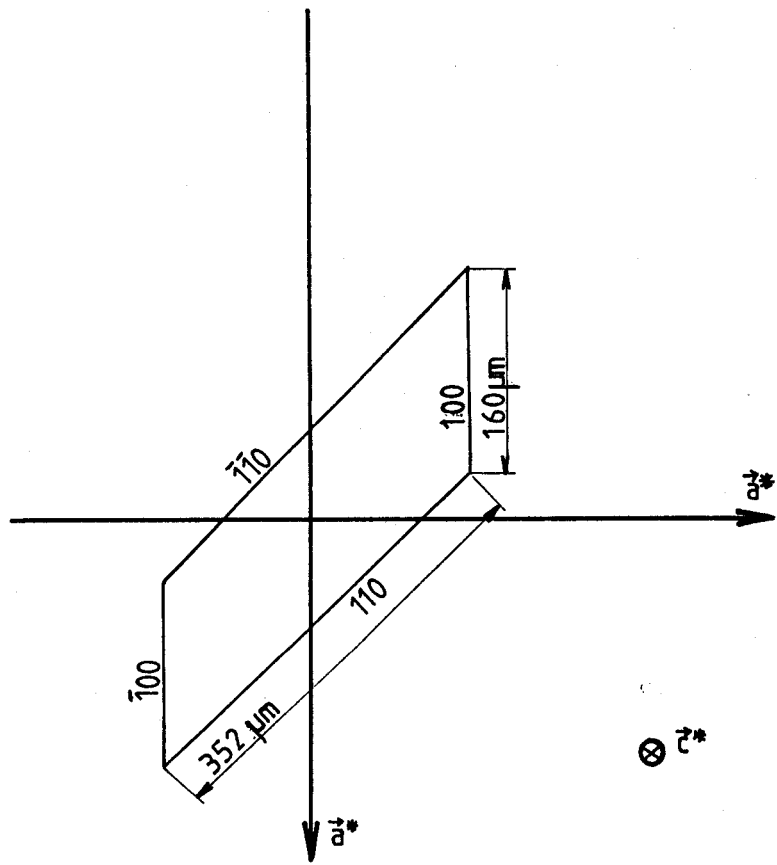


Figure 24. Forme du cristal

évalué à $0,373 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$. Le coefficient d'absorption linéaire est donné par la formule :

$$\mu/\rho = W_{\text{Bi}}(\mu/\rho)_{\text{Bi}} + W_{\text{Pb}}(\mu/\rho)_{\text{Pb}} + W_{\text{O}}(\mu/\rho)_{\text{O}}$$

où ρ est la masse spécifique du cristal en g/cm^3 .

μ/ρ est le coefficient d'absorption massique de l'élément en g^{-1}cm^2 .

W est la fraction massique de l'élément.

	Bi	Pb	O
W	0,522	0,387	0,089
μ/ρ	120	120	1,30
$W(\mu/\rho)$	62,6	46,4	0,12

On en déduit $\mu/\rho = 109,1$. Les mesures de masse volumique de β_2 [10] conduisent à $\mu = 109,1 \times 9,10 = 993 \text{ cm}^{-1}$.

Les mesures des intensités des réflexions ont été réalisées à l'aide du diffractomètre automatique PHILIPS PW1100 de l'Université de Lille (rayonnement $\text{Mo K}\alpha = 0,7107 \text{ \AA}$ isolé par un monochromateur de graphite). Ce travail s'est déroulé en deux sessions :

- 1ère session : mesure des intensités de la maille moyenne
- 2ème session : mesure des intensités de la maille multiple.

11.2.2.5. 1ère session : étude de la maille moyenne

Après la recherche de maille et affinement des paramètres, le diffractomètre fournit une maille quadratique $a = 4,02 \text{ \AA}$, $c = 5,06 \text{ \AA}$, ce qui est en bon accord avec les études photographiques. Après enregistrement du profil de la réflexion 400, on choisit les conditions optimales de mesures des intensités :

Largeur d'exploration en $\theta = \text{SWD} = 1,2^\circ$

Incrément angulaire SPE = $0,03^\circ$.

Exploration de un demi-espace réciproque limité à

$h_{\text{max}} = k_{\text{max}} = 6$ et $l_{\text{max}} = 7$ dans un domaine $2^\circ < \theta < 30^\circ$.

De cette manière, 267 réflexions ont été mesurées, après élimination des réflexions faibles ($I < 2 \sigma(I)$), il reste 261 réflexions.

Grâce au programme REGROUP, les réflexions ont été rassemblées par groupe d'équivalentes en tenant compte du groupe de LAUE 4/mmm.

Etant donné la présence d'éléments lourds tels que le bismuth et le plomb, et la forme en plaquette du cristal, il est indispensable de corriger les intensités observées de l'absorption. Les éléments lourds ont en effet un pouvoir diffusant élevé tandis que les atomes d'oxygène diffusent peu et seraient très difficiles à localiser dans la maille si les intensités étaient entachées d'écarts systématiques dus à l'absorption. Le programme ABSCOR [14] a été utilisé pour réaliser les corrections sur les 261 réflexions, les valeurs extrêmes du facteur de transmission valent :

$$T_{\min} = 0,0239 \quad T_{\max} = 0,360$$

L'écart important entre T_{\min} et T_{\max} montre bien la nécessité de corrections d'absorption performantes.

Le programme PTIM réalise ensuite la moyenne entre plans équivalents et la préparation des données pour l'affinement des paramètres. Les facteurs de diffusion de Bi^{3+} et Pb^{2+} utilisés sont ceux de CROMER et WABER [12] et pour O^{2-} ceux de TOKONAMI [13]. Les facteurs de diffusion de Bi^{3+} et Pb^{2+} ont été de plus corrigés de la dispersion anormale dont les composantes valent pour la radiation $\text{MoK}\alpha$:

Bi	$\Delta f' = 4,861$	$\Delta f'' = 10,559$
Pb	$\Delta f' = 4,133$	$\Delta f'' = 10,102$

D'un point de vue pratique, la structure a été déterminée au moyen de la méthode de l'atome-lourd puis en alternant synthèses de FOURIER-différence et affinements par moindres carrés.

La synthèse de PATTERSON montre l'existence d'un pic intense et volumineux en $(1/2, 1/4, 0,22)$. L'examen du groupe spatial conduit donc à occuper la position 2c par les atomes métalliques en $(1/4, 1/4, 0,22)$.

Dans un premier temps, la position 2c a été initialisée à (1/4, 1/4, 0,23) et le facteur d'agitation thermique isotrope B fixé à 3 Å². Les affinements par moindres carrés peuvent être utilement comparés en déterminant le facteur de reliabilité.

$$R\% = \frac{\sum |F_{obs} - F_{cal}|}{\sum |F_{obs}|} \cdot 100 \quad F = \text{facteur de structure}$$

Au bout de 6 cycles d'affinement le facteur de reliabilité atteint 5,8% et on obtient :

Atome	Position	taux d'occupation	x	y	z	B
Bi	2c	1	1/4	1/4	0,226(1)	4,0(1)

Une synthèse de FOURIER-différence effectuée après cet affinement montre un reste de densité électronique au voisinage de la position précédente. Elle correspond à une position 8i que nous avons introduite dans l'affinement. Après six cycles, la valeur de R obtenue est de 3,9% pour la répartition présentée dans le tableau suivant:

Atome	Position	Nombre d'atomes	x	y	z	B
Bi,Pb	2c	1,6	1/4	1/4	0,164(4)	2,6(4)
Bi,Pb	8i	0,4	1/4	0,191(2)	0,224(1)	1,5(3)

Remarque

L'affinement du taux d'occupation et/ou du facteur d'agitation thermique soit simultanément, soit alternativement, entraîne une divergence de l'affinement, aussi avons-nous procédé pas par pas. Ceci peut s'expliquer si l'on rappelle que ces deux facteurs sont fortement corrélés. En outre, le fait de travailler sur une maille moyenne complique encore la situation. En effet deux pics physiquement séparés dans la maille réelle peuvent se superposer artificiellement dans la maille moyenne. Ceci peut même entraîner

un décalage des maxima de densité. Cette remarque conduit à interpréter avec prudence les valeurs numériques tirées de cette étude, celles-ci pouvant être entachées d'une erreur systématique non prise en compte dans l'écart-type.

Deux synthèses de FOURIER-différence successives ont permis de localiser des maxima compatibles avec les positions des atomes d'oxygène. La première O_1 correspond à une position de type 8i. La seconde de coordonnées $(3/4, 1/4, 0)$ correspond au site occupé par l'oxygène dans PbO quadratique.

Pour tenter d'estimer le facteur d'occupation de ces positions nous avons bloqué dans une première étape leur facteur d'agitation à 3 \AA^2 . Dans une deuxième étape, les sites ont été peuplés proportionnellement aux facteurs d'occupation de la première étape en respectant globalement l'occupation totale. Les résultats consignés dans le tableau II.5. abaissent la valeur de R à 3,2%.

La valeur obtenue pour le taux d'occupation du site O_1 est physiquement trop élevée, elle ne peut en effet dépasser 2 à cause de l'encombrement stérique. Cet "excès de remplissage" se répercute sur le facteur d'agitation thermique de la position qui est important. On peut cependant raisonnablement admettre que l'affinement reste significatif des occupations relatives des sites. Il indique que le site O_1 est nettement plus occupé que le site O_2 : sans doute l'est-il totalement (taux d'occupation = 2), l'excédent (soit 0,57 anion dans notre cas) se répartissant de manière statistique sur les sites O_2 .

Nous avons effectué un dernier affinement en fixant l'occupation du site O_1 à 2 atomes et celle du site O_2 à 0,57 conformément à la formule.

Les résultats de ce calcul sont rassemblés dans le tableau II.6.

La valeur du facteur de reliabilité vaut 3,3%. Les variations des paramètres affinés entre les deux processus restent inférieures aux écarts-types. C'est à partir de ces dernières données que nous avons effectué les calculs de distances.

Le tableau II.7. rassemble les distances interatomiques les plus significatives.

Atomes			Atomes /formule	x	y	z	B
M ₁	2c	Bi, Pb	0,4	0,25	0,25	0,162	2,5(6)
M ₂	8i	Bi, Pb	1,6	0,25	0,190(2)	0,223(1)	1,2(3)
O ₁	8i	Oxygène	2,17	0,75	-0,04(3)	0,20(5)	9,9
O ₂	2a	Oxygène	0,39	0,75	0,25	0	2,2

Tableau II.5.

Atomes			Atomes /formule	x	y	z	B
M ₁	2c	Bi, Pb	0,4	0,25	0,25	0,163(4)	2,5(5)
M ₂	8i	Bi, Pb	1,6	0,25	0,190(2)	0,223(2)	1,1(3)
O ₁	8i	Oxygène	2	0,75	-0,04(3)	0,23(2)	9,0(7)
O ₂	2a	Oxygène	0,57	0,75	0,25	0	6,0(4)

Tableau II.6.

Discussion

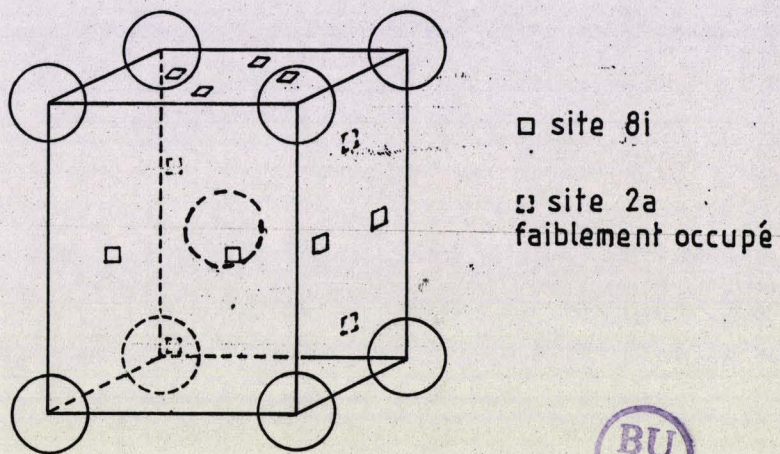
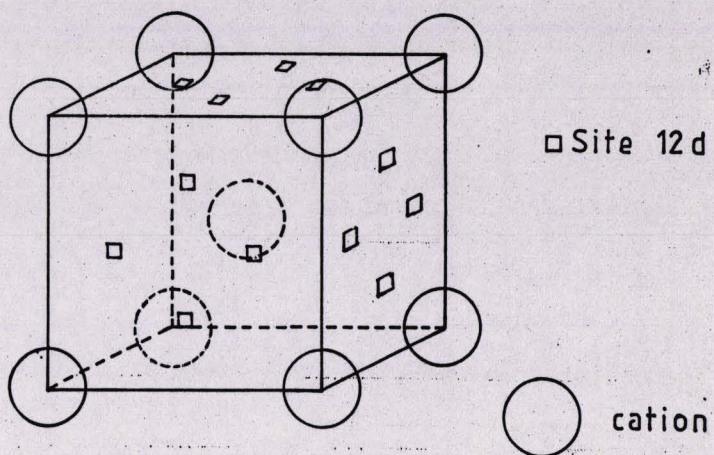
Il est intéressant de comparer les résultats obtenus à ceux de DEMONCHY (tableau II.8.). D'une manière générale, on peut noter que nous sommes en présence d'une structure plus ordonnée que celle décrite par ce dernier. En effet, la structure moyenne a pu être décrite dans notre cas sur la base de 2 sites métalliques et 2 sites oxygénés au lieu de 3 dans chaque cas pour DEMONCHY. Si les occupations respectives sont différentes, les valeurs des coordonnées des sites communs sont très proches.

Cet écart peut s'expliquer par la différence des méthodes de préparation des cristaux. En effet, DEMONCHY obtient ses échantillons par trempe à partir de 600 °C, c'est-à-dire à partir de la phase β , naturellement plus désordonnée, la transformation $\beta \rightarrow \beta_2$ s'effectuant rapidement au cours de la trempe. Dans notre cas la trempe s'est effectuée à 500 °C, c'est-à-dire en-dessous de la température de transformation $\beta \rightarrow \beta_2$. Il est donc normal d'obtenir une organisation plus ordonnée du réseau atomique.

Ce phénomène s'explique très bien si l'on compare la structure de β_2 , telle que nous l'avons déterminée, à celle de β . Nous avons représenté sur la figure 25 la structure de β_2 en amenant l'origine sur un atome métallique de façon à faciliter la comparaison avec β . On s'aperçoit que la différence fondamentale provient de l'occupation privilégiée de certains sites oxygénés favorisant ainsi la formation de couches (Bi,Pb)O orientées perpendiculairement à l'axe 4. Entre ces couches demeurent des ions O^{2-} correspondant au site 2a faiblement occupé. Entre la structure β et la structure β_2 , la diminution d'occupation des sites 2a entraîne une augmentation de la distance entre les couches Bi-O. Un fait analogue a été observé par CONFLANT [15] dans les phases rhomboédriques formées entre Bi_2O_3 et les oxydes alcalino-terreux. La diminution de l'effet d'écran dû aux anions situés entre les couches entraîne l'augmentation de la répulsion entre ces couches et l'accroissement du paramètre de maille dans la direction perpendiculaires aux couches.

Il est tout à fait significatif pour confirmer ce point de considérer l'évolution du paramètre de maille (tableau II.9.) lorsque x s'accroît.

Structure cubique β



Structure quadratique β_2



Figure 25. Comparaison des structures idéalisées de β_2 et β .

M_1-M_1	3,29(2)	M_1-O_1	2,35(6)
			2,16(10)
M_2-M_2	0,34(1)	M_1-O_2	2,17(1)
	0,48(2)		
		M_2-O_1	2,12(7)
M_1-M_2	0,39(2)		2,37(10)
	3,792(8)		2,465(7)
	3,32(2)		2,21(5)
	3,60(1)		2,46(10)
			2,54(6)
O_1-O_2	1,65(11)	M_2-O_2	2,10(1)
	2,47(6)		2,32(1)
			2,52(1)

Tableau II.7. Distances significatives (Å)

Atomes	Atomes /formule	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$	
M_1 2c	Bi, Pb	1,27	0,25	0,25	0,232(1)	3,1(1)
M_2 2c	Bi, Pb	0,414	0,25	0,25	0,181(2)	3,1(2)
M_3 8i	Bi, Pb	0,316	0,25	0,164(3)	0,235(2)	0,7(2)
O_1 2a	Oxygène	0,54(6)	0,75	0,25	0	3
O_2 2c	Oxygène	0,20(12)	0,25	0,25	0,84(4)	3
O_3 8i	Oxygène	1,24(16)	0,25	0,07(1)	0,821(9)	3

Tableau II.8. Coordonnées atomiques selon DEMONCHY

Lorsque le nombre de sites oxygénés diminue, le paramètre c croît nettement. Ceci est conforme à notre hypothèse puisque dans ce cas le nombre d'anions entre les couches Bi-O diminue également ce qui accentue l'effet de répulsion. Celui-ci l'emporte sur la diminution globale de charge des feuillets résultant du remplacement des cations Bi^{3+} par Pb^{2+} . Il s'agit, là encore, d'un comportement tout à fait analogue à celui observé par CONFLANT. Il faut rappeler enfin que la forme elle-même des monocristaux de variété β_2 (plaquettes perpendiculaires à l'axe c) traduit bien cette dissymétrie d'occupation conduisant à une structure en feuillets aisément clivables.

Au sein de chacune des positions oxygénées 2a et 8i l'occupation elle-même est statistique tout au moins en ce qui concerne la maille moyenne. Il est toutefois important de vérifier qu'il n'y a pas incompatibilité stérique entre les deux sites, en effet une occupation simultanée partielle est obligatoire pour accueillir la totalité des anions de la formule.

Les distances calculées entre sites O_1 et O_2 montrent qu'une seule des distances (1,652 Å) est franchement incompatible avec une occupation simultanée. Ceci veut dire que si l'arrangement ne peut être totalement aléatoire la double occupation est parfaitement possible.

Quoi qu'il en soit, le schéma lui-même est vraisemblablement complexe et il n'est pas possible de le préciser davantage. Il faut noter de plus qu'il évolue forcément avec la composition puisque le taux de lacunes change en même temps.

L'examen de la structure souligne les importantes possibilités de migration des ions O^{2-} puisqu'il existe bien sûr de très nombreux sites vacants. La faible occupation des sites 2a et leur localisation entre des feuillets BiO en fait de bons candidats potentiels. Le tableau des valeurs des longueurs de liaison montrent des distances cation-anion s'échelonnant entre 2,10 Å et 2,52 Å. Toutes sont physiquement acceptables. Dans ce cas, une distance de 2,10 Å correspond à une liaison assez forte et l'anion impliqué aura des difficultés à migrer. A l'inverse, une distance de 2,52 Å est l'indication d'une liaison très lâche et l'anion occupant le site peut être très mobile, la mobilité pouvant cependant être gênée par la présence d'anions beaucoup plus liés. Ces diverses constatations permettront de

	Formule		a	c
Bi_{1-X}	Pb_X	$\text{O}_{1,5-X/2}$	A	A
$\text{Bi}_{0,667}$	$\text{Pb}_{0,333}$	$\text{O}_{1,333}$	4,064(1)	4,973(2)
$\text{Bi}_{0,616}$	$\text{Pb}_{0,384}$	$\text{O}_{1,308}$	4,044(1)	5,021(2)
$\text{Bi}_{0,571}$	$\text{Pb}_{0,429}$	$\text{O}_{1,286}$	4,021(1)	5,065(2)
$\text{Bi}_{0,519}$	$\text{Pb}_{0,481}$	$\text{O}_{1,260}$	4,001(1)	5,131(2)
$\text{Bi}_{0,462}$	$\text{Pb}_{0,538}$	$\text{O}_{1,231}$	3,987(1)	5,183(2)

Tableau II.9. Evolution des paramètres de β_2 d'après DEMONCHY

(+1/2, +1/2, +1/2)

16e	1	x y z	\bar{x} \bar{y} z	\bar{x} y z	x \bar{y} z	h k l: h+k+l=2n
		y x z	\bar{y} \bar{x} z	\bar{y} x z	y \bar{x} z	0 k l: k+l= 2n
						h h l: l= 2n
8d	m	x 0 z	\bar{x} 0 z	0 x z	0 \bar{x} z	
8c	m	x x z	\bar{x} \bar{x} z	\bar{x} x z	x \bar{x} z	
4b	mm	0 1/2 z	1/2 0 z			h k l: l=2n(h+k=2n)
2a	4mm	0 0 z				

Tableau II.10. Groupe I 4mm n° 107

comprendre pourquoi la conductivité de β_2 est au demeurant plus modeste que celle de β .

II.2.2.6. 2ème session : étude de la surstructure

Après la première session de mesure nous avons effectué une recherche de maille après multiplication des paramètres de la maille fondamentale : $6a$, $6a$, $2c$. Un affinement des paramètres par le calculateur fournit une maille multiple quadratique de paramètres

$$a = 24,16 \text{ \AA} \text{ et } c = 10,12 \text{ \AA}.$$

Quelques réflexions de la maille fondamentale et quelques réflexions de surstructure détectées photographiquement ont été recherchées avec succès par le diffractomètre. Les conditions de mesures ont été les suivantes :

Largeur angulaire d'exploration en θ : $SWD = 1,2^\circ$

Incrément angulaire SPE = $0,03^\circ$

exploration de un quart d'espace réciproque limité à :

$$h_{\max} = k_{\max} = 18 ; l_{\max} = 7 \text{ et } 2^\circ < \theta < 30^\circ.$$

Le diffractomètre a collecté 687 réflexions et aucune n'a été éliminée par le critère $I < 2 \sigma(I)$.

Dans l'orientation de mesure, le réseau exploré est du type F, alors que nous avons choisi suivant les conventions internationales le réseau I contenant la même information. Pour simplifier le calcul nous avons préféré effectuer les corrections d'absorption avec l'orientation F et ensuite transformer l'indexation des réflexions pour satisfaire au réseau I. Ainsi, on évite de redéfinir les faces du cristal dans l'orientation I, la matrice U_B (matrice d'orientation du cristal par rapport au diffractomètre), ne se transformant pas de façon suffisamment simple.

D'autre part, pendant ces mesures, des réflexions beaucoup plus intenses de la maille fondamentale ont été collectées. La fonction de PATTERSON des réflexions fondamentales et des réflexions de surstructure serait de ce de fait malaisée à interpréter. Les fichiers de mesures ont

été traités pour enlever les réflexions fondamentales risquant de cacher l'information fournie par les réflexions de surstructure.

Notre démarche a été la suivante :

- 1) Correction d'absorption dans l'orientation F par ABSCOR
- 2) Transformation de l'indexation F en I par INDEX
- 3) regroupement des réflexions et élimination des fondamentales par REGROUP
- 4) Moyenne des réflexions équivalentes
- 5) Fonction de PATTERSON des réflexions de surstructure.

Corrections d'absorption

En utilisant les mêmes conditions de correction des intensités (coefficient d'absorption, orientation des faces, dimensions du cristal) on aboutit aux résultats suivants :

$$T_{\min} = 0,0119 \quad T_{\max} = 0,4562$$

Les corrections semblent acceptables puisque les quelques réflexions fondamentales équivalentes (6h, 6k, 2l) ont des intensités corrigées bien regroupées.

Transformation de l'indexation F en I

La maille quadratique correspondant au réseau F a pour paramètres $6a = 24,16 \text{ \AA}$, $2c = 10,12 \text{ \AA}$. On peut transformer le réseau F en réseau I. La figure 26 représente la projection des noeuds du réseau quadratique F et la transformation en réseau I.

Selon cette figure nous pouvons écrire les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{a}_2 &= \frac{1}{2} \vec{a}_1 + \frac{1}{2} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 &= -\frac{1}{2} \vec{a}_1 + \frac{1}{2} \vec{b}_1 \\ \vec{c}_2 &= \vec{c}_1 \end{aligned}$$

Les indices de MILLER des réflexions obéissent à la même loi de transformation :

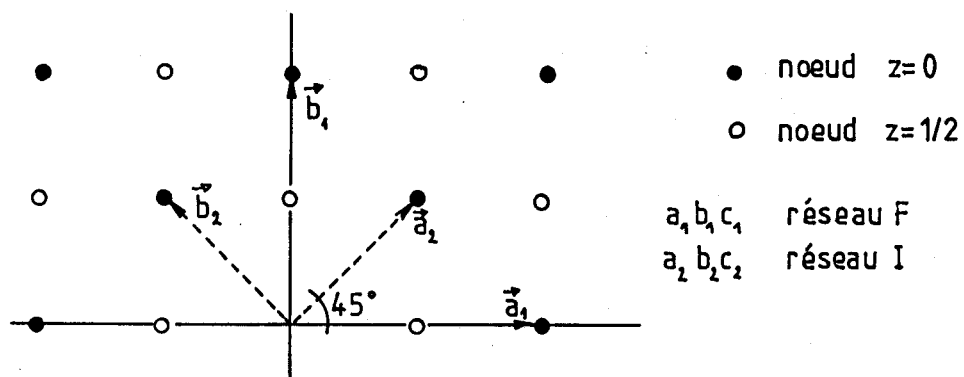


Figure 26. Projection du réseau F et transformation en réseau I

$$h_2 = \frac{1}{2} h_1 + \frac{1}{2} k_1$$

$$k_2 = -\frac{1}{2} h_1 + \frac{1}{2} k_1$$

$$l_2 = l_1$$

Regroupement des réflexions équivalentes

On rassemble les réflexions équivalentes suivant le groupe I 4mm.

Les équivalences se traduisent par :

$$h k l \quad k h l \quad h \bar{k} l \quad \bar{h} k l \quad k \bar{h} l \quad \bar{k} h l \quad \bar{k} \bar{h} l \quad \bar{h} \bar{k} l$$

Moyenne des réflexions équivalentes, synthèse de PATTERSON

Le programme PTIM a réalisé les moyennes des réflexions équivalentes et a retenu 182 intensités pour le fichier d'entrée du programme d'affinement. Afin de connaître la position des atomes métalliques dans la maille réelle, nous avons réalisé une synthèse de PATTERSON. Elle met en évidence six vecteurs interatomiques en section zéro :

vecteur	n°	1	0,28	0	0
		2	0,40	0	0
		3	0	0,28	0
		4	0	0,40	0
		5	0,16	0,16	0
		6	0,44	0,16	0

Pour interpréter cette section nous avons construit graphiquement la maille multiple (réseau I) et son occupation moyenne par les atomes métalliques.

La maille de surstructure est constituée par l'empilement de deux mailles moyennes suivant c. On déduit de l'étude de la maille moyenne les cotes des sites métalliques dans la maille

$z = 0,08$; $z = 0,42$; $z = 0,58$ et $z = 0,92$ (voir fig. 27, vue a,c).

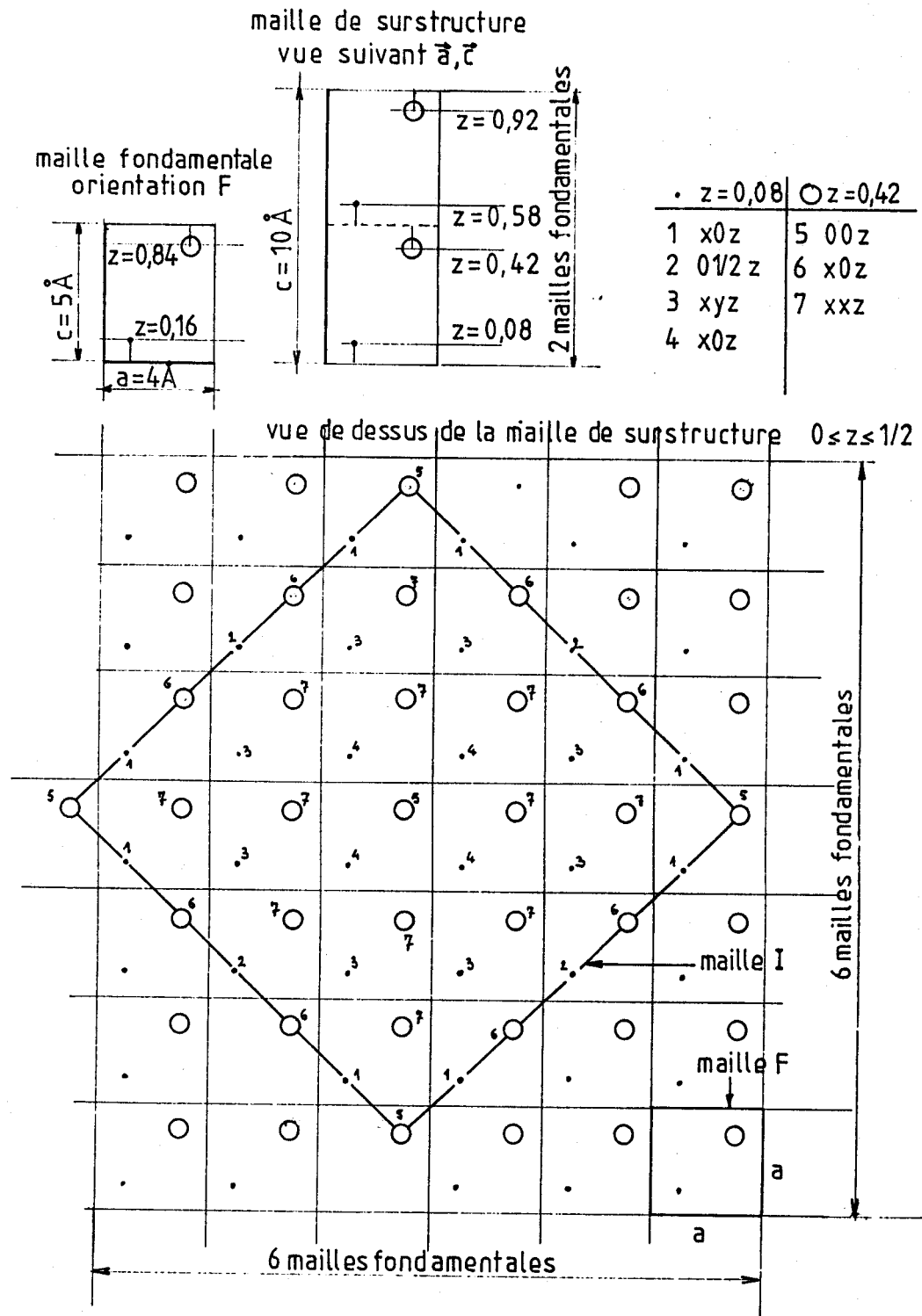


Figure 27. Interprétation de la synthèse de PATTERSON

En dessinant l'accumulation de 6 mailles fondamentales suivant a et b (orientation F) occupées par les atomes métalliques on aboutit à la figure 27 montrant la vue suivant c.

La nouvelle maille I a pour paramètres : $a = 24,16 \times \sqrt{2}/2 = 17,08$ Å et $c = 2 \times 5,060 = 10,12$ Å. Cette construction graphique obtenue à partir de la maille moyenne montre que les positions métalliques de la maille de surstructure peuvent être décrites dans le groupe I 4mm (tab. II.10 p. 101) par les positions 16e, 8d, 8c, 4b et 2a. La cote des positions 2a et 4b est donnée par l'examen de l'accumulation des deux mailles fondamentales :

$$z = 0,08; z = 0,42; z = 0,58; z = 0,92$$

Grâce à la synthèse de PATTERSON nous pourrions calculer les coordonnées des positions 16e, 8d et 8c. En effet, dans notre hypothèse, les vecteurs interatomiques n° 1, 2, 3 et 4 relient les positions 8d.

Le vecteur interatomique n° 5 relie les positions 8c.

Le vecteur interatomique n° 6 relie les positions 16e.

D'où nous déduisons les coordonnées approchées selon le tableau II.11.

L'ensemble des figures 28, 29, 30, 31 montre chaque plan métallique et son occupation par les positions numérotées ci-dessus.

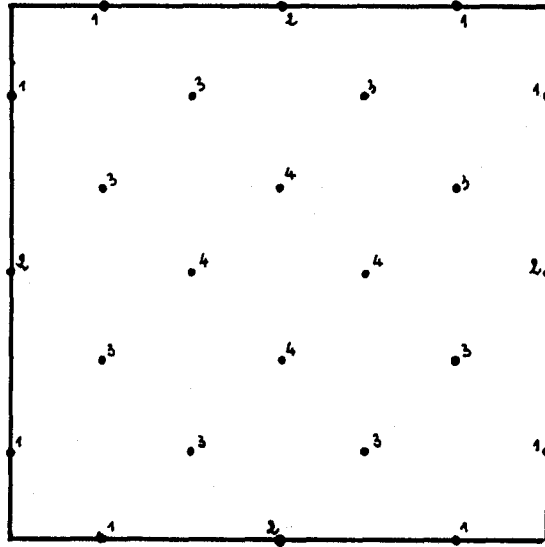
Les réflexions fondamentales qui avaient été éliminées pour éviter de compliquer la synthèse de PATTERSON ont été ajoutées au fichier d'intensités de PTIM. Le fichier comporte 233 réflexions. Le programme AFSTRU permet de réaliser l'affinement des positions décrites ci-dessus. Le facteur d'agitation thermique isotrope est fixé (à 2 \AA^2) ainsi que le taux d'occupation. La position n° 2 fixe l'origine.

Dans la maille d'orientation I il y a :

$$6 \sqrt{2}/2 \times 6 \sqrt{2}/2 \times 2 \times 2 = 72 \text{ éléments formulaires.}$$

Après 12 cycles d'affinements de ces positions on obtient les résultats du tableau II.12. : ($B = 2 \text{ \AA}^2$)

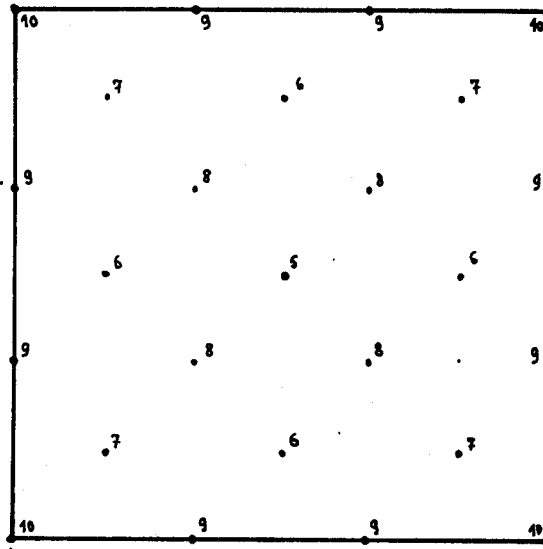
section $z=0,08$



- 1 $x = 0 \quad z = 8d$
- 2 $0 \quad 1/2 \quad z = 4b$
- 3 $x \quad y \quad z = 16e$
- 4 $x = 0 \quad z = 8d$

Figure 28. Section $z=0,08$ de la maille de surstructure

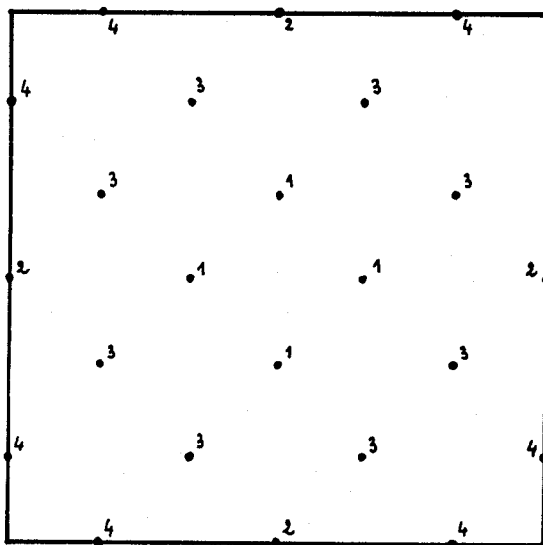
section $z = 0,42$



5	0	0	z	θ_a
6	x	0	z	θ_d
7	x	x	z	θ_c
8	x	x	z	θ_c
9	x	0	z	θ_d
10	0	0	z	θ_a

Figure 29. Section $z=0,42$ de la maille de surstructure.

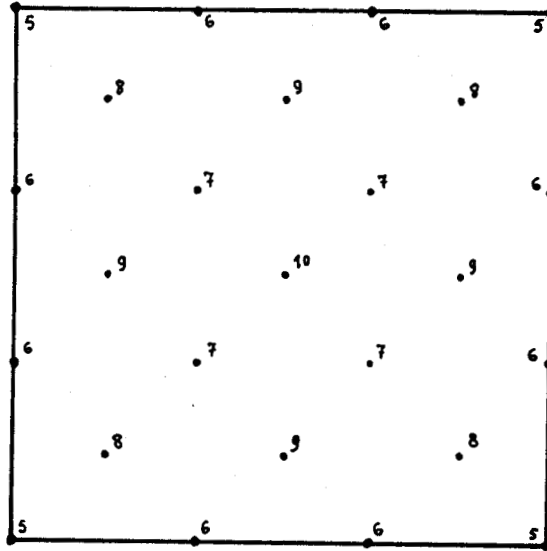
section $z = 0,58$



1 $x = 0 \quad z = 8d$
2 $0 \quad 1/2 \quad z = 4b$
3 $x \quad y \quad z = 16e$
4 $x = 0 \quad z = 8d$

Figure 30. Section $z=0,58$ de la maille de surstructure.

section $z = 0,92$



5	0	0	z	2a
6	x	0	z	8d
7	x	x	z	8c
8	x	x	z	8c
9	x	0	z	8d
10	0	0	z	2a

Figure 31. Section $z=0,92$ de la maille de surstructure.

Position n°	Site	x	y	z
1	8d	0,166	0	0,08
2	4b	0	1/2	0,08
3	16e	0,333	0,166	0,08
4	8d	0,166	0	0,58
5	2a	0	0	0,92
6	8d	0,333	0	0,92
7	8c	0,166	0,166	0,42
8	8c	0,333	0,333	0,42
9	8d	0,333	0	0,42
10	2a	0	0	0,42

Tableau II.11. Coordonnées des atomes métalliques selon la synthèse de PATTERSON

Position n°	Site	x	y	z
1	8d	0,157	0	0,087
2	4b	0	1/2	0,080
3	16e	0,322	0,155	0,082
4	8d	0,162	0	0,563
5	2a	0	0	0,841
6	8d	0,326	0	0,857
7	8c	0,172	0,172	0,356
8	8c	0,342	0,342	0,358
9	8d	0,340	0	0,368
10	2a	0	0	0,379

Tableau II.12. Résultat de l'affinement des positions métalliques avec le facteur d'agitation thermique bloqué à 2 \AA^2 .

Le facteur de reliabilité vaut 0,17. Un deuxième affinement de ces positions et du facteur d'agitation thermique (tableau II.13.) améliore sensiblement le facteur de reliabilité (11%) au bout de six cycles (RW = 8,9%)

La synthèse de FOURIER-différences effectuée à partir des résultats de ce dernier affinement ne montre pas de résidu significatif. Le faible nombre de données ne permet pas d'explicitier l'organisation du réseau oxygéné au sein de la maille de surstructure. La considération des résultats de l'affinement permet de penser que la solution proposée est acceptable. Elle indique, comme nous le pensions initialement, que la surstructure est bien due à un déplacement des cations hors de leur site. Les valeurs des facteurs d'agitation thermique sont satisfaisantes, seuls les écarts-types sur ces facteurs correspondant aux positions 00z sont élevés. Afin de corrélérer les résultats obtenus dans la maille de surstructure avec ceux tirés de l'étude de la structure moyenne, nous avons déterminé le site généré pour chacune des positions de surstructure dans la maille moyenne. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau II.14.

Les valeurs de x sont égales ou proches de 0,25. La moyenne pondérée s'établit à 0,2495. Ceci est en très bon accord avec la valeur affinée moyenne (M_1 et M_2) de 0,25. Il en est de même pour la valeur de z dont la moyenne pondérée s'établit à 0,22. Ceci correspond à la valeur affinée pour M_2 , site le plus occupé dans la maille moyenne.

Les valeurs de y sont un peu moins satisfaisantes, la moyenne pondérée était un peu inférieure à 0,25 alors que dans la maille moyenne les valeurs affinées de y valent 0,25 et 0,19. Toutefois, cette dernière valeur qui est la plus éloignée de 0,25 est proche de la coordonnée y de la position 16k (y = 0,175) qui apporte une contribution importante. Il est illusoire de vouloir préciser davantage la structure mais les résultats obtenus pour la maille de surstructure semblent en assez bon accord avec ceux de la maille moyenne.

Position n°	Site	x	y	z	B (Å ²)
1	8d	0,156(1)	0	0,092(3)	1,9(7)
2	4b	0	1/2	0,08	1,9(6)
3	16e	0,320(1)	0,155(1)	0,087(2)	2,3(5)
4	8d	0,172(1)	0	0,560(3)	2,2(6)
5	2a	0	0	0,847(5)	1,8(13)
6	8d	0,322(1)	0	0,855(3)	1,9(6)
7	8c	0,175(1)	0,175(1)	0,368(4)	3,9(7)
8	8c	0,343(1)	0,343(1)	0,356(3)	1,0(5)
9	8d	0,340(1)	0	0,371(3)	3,3(6)
10	2a	0	0	0,374(5)	2,0(12)

Tableau II.13 Résultat de l'affinement des positions métalliques et du facteur d'agitation thermique.

Site	x	y	z
8j	0,218	0,218	0,184
2c	1/4	1/4	0,160
16k	0,245	0,175	0,174
8j	0,234	0,234	0,120
2c	1/4	1/4	0,306
8j	0,284	0,284	0,290
8j	1/4	0,3	0,264
8j	1/4	0,308	0,288
8j	0,27	0,27	0,257
2c	1/4	1/4	0,252

Tableau II.14. Positions générées dans P4/nmm

CONCLUSION

Les études structurales que nous avons réalisées ont permis de préciser les caractéristiques des solutions solides β_1 et β_2 , formes métastables de la solution solide β .

Dans le cas de la solution solide β_1 l'isotypie avec le composé défini $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ a permis par diffraction d'électrons de proposer un arrangement cationique dérivant de manière simple de celui de la variété stable β .

L'étude structurale de la solution solide β_2 a pu être menée de façon complète grâce à l'obtention de monocristaux. Nous avons pu également grâce à l'étude des réflexions de surstructure, montrer que celle-ci pouvait s'expliquer sur la base d'un décalage des cations hors de leur site symétrique suivant une période de répétition correspondant à six fois le paramètre a et deux fois le paramètre c de la maille fondamentale.

Les solutions solides β_1 et β_2 sont toutes deux beaucoup plus ordonnées que la solution solide β dont elles dérivent. Les mesures de conductivité confirmeront qu'elles manifestent dès lors des propriétés de conduction ionique moins attractives.

Bibliographie

- [1] T. TAKAHASHI, M. IWAHARA et Y. NAGAI,
J. Appl. Electrochem., 2, 97, (1972)
- [2] H. A. HARWIG et A. G. GERARDS
J. Solid. State Chem., 26, 265, (1965)
- [3] I. TAKAHASHI et M. IWAHARA,
Mat. Res. Bull., 13, 1447, (1978)
- [4] M. J. VERKERK, K. KEISER ET A. J. BURGRAAF,
J. Appl. Electrochem., 10, 81, (1980)
- [5] P. DEMONCHY, P. CONFLANT, J.-C. BOIVIN et D. J. THOMAS,
C. R. Acad. Sci Ser. C, 289, 317, (1979)
- [6] C. LUCAT, G. CAMPET, J. CLAVERIE, J. PORTIER, J.-M. REAU
et HAGENMULLER, Mat. Res. Bull., 11, 167, (1976)
- [7] P. DEMONCHY, J.-C. BOIVIN et D. J. THOMAS,
C. R. Acad. Sci Ser. C, 290, 279, (1980)
- [8] P. DEMONCHY, Thèse Docteur-Ingénieur, Lille, (1981)
- [9] F. HONNART, J.-C. BOIVIN, D. J. THOMAS et K. J. DE VRIES,
Solid State Ionics, 9 et 10, 921, (1983)
- [10] J.-C. BOIVIN, Thèse d'Etat, Lille, (1975)
- [11] D. J. THOMAS, Communication privée
- [12] D. T. CROMER et J. T. WABER,
Acta. cryst., 18, 104, (1965)
- [13] M. TOKONAMI,
Acta. Cryst., 19, 486, (1965)
- [14] DE MEULENAER et H. TOMPA,
Acta. Cryst., 19, 1014, (1965)
- [15] P. CONFLANT, Thèse d'Etat, Lille, (1985)

CHAPITRE III

MESURES ELECTRIQUES

III.1. MESURES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

III.1.1. Préparation des échantillons

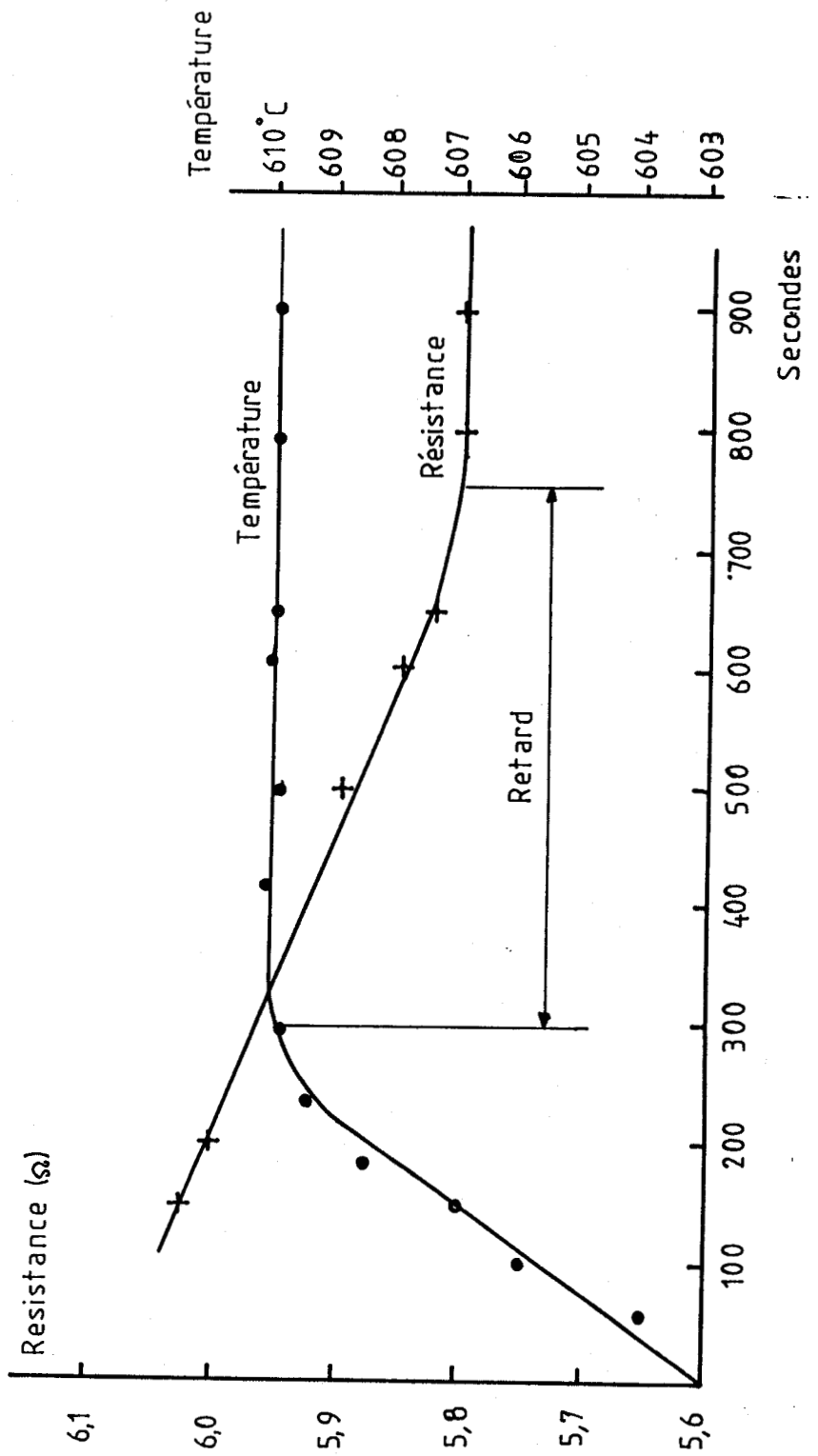
Les phases du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ ont d'abord été synthétisées selon les prescriptions définies au chapitre précédant. Après vérification de la pureté par diffraction X et broyage fin en mortier d'agate, la poudre est tamisée à 50 μm afin de disposer d'une granulométrie bien reproductible. La poudre est ensuite comprimée dans un moule cylindrique à l'aide d'une presse hydraulique. Les différents moules et la presse permettent de fabriquer des pastilles d'épaisseur de 1 à 5 mm, de diamètre 6 ou 10 mm, sous une pression de 0,5 à 5 tf/cm^2 .

L'étude préliminaire menée par DEMONCHY [1] et la pratique acquise ont conduit à fabriquer les pastilles de 6 mm de diamètre, 5 mm ou plus d'épaisseur, sous une pression de 1 tf/cm^2 pour que le démoulage soit aisé. Différents essais nous ont montré qu'une augmentation de pression n'améliore pas sensiblement la compacité finale de la pastille. Le frittage est réalisé à une dizaine de degrés en dessous de la température de fusion. Compte tenu de l'épaisseur des échantillons, on n'observe généralement pas de déformation significative due au retrait. Les compacités obtenues sont de l'ordre de 90 %.

De manière à assurer un bon contact électrique entre la pastille et l'électrode métallique de la cellule de mesure, il faut réaliser une métallisation sur les faces des pastilles frittées.

Afin d'éviter les problèmes de pollution de la surface consécutifs à l'utilisation d'une laque métallique et pour améliorer la tenue mécanique du dépôt, nous avons opté pour la technique de métallisation sous vide. Pour des raisons d'inertie chimique déjà évoquées, le métal utilisé est l'or. Un petit morceau de feuille d'or est disposé dans un creuset de tungstène qui est porté à haute température sous vide secondaire de 10^{-4} - 10^{-5} mmHg, par effet Joule (6 Volts, 2 Ampères). Plusieurs essais ont montré que 10 secondes d'évaporation permettaient d'obtenir une couche uniforme de résistance électrique négligeable. Après

Figure 32. VARIATION DE LA RESISTANCE D'UNE PASTILLE
PENDANT UN INCREMENT DE +7°C



chaque évaporation, l'uniformité du dépôt est contrôlée par mesure de la résistance électrique en plusieurs points de la surface.

III.1.2. Conductivité des phases du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ $n > 0,50$

III.1.2.1. Première série de mesures

Dans la première phase de ce travail nous ne disposions pas d'une automatisation poussée et les mesures étaient menées sans commutation automatique des échantillons et des résistances-étalons et sans programmation informatisée. Le chauffage du four était réalisé par un programmeur-régulateur HERMANN-MORITZ, les températures étaient relevées sur un voltmètre et les commutations étaient manuelles. Ainsi ces manipulations demandaient beaucoup de temps.

Les mesures ont été faites dans un premier temps pour bien définir le comportement électrique de la phase β_2 dans le domaine de composition $n > 0,50$ et afin de connaître l'évolution de son comportement avec la composition. L'expérience nous a conduit à mesurer la conductivité des échantillons au cours de plusieurs cycles de chauffage et refroidissement. En effet, l'échantillon montre une certaine variabilité de comportement entre le premier cycle et le deuxième cycle. Il a donc fallu mesurer les propriétés électriques des échantillons en s'affranchissant de cette variabilité que nous expliquerons plus tard.

La figure 32 montre l'évolution simultanée de la température relevée par le thermocouple et de la résistance de l'échantillon : cette dernière n'atteint une valeur stable que 13 minutes après que la température soit stabilisée. Pour chaque pointé nous avons attendu en moyenne 15 minutes avant de démarrer le cycle de mesure du SOLARTRON.

Les figures 33, 34, 35, 36, 37 et 38 représentent les courbes de conductivité $\log \sigma = f(1000/T)$ (ayant l'avantage de montrer des zones linéaires correspondant à la loi d'Arrhénius) pour des échantillons de fraction molaire $n = 0,50 ; 0,555 ; 0,575 ; 0,60 ; 0,65 ; 0,675$ ce qui correspond aux valeurs de x dans la formule $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_{1,5-x/2}$ selon le tableau ci-dessous :

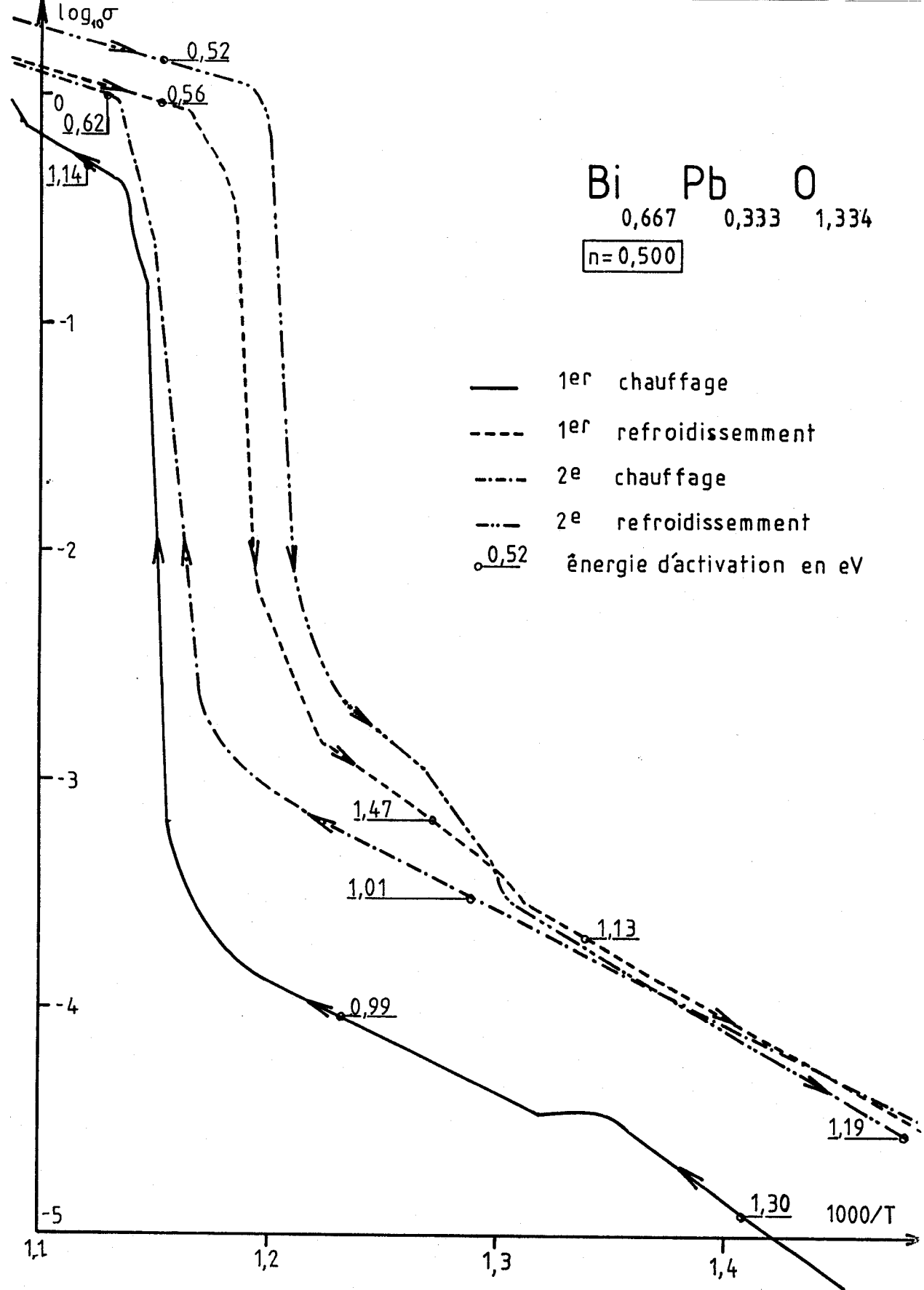


Figure 33. Conductivité ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) de $\text{Bi}_{0,667}\text{Pb}_{0,333}\text{O}_{1,334}$
 Energie d'activation (eV)

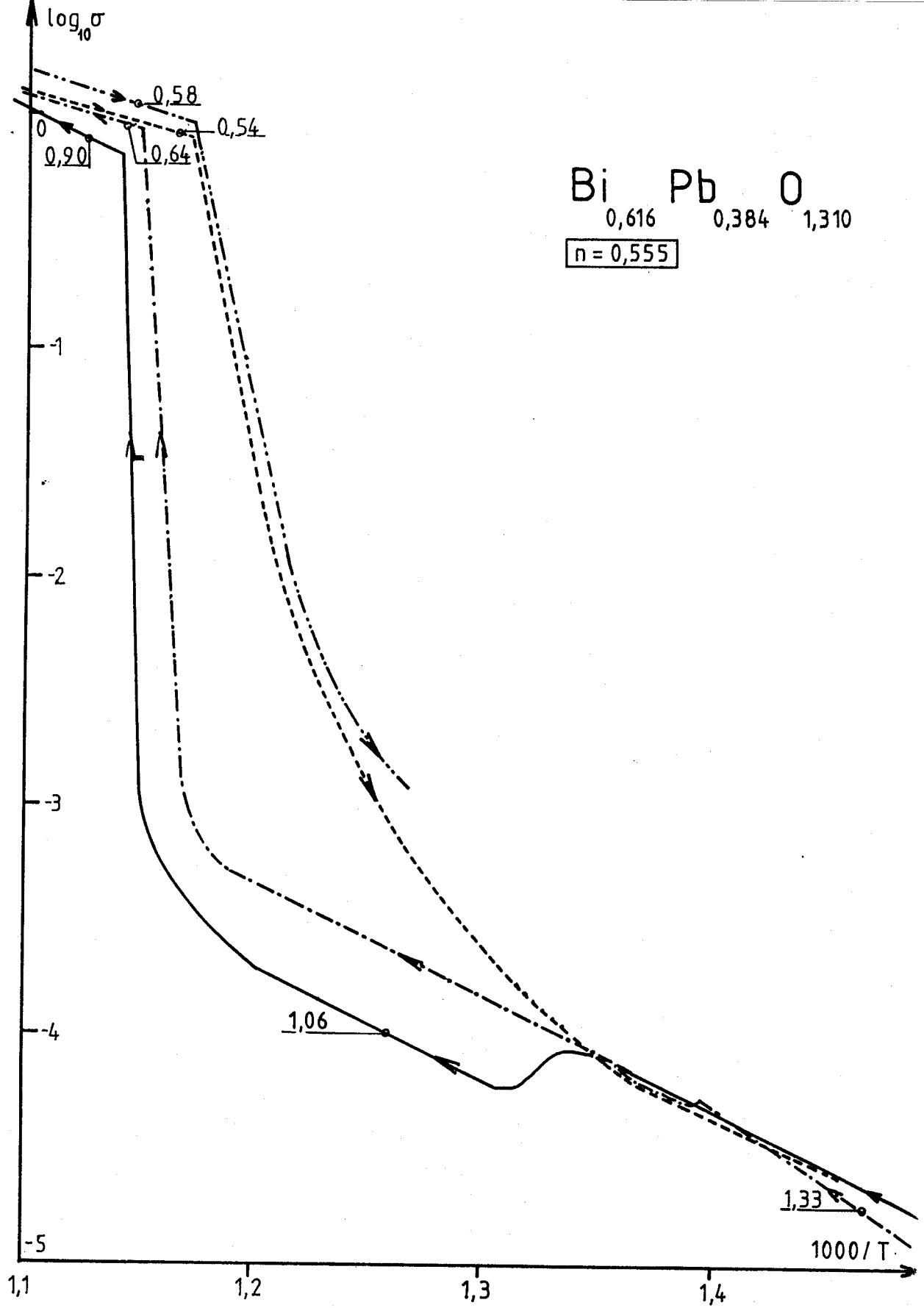


Figure 34. Conductivité ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) de $\text{Bi}_{0,616}\text{Pb}_{0,334}\text{O}_{1,310}$
 Energie d'activation (eV)

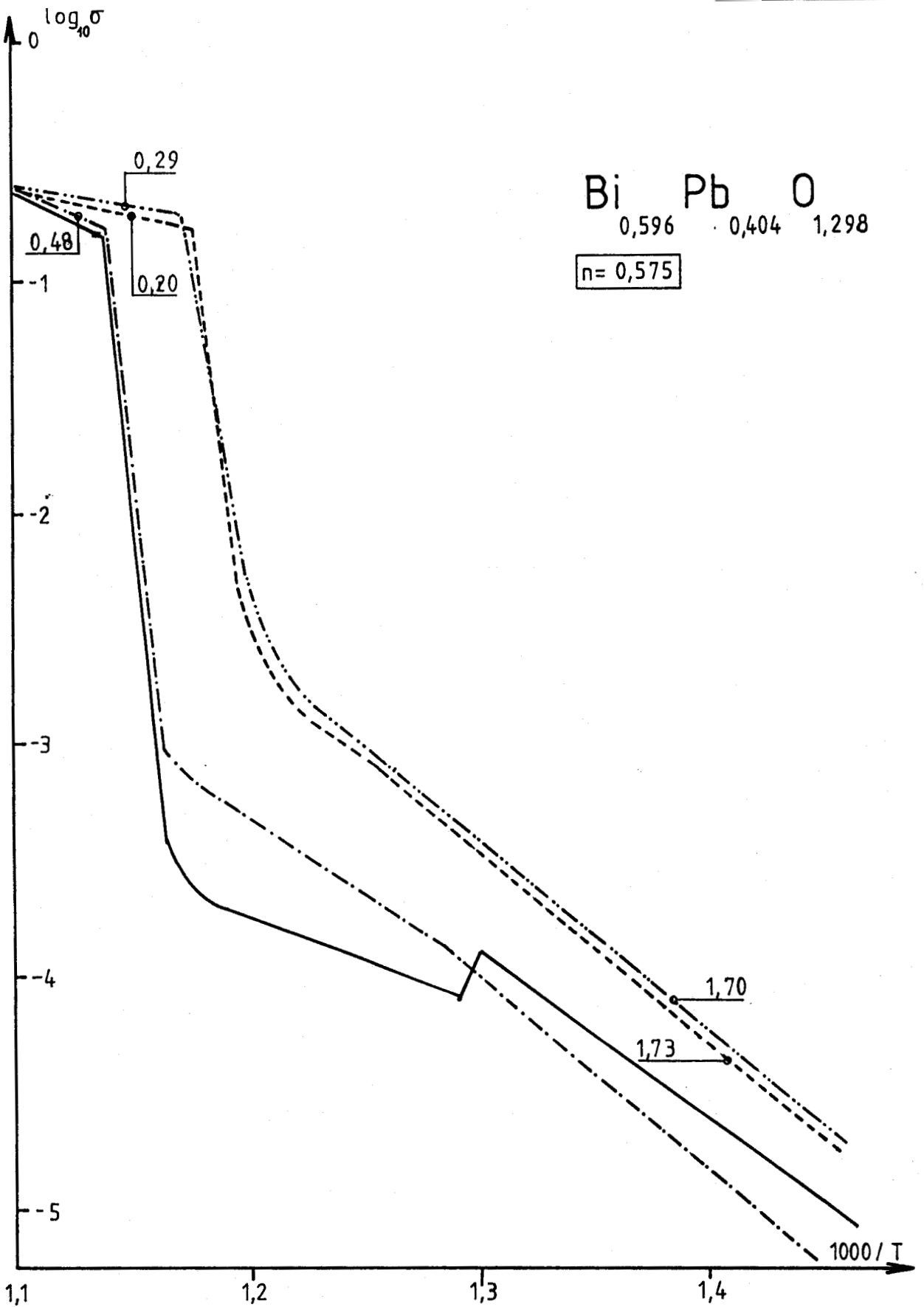


Figure 35. Conductivité ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) de $\text{Bi}_{0,596}\text{Pb}_{0,404}\text{O}_{1,298}$
 Energie d'activation (eV)

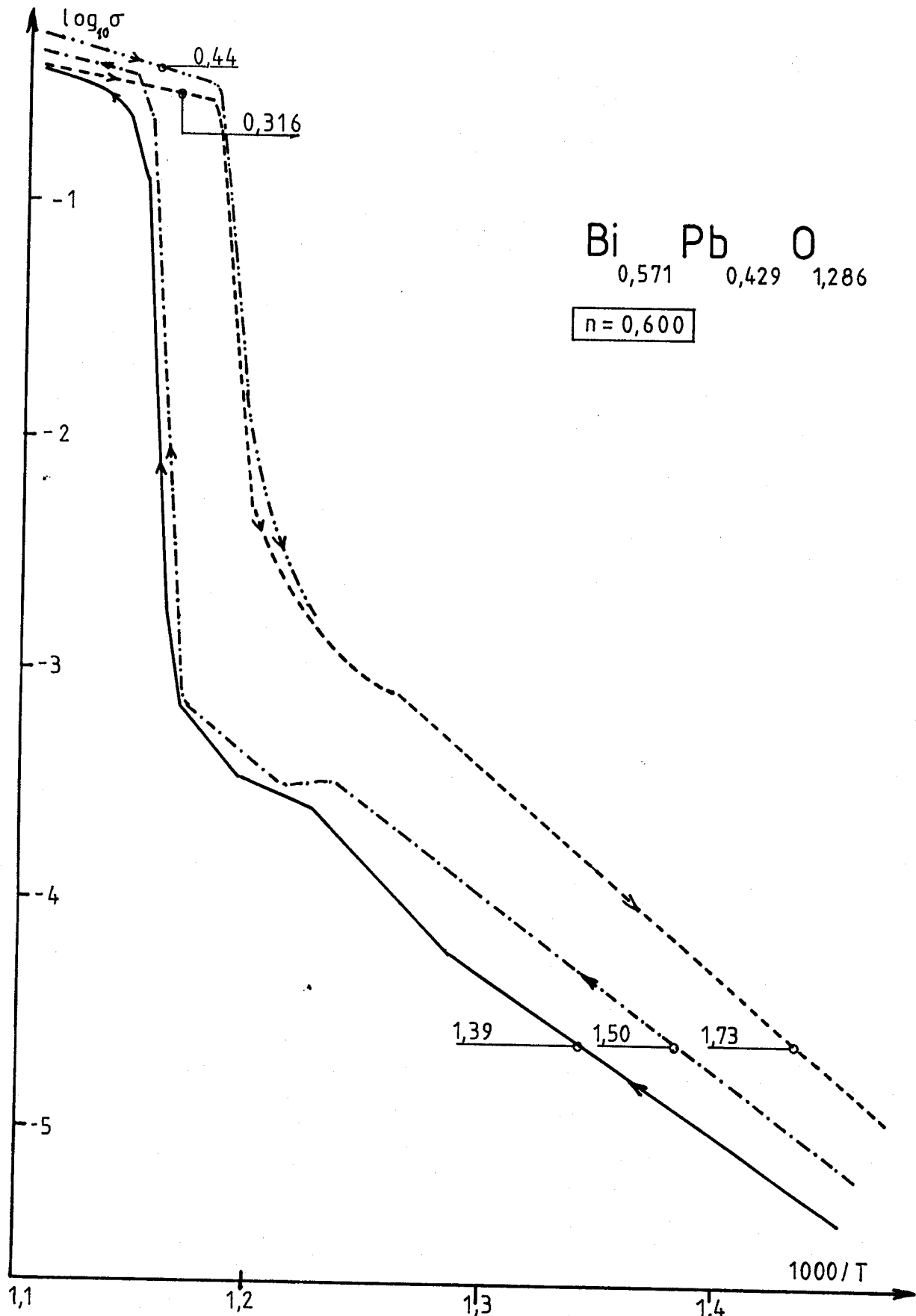


Figure 36. Conductivité ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) de $\text{Bi}_{0,571}\text{Pb}_{0,429}\text{O}_{1,286}$
 Energie d'activation (eV)

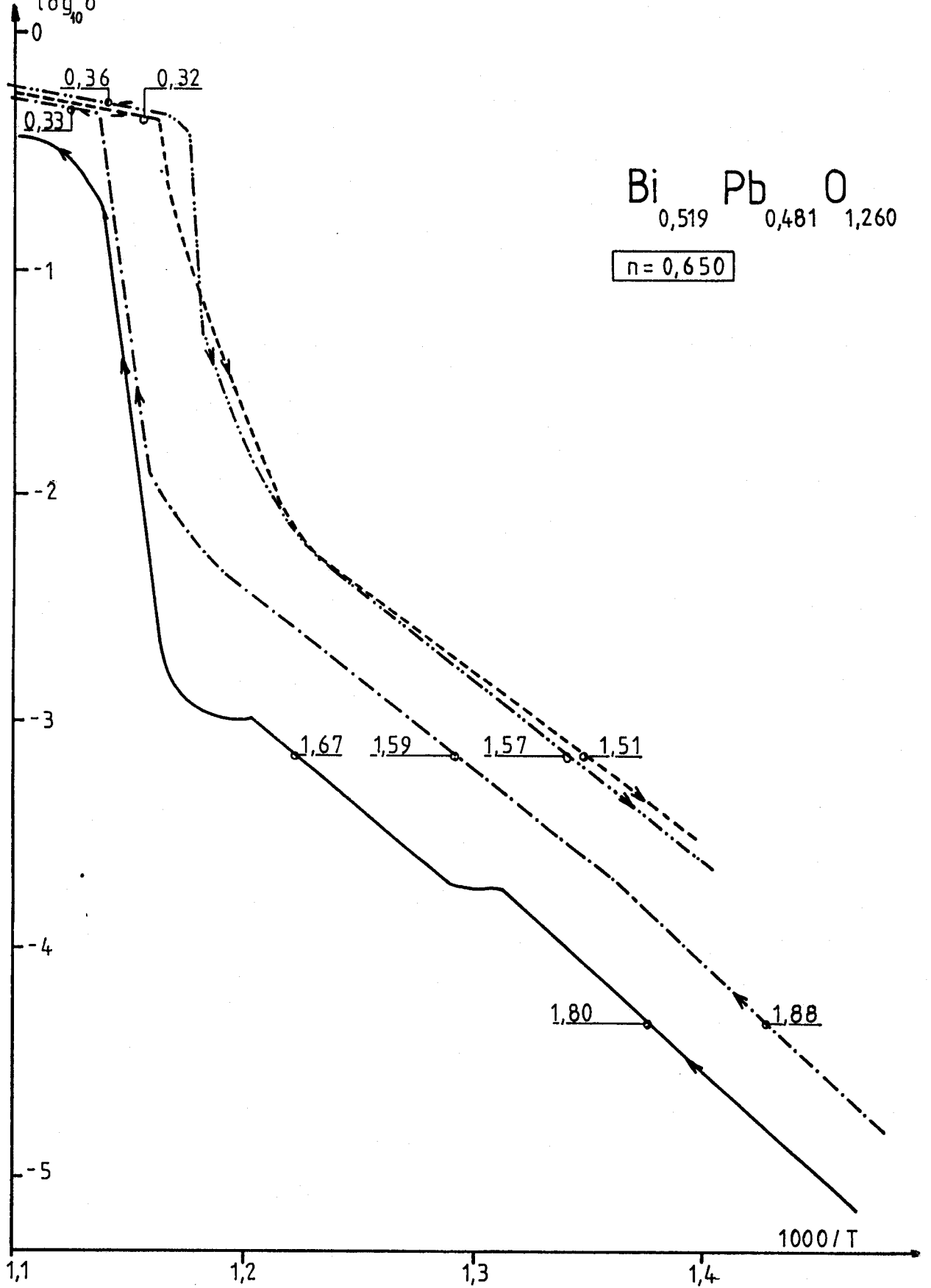


Figure 37. Conductivité ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) de $\text{Bi}_{0,519}\text{Pb}_{0,481}\text{O}_{1,260}$
 Energie d'activation (eV)

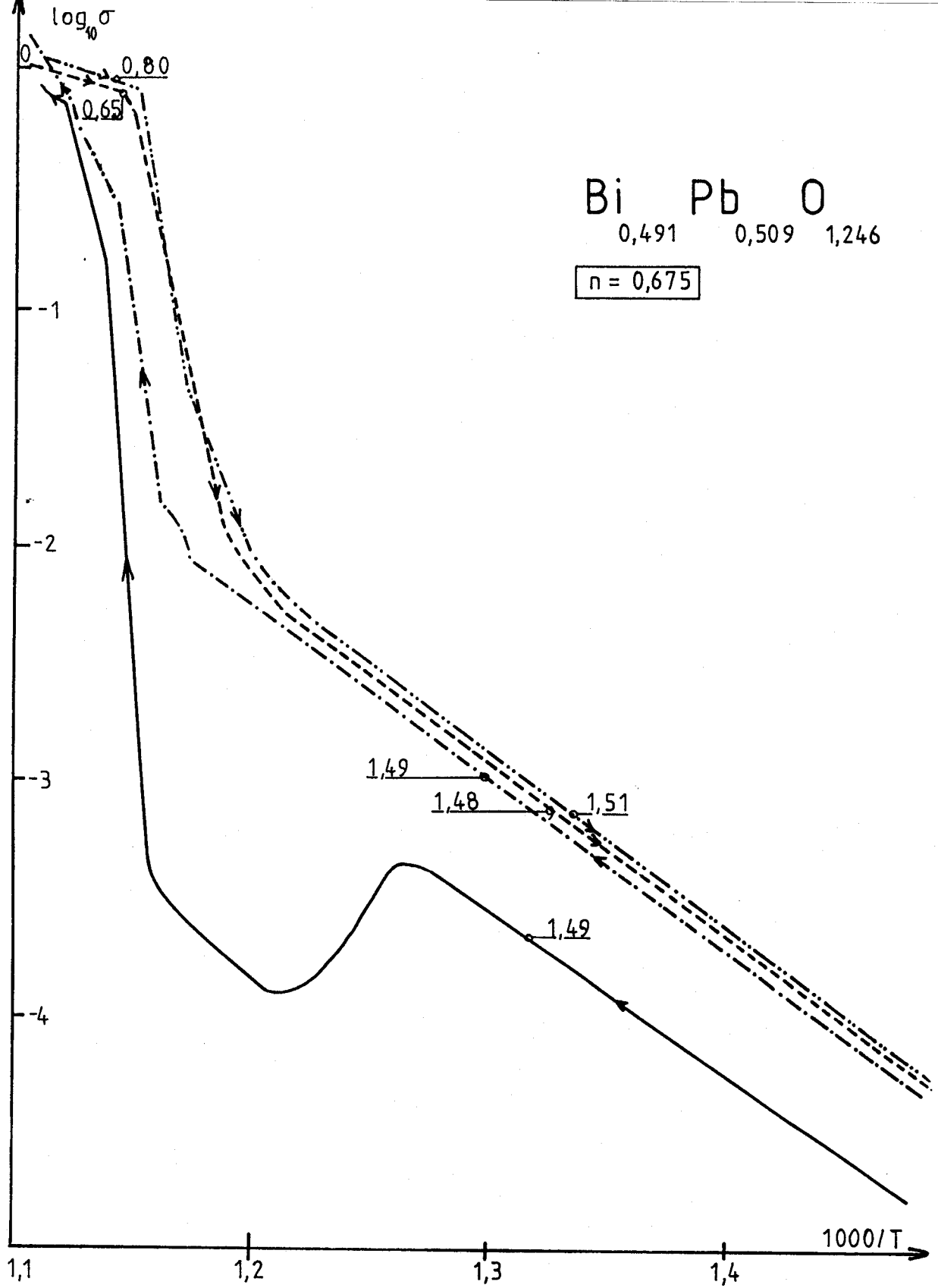


Figure 38. Conductivité ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) de $\text{Bi}_{0,491}\text{Pb}_{0,509}\text{O}_{1,246}$
 Energie d'activation (eV)

n	x
0,50	0,333
0,555	0,384
0,575	0,404
0,60	0,429
0,65	0,481
0,675	0,509

Les échantillons ont au départ la structure β_2 .

On observe en général certaines disparités entre le premier cycle thermique et les suivants. Pendant le premier chauffage on explore la conductivité de β_2 puis celle des différentes phases résultant de la décomposition thermique $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$, $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ etc (et mélanges biphasés). Cela se traduit par des segments linéaires entrecoupés de transitions. La décomposition de β_2 se produit aux environs de 460 °C. Vers 590 °C, on observe la transition de conductivité de plusieurs ordres de grandeurs accompagnant l'apparition de β . La courbe de conductivité au premier refroidissement dans le domaine de β ne coïncide pas avec celle du premier chauffage. Cette disparité pourrait s'expliquer soit par un gain de compacité de la pastille portée au voisinage du point de fusion, soit par une déformation plastique de l'échantillon. Une autre hypothèse peut également être avancée et correspondrait à une amélioration de l'interface O_2 /électrolyte au cours du premier chauffage. Nous pensons que cette hypothèse est la plus probable.

La transition $\beta \rightarrow \beta_2$ au refroidissement se produit avec un hystérésis de plusieurs dizaines de degrés. La courbe au refroidissement correspond à la solution solide β_2 comme l'ont montré des clichés de diffraction X sur poudre en fonction de la température et l'analyse radiocristallographique de l'échantillon après la mesure.

Dans l'attente d'un deuxième cycle thermique, la pastille est maintenue à une température de 300 °C. On constate que les courbes obtenues au deuxième chauffage ne coïncident pas avec celles obtenues au premier

chauffage, cependant les températures de la transition et de celle de $\beta \rightarrow \beta_2$ sont bien reproductibles. Le phénomène d'hystérésis se répète de la même manière. Si les courbes aux chauffages ne sont pas bien reproductibles, les courbes aux refroidissements coïncident mieux.

Ces phénomènes ont été déjà observés par CONFLANT [2] qui a montré que des résultats reproductibles n'étaient obtenus qu'à partir du premier refroidissement. Compte tenu des spécificités de nos échantillons, nous avons été amenés à mesurer :

- la conductivité de β_2 au premier et deuxième refroidissements puisque β_2 se décompose au chauffage dès 460 °C.
- la conductivité de β au deuxième refroidissement pour profiter de l'hystérésis et avoir un plus grand nombre de points.

Les figures 33 à 38 montrent que, dans les zones correspondantes, la conductivité suit un loi d'Arrhénius du type :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/k_e T}$$

De ces séries de mesures, nous avons calculé les énergies d'activation de conduction de β et β_2 (tableau III.1).

La figure 39 représente les énergies d'activation de β et β_2 en fonction de la composition. L'énergie d'activation de β_2 augmente avec le taux de substitution avec un maximum à 1,7 eV pour $x = 0,40-0,45$, tandis que celle de β reste proche de 0,5 eV. La région du maximum d'énergie d'activation de β_2 semble correspondre à une région d'énergie d'activation de β minimum. Il faut cependant rester prudent puisque les mesures sont délicates et correspondent pour β à un domaine de mesure d'environ 30 °C donc très limité.

Nous avons rassemblé dans le tableau III.2 les valeurs de conductivité lors de la transformation $\beta \rightarrow \beta_2$ et les températures correspondantes. Ces valeurs ont été déterminées à partir des courbes aux refroidissements (1er et 2ème) puisque, sur les courbes des chauffages, on observe la transition d'un mélange biphasé de composés définis en β , alors qu'au refroidissement on est sûr de considérer la transition $\beta \rightarrow \beta_2$.

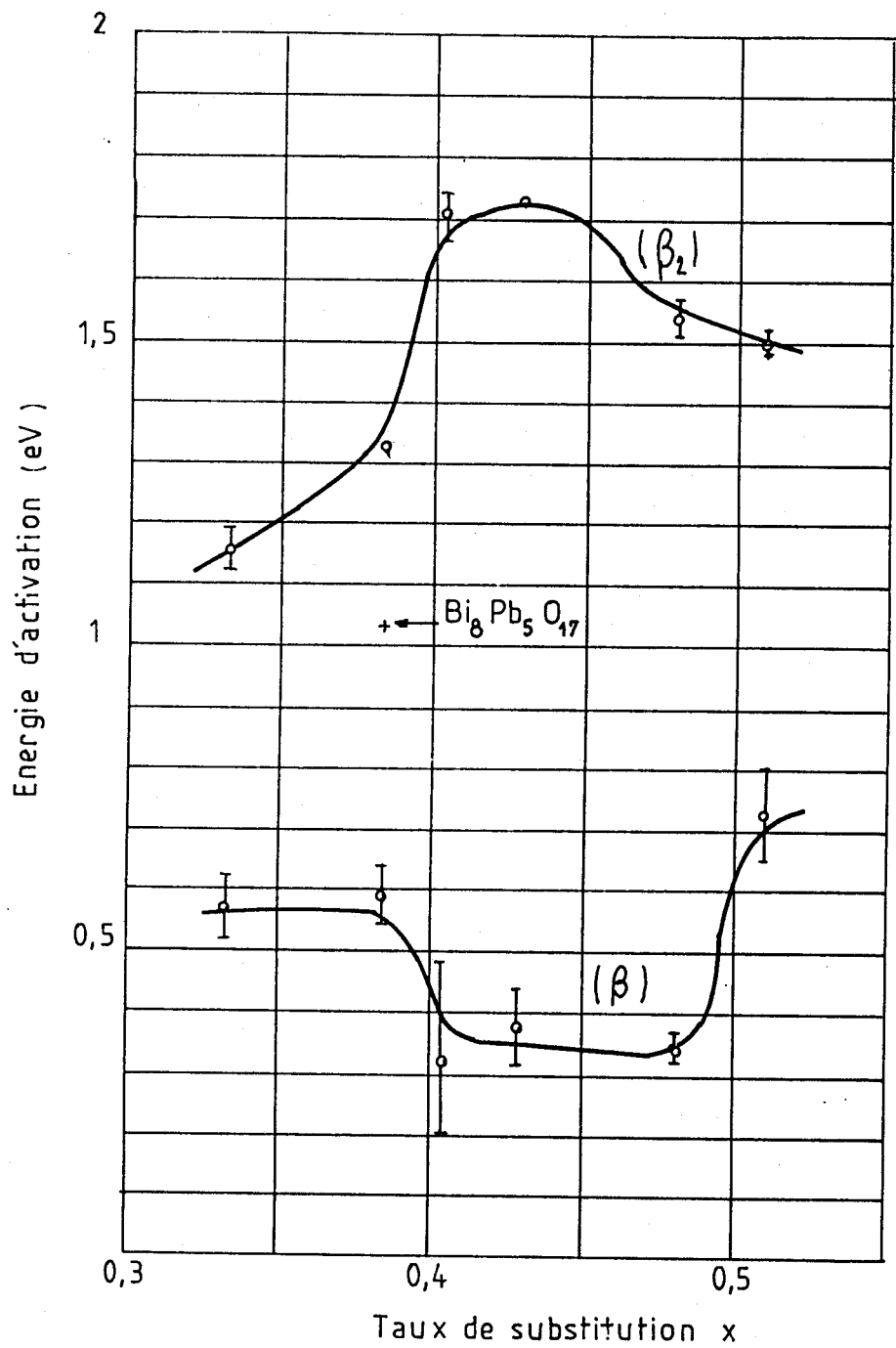


Figure 39. Energie d'activation de β et β_2 en fonction de la composition

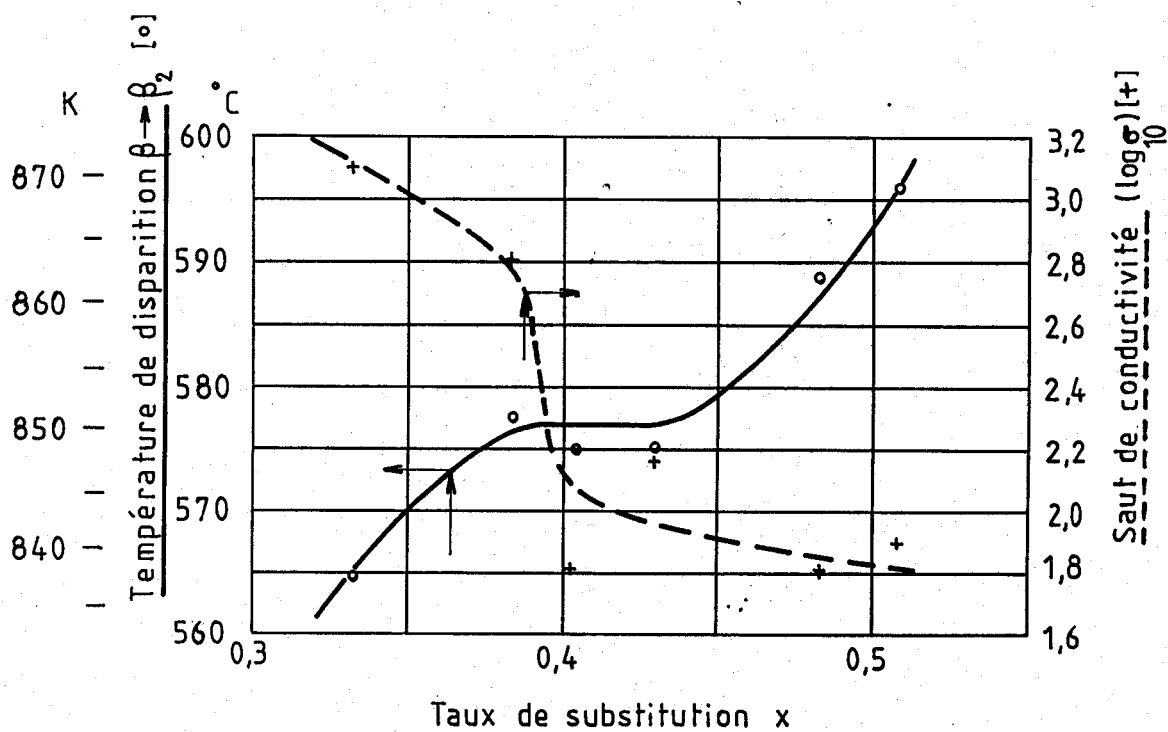


Figure 40. Saut de conductivité et température de la transition $\beta \rightarrow \beta_2$ en fonction de la composition

n	x	Ea(β_2)			Ea(β)			moyenne
		ref 1	ref 2	moyenne	ref 1	chauf 2	ref 2	
0,500	0,333	1,13	1,19	1,16	0,56	0,62	0,52	0,57
0,555	0,384	1,33	1,19	1,33	0,54	0,64	0,58	0,59
c. d.				1,06				
0,575	0,404	1,73	1,70	1,72	0,20	0,48	0,29	0,32
0,600	0,429	1,73	1,70	1,72	0,32	0,39	0,44	0,38
0,650	0,481	1,51	1,57	1,54	0,32	0,33	0,36	0,34
0,675	0,509	1,48	1,51	1,50	0,65	0,73	0,80	0,73

Tableau III.1.

Energies d'activation mesurées au cours des cycles chauffage-refroidissement

n	x	T $\beta \rightarrow \beta_2$	$\Delta \log_{10} \sigma$
0,500	0,333	565 ° C	3,10
0,555	0,384	578 ° C	2,80
0,575	0,404	575 ° C	1,80
0,600	0,429	575 ° C	2,20
0,650	0,481	589 ° C	1,80
0,675	0,509	596 ° C	1,90

Tableau III.2.

Caractéristiques de la transition $\beta \rightarrow \beta_2$ au refroidissement

La hauteur du saut de conductivité $\beta \rightarrow \beta_2$, diminue avec le taux de substitution comme on le voit sur la figure 40, l'évolution la plus importante se situant au voisinage de $x = 0,38$ ($n = 0,555$).

III.1.2.2. Etude comparative D.C. - A.C.

Bien que les phénomènes dus à l'électrolyte lui-même aient été identifiés sans ambiguïté, il a été procédé à une série de mesures de conductivité en courant continu par la méthode des quatre pointes. Les résultats de ces mesures ont été comparés à ceux obtenus par la spectrométrie d'impédance.

La composition choisie correspond au composé défini $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ ($n = 0,555$). L'échantillon est un barreau parallélépipédique $2 \times 13 \times 2 \text{ mm}^3$ fritté à 600 °C pendant 24 h. L'analyse radiocristallographique d'un prélèvement indique la présence de la solution solide β_2 .

La figure 41 reproduit les variations de $\log \sigma$ en fonction de $1000/T$ pour un cycle de chauffage et de refroidissement.

Si l'on compare les résultats obtenus par les deux méthodes on note que les énergies d'activation dans le domaine de β sont sensiblement différentes alors qu'elles sont très voisines dans les zones où existent

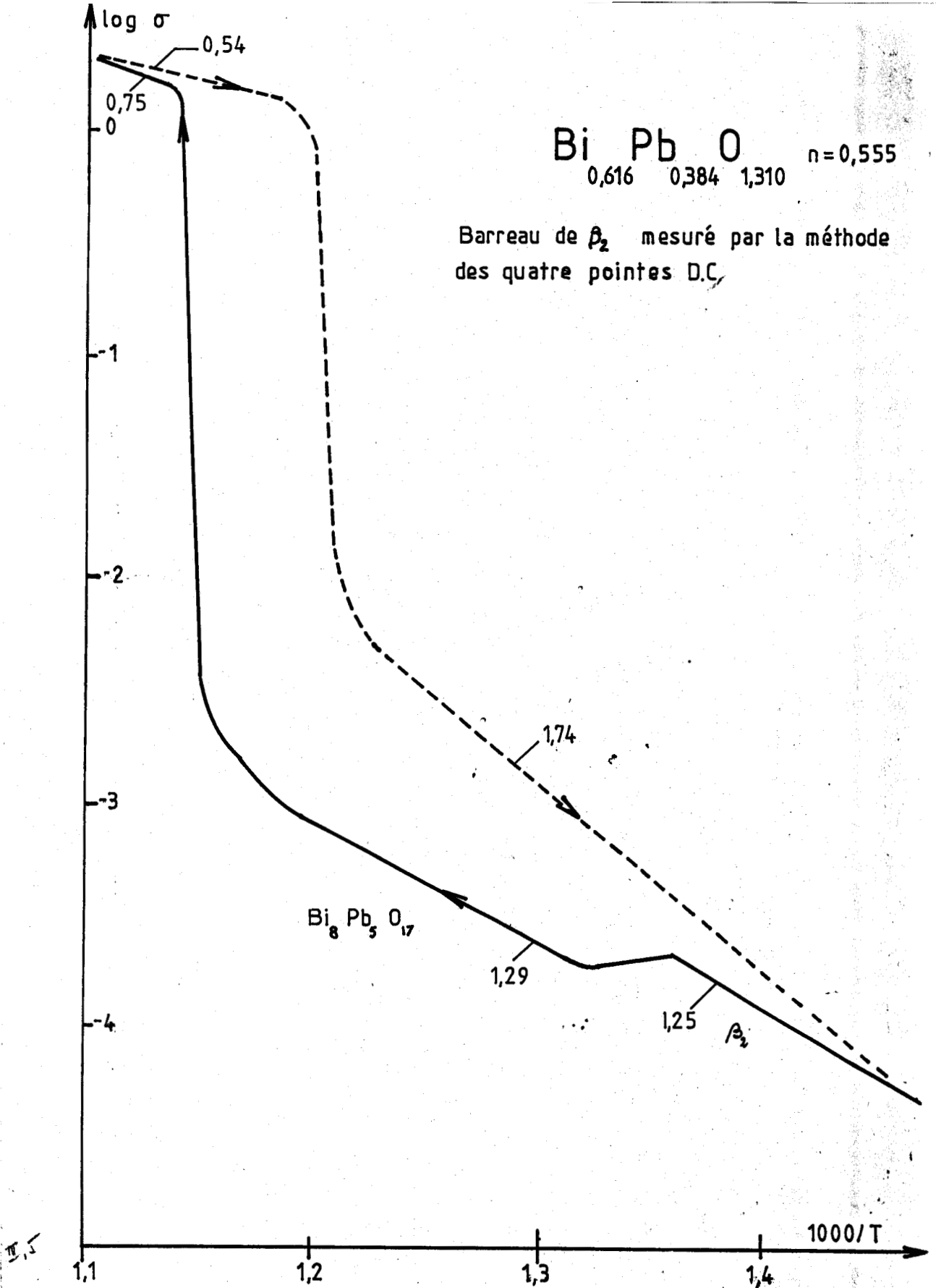


Figure 41. Conductivité ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) de $\text{Bi}_{0,616} \text{Pb}_{0,384} \text{O}_{1,310}$ et énergie d'activation mesurées par la méthode des quatre pointes.

$\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ ou la solution solide β_2 .

En fait, E_a mesurée en courant continu au chauffage est plus proche des valeurs obtenues au refroidissement quelle que soit la méthode.

Dans la mesure où la différence la plus significative entre les deux échantillons est la présence ou non d'électrodes d'or déposées sous vide, il est tentant d'attribuer à cette présence les différences de comportement observées à partir de 590 °C. On peut imaginer que l'électrode d'or, telle qu'elle résulte du dépôt sous vide, n'a pas une texture parfaitement adéquate pour jouer le rôle d'électrode pour la réduction de l'oxygène. Le phénomène est moins sensible à basse température où, comme nous le verrons, une contribution électronique n'est pas à écarter (on notera cependant, dans la plupart des cas illustrés par les figures 33 à 48, une augmentation de la conductivité dans ce domaine à l'occasion du deuxième chauffage).

Il semble donc qu'un séjour au voisinage de 600 °C entraîne une amélioration des performances des électrodes d'or, vraisemblablement au niveau de la qualité de l'interface électrode-électrolyte-gaz.

On peut d'ailleurs remarquer qu'un tel phénomène ne se produit qu'avec les conducteurs oxygénés et à condition d'atteindre une température suffisamment élevée : dans une étude menée au laboratoire sur les oxyfluorures de plomb et de bismuth. C. FOLLET [21] ne note pas de variation significative de E_a à l'issue du premier chauffage, en accord avec le fait que les températures maximales atteintes ne dépassent pas 300 °C.

En conséquence de ces observations, la valeur moyenne de l'énergie d'activation de β_2 a été évaluée à partir des courbes de premier et second refroidissements (puisqu'elle se décompose au chauffage au voisinage de 400 °C) et celle de β à partir des courbes de premier et second refroidissements et de second chauffage.

III.1.2.3. Deuxième série de mesures par spectroscopie d'impédance

Au cours de la première série, nous avons rencontré des difficultés de mesure de la conductivité de la phase β dues principalement à deux causes :

- le domaine de stabilité en température de β est étroit,
- les pastilles ont tendance à se déformer au voisinage du point de fusion.

Ces difficultés pouvaient être responsables d'une dispersion des résultats, aussi avons-nous réalisé une deuxième série d'expériences spécialement pour mesurer la conductivité spécifiquement dans le domaine de la phase β . L'échantillon subit le traitement suivant :

- chauffage pour porter la pastille dans le domaine β .
- mesures de conductivité au cours de cycles chauffage-refroidissement en restant exclusivement dans le domaine donc sans jamais effectuer la transition inverse $\beta \rightarrow \beta_2$.

n	x	chauffage	refroidissement	refroidissement	moyenne
		n°2	n°1	n°2	
0,50	0,333	0,61	0,48	0,62	0,57
0,525	0,356	0,53	0,41	0,50	0,48
0,555	0,384	0,52	0,51	0,52	0,52
0,575	0,404	0,58	0,63	0,60	0,60
0,60	0,429	0,40	0,61	0,53	0,51
0,625	0,455	0,63	0,49	0,68	0,60
0,675	0,509	0,74	0,58	0,66	0,66

Tableau III.3 Energies d'activation de β (eV)

n	x	2ème refroidissement	
		$\log_{10} \sigma$	($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
0,50	0,333	0	1,0
0,525	0,356	+0,10	1,3
0,555	0,384	-0,05	0,9
0,575	0,404	+0,08	1,2
0,60	0,429	+0,35	2,2
0,625	0,455	+0,40	2,5
0,675	0,509	+0,50	3,2

Tableau III.4 Conductivités à 620 °C ($1000/T = 1,12$)

L'examen des résultats obtenus (fig. 42 à 48) montre tout d'abord une dispersion des conductivités plus faible que dans la première série de mesures. Les courbes chauffage-refroidissement sont beaucoup plus proches. En général, chaque pastille a été mesurée au cours d'une même journée et donc n'a pas subi de séjour trop prolongé dans un domaine de température où la fusion "plastique" est un risque dont il faut tenir compte. Toutefois, même dans ces conditions, la courbe au premier chauffage n'est jamais parfaitement linéaire et demeure de pente plus importante que celle des courbes obtenues au cours des cycles ultérieurs. On ne peut pas tenir compte de ce premier chauffage, comme nous l'avons conclu lors de la première série et de l'étude par la méthode des quatre pointes. Le traitement des mesures a donc été effectué en n'examinant que le premier refroidissement, le deuxième chauffage et le deuxième refroidissement. De ces courbes nous avons déduit les énergies d'activations de β et les conductivités à 620 °C (à partir du deuxième refroidissement). La figure 49 visualise les conclusions obtenues.

Conclusions

Les énergies d'activations sont moins dispersées et ne présentent que très peu de variations avec la composition.

La valeur moyenne est de 0,56 eV.

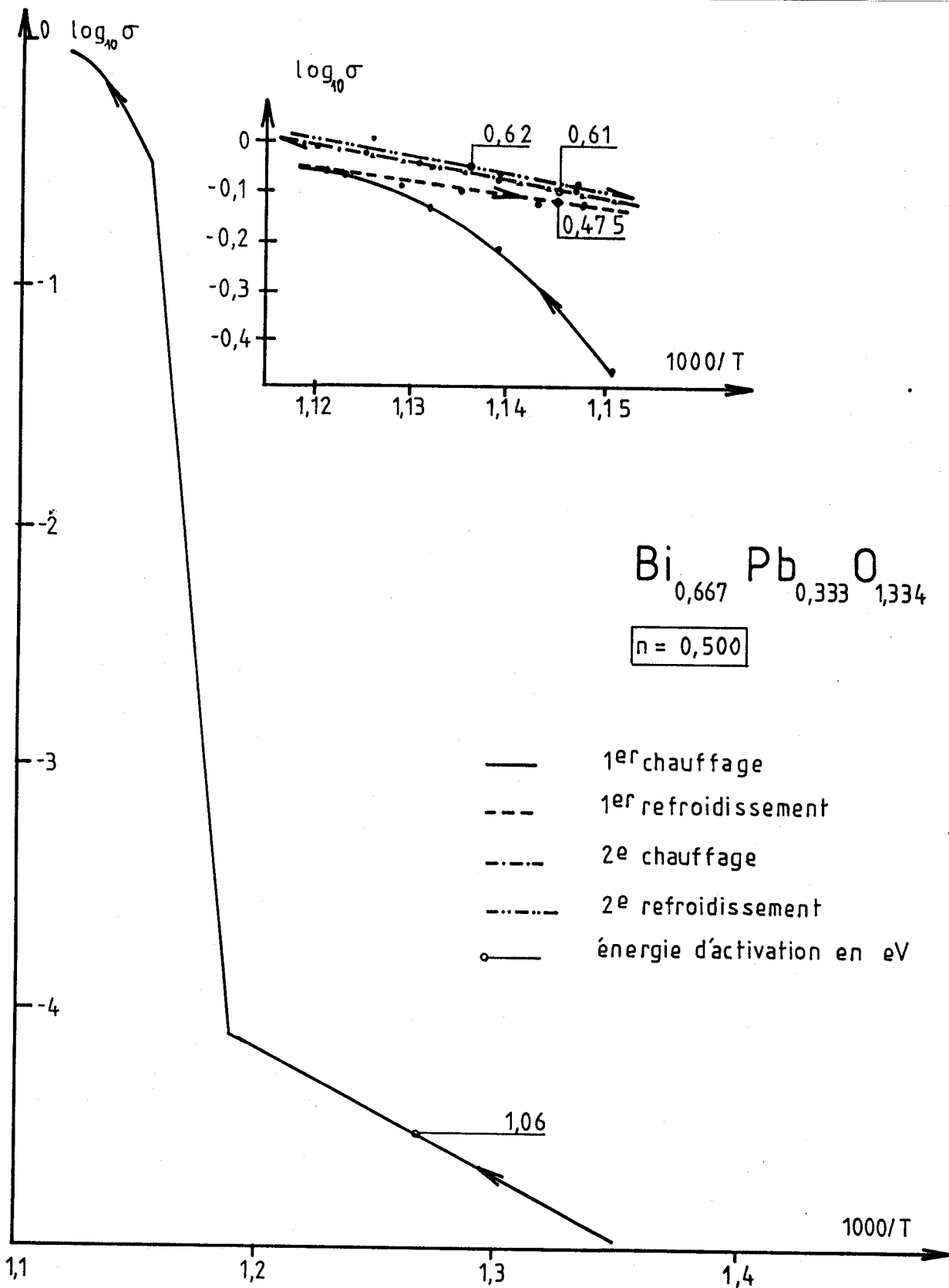


Figure 42. Conductivité ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) et énergie d'activation (eV) de $\beta \text{Bi}_{0,667} \text{Pb}_{0,333} \text{O}_{1,334}$ 2^{ème} série

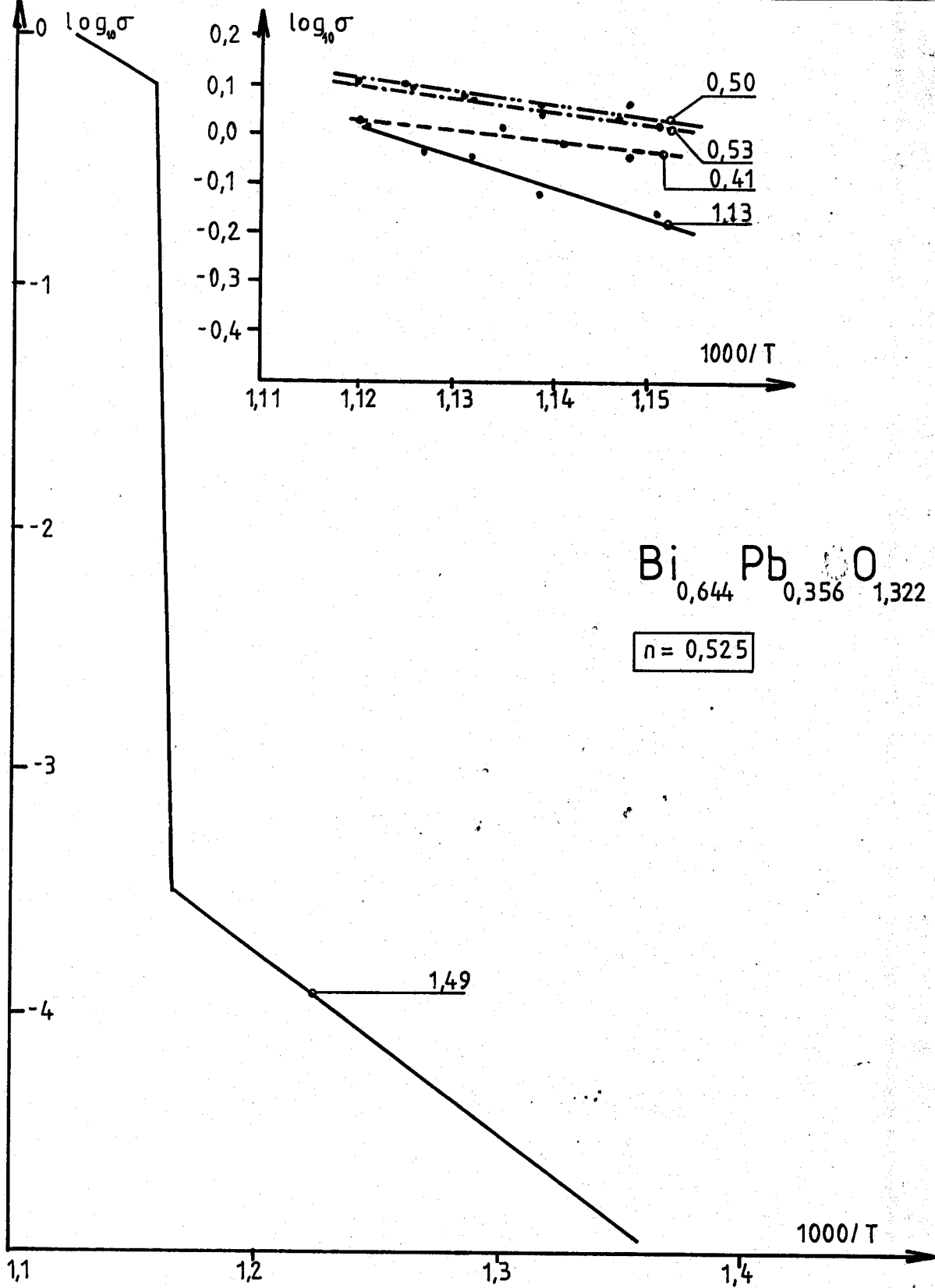


Figure 43. Conductivité ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) et énergie d'activation (eV)
 de $\beta \text{Bi}_{0,644} \text{Pb}_{0,356} \text{O}_{1,322}$. 2^{ème} série

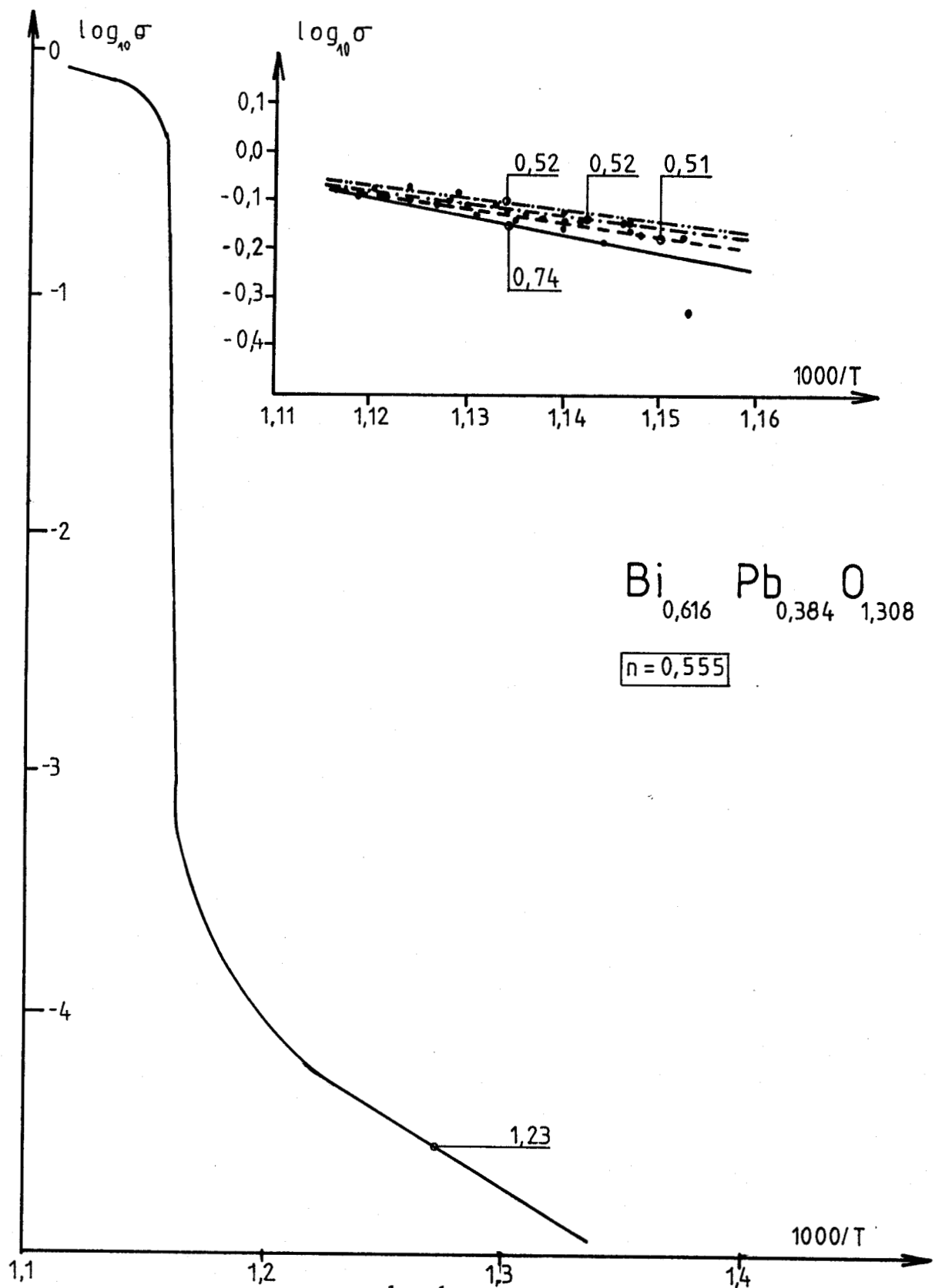


Figure 44. Conductivité ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) et énergie d'activation (eV) de $\beta \text{Bi}_{0,616} \text{Pb}_{0,384} \text{O}_{1,308}$. 2^{ème} série

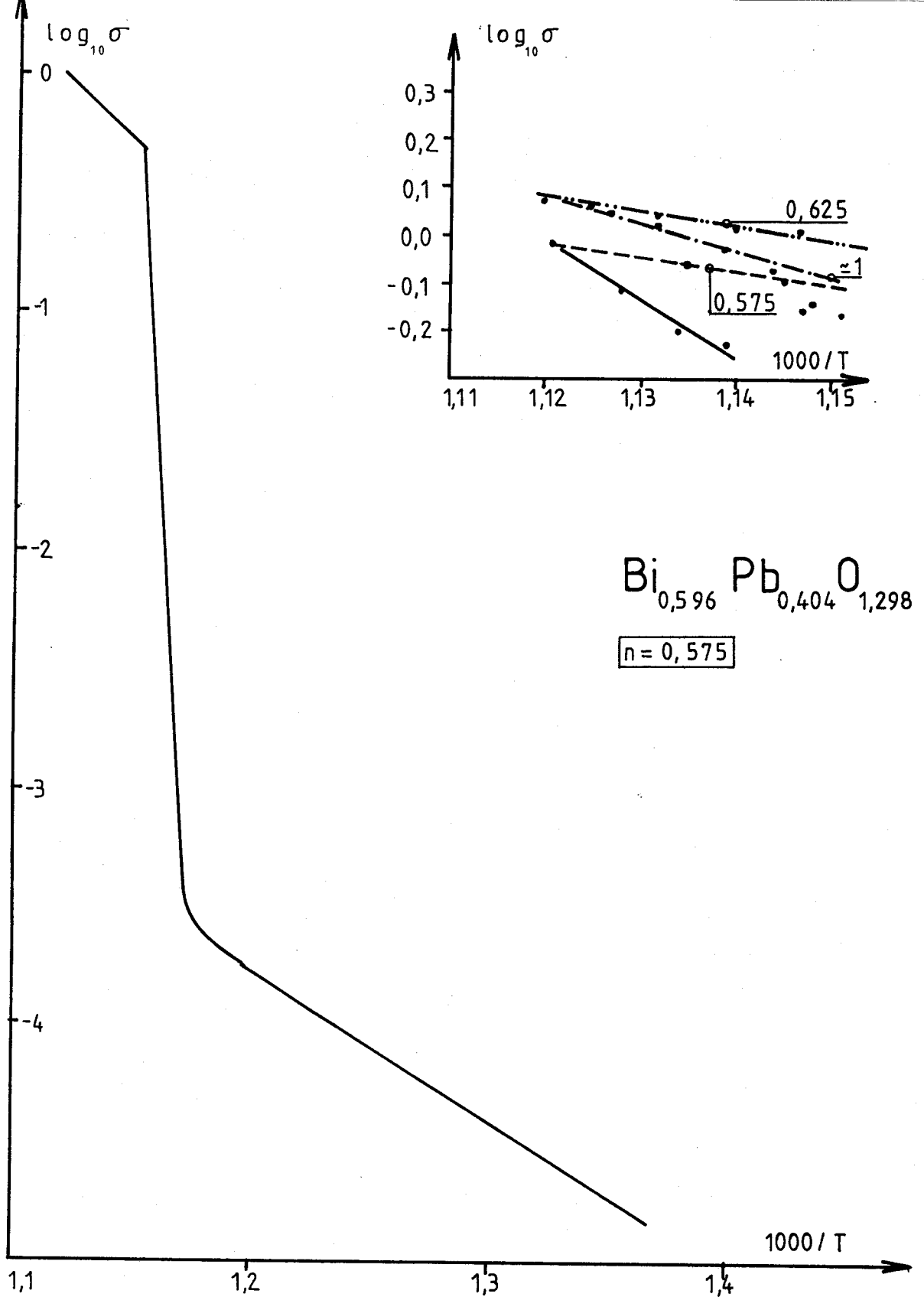


Figure 45. Conductivité ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) et énergie d'activation (eV) de $\beta \text{Bi}_{0,596} \text{Pb}_{0,404} \text{O}_{1,298}$. 2^{ème} série

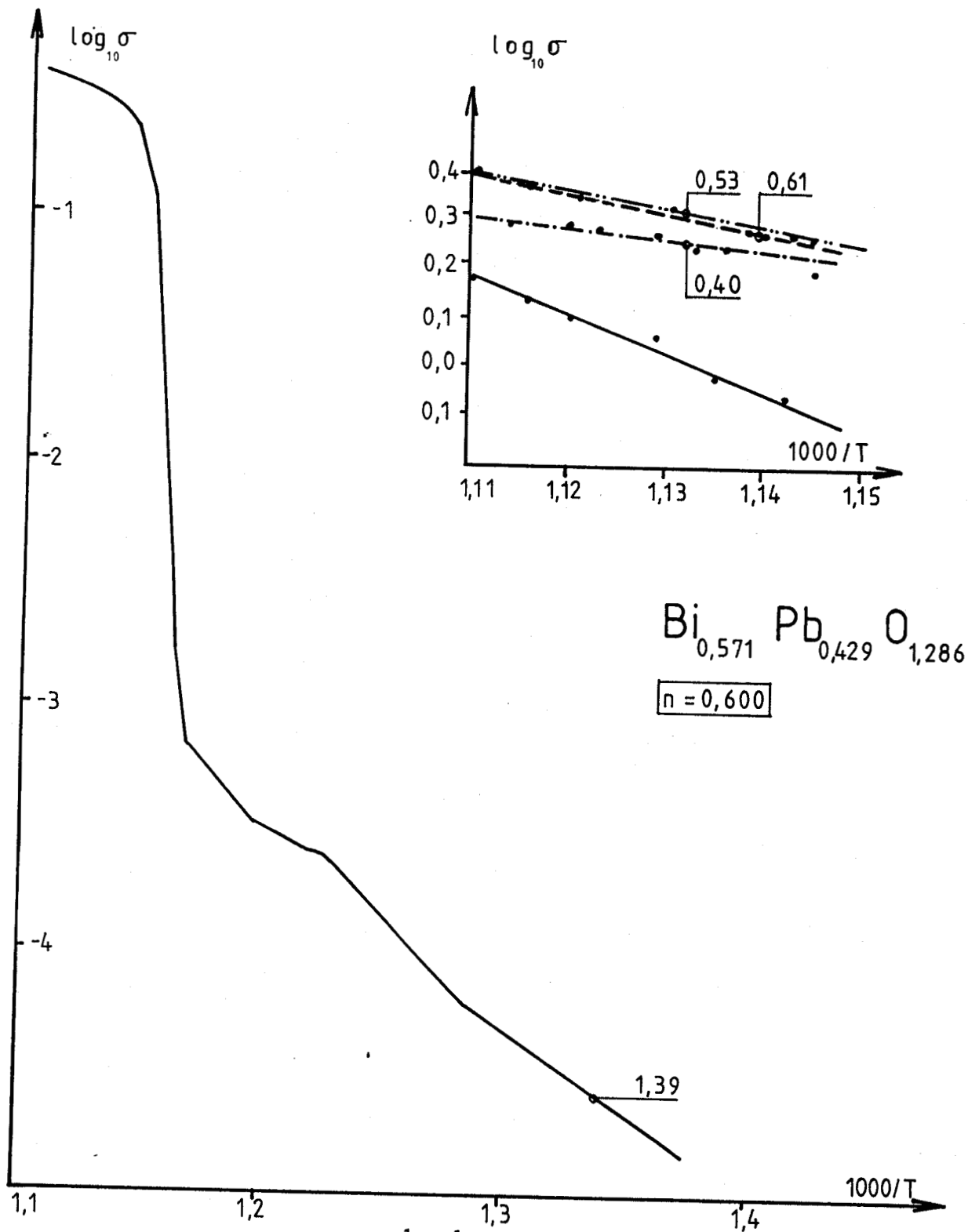


Figure 46. Conductivité ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) et énergie d'activation (eV) de $\beta \text{Bi}_{0,571} \text{Pb}_{0,429} \text{O}_{1,286} \cdot 2^{\text{ème}} \text{série}$

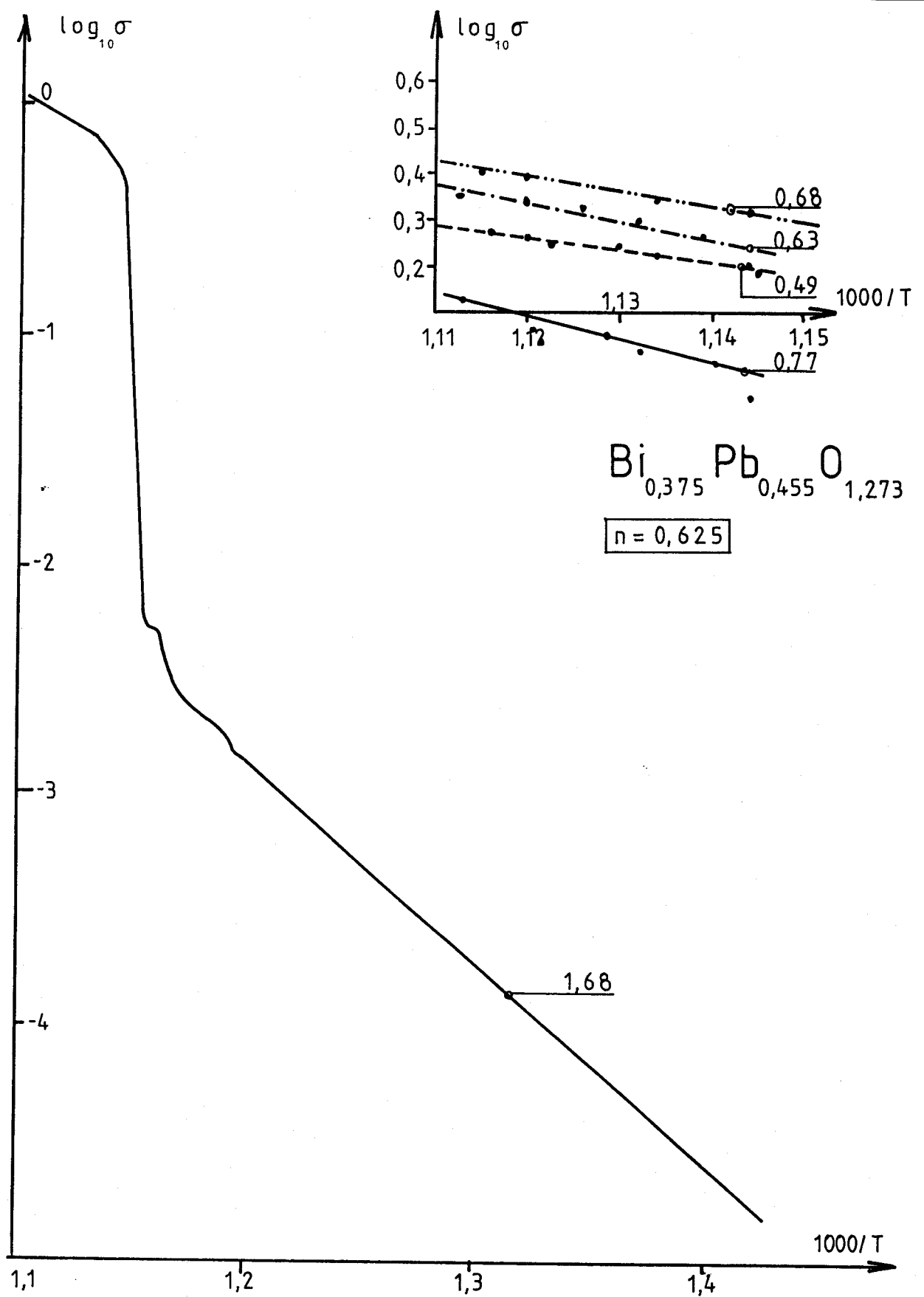


Figure 47. Conductivité ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) et énergie d'activation (eV)
 de $\beta Bi_{0,375} Pb_{0,455} O_{1,273}$ 2^{ème} série

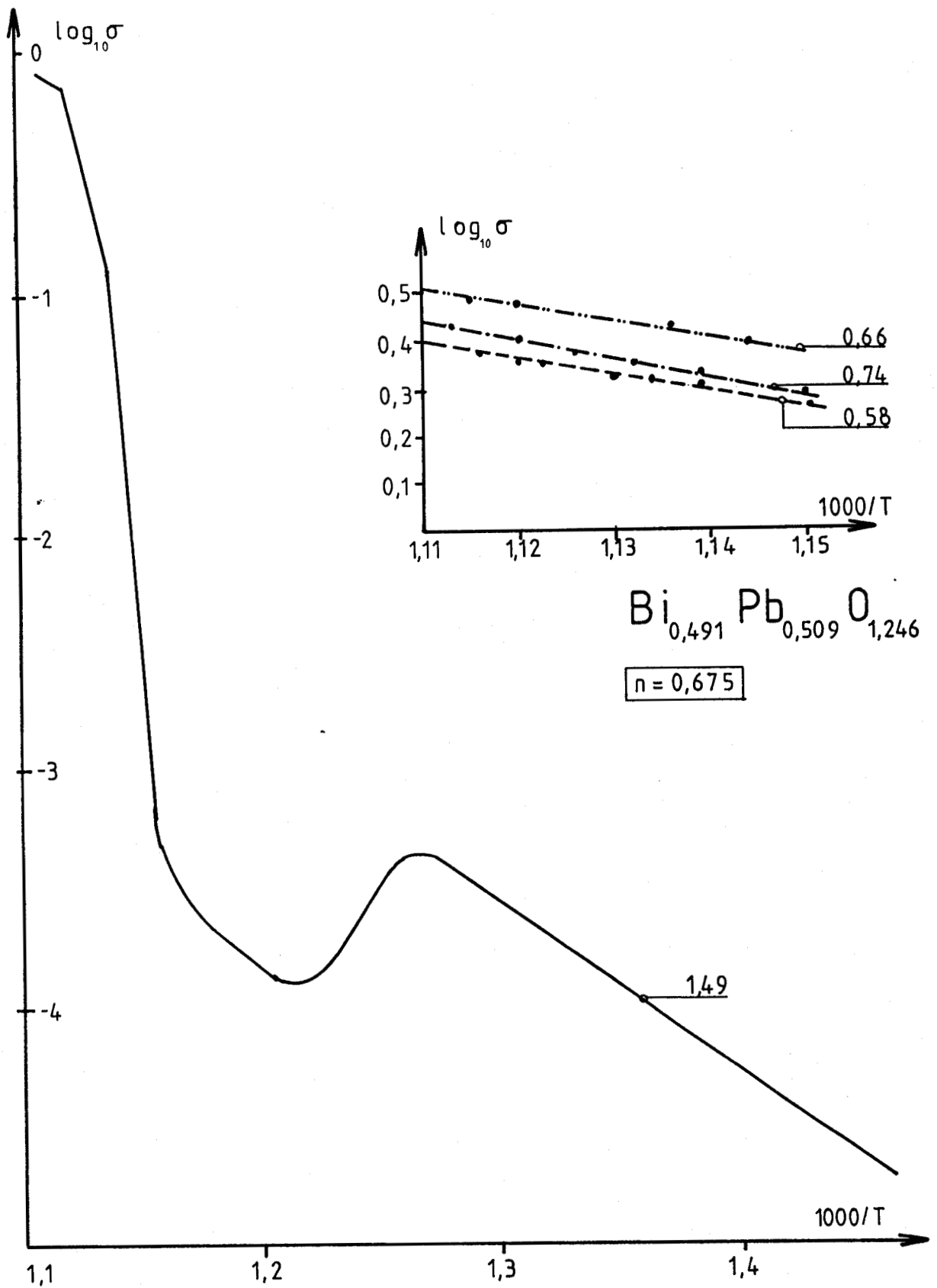
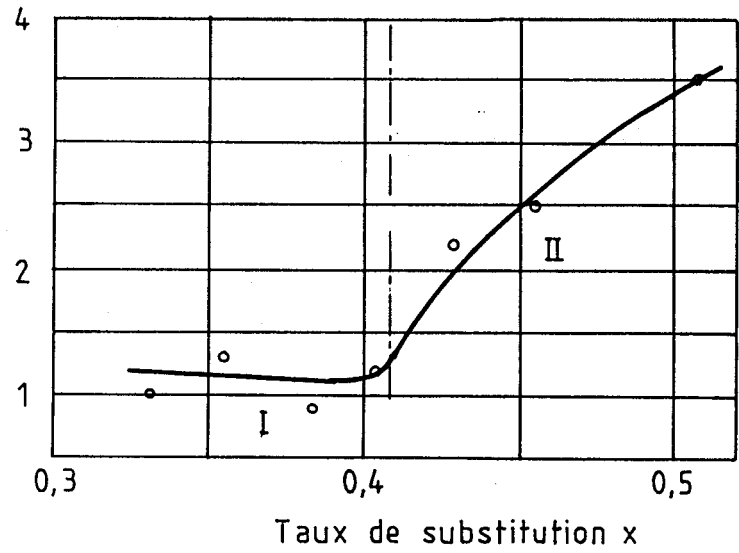


Figure 48. Conductivité ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) et énergie d'activation (eV) de $\beta \text{Bi}_{0,491} \text{Pb}_{0,509} \text{O}_{1,246}$: 2^{ème} série

$\sigma (\Omega \text{cm})^{-1}$

Conductivité à 620°C



E_a (eV)

Energie d'activation

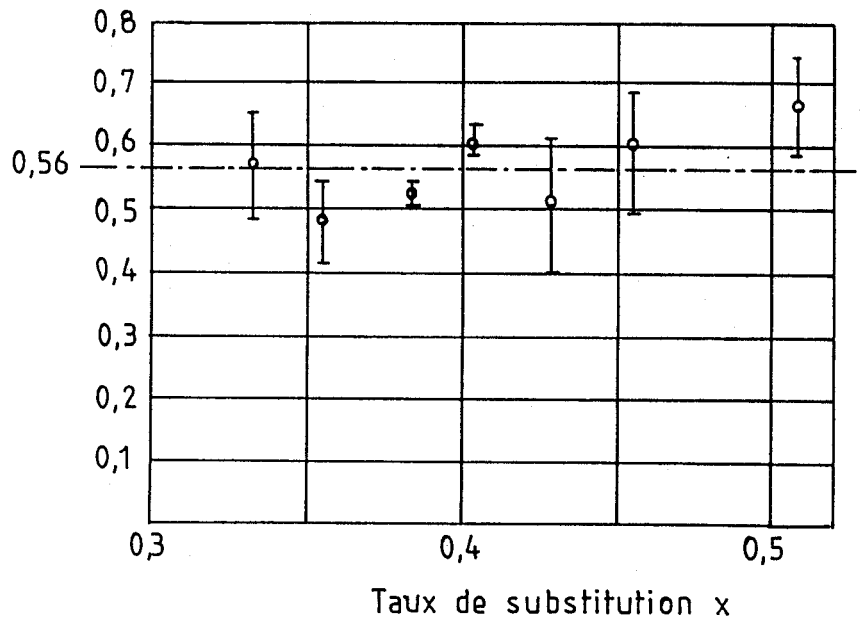


Figure 49. Résultats de la 2^{ème} série de mesures sur $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ ($n > 0,50$)

La conductivité à 620 °C montre deux comportements différents :

- comportement I : $x < 0,404$ ($n < 0,555$) où la conductivité isotherme est indépendante de la composition.

- comportement II : $x > 0,404$ ($n > 0,555$) où la conductivité isotherme augmente avec la composition.

La solution solide de composition $n = 0,555$ (donc issue du composé défini $\text{Bi}_8 \text{Pb}_5 \text{O}_{17}$) constituerait un point particulier, du point de vue conductivité. Toutefois l'amplitude des variations demeure faible, la solution solide β manifestant d'excellentes propriétés de conduction dans tout le domaine.

III.1.3. Conductivité des phases des systèmes Bi_2O_3 -PbO pour $n < 0,50$

III.1.3.1. Préparation

Les échantillons pour la mesure des conductivités de ces compositions ont été préparés comme décrit au chapitre II (Solution solide monoclinique β_1). La méthode la plus commode consiste à mélanger Bi_2O_3 et PbO dans les proportions correspondantes, à bien broyer au mortier d'agate. Le mélange est porté à haute température dans le domaine situé au-dessus du solidus. La synthèse s'effectue rapidement. La phase β est ensuite trempée à l'air, sous forme β_1 que l'on caractérise par son cliché X. La nacelle contenant la phase a une base carrée. On extrait le bloc fondu de β_1 de cette nacelle. Le bloc est ébauché et poli sous forme de parallélépipède rectangle. On y dépose les électrodes d'or par évaporation. Les caractéristiques géométriques connues, on peut réaliser les mesures de conductivité au SOLARTRON.

III.1.3.2. Expérimentations

Le domaine d'existence de la solution solide β à haute température pour ces compositions est limité à une dizaine de degrés. La mesure de la conductivité de β dans ces conditions s'est avérée délicate du fait du risque important de fusion de l'échantillon. On a exploré la conductivité des échantillons au cours d'un cycle chauffage-refroidissement (fig. 50 à 55). Le comportement est qualitativement le même quelle que soit la composition. L'échantillon de structure β_1 au départ (cliché RX) se comporte selon la loi d'Arrhénius dans tout le domaine de stabilité de β_1 . Plusieurs changements de pente apparaissent sur ces courbes lors des

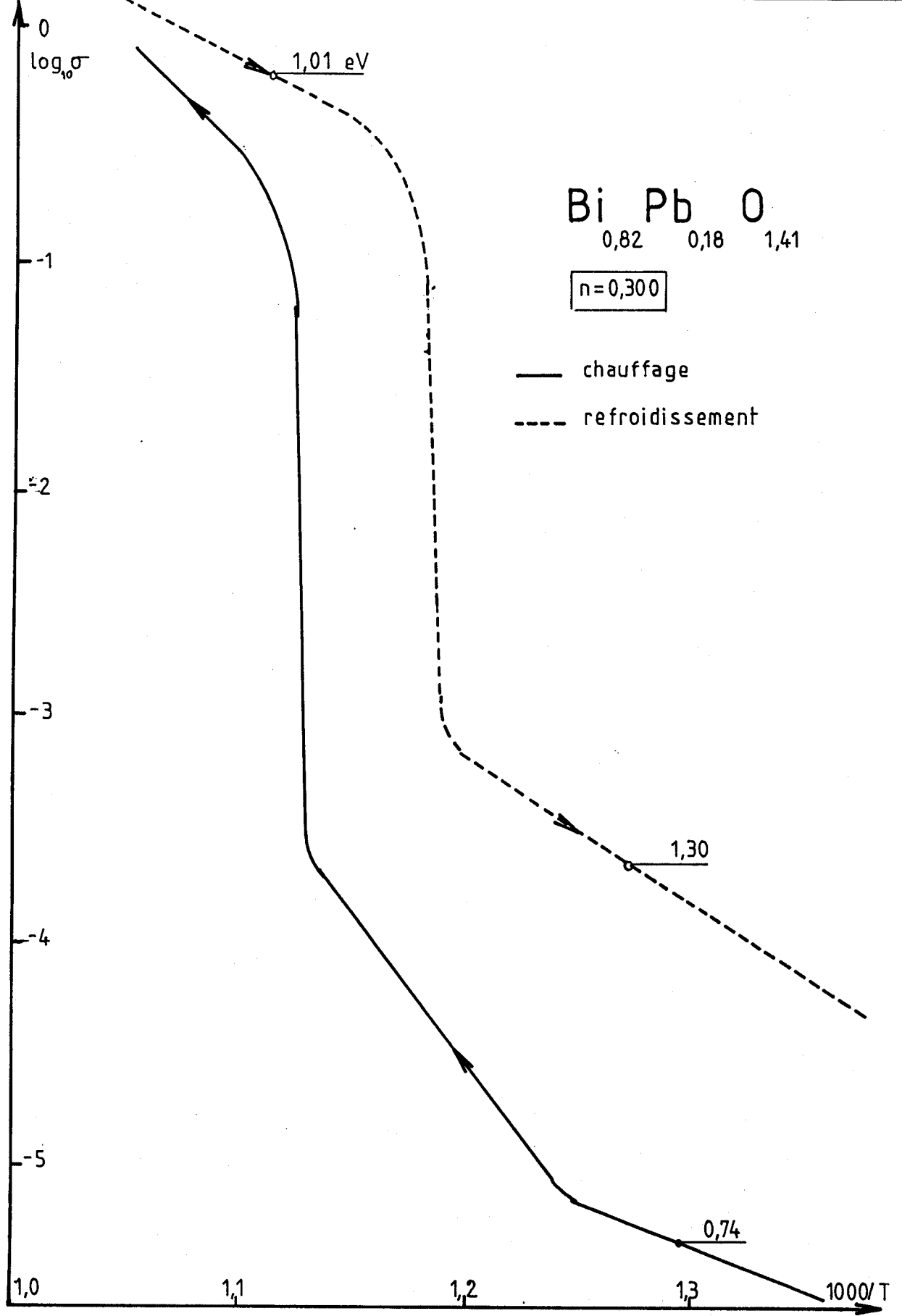


Figure 50. Conductivité ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) et énergie d'activation (eV)
 de $\text{Bi}_{0,82}\text{Pb}_{0,18}\text{O}_{1,41}$

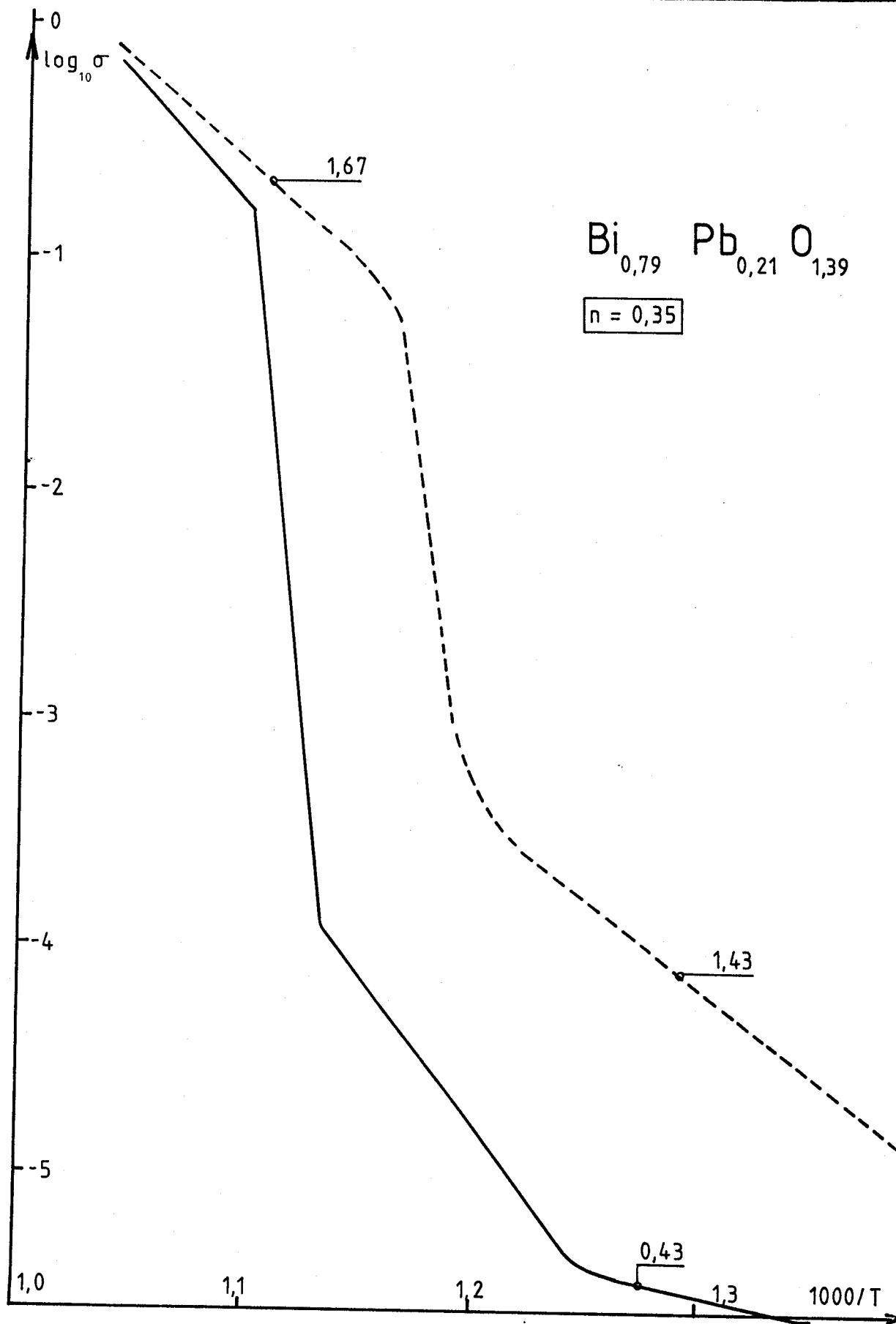


Figure 51. Conductivité ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) et énergie d'activation (eV) de $\text{Bi}_{0,79}\text{Pb}_{0,21}\text{O}_{1,39}$

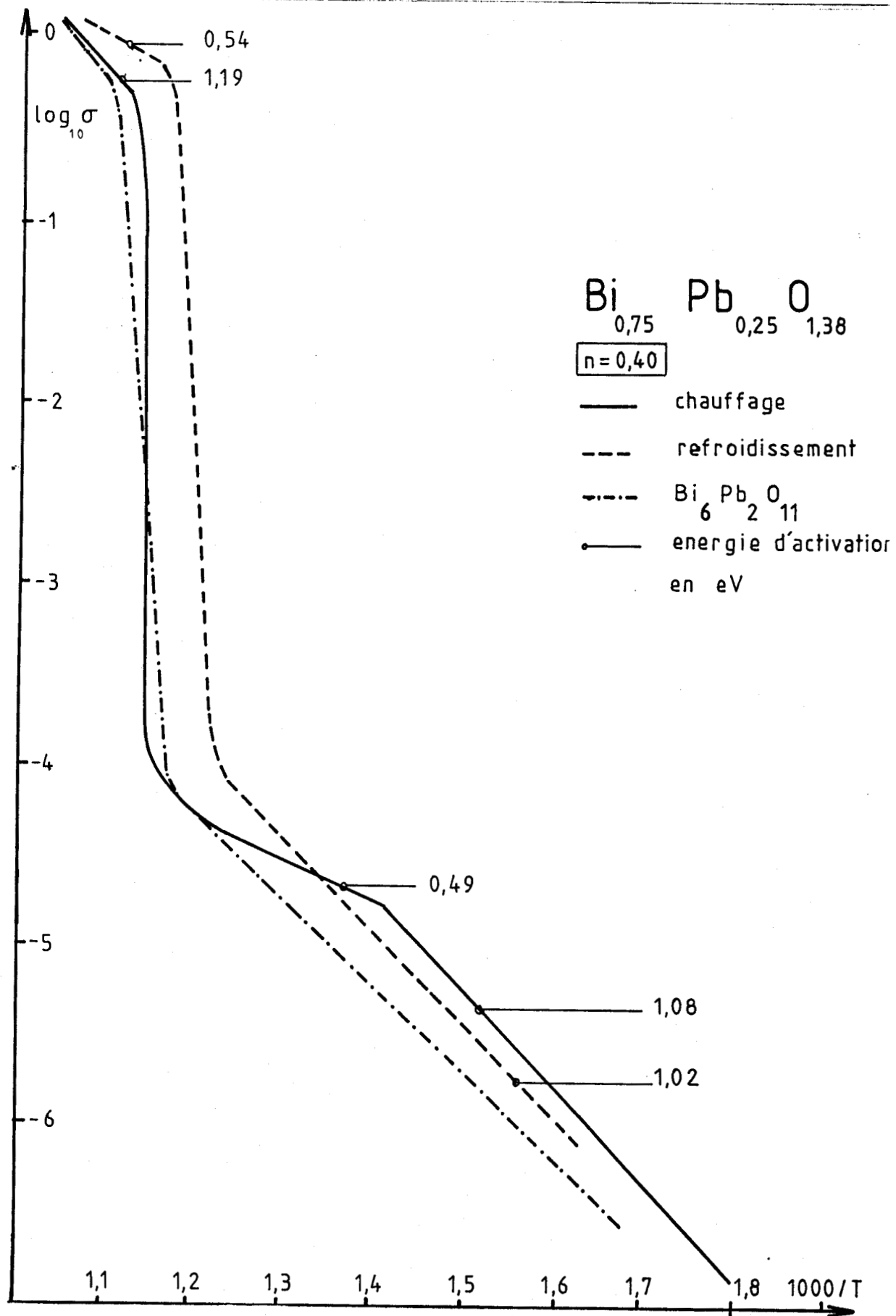


Figure 52. Conductivité ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) et énergie d'activation (eV) de $\text{Bi}_{0,75} \text{Pb}_{0,25} \text{O}_{1,38}$

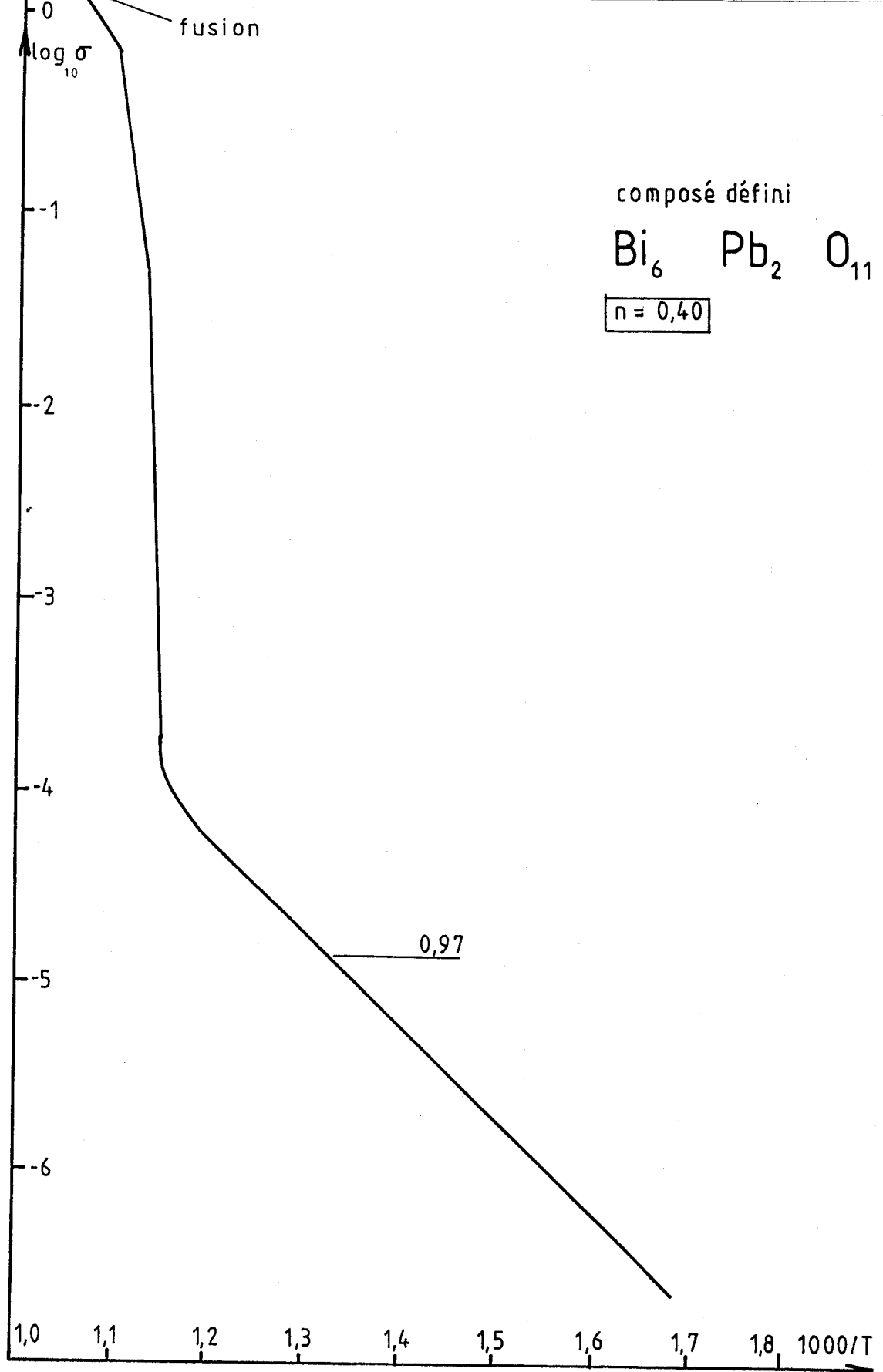


Figure 53. Conductivité ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) et énergie d'activation (eV) de $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$

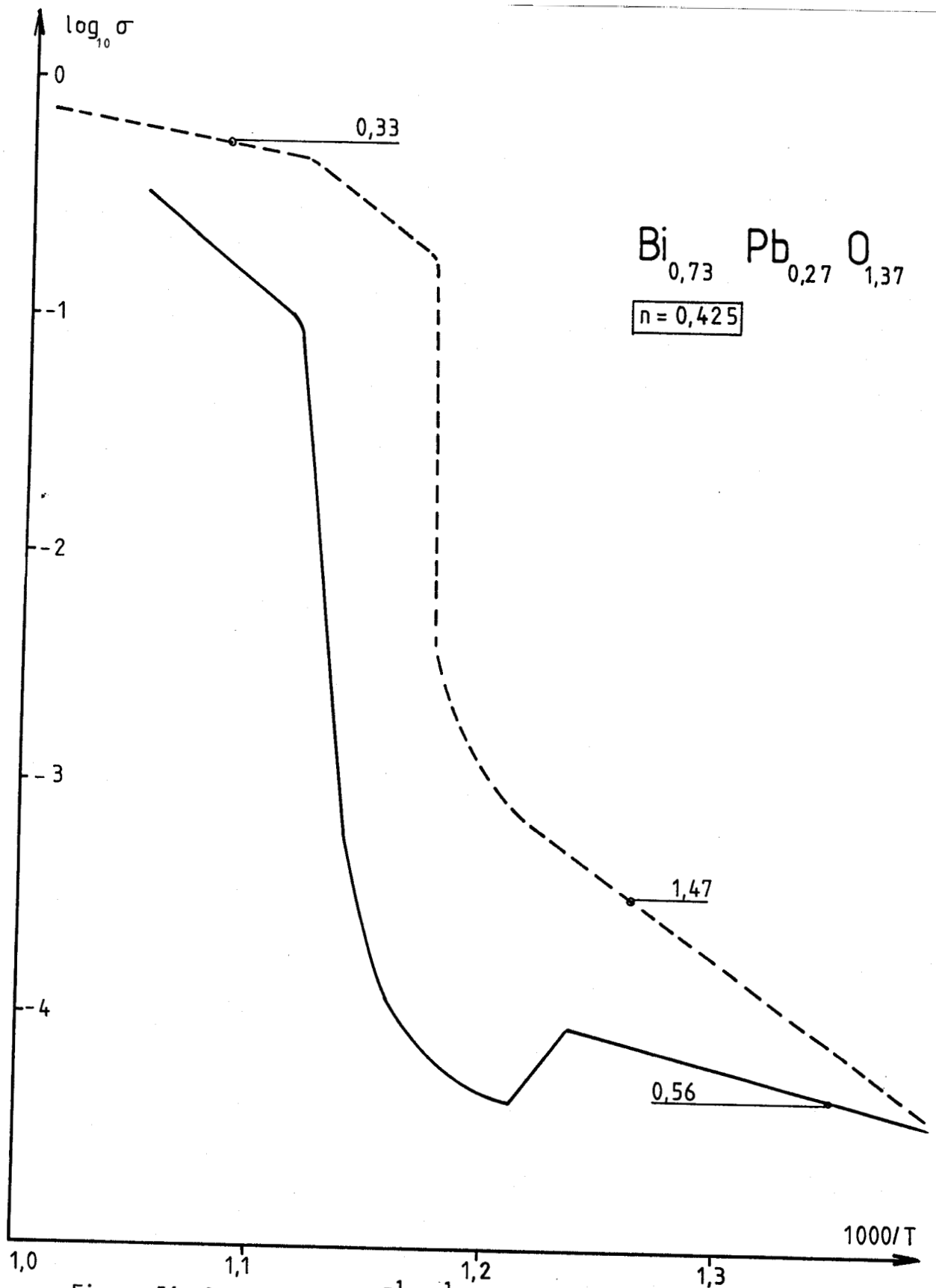


Figure 54. Conductivité ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) et énergie d'activation (eV) de $\text{Bi}_{0,73} \text{Pb}_{0,27} \text{O}_{1,37}$

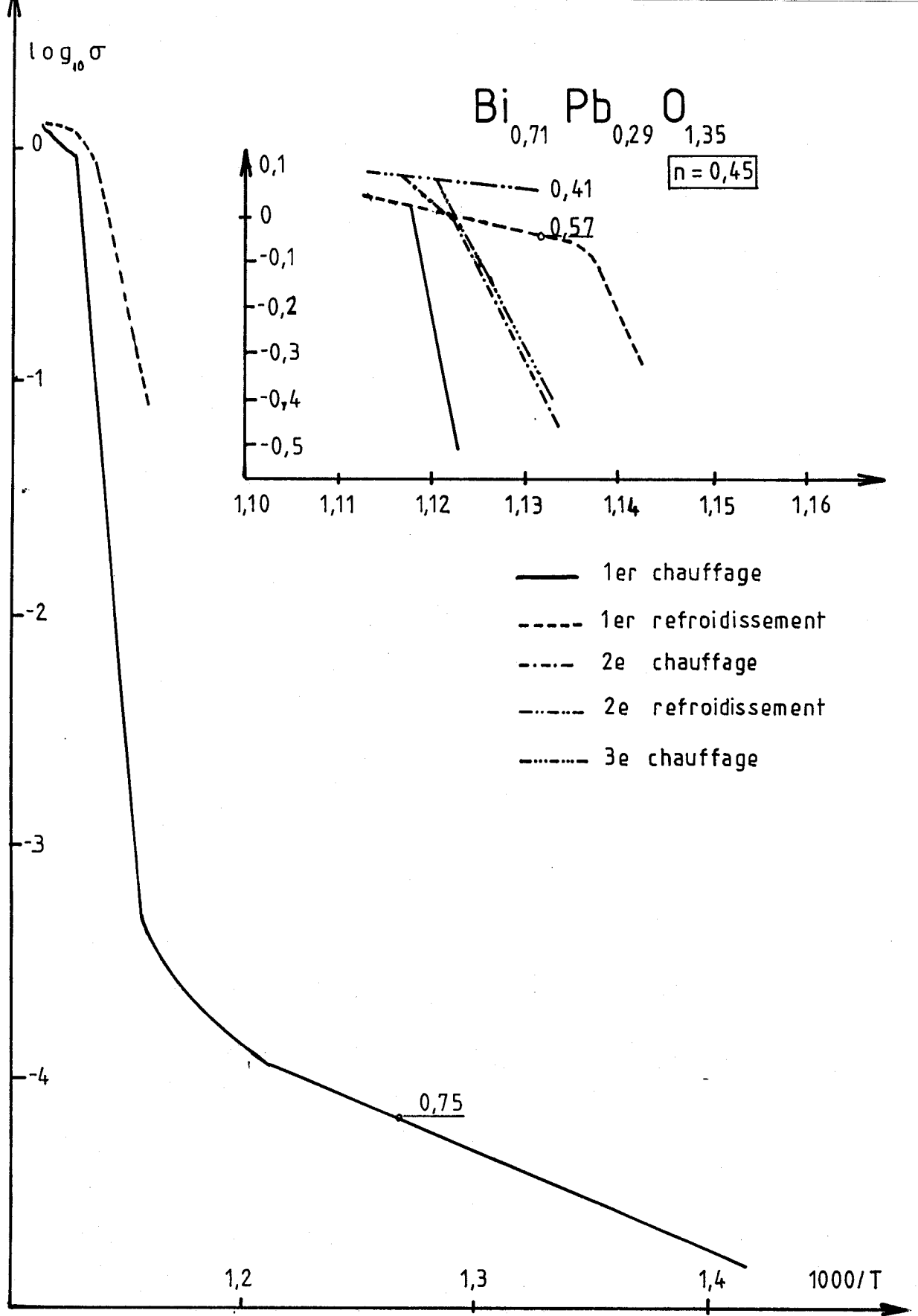


Figure 55. Conductivité ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) et énergie d'activation (eV) de $\text{Bi}_{0.71}\text{Pb}_{0.29}\text{O}_{1.35}$

décompositions de β_1 en mélanges complexes de $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$, $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ et $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$. L'énergie d'activation retenue pour β_1 correspond au premier segment de courbe avant tout changement de pente. Vers 600 °C, l'échantillon se décompose en un mélange $\beta + \text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$, la conductivité subit une forte augmentation puis évolue linéairement avec une pente très forte. La pente de la courbe de conductivité au-dessus de 600 °C et après la transition, s'explique de la manière suivante : (fig 56).

Au cours du chauffage la quantité de β dans le domaine biphasé obéit à la règle des moments :

$$[\beta] = \frac{B_i M_i}{B_i A_i} \quad \text{et} \quad [\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}] = \frac{M_i A_i}{B_i A_i}$$

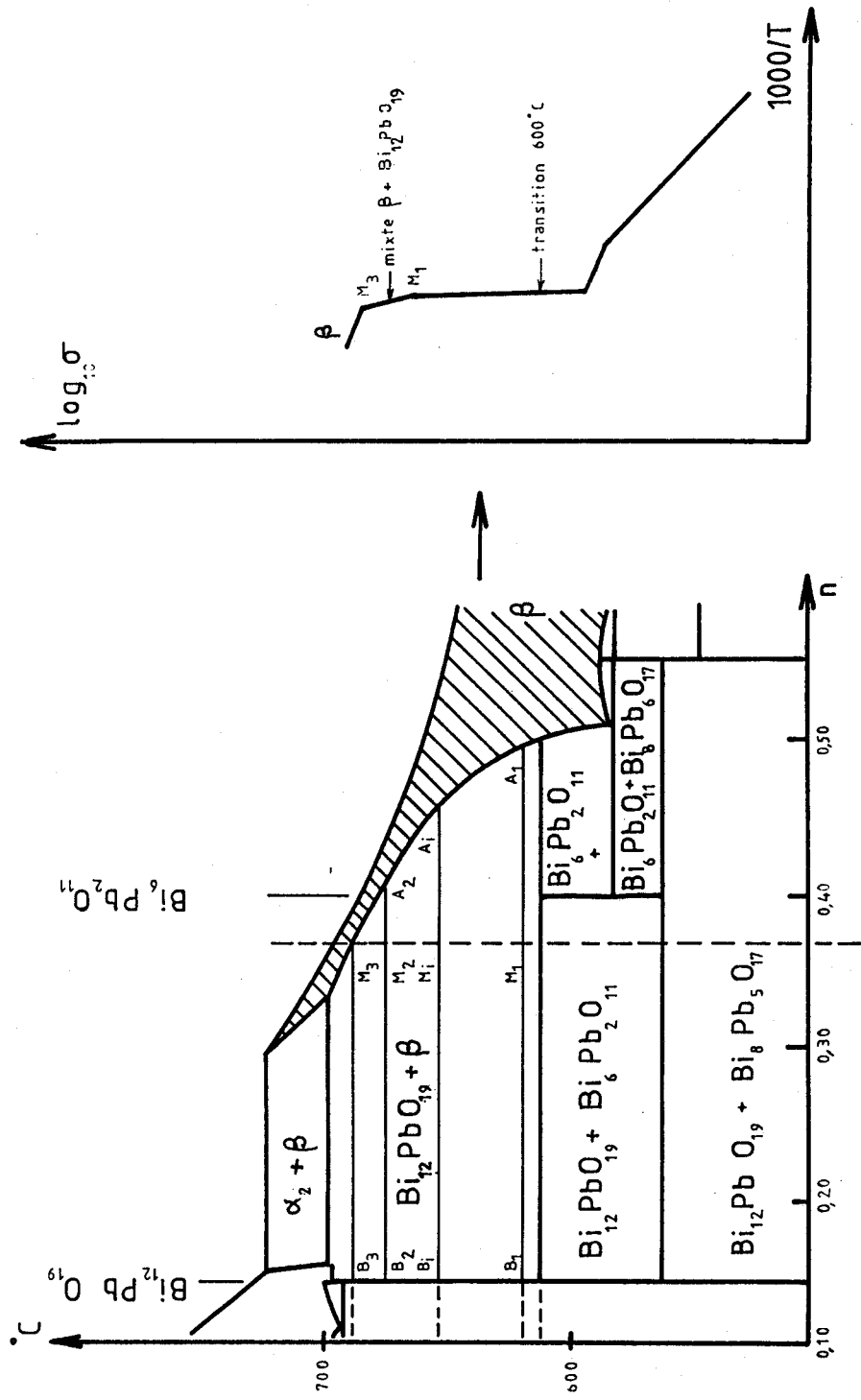
Quand T augmente $[\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}]$ diminue au profit de $[\beta]$. La conductivité de β étant quasiment constante avec la température, la conductivité du mélange biphasé sera gouvernée par la concentration en β qui augmente avec la température. Ceci explique la forme des courbes après la transition à 600 °C. Quand la frontière de β est atteinte (M_3), la pente la plus faible de la courbe de conductivité correspond à l'énergie d'activation de la phase pure β . Il est très difficile de l'atteindre au chauffage.

Le domaine d'existence de β s'étendant sur 15 °C à une température de 690 °C, on a :

à	690 °C	1000/T =	1,038
à	675 °C	1000/T =	1,055
ΔT = 15 °C		Δ(1000/T) = 0,017	

Le calcul d'énergie d'activation se réalise grâce au diagramme $\log \sigma - 1000/T$. Le faible domaine d'existence de β au chauffage ne permet pas de déterminer l'énergie d'activation avec précision. Nous avons donc profité du refroidissement au cours duquel se produit un hystérésis de plusieurs dizaines de degrés afin d'augmenter le nombre de points et donc la précision du calcul.

Figure 56. Explication de la forme des courbes de conductivité



III.1.3.3. Résultats

Le tableau III.5 rassemble les énergies d'activation de β et β_1 .

n	x	$E_a(\beta_1)$ eV	$E_a(\beta)$ eV	saut de température conductivité	température (K)	
				$\log_{10} \sigma$	$\beta \rightarrow \beta_1$	
	0,30	0,176	0,74	1,01	4,3	850
	0,35	0,212	0,43	(fusion)	3,9	855
(β_1)	0,40	0,250	1,08	0,54	4,0	860
(c.d.)	0,40	0,250	0,97	-	-	-
	0,425	0,270	0,56	0,33	3,5	860
	0,45	0,290	0,75	0,41 et 0,57	3,8	880

Tableau III.5. Energies d'activation de β et β_1

Nous avons déterminé grâce aux diagrammes l'importance du saut de conductivité. Les courbes ont sensiblement la forme indiquée sur la figure 57. L'écart entre les prolongements des courbes de β_1 et de β au niveau de la transition est considéré comme représentant le saut de conductivité concomittant à la transition $\beta_1 \rightarrow \beta$.

Une fois atteinte, la zone d'existence de β pure au premier chauffage, au refroidissement on observera la transition $\beta \rightarrow \beta_1$ comme nous avons pu le vérifier par cliché de diffraction X du produit après refroidissement. Comme le montre la figure 58, la température de transition $\beta \rightarrow \beta_1$ est croissante avec le taux de substitution alors que le saut de conductivité diminue. L'énergie d'activation de β_1 est voisine de 0,6 eV et on ne peut déceler d'évolution significative. Cependant, la composition $x = 0,25$ constitue un point particulier : le composé défini $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ et la solution solide β_1 ont un énergie d'activation de conduction de l'ordre de 1 eV. La figure 52 représente les deux courbes superposées : β_1 a une conductivité plus grande que $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$; à 440 °C β_1 se décompose en $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ avec une transition du 2ème ordre (changement de pente).

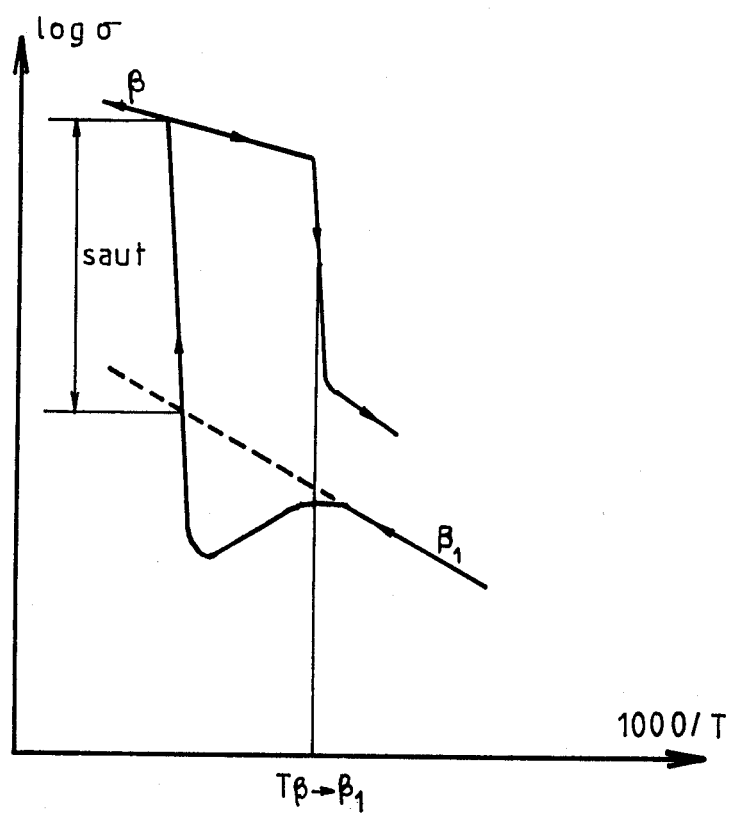


Figure 57. Détermination du saut de conductivité $\beta_1 \rightarrow \beta$

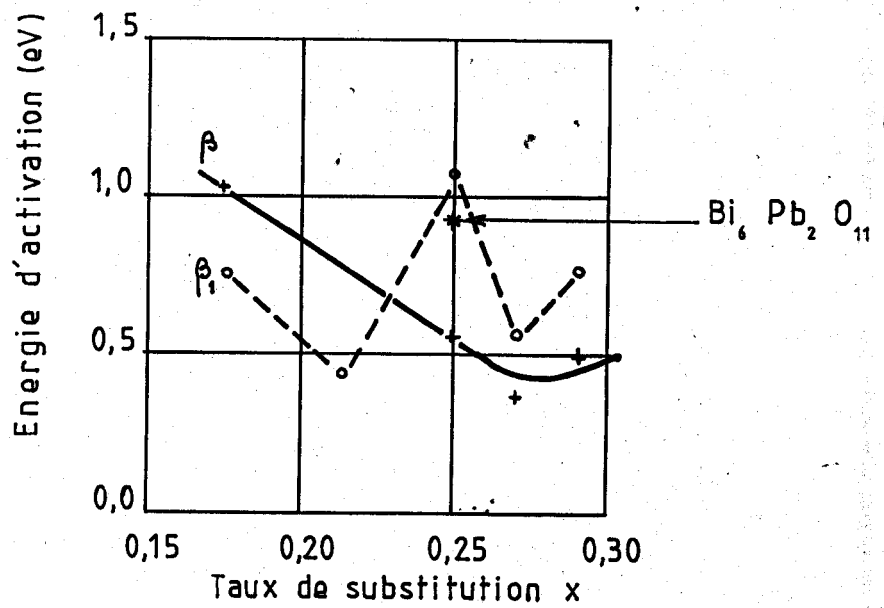
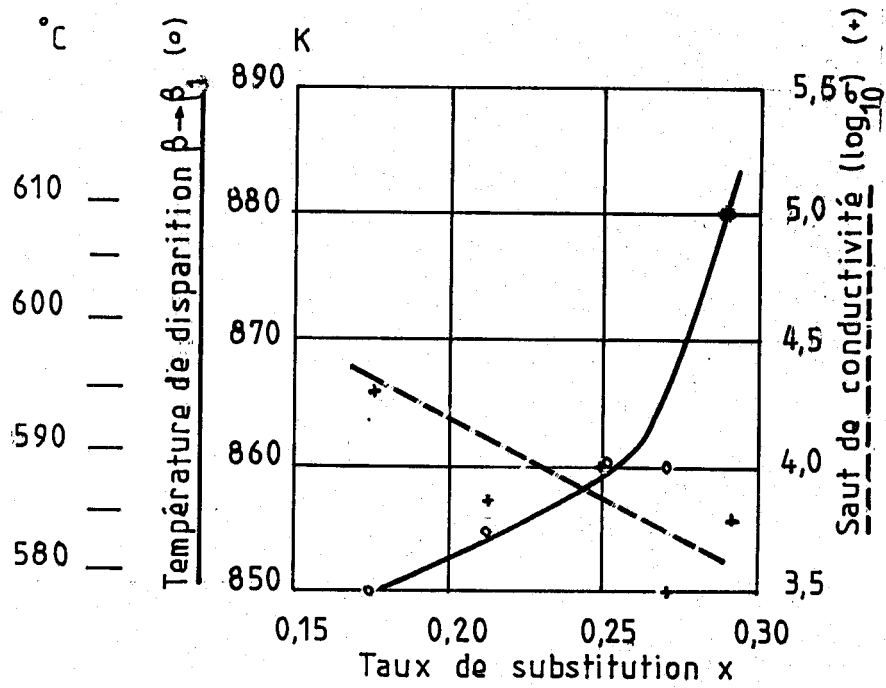


Figure 58. Température et saut de conductivité lors de la transition $\beta_1 \rightarrow \beta$ et énergie d'activation de β_1 et β

III.1.4 Comparaisons des domaines $n < 0,50$ et $n > 0,50$

L'ensemble des résultats obtenus concernant la température de transition et le saut de conductivité lors de la transition, traduits graphiquement sur la figure 59, montre que le saut de conductivité diminue régulièrement avec le taux de substitution. Mais on constate un décalage des températures de transitions $\beta \rightarrow \beta_1$ et $\beta \rightarrow \beta_2$ pour le taux de substitution $x = 0,30$. Cette discontinuité peut s'expliquer simplement par le fait que les solutions solides β_1 et β_2 sont de structures différentes.

L'énergie d'activation de la phase β est légèrement croissante avec le taux de substitution autour d'une valeur moyenne de 0,50 eV. Un pointé pour $x = 0,176$ ($n = 0,30$) semble être aberrant et reflète les difficultés que nous avons rencontrées pour mesurer l'énergie d'activation de β à une température où le domaine d'existence est particulièrement étroit.

Quand le taux de substitution augmente :

- le saut de conductivité diminue;
- l'énergie d'activation de β augmente lentement (0,4 à 0,6 eV).

Pour les solutions solides métastables :

- β_1 : l'énergie d'activation varie de 0,5 à 1 eV avec un point singulier à $x = 0,25$ correspondant à une composition particulière (celle de $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$)
- β_2 : l'énergie augmente de 0,7 à 1,7 eV sans accident marqué.

L'existence d'un point singulier pour la composition $x=0,25$ ($\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$) indique vraisemblablement l'existence d'un ordre structural particulier. Un comportement analogue a déjà été rencontré dans les phases rhomboédriques des systèmes Bi_2O_3 - oxydes alcalino-terreux. CONFLANT [2] a en effet montré, par diffraction d'électrons, que dans la forme de basse température de ces phases, l'existence d'un maximum d'énergie d'activation (fig. 60) correspondait à l'apparition d'un ordre entre les cations Bi^{3+} et alcalino-terreux dans ces phases, celui-ci se manifestant par l'existence de raies de surstructure bien nettes. La proximité des facteurs de diffusion des ions Bi^{3+} et Pb^{2+} peut expliquer l'absence de telles réflexions dans notre cas. A haute température, cet ordre disparaît et l'évolution des énergies d'activation avec x ne montre plus de point singulier (fig. 59).

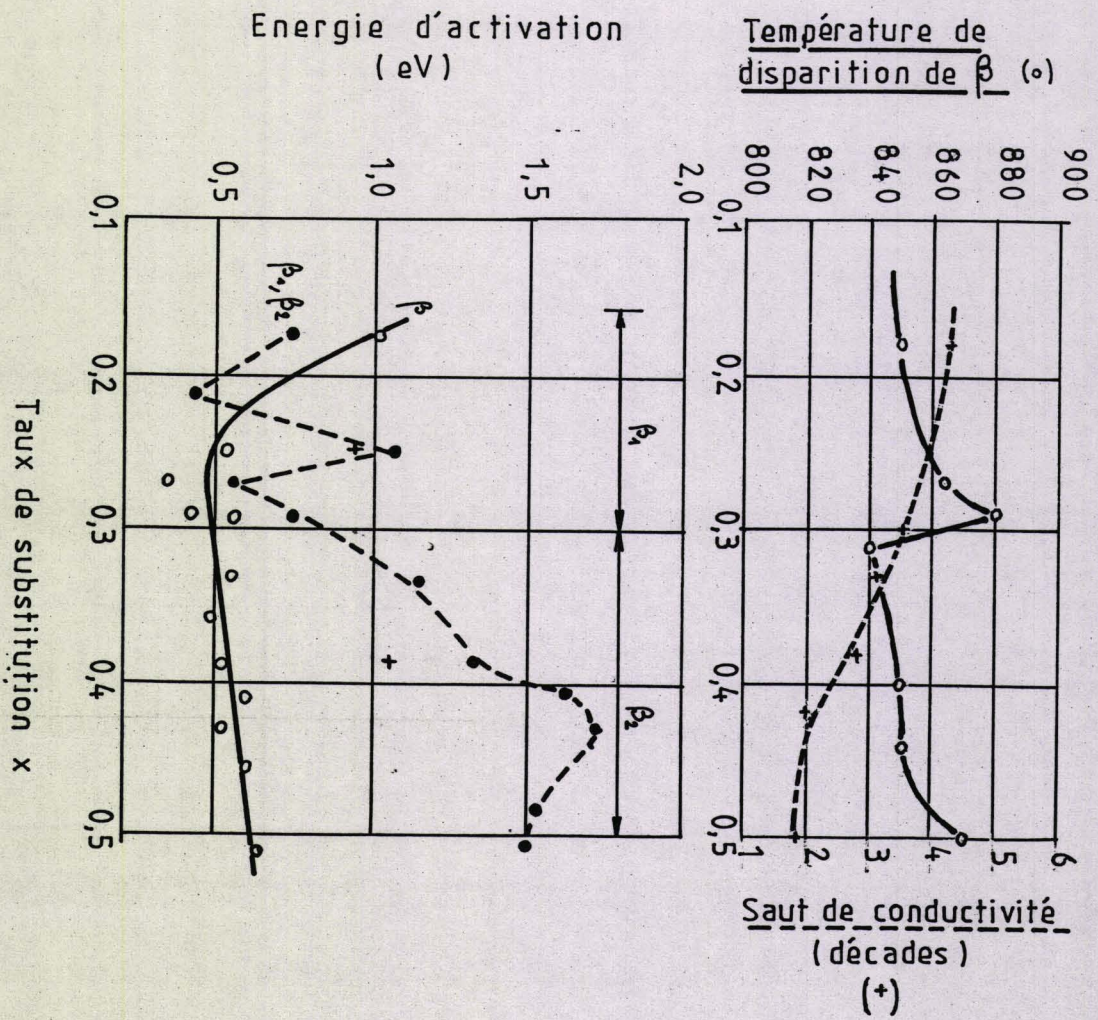
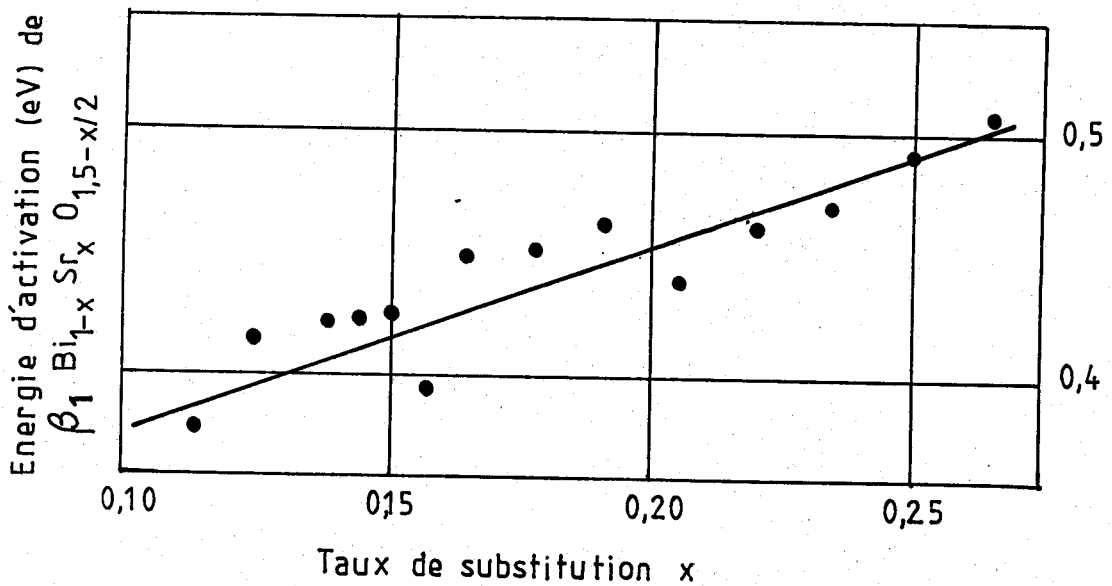
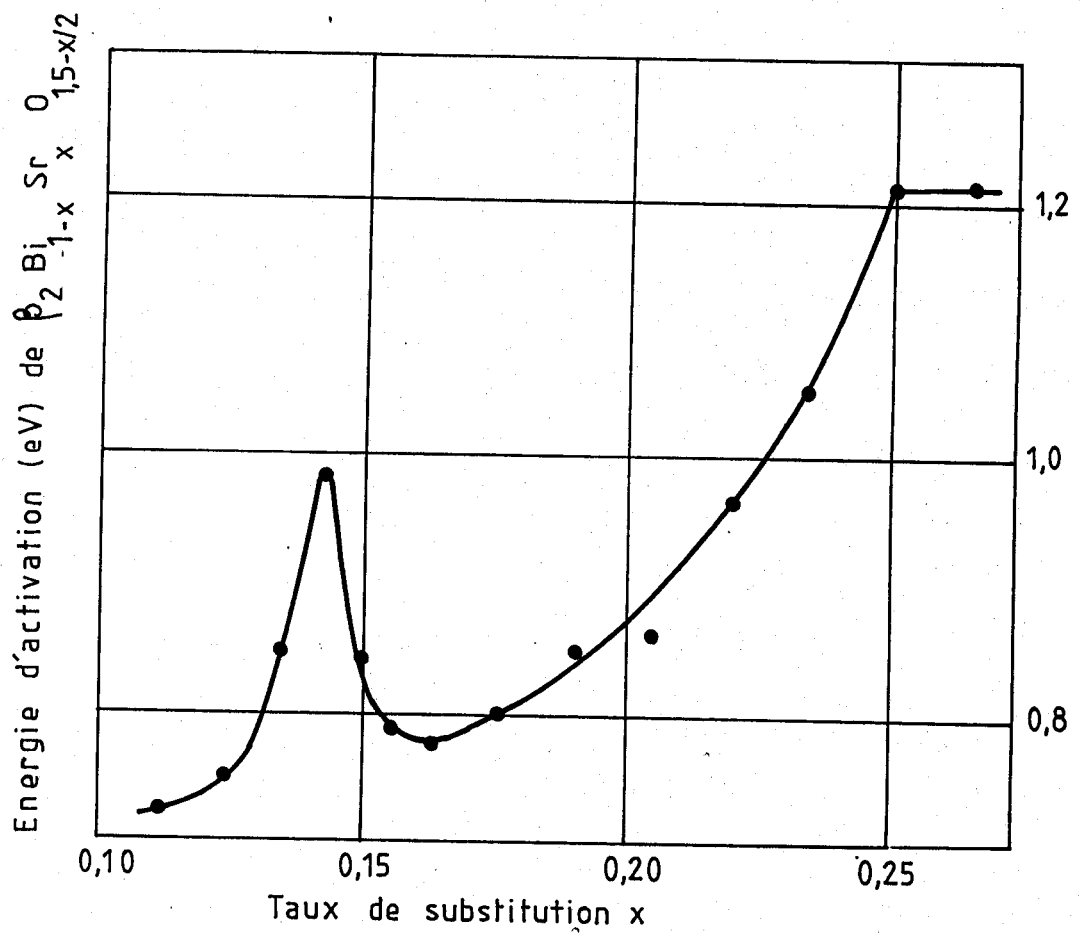


Figure 59. Résultats complets sur tout le domaine de composition de β_1 , β_2 , et β .

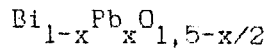
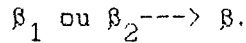


d'après P. CONFLANT
thèse d'état 1985

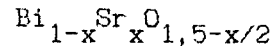
Figure 60. Comparaison avec les résultats
obtenus sur $\text{Bi}_{1-x} \text{Sr}_x \text{O}_{1.5-x/2} \beta_1$

- la solution β_1 de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{1,5-x/2}$ stable à haute température et conductrice possède une énergie d'activation légèrement croissante de 0,4 à 0,5 eV avec le taux de substitution.

Dans le cas de $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_{1,5-x/2}$, on constate à l'instar de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{1,5-x/2}$, un saut de conductivité plus grand dû à une participation du réseau cationique et du réseau anionique lors des transformations



Saut 3 à 5 décades



1 à 3 décades

CONFLANT [2] a conclu que la transformation ordre-désordre ne concerne que le réseau oxygéné de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{1,5-x/2}$ avec une faible contribution du réseau cationique. Dans notre cas, un saut de conductivité plus grand et les structures des phases β_1 ou β_2 et β nous conduisent à conclure que les réseaux cationiques et anioniques sont profondément bouleversés durant les transitions ordres-désordres $\beta_1 \text{ ---} \rightarrow \beta_2$ ou $\beta_2 \text{ ---} \rightarrow \beta$.

III.2. MESURES DU NOMBRE DE TRANSPORT DES IONS O^{2-}

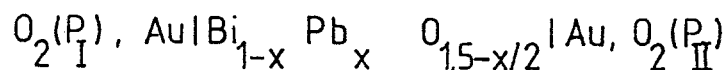
III.2.1. Principe

Les mesures électriques effectuées jusqu'ici ne fournissent que la conductivité totale sans donner d'informations sur les contributions électroniques et ioniques à la conduction. Le nombre de transport des ions O^{2-} est un paramètre important à deux points de vue :

- fondamental : pour chiffrer la contribution du réseau anionique à la conduction.

- appliqué : l'utilisation des conducteurs par ion O^{2-} impose dans la plupart des applications l'existence d'une conduction électronique la plus basse possible (jauge de pression d'oxygène par exemple).

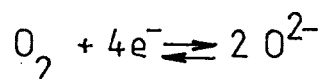
Il fallait confirmer que la phase β du système Bi_2O_3 -PbO qui présente une conductivité intéressante dans des conditions plus accessibles que la zircone stabilisée, procédait bien par transport des ions O^{2-} . La mesure du nombre de transport des conducteurs par ions O^{2-} a été réalisée initialement pour différentes compositions par la mesure de la force électromotrice d'une pile de concentration à oxygène :



Si le matériau a une conductivité purement ionique, le potentiel de cette pile obéit à la loi de NERNST :

$$E_{th} = \frac{RT}{4F} \ln(P_{II} / P_I)$$

correspondant à la réaction d'électrode (supposée réversible)



avec P_I et P_{II} les pressions partielles d'oxygène aux électrodes I et II.

Le nombre de transport ionique est la part ionique du courant total :

$$t = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e}$$

Quand il existe une contribution électronique à la conduction, $t_i < 1$ et le potentiel observé de la pile de concentration est donné par :

$$E_{\text{obs}} = \frac{RT}{4t_i F} \ln(P_{\text{II}}/P_{\text{I}})$$

Le nombre de transport est alors donné par le rapport du potentiel observé au potentiel théorique :

$$t_i = \frac{E_{\text{obs}}}{E_{\text{th}}}$$

Dans notre montage, une des faces de l'électrolyte en forme de pastille est à l'air et l'autre est balayée par un courant d'oxygène pur :

$$P_{\text{I}} = 0,21 \text{ atm}$$

$$P_{\text{II}} = 1,00 \text{ atm}$$

On obtient donc :

$$t_i = E_{\text{obs}} / [t/29,85 + 9,15]$$

où t = température de l'électrolyte en °C

E_{obs} = potentiel mesuré en mV

III.2.2 Réalisation expérimentale

L'oxyde est broyé finement au mortier d'agate et tamisé à 20 μm . A l'aide d'une presse isostatique, on réalise un cylindre de 50 mm de long et d'environ 20 mm de diamètre.

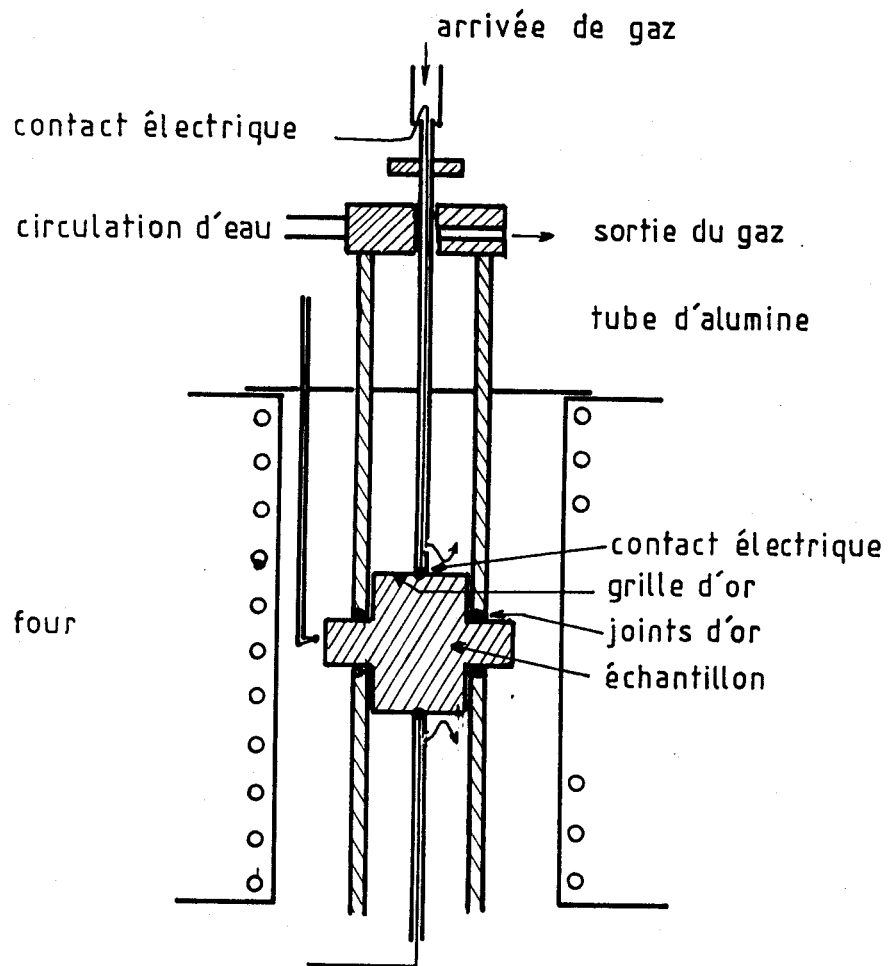


Figure 61. Principe de fonctionnement de la cellule de mesure du nombre de transport de l'ion O^{2-}

Ce cylindre brut, assez déformé, est disposé dans le mandrin d'un tour. Il est alors façonné pour lui donner la forme représentée en coupe sur le schéma 61. La pièce ainsi fabriquée est frittée pendant plusieurs heures, puis par évaporation sous vide des électrodes d'or sont déposées sur les deux surfaces circulaires planes.

Deux tubes d'alumine viennent s'emboîter dans les deux extrémités cylindriques de l'échantillon que l'on a muni au préalable de joints toriques en or afin d'assurer une bonne étanchéité entre les deux compartiments. L'ensemble est introduit dans un four vertical à double enroulement. Les arrivées de gaz sont assurées par deux petits tubes d'alumine à l'intérieur desquels passent deux fils d'or terminés en forme de petites boules en contact avec l'échantillon métallisé. Un petit orifice dans le tube d'alumine près de l'électrode permet au gaz de s'écouler en permanence vers le compartiment. La sortie du gaz s'effectue à l'extrémité du tube externe. Ceci permet un renouvellement en continu des atmosphères au niveau des électrodes. L'électrode d'or incluse dans le fin tube d'alumine est pressée constamment sur l'échantillon à l'aide d'un ressort. Un système hydraulique commute les arrivées de gaz de façon à inverser le rôle des électrodes, alternativement en anode ou en cathode.

Afin de s'affranchir au mieux des effets thermoélectriques, il y a lieu de mesurer le potentiel E_1 de la cellule, d'inverser la nature des gaz et de mesurer le nouveau potentiel E_2 . La différence $(E_2 - E_1)/2$ indique la grandeur de l'assymétrie des électrodes et $E = (E_1 + E_2)/2$ donne le potentiel de l'électrode corrigé de ces phénomènes. Les effets thermoélectriques et l'assymétrie des électrodes sont inférieurs à 1 mV. La précision de la mesure de t_1 est d'environ 5 %.

Pour chaque température on réalise :

- un pointé air/air
- un pointé O_2 /air
- un pointé air/ O_2

de façon à corriger les mesures des effets thermoélectriques.

Nous avons suivi également la conductivité de l'échantillon pendant les mesures du nombre de transport pour bien se référer aux courbes de conductivité.

III.2.3. Résultats

Nous avons mesuré le nombre de transport des échantillons de composition $n = 0,45$; $n = 0,50$; $n = 0,555$; $n = 0,65$ en fonction de la température entre 400 °C et le solidus. Les mesures du nombre de transport ont été menées dans la mesure du possible au cours d'un cycle montée et descente en température (fig. 62). L'échantillon $n = 0,45$ n'a pas pu être mesuré en descente en température car nous avons accidentellement atteint la fusion au cours des pointés dans le domaine de β . On observe globalement deux comportements :

- dans le domaine d'existence de β , le nombre de transport ionique par O^{2-} est très voisin de l'unité : $t_1 = 1,00 \pm 0,05$.
- dans le domaine de basse température, le nombre de transport est inférieur à 1, traduisant la présence d'une contribution électronique non négligeable.

Chacune des expériences appelle certaines remarques .

- $n = 0,45$

L'échantillon de structure initiale β_1 a un nombre de transport ionique de 0,3 environ à 400 °C, valeur qui augmente jusqu'à 540 °C, température à laquelle β_1 se transforme en mélange $Bi_6Pb_2O_{11}$ et $Bi_8Pb_5O_{17}$. Pour ce mélange, t_1 est égal à 0,5. Lorsque la température atteint 590 °C, on observe un saut brusque de t_1 qui devient voisin de 0,9 dans le domaine $\beta + Bi_6Pb_2O_{11}$ puis dans le domaine $\beta + Bi_{12}PbO_{19}$. Quand la température atteint 670 °C, le nombre de transport atteint $t_1 \rightarrow 1$.

- $n = 0,50$

L'échantillon de structure β_2 , au départ, a un nombre de transport voisin de 0,15, allant croissant jusque 580 °C. A partir de cette température la transition $\beta_2 \rightarrow Bi_6Pb_2O_{11} + \beta$ s'effectue et conduit à une augmentation plus rapide du t_1 . A 610 °C, l'échantillon est entièrement sous forme β et le nombre de transport est alors mesuré égal à l'unité. Au refroidissement, le t_1 de β est égal à l'unité mais présente un hystérésis de 20 °C environ, tel qu'on le constate également sur les courbes de conductivité. Après la transition $\beta \rightarrow \beta_2$ au refroidissement, le nombre de

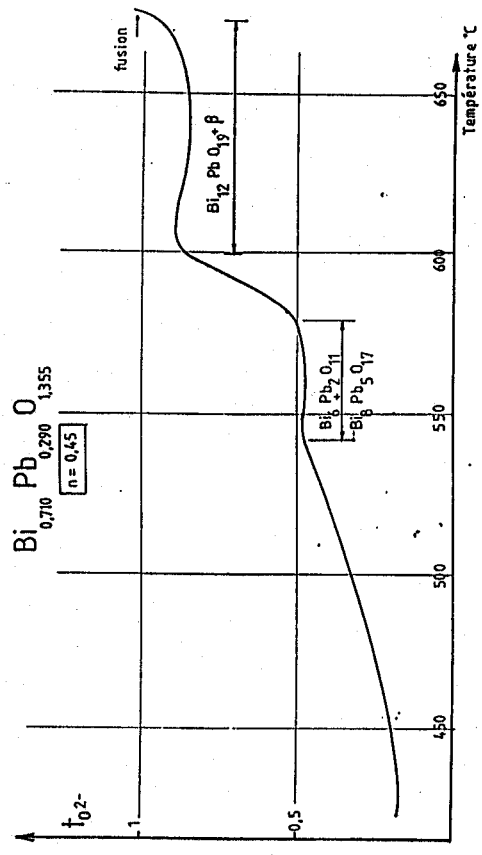
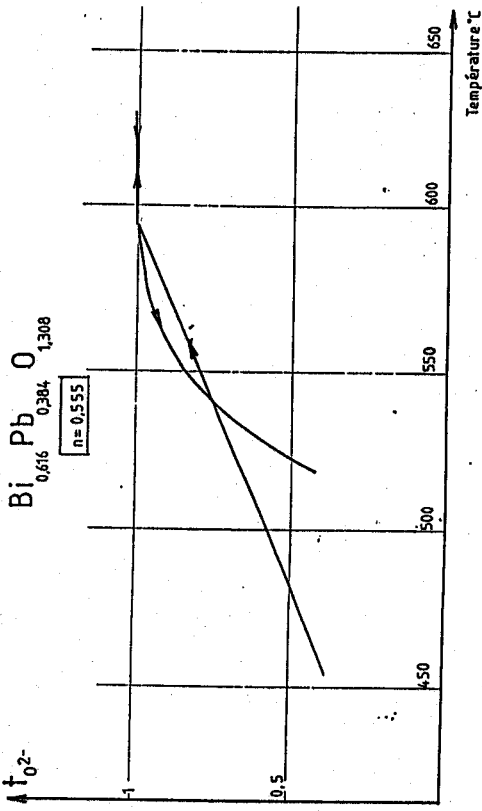
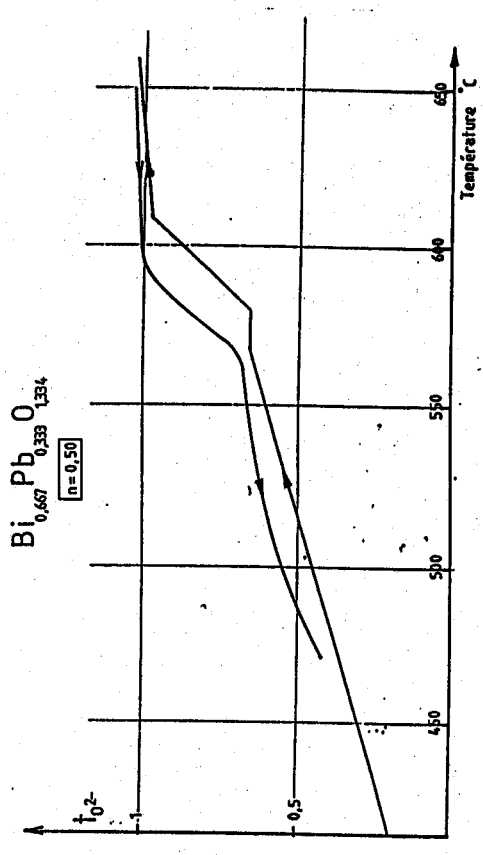
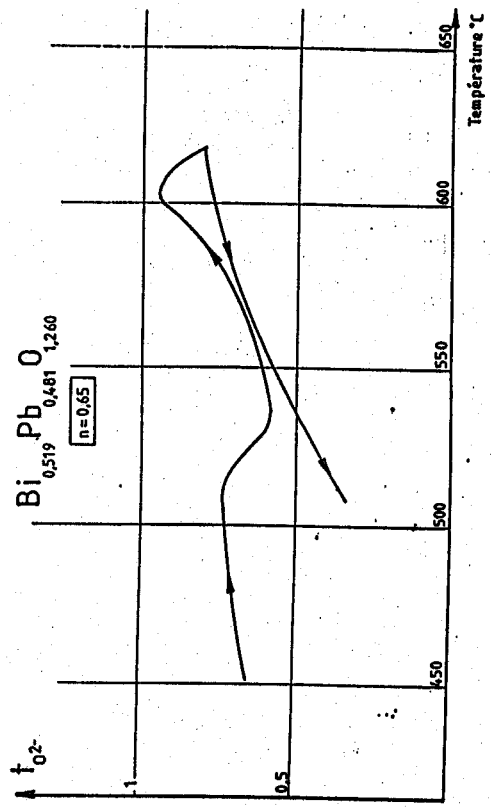


Figure 62. Mesures du nombre de transport de l'ion O²⁻ sur quatre échantillons



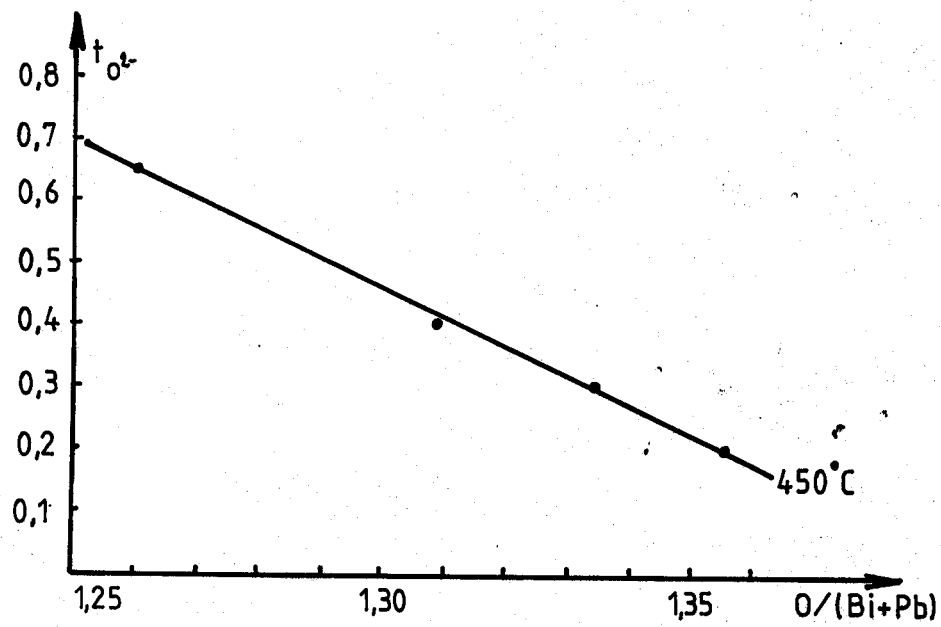


Figure 63. Evolution du nombre de transport de l'ion O^{2-} avec le taux de substitution $O/(Bi+Pb)$

transport diminue d'abord franchement puis plus lentement de 0,7 à 0,4 à 470 °C.

- n = 0,555

L'échantillon a la structure β_2 au départ, possède un t_1 croissant régulièrement sans montrer de cassures de pente lors des accidents mis en évidence sur les courbes de conductivité. A 590 °C, le nombre de transport atteint un palier à $t_1 = 1$ pour lequel l'échantillon se trouve sous la forme β . Au refroidissement, on remarque un hystérésis d'une dizaine de degrés. Il faut noter que le saut de conductivité rencontré lors de la transformation $\beta_2 \rightarrow \beta$ ne se traduit pas ici par une variation brutale de nombre de transport.

- n = 0,65

La pastille présente à 450 °C un nombre de transport assez élevé de 0,7 environ qui chute à 510 °C pour atteindre une valeur de 0,6 tandis que la conductivité de l'échantillon diminue brutalement aussi. Nous n'avons pas à ce moment d'explication pour cette transition du point de vue structural. A 590 °C, le t_1 augmente à nouveau très franchement pour atteindre des valeurs voisines de l'unité quand le matériau se trouve sous la forme de β . Au refroidissement, on ne remarque pas de transition brutale ni d'hystérésis, le nombre de transport décroissant régulièrement avec la température en étant systématiquement plus bas que la valeur de t_1 au chauffage.

Si nous examinons en détail le nombre de transport à 450 °C des différents échantillons, en fonction du taux de substitution x et du rapport $O/(Bi + Pb)$, on obtient le tableau III.6 et la fig. 63.

n	x	formule	t_1 450°C
0,45	0,290	(Bi, Pb) ₁ O _{1,355}	0,20
0,50	0,333	(Bi, Pb) ₁ O _{1,334}	0,30
0,555	0,384	(Bi, Pb) ₁ O _{1,308}	0,40
0,65	0,481	(Bi, Pb) ₁ O _{1,260}	0,65

Tableau III.6 Variation du nombre de transport de O^{2-} avec le taux de substitution x

Dans le domaine où $t_1 < 1$ et où les échantillons ont la structure de β_1 ou β_2 exclusivement, on constate que le nombre de transport est presque proportionnel au rapport oxygène/cation. Ce rapport diminuant en même temps que le taux de PbO, ceci indique que la contribution électronique à la conductivité est plus importante pour les phases riches en Bi_2O_3 et ceci pratiquement indépendamment du type structural:

III.2.4. Conclusions

Ces mesures ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- la phase β est conductrice ionique puisque le nombre de transport des ions O^{2-} est de 1. Il n'est pourtant pas possible de chiffrer une éventuelle contribution électronique très minoritaire dans la conductivité de β . La détection de celle-ci fera l'objet du paragraphe III.3. concernant le pouvoir thermoélectrique.

- les phases β_1 et β_2 présentent un t_1 directement lié au taux de substitution.

- les différents composés définis intervenant dans les transformations structurales présentent en général une conductivité et un nombre de transport ionique plus bas que ceux des solutions solides β_1 ou β_2 correspondantes.

III.3. Pouvoir thermoélectrique des phases

III.3.1. Principe

Un conducteur solide contenant des espèces mobiles ou des défauts soumis à un gradient de température est le siège d'une augmentation de concentration et de fréquence de saut des défauts à l'extrémité chaude de l'échantillon. Le rapport de la tension thermoélectrique ΔV et du gradient de température ΔT définit le pouvoir thermoélectrique du système. Par convention est positif si l'extrémité "chaude" prend un potentiel positif.

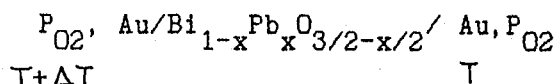
Selon la figure 64

$$\Delta V = V_F - V_A = \underbrace{[V_D - V_C]}_{\text{homogène}} + \underbrace{[(V_E - V_D) - (V_A - V_B)]}_{\substack{\text{réactions aux} \\ \text{électrodes}} + \text{ fils}}$$

est donc la somme de trois contributions.

$$\varepsilon_{\text{tot}} = \varepsilon_{\text{homogène } O^{2-}} + \varepsilon_{\substack{\text{réactions} \\ \text{(aux électrodes)}}} + \varepsilon_{\substack{\text{électrodes} \\ \text{(et fils)}}$$

La cellule peut donc être schématisée par :



Le champ électrique qui apparaît du fait de l'existence d'un gradient de température, dans le cas où le courant est nul est

$$E = \overrightarrow{\text{grad}} \mu/e + \varepsilon \overrightarrow{\text{grad}} T = \overrightarrow{\text{grad}} V$$

avec μ le potentiel chimique des porteurs.

Cette expression est appréciée expérimentalement par

$$\frac{\Delta V}{\Delta x} = \frac{1}{e} \left| \overrightarrow{\text{grad}} \mu(O^{2-}) \right| + \varepsilon \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (1)$$

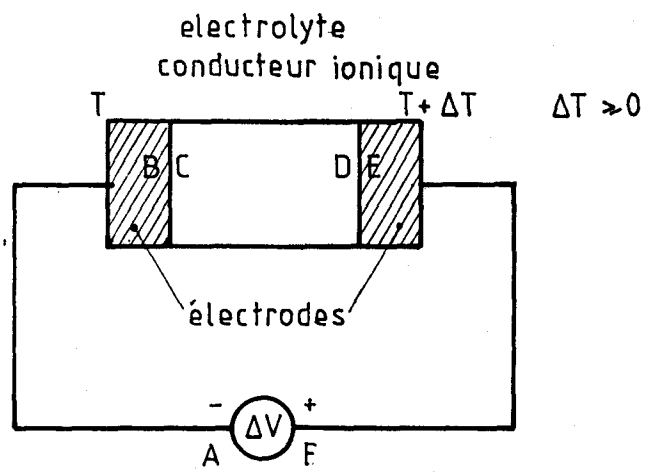


Figure 64. Principe de la mesure du pouvoir thermo-électrique

Le terme $\text{grad } \mu (\text{O}^{2-})$ correspond à l'effet SORET (hétérogénéité du matériau).

Si $T \rightarrow 0$ et $V \rightarrow 0$ alors l'effet SORET est négligeable et $\mu(\text{O}^{2-}) = \text{Constante}$

La réaction $1/2 \text{O}_{2g} + 2e_{\text{Au}} \rightarrow \text{O}^{2-}$ aux électrodes d'or est réversible. \mathcal{E}_{tot} peut s'écrire (2)

$$\mathcal{E}_{\text{tot}} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} (\Delta V / \Delta T) = [-1/4 S^{\text{O}} + 1/4 R \ln p_{\text{O}_2} - \tilde{S}_{e, \text{Au}} + \bar{S}_{\text{O}^{2-}} + Q^*/2T] / F$$

$S^{\text{O}} =$ entropie standard de O_{2g}

$p_{\text{O}_2} =$ pression partielle d'oxygène en équilibre avec l'échantillon

$\tilde{S}_{e, \text{Au}} =$ entropie de transport des électrons dans l'électrode d'or

$\bar{S}_{\text{O}^{2-}} =$ entropie partielle des ions O^{2-} (vibration + configuration)

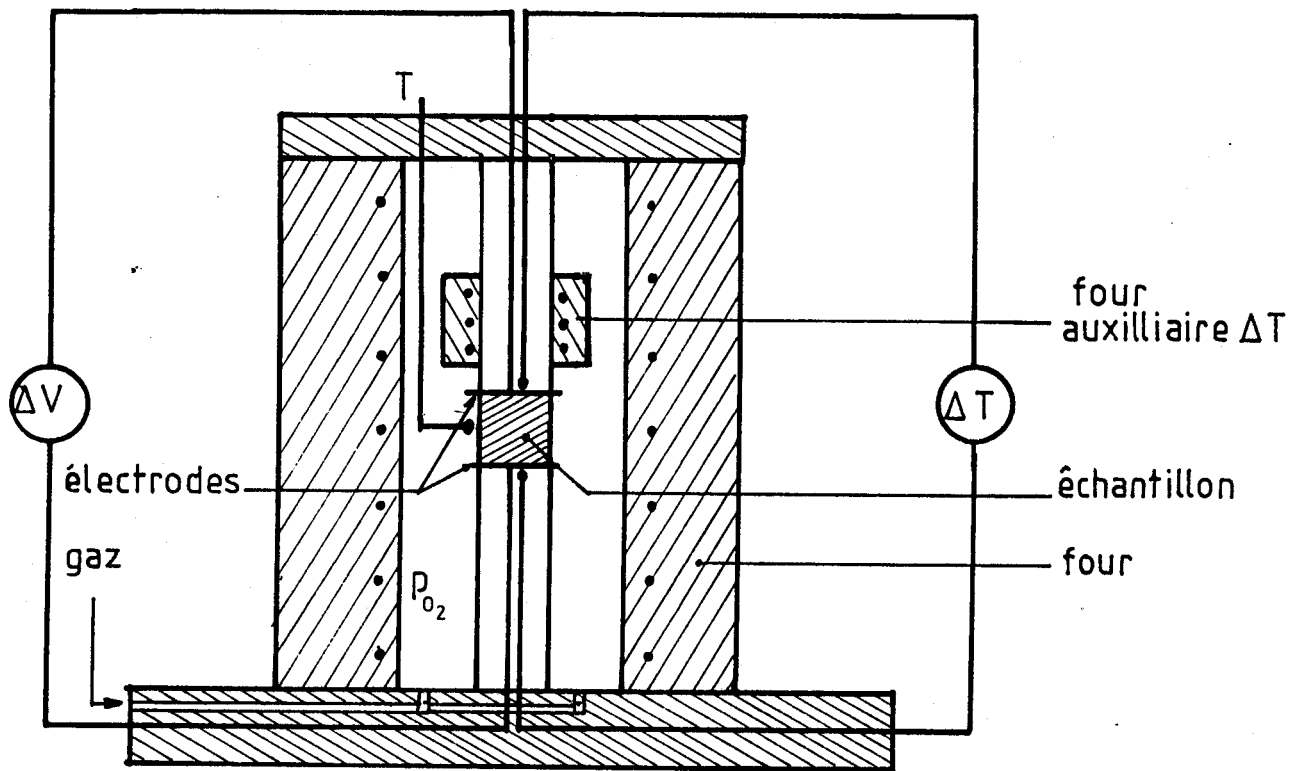
$Q^* =$ chaleur de transport des ions O^{2-}

Ainsi, il est théoriquement possible de calculer la chaleur de transport des ions O^{2-} à partir des mesures de pouvoir thermoélectrique [20].

III.3.2. Réalisation expérimentale (fig. 65)

Les mesures du pouvoir thermoélectrique de la phase β de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ ont été effectuées sous la direction du Dr K. J. DE VRIES aux Pays-Bas (Twente University of Technology, Department of Chemical Engineering, Laboratory of Inorganic Material Science : Prof. A. J. BURGRAAF).

Un système de production d'atmosphère de pression partielle d'oxygène permet d'étudier le pouvoir thermoélectrique en fonction de p_{O_2} . L'échantillon mis sous forme d'une pastille est introduit entre deux électrodes d'or. Sur l'électrode supérieure est monté un petit four permettant de réaliser le gradient de température ΔT . L'ensemble est introduit dans un four contrôlé par un régulateur EUROTHERM. On mesure la température de



gaz de composition $10^{-4} < p_{O_2} < 10^0 \text{ atm}$

échantillon de composition $0,384 < x < 0,481$

température $590^\circ\text{C} < t < 625^\circ\text{C}$

Figure 65. Schéma de l'installation expérimentale de mesure du pouvoir thermo-électrique (TU -Twente, Pays-Bas)

l'échantillon et le gradient ΔT à l'aide de thermocouples. La pression partielle d'oxygène est contrôlée avec une jauge.

La pastille échantillon a 6 mm de diamètre et 6 mm d'épaisseur et de l'or est déposé sur les deux faces. Le gradient de température réalisable varie entre 2 et 15 °C.

Le matériau $\text{Bi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_{3/2-x/2}$ ($x = 0,384$ et $x = 0,481$) est préalablement porté à 590 °C pour acquérir la structure cubique centrée β . Ayant fixé la pression partielle d'oxygène (gaz porteur argon), on trace la courbe $\Delta V - f(\Delta T)$ dont on tire la pente pour une température donnée. On modifie T en s'assurant que $T + \Delta T < 625$ °C qui est la température de fusion de l'échantillon.

Quand $\Delta T = 0$ nous avons constaté que $\Delta V = 0$ ce qui confirme l'absence d'effet SORET.

Le pouvoir thermoélectrique est négatif car l'électrode chaude prend un potentiel négatif. D'autre part à P_{O_2} constante, les valeurs de \mathcal{E} sont indépendantes de la température T. Or en présence de conductivité électronique \mathcal{E} varie fortement avec T. Il est donc clair qu'une valeur négative de \mathcal{E} , un nombre de transport ionique de 1 et le fait que les contributions électroniques soient négligeables prouvent que les seuls porteurs de charge dans la phase β sont les ions O^{2-} .

III.3.3. Résultats

P_{O_2} (atm)	$(\mathcal{E}_{T,\text{mes}})$ (μVK^{-1})	$(\mathcal{E}_{T,\text{calc}})$ (μVK^{-1})
1,000	-152+3	-149
0,21	-187+3	-183
0,048	-212+3	-215
0,014	-221+4	-241
0,001	-289+5	-298

Tableau III.7 Mesures de pouvoir thermoélectrique pour $x = 0,384$

P_{O_2} (atm)	$(\mathcal{E}_T^{\text{mes}})$ (μVK^{-1})	$(\mathcal{E}_T^{\text{calc}})$ (μVK^{-1})
1,000	-122+3	-120
0,210	-151+3	-154
0,048	-179+4	-186
0,014	-205+4	-212
0,001	-256+4	-269

Tableau III.8 Mesures de pouvoir thermo-électrique pour $x = 0,481$

La réaction d'électrode est bien réversible étant donné le bon accord entre les mesures de \mathcal{E}_T et l'ajustement par

$$\mathcal{E}_T = \mathcal{E}_T^0 + 2,303RT/4F \log(P_{O_2})$$

où \mathcal{E}_T^0 englobe les termes dépendants de la température et a la valeur de \mathcal{E}_{mes} à $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$.

Nous avons utilisé les valeurs de \mathcal{E}_T à 1 atm d' O_2 pour calculer la chaleur de transport. Auparavant, il a fallu expliciter quelques termes de la formule.

$$\begin{aligned} S^0 &= 55,2 \text{ cal/mol K à } 620 \text{ °C [5]} \\ S_{e, Au} &= 3,77 \text{ } \mu\text{VK}^{-1} \text{ à } 620 \text{ °C [6]} \\ S_{O^{2-}} &= (1-x) S_{O^{2-}}^{\delta Bi_2O_3} + x S_{O^{2-}}^{PbO} \text{ [7] et [5]} \end{aligned}$$

avec :

$$S_{O^{2-}}^{\delta Bi_2O_3} = 1/5 S^0 - 3/5 R \ln(M_{Bi}/M_O) = 44,59 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

et

$$S_{O^{2-}}^{PbO} = 1/2 S^0 - 1/2 R \ln(M_{Pb}/M_O) = 51,19 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

en tenant compte de $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$ et de:

$$\mathcal{E}_T = -152 \text{ } \mu\text{VK}^{-1} \text{ pour } x = 0,384 \text{ alors } Q^* = 0,44 \text{ eV}$$

$$\mathcal{E}_T = -122 \text{ } \mu\text{VK}^{-1} \text{ pour } x = 0,481 \text{ alors } Q^* = 0,48 \text{ eV.}$$

III.3.4. Discussion

La comparaison des chaleurs de transport avec les énergies d'activation de conduction montrent que les valeurs sont voisines :

x	E_a eV	Q^* eV
0,384	0,50	0,44
0,481	0,55	0,48

A. R. ALLNATT [8] a montré qu'en utilisant l'équation cinétique de FOKKER-PLANCK, en incluant le cas des processus non-isothermes, on pouvait exprimer la chaleur de transport comme :

$$Q^* = E_a + \text{termes de frictions}$$

Dans notre cas, on observe que les termes de friction sont négligeables : $Q^* = E_a$.

Une telle constatation a été faite sur les conducteurs à l'argent :

Composé	Domaine	Q^*	E_a	Réf.
α -AgI	146-300 °C	0,052 eV	0,051 eV	[9]
α -Ag ₂ HgI ₄	50-70 °C	0,322 eV	0,33-0,52 eV	[10]
Ag ₄ RbI ₅	40-225 °C	0,086 eV	0,074-0,11 eV	[11]
Ag ₄ KI ₅	40-240 °C	0,088 eV	0,095-0,10 eV	[11]

Tableau III.9 Chaleurs de transport de quelques conducteurs à l'argent

RICE et ROTH ont montré que dans ce cas les ions mobiles étaient à l'état d'ions libres en déterminant théoriquement la corrélation entre le pouvoir thermoélectrique et l'énergie d'activation de conduction.

Nous avons appliqué ce modèle à notre matériau ; il est clair que le nombre de lacunes (diffusion des lacunes) ou celui des interstitiels (diffusion des intersiticiels) doit être beaucoup plus grand que le nombre d'ions mobiles pour que la conductivité soit importante. En d'autres termes, si le nombre de sites disponibles est plus grand que le nombre d'ions, ceux-ci peuvent se délocaliser sur tous les sites, à relativement basse température et on peut atteindre une conductivité ionique élevée. Par comparaison, α -AgI qui présente aussi une maille cubique centrée où 2 atomes Ag⁺ sont distribués sur 36 sites, est connu comme un super-conducteur ionique.

Quand le nombre de défauts participant à la conduction est grand, il évolue peu avec la température. C'est le cas pour le matériau étudié et la conductivité suit une loi du type :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta H/kT}$$

Pour notre conducteur β $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, dans l'intervalle de température (600 K - 900 K) la précision expérimentale n'est pas suffisante pour vérifier la variation du terme pré-exponentiel avec la température. On représente donc en général la variation de $\log \sigma$ avec $1/T$, puis on ajuste les points expérimentaux par une droite dont la pente fournit ΔH .

III.3.5. Conductivité ionique et diffusion

Dans les cristaux quasi-parfaits, la conduction ionique est reliée à la présence de défauts ponctuels [3] de deux types : lacunes ou atomes interstitiels. Sous l'influence d'un champ électrique extérieur, le déplacement de ces défauts produit un courant. Les conducteurs purement ioniques présentent une conductivité de la forme :

$$\sigma = n Z e \mu \quad (1)$$

avec :

n = nombre d'espèces mobiles par unité de volume.

Ze = charge des espèces mobiles.

μ = mobilité = vitesse de déplacement dans un champ électrique unité.

La mobilité varie exponentiellement avec la température, la conductivité obéit généralement à une loi de type ARRHENIUS :

$$\sigma = \sigma_0 / T \exp (-\Delta H/k_B T) \quad (2)$$

avec: ΔH = énergie d'activation de conduction

σ_0 = facteur pré-exponentiel

T = température

Dans un mécanisme de conduction par saut, le facteur pré-exponentiel est :

$$\sigma_0 = 1/3 (Ze)^2 n d^2 w / k_B \quad (3)$$

avec : Ze = charge de l'espèce mobile

k_B = constante de BOLTZMANN

n = densité d'espèces mobiles

d = distance de saut de l'espèce mobile, habituellement distance entre sites voisins

w = fréquence de saut

III.3.6. Le modèle d'ion libre

L'idée de départ du modèle d'ion libre [12] est de considérer l'état de translation de l'ion activé thermiquement comme une excitation élémentaire du solide. Les auteurs supposent l'existence dans le conducteur ionique d'un niveau d'énergie E_0 au-dessus duquel les espèces mobiles peuvent être excitées thermiquement depuis un état localisé vers un état d'ion libre. Dans l'état d'ion libre, l'ion mobile de masse M se propage avec une vitesse V_m et une énergie $E_m = 1/2 M V_m^2$.

La densité d'état est supposée continue pour les énergies :

$$E_m > E_0 \quad g(E_m) = n/k_B T$$

avec n = nombre d'espèces mobiles par unité de volume

et doit s'annuler pour les énergies :

$$E_m < E_0 \quad g(E_m) = 0$$

L'ion qui se propage à l'état d'ion libre pourra interagir avec le réseau et retombera dans un état localisé. Cet effet peut être pris en compte en définissant une durée de vie moyenne t_m de l'ion libre ; le libre parcours moyen est alors défini par $l_m = V_m t_m$. En supposant que l'occupation thermique du niveau d'ion libre est déterminé par la loi de BOLTZMANN, la conductivité est donnée par :

$$\sigma = 1/3 (Ze)^2 / (k_B T) n V_0 l_0 \exp(-E_0/k_B T) \text{ avec } l_0 = V_0 T_0 \\ \text{et } V_0 = \sqrt{2 E_0/M}$$

l_0 et V_0 sont le libre parcours moyen et la vitesse de l'ion libre excité au niveau d'énergie E_0 . Ce modèle coïncide avec le modèle de conduction par saut [5] si E_0 est égal à l'énergie d'activation de conduction, l_0 est égal à la longueur de saut, T_0 à l'inverse de la fréquence de saut donnée par $w = \sqrt{2 H/Md^2}$.

RICE et ROTH ont déduit de ce modèle le pouvoir thermoélectrique :

$$\mathcal{E}_{\text{hom}} = E_0 / (ZeT)$$

Ils ont appliqué leur modèle aux conducteurs à l'argent pour lesquels ils disposaient du pouvoir thermoélectrique ϵ_{obs} et de l'énergie d'activation de conduction (TAKAHASHI [13]).

	$ZeT\epsilon_{\text{obs}}$ (eV)	E_0 (eV)
K Ag ₃ I ₄	0,092	0,096
RbAg ₄ I ₅	0,078	0,098
Ag ₂ HgI ₄	0,61	0,69

Tableau III.10 Application du modèle d'ion libre aux conducteurs à l'argent

Etant donné la bonne corrélation de la chaleur de transport et de l'énergie d'activation de conduction, nous avons appliqué ce modèle à notre matériau pour la composition $x = 0,384$. L'ajustement par moindres carrés de la conduction de la phase β conduit à $\ln(\sigma T) = 15,621 - 0,636 (k_B T)^{-1}$.

L'énergie d'activation E_0 (0,64eV) et la vitesse de déplacement $V_0 = \sqrt{2E_0/M} = 2,78 \cdot 10^5$ cm/s. La maille cubique centrée contient deux éléments formulaires Bi_{0,616}Pb_{0,384}O_{1,308} ($a = 4,4$ Å) dont nous avons déduit la densité d'ions O²⁻ mobiles : $n = 3,08 \cdot 10^{22}$ cm⁻³. Le terme pré-exponentiel a fourni $l_0 = 29$ Å et $T_0 = 10^{-12}$ s.

Nous avons rassemblé dans le tableau III.11 les paramètres du modèle d'ion libre appliqué par RICE et ROTH à des conducteurs ioniques par O²⁻ de type fluorine et Anti α -AgI, par l'argent de type α AgI et par Ag⁺ ou Na⁺ de type alumine β . Nous pourrions ainsi comparer les paramètres du modèle.

- Cas des conducteurs à Ag⁺ de type α AgI :

Le nombre d'ions mobiles est très voisin du nombre total de cations, l'énergie d'activation est de quelques dixièmes d'eV et T_0 correspond à l'inverse de la fréquence d'oscillateur (10^{-13} s). La vitesse V_0 caractéristique $0,5 \cdot 10^5$ cm/s. Le libre parcours moyen l_0 est proche de la distance inter-ionique moyenne r_0 . Le nombre de sites disponibles par cube unité est de 36 pour 2 ions mobiles (24 h + 12 d).

- Cas des conducteurs de type alumine β :

Pour ces conducteurs T_0 et τ_0 sont beaucoup plus faibles que l'inverse de la fréquence de l'oscillateur et de la distance inter-ionique moyenne. Comme WHITTINGHAM et HUGGINS [14] l'indiquent, le nombre total de cations mobiles est beaucoup plus faible que le nombre de cations total disponibles dans les plans de conduction. Ces résultats semblent montrer que les porteurs correspondraient à la petite fraction de cations occupant les sites interstitiels.

- Conducteurs de type fluorine :

Les valeurs de T_0 et τ_0 sont de quelques ordres de grandeurs supérieurs à ceux calculés pour les autres types. La vitesse V_0 est de plusieurs fois la vitesse du son (10^5 cm/s^{-1}). Cela semble montrer que le mouvement de translation dans ce type de conducteur se fait sur de grandes distances de l'ordre de plusieurs mailles, comme l'ont supposé CARTER et ROTH [15] faisant intervenir des sauts coopératifs à travers des régions ordonnées de O^{2-} ou de lacunes pour expliquer la conduction dans $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$.

- Conducteur BiPbO (β) :

La structure de ce composé s'apparente à la structure de $\alpha\text{-AgI}$ les cations occupant les sites de I^- et les anions les sites de Ag^+ . La concentration en ions mobiles a été prise égale à la concentration totale en O^{2-} . Les libres parcours moyens et durées de vie moyennes sont du même ordre de grandeur que pour les conducteurs à O^{2-} type fluorine ; ce qui montre la capacité des ions O^{2-} à se déplacer librement sur de grandes distances. Il faut cependant être prudent quant aux valeurs exactes de T_0 et τ_0 qui sont sujettes à un degré d'incertitude dans le calcul de σ_0 à partir des mesures de conductivité. Ils indiquent cependant l'ordre de grandeur.

Ion	Conducteur	n 10^{22} cm^{-3}	E_0 eV	V_0 10^5 cm s^{-1}	T_0 10^{-12} s	l_0 Å	r_0 Å	ref
O^{2-}	Zr _{0,79} Y _{0,21} O _{1,895}	0,31	1,02	3,5	2,1	75	2,58	14
O^{2-}	Zr _{0,81} Ca _{0,19} O _{1,895}	0,56	1,54	4,3	6,9	298	2,57	15
O^{2-}	Th _{0,82} Y _{0,18} O _{1,91}	0,21	1,06	3,6	0,67	2,4	2,8	17
Na ⁺	Alumine β-Na ⁺	0,80	0,17	1,2	0,05	0,6	1,97	14
Ag ⁺	Aluminé β-Ag ⁺	0,80	0,18	0,56	0,14	0,8	1,97	14
Ag ⁺	AgI	1,57	0,10	0,42	0,52	2,2	2,03	18
Ag ⁺	RbAg ₄ I ₅	1,13	0,10	0,42	0,31	1,3	2,03	19
O^{2-}	β Bi _{0,616} Pb _{0,384} O _{1,316}	3,08	0,64	2,8	1,03	29	1,98	

Tableau III.11. Paramètres du modèle d'ion libre appliqué à quelques conducteurs
(Vitesse du son $c = 10^5 \text{ cm s}^{-1}$)

III.3.7. Conclusion

Les mesures du pouvoir thermoélectrique montrent sans ambiguïté l'absence de contribution électronique à la conductivité de β . Celle-ci est donc uniquement due au transport des ions O^{2-} . La chaleur de transport étant trouvée voisine de l'énergie d'activation de conduction, les ions O^{2-} se déplacent "sans friction", donc librement dans le réseau cationique comme dans les conducteurs à l'argent du type α -AgI, dont β est isotype. L'application du modèle d'ion libre à β pour la composition $x = 0,384$ nous a permis d'évaluer les longueurs et fréquences de saut : dans β Bi_2O_3 -PbO, les ions O^{2-} se meuvent rapidement, sur des longueurs de plusieurs distances inter-ioniques comme dans les zircons stabilisées, mais à des températures nettement plus basses. Ceci explique bien pourquoi β manifeste une conductivité exceptionnelle dès $600^\circ C$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. DEMONCHY, Thèse Docteur-Ingénieur, Lille, (1981)
- [2] P. CONFLANT, Thèse d'Etat, Lille, (1985)
- [3] A. B. LIDIARD, "Handbuch der Physik", Ed. S. Flugge, Springer Verlag Berlin, 247, (1957)
- [4] A. HONDERS, J. DE WITT, J. Appl. Electrochem., 10, 8, (1980)
- [5] I. BARIN et O. KNACKE, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, ISBN 3-540-6053-7, Springer Verlag, Berlin
- [6] M. CUSACK et P. KENDALL, Proc. Phys. Soc. London, A72, 8, (1958)
- [7] K. S. PITZER, J. Phys. Chem., b5, 147, (1961)
- [8] A. R. ALLNATT Z., Naturforschung, 26a, 10 (1971)
- [9] D. SHAHI et S. CHANDRA, Z. Naturforschung, 30a, 1055 (1975)
- [10] K. W. BROWALL et J. S. KASPER, J. Solid State Chem., 15, 54, (1975)
- [11] D. SHAHI et S. CHANDRA, J. Phys., C9, 3105, (1976)
- [12] M. J. RICE et W. L. ROTH, J. Solid State Chem., 4, 294, 310 (1972)
- [13] T. TAKAHASHI, O. YAMAMOTO et E. NOMURA, Denki Kagaku, 38, 360, (1960)
- [14] M. S. WITTINGHAM et R. A. HUGGINS, J. Electrochem. Soc., 118, 1, (1971)
- [15] R. E. CARTER et W. L. ROTH, "Electromotive Force Measurements in High Temperature Systems", Inst. of Mining and Metallurgy, London, 125, (1968)
- [16] D. W. SRTIKLER et W. G. CARLSON, J., Amer. Ceram. Soc., 48, 286, (1965)
- [17] B. C. H. STEELE et C. B. ALCOCK, Trans. Met. Soc., AIME 233, 1359, (1965)
- [18] C. TUBANDT et E. LORENTZ, Z. Phys. Chem., (Leipzig), 87, 513, (1914)
- [19] B. B. OWENS et G. R. ARUE, Science 157, 308, (1957)
- [20] F. HONNART, J.-C. BOIVIN, D. J. THOMAS et K. J. DE VRIES, Solid State Ionics, 9 et 10, 921, (1983)
- [21] C. FOLLET, Thèse d'Etat, Lille, (1987)

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail que nous avons réalisé avait pour but la caractérisation d'un point de vue électrique et structural de la solution solide β appartenant au système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ et de ses deux variétés métastables β_1 et β_2 .

Les essais préliminaires que nous avons réalisés ont montré très rapidement la nécessité de disposer d'une unité de mesures d'impédances particulièrement performante et fiable pour mener à bien les études électriques. Aussi, la première partie de notre travail a-t-elle été consacrée à la conception et à la réalisation d'une chaîne automatisée d'acquisition et de traitement des mesures d'impédance, centrée sur un analyseur de fonction de transfert de type Solartron. Nous en avons assuré la réalisation matérielle et logicielle. Ce travail, qui nous a demandé beaucoup de temps, s'est concrétisé par un ensemble qui donne depuis entièrement satisfaction. Il permet notamment un fonctionnement 24 heures sur 24 dans des conditions extrêmement efficaces (précision, reproductibilité, fiabilité), y compris en cas de pannes secteur aléatoires grâce à l'adjonction d'une procédure de réactivation automatique du programme en cours, lors du rétablissement de l'alimentation du réseau.

Cet ensemble réalisé, nous avons mené en parallèle l'étude des propriétés structurales et électriques. En ce qui concerne la caractérisation des structures, nos efforts ont porté sur les deux variétés β_1 et β_2 . L'absence de monocristaux, dans le cas de la solution solide β_1 , ne nous a pas permis d'employer les techniques classiques par diffraction des rayons X. Le recours à la diffraction des électrons a cependant rendu possible la détermination des caractéristiques radiocristallographiques et nous a conduit à proposer un modèle de répartition des cations. La relation structurale entre β et β_1 a pu être explicitée. Une étude détaillée de la structure de la phase β_2 (maille moyenne et surstructure) a été réalisée par diffraction X grâce à la préparation de monocristaux de bonne qualité. La maille moyenne est constituée d'un empilement cationique statistique de cations Bi^{3+} et Pb^{2+} aux noeuds d'un réseau centré. Les ions oxygène y occupent les lacunes tétraédriques. L'analyse des taux d'occupation de ces différents sites tétraédriques a montré une occupation préférentielle des lacunes situées dans

les plans de cations perpendiculaires à l'axe c . Ceci conduit à une structure en feuillets en bon accord avec la forme en plaquette des échantillons monocristallins. L'étude de la surstructure a montré l'existence d'une maille multiple de paramètres $6a \times 6a \times 2c$. Son étude structurale a permis de proposer un modèle d'ordre résultant d'un léger déplacement des cations hors de leur position symétrique.

Les mesures d'impédance ont été réalisées sur des échantillons frittés couvrant, à haute température, la totalité du domaine d'existence de la phase β . Elles ont montré l'existence de performances excellentes dans tout ce domaine (conductivité élevée, partout voisine de $1 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, faibles énergies d'activation : 0,3 à 0,5 eV). Ces résultats ont été corroborés, pour la composition $n = 0,555$, par une mesure en fonction de la température suivant la méthode des quatre pointes.

A des températures inférieures à celles du domaine de stabilité de la phase β , les performances électriques des variétés métastables β_1 et β_2 ont également été évaluées. Celles-ci sont nettement plus modestes conformément au caractère beaucoup plus ordonné de leurs structures.

Les mesures de nombre de transport des ions O^{2-} effectuées par la technique de la pile de concentration (Air/ O_2) ont montré que la phase β possédait une valeur de $t_{\text{O}^{2-}}$ très proche de l'unité, mais que, par contre une bonne part de la conductivité observée dans β_1 et β_2 était d'origine électronique.

Afin de détecter d'éventuelles contributions électroniques minoritaires dans le domaine de β , des mesures de pouvoir thermoélectrique ont également été entreprises. Elles confirment sans ambiguïté le caractère purement ionique du transport de charges au sein de la phase β . Une concordance marquée entre les valeurs des chaleurs de transport des ions O^{2-} , déduites des expériences précédentes, et les énergies d'activation de conduction s'appuyant sur un modèle d'ions libres (modèle de RICE et ROTH), analogue à celui rencontré dans les conducteurs par Ag^+ .

Cet ensemble d'observations fait de la phase β du système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ un excellent candidat pour les applications nécessitant des valeurs de conductivité importantes autorisant le passage de densités de courant élevées

sous faible voltage. Parmi celles-ci, un domaine privilégié est constitué par la séparation électrochimique de l'oxygène gazeux à température modérée. Des travaux, en cours au laboratoire, pour mettre au point un prototype de cellule réalisant cette séparation ont déjà conduit à des résultats prometteurs.

ANNEXE

TRAITEMENT NUMERIQUE DES RESULTATS

1 Méthode rapide

Dans la majorité des cas rencontrés au laboratoire, le diagramme d'impédance complexe des échantillons est souvent un demi-cercle décrit par l'équation du type COLE et COLE déjà rencontrée.

$$Z = Z_{\infty} + \frac{Z_0 - Z_{\infty}}{1 + (j\omega / \omega_0)^{1-\alpha}}$$

$$\omega_0 = (RC)^{-1}$$

Une méthode rapide de calcul de Z_0 , Z_{∞} et ω_0 consiste à ajuster les résultats par l'équation d'un cercle de centre (a, b) et de rayon R :

$$(X-a)^2 + (Y-b)^2 = R^2$$

En posant $X^2 + Y^2 = T^2$ et $D = R^2 - a^2 - b^2$, on obtient l'équation linéaire

$$T^2 = D + 2aX + 2bY$$

Connaissant X et Y pour chaque point ($X = \text{Re}(Z)$ et $Y = -\text{Im}(Z)$), on calcule T^2 et on effectue un ajustement linéaire pour obtenir R^2 , a et b . Les intersections du cercle avec l'axe des réels correspondant aux racines

$$Z = a - \sqrt{R^2 - b^2}$$

$$Z = a + \sqrt{R^2 - b^2}$$

L'angle de position du centre est:

$$\alpha\pi/2 = \text{Arctg}(-b/a)$$

2 Méthode des moindres carrés non linéaire .

L'examen du diagramme d'impédance de l'échantillon nous renseigne sur le type de circuit équivalent à l'échantillon. Ce circuit équivalent est composé généralement de résistances, de condensateurs, et d'impédances de Warburg. Une fois établi le circuit équivalent, nous sommes capables d'en calculer l'impédance que l'on représentera dans le plan complexe par sa partie imaginaire Y_c et sa partie réelle X_c . Soient R_1 les paramètres du circuit (résistances, capacités, ...) que nous cherchons à évaluer à partir des N mesures expérimentales X_{obs} et Y_{obs} . Le calcul de X_c et Y_c se fera par:

$$X_c = X(R_1, R_2, \dots, R_j, \dots, R_p, \omega_k)$$

$$Y_c = Y(R_1, R_2, \dots, R_j, \dots, R_p, \omega_k)$$

$$\text{où } k = 1, 2, \dots, N$$

Nous calculons les R_j par la méthode des moindres carrés en minimisant:

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^N (X_{\text{obs}} - X_c)^2 + \sum_{k=1}^N (Y_{\text{obs}} - Y_c)^2 \quad (1)$$

c'est à dire lorsque

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial R_j} = 0 \quad (j=1, 2, \dots, P)$$

Par exemple pour le paramètre R_1 nous aurons l'équation

$$\sum_{k=1}^N (X_{\text{obs}} - X_c) \frac{\partial X_c}{\partial R_1} + \sum_{k=1}^N (Y_{\text{obs}} - Y_c) \frac{\partial Y_c}{\partial R_1} = 0 \quad (2)$$

Afin de linéariser celle-ci, développons X_c et Y_c en série de Taylor limitée au premier terme

pour la pulsation ω_k

$$X_c = (X_c)_0 + \sum_{k=1}^N \frac{\partial X_c}{\partial R_1} \Delta R_j$$

$$Y_c = (Y_c)_0 + \sum_{k=1}^N \frac{\partial Y_c}{\partial R_1} \Delta R_j$$

-avec $(X_c)_0$ et $(Y_c)_0$ les valeurs de X_c et Y_c calculées à partir des valeurs estimées des R_j .

-avec R_j les corrections aux valeurs estimées de $(R_j)_0$.

En développant (2) on aboutit au système d'équations linéaires:

$$\sum_{k=1}^N (X_{\text{obs}} - (X_c)_0) \frac{\partial X_c}{\partial R_1} + \sum_{k=1}^N (Y_{\text{obs}} - (Y_c)_0) \frac{\partial Y_c}{\partial R_1} = \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^P \left(\frac{\partial X_c}{\partial R_1} \frac{\partial X_c}{\partial R_j} + \frac{\partial Y_c}{\partial R_1} \frac{\partial Y_c}{\partial R_j} \right) \Delta R_j$$

(i = 1, 2, ..., P) (3)

Afin de simplifier la résolution de ce système, considérons la matrice A_x à N lignes et P colonnes

$$A_x = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial X_c}{\partial R_1} \right)_1 & \left(\frac{\partial X_c}{\partial R_2} \right)_1 & \dots & \left(\frac{\partial X_c}{\partial R_1} \right)_1 & \dots & \left(\frac{\partial X_c}{\partial R_p} \right)_1 \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \dots & \vdots \\ \left(\frac{\partial X_c}{\partial R_1} \right)_k & \left(\frac{\partial X_c}{\partial R_2} \right)_k & \dots & \left(\frac{\partial X_c}{\partial R_1} \right)_k & \dots & \left(\frac{\partial X_c}{\partial R_p} \right)_k \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \dots & \vdots \\ \left(\frac{\partial X_c}{\partial R_1} \right)_N & \left(\frac{\partial X_c}{\partial R_2} \right)_N & \dots & \left(\frac{\partial X_c}{\partial R_1} \right)_N & \dots & \left(\frac{\partial X_c}{\partial R_p} \right)_N \end{bmatrix}$$

Soit A_y la même matrice construite à partir des

$$\left(\frac{\partial Y_c}{\partial R_j} \right)_k$$

Soit B le vecteur colonne des ΔR_j ($j=1, 2, \dots, P$)

Soit C_x le vecteur colonne des $(X_{obs} - (X_c)_0)_k$

Soit C_y le vecteur colonne des $(Y_{obs} - (y_c)_0)_k$

où $k=1, 2, \dots, N$.

alors (3) s'écrit simplement

$$({}^t A_x A_x + {}^t A_y A_y) B = {}^t A_x C_x + {}^t A_y C_y$$

on en déduit les corrections R_j par

$$B = ({}^t A_x A_x + {}^t A_y A_y)^{-1} ({}^t A_x C_x + {}^t A_y C_y)$$

Partant de valeurs estimées des éléments du circuit, on sait calculer les corrections ΔR_j qui obéissent au critère des moindres carrés. On obtient ainsi d'autres valeurs estimées que l'on utilise pour calculer les nouvelles matrices et ainsi d'autres corrections.

Ainsi si le processus converge on réalise un affinement par moindres carrés des valeurs des éléments du circuit. Tout le problème est de déterminer les termes des matrices A_x et A_y par obtenus par dérivation analytique de X_c et Y_c par rapport aux paramètres. Considérons les différents circuits possible en commençant par les plus simples.

-Résistance pure

$$\begin{aligned} X_c &= R & Y_c &= 0 \\ \frac{\partial X_c}{\partial R} &= 1 & \frac{\partial X_c}{\partial R} &= 0 \end{aligned}$$

-Condensateur pur

$$\begin{aligned} X_c &= 0 & Y_c &= -j/C\omega \quad j = \sqrt{-1} \\ \frac{\partial X_c}{\partial C} &= 0 & \frac{\partial X_c}{\partial C} &= -j/C^2\omega \end{aligned}$$

-Circuit associant en parallèle une résistance et un condensateur possédant une dispersion en fréquence (Cole et Cole)

$$Z = R / (1 + (j\omega / \omega_0)^{1-\alpha}) \quad \text{où } \omega_0 = (RC)^{-1}$$

Rapellons que suivant la formule d'Euler

$$e^{x+jy} = e^x (\cos y + j \sin y)$$

avec

$$j = e^{j\pi/2} \quad \text{et } j^{1-\alpha} = \sin(\alpha\pi/2) + j \cos(\alpha\pi/2)$$

donc

$$X_c = \frac{R(1 + Q^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2))}{1 + Q^{2(1-\alpha)} + 2Q^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2)} \quad Y_c = - \frac{R Q^{1-\alpha} \cos(\alpha\pi/2)}{1 + Q^{2(1-\alpha)} + 2Q^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2)}$$

$$\text{où } Q = RC\omega$$

$$\text{Posons } u_1 = R (1 + Q^{1-\alpha} \sin \alpha\pi/2)$$

$$v_1 = 1 + Q^{2(1-\alpha)} + 2 Q^{1-\alpha} \sin \alpha\pi/2$$

$$\text{alors } X_c = u_1/v_1$$

$$u_2 = \frac{\partial u_1}{\partial R} = 1 + (2-\alpha) Q^{1-\alpha} \sin \alpha\pi/2$$

$$u_3 = C \frac{\partial u_1}{\partial C} = R (1-\alpha) Q^{1-\alpha} \sin \alpha\pi/2$$

$$u_4 = \frac{\partial u_1}{\partial \alpha} = R Q^{1-\alpha} (\pi/2 \cos \alpha\pi/2 + \ln Q \sin \alpha\pi/2)$$

et

$$v_2 = R \frac{\partial v_1}{\partial R} = 2(1-\alpha) (Q^{2(1-\alpha)} + Q^{1-\alpha} \sin \alpha\pi/2)$$

$$v_3 = C \frac{\partial v_1}{\partial C} = v_2$$

$$v_4 = \frac{\partial v_1}{\partial \alpha} = -2 \ln Q (Q^{2(1-\alpha)} + Q^{1-\alpha} \sin \alpha\pi/2) + \pi Q^{1-\alpha} \cos \alpha\pi/2$$

$$\text{Posons } u_5 = -R Q^{1-\alpha} \cos \alpha\pi/2$$

$$\text{alors } Y_c = u_5/v_1$$

$$\text{et } u_6 = \frac{\partial u_5}{\partial R} = -R Q^{1-\alpha} \cos \alpha\pi/2$$

$$u_7 = C \frac{\partial u_5}{\partial C} = -R Q^{1-\alpha} (1-\alpha) \cos \alpha\pi/2$$

$$u_8 = \frac{\partial u_5}{\partial \alpha} = R Q^{1-\alpha} (\ln Q \cos \alpha\pi/2 + \pi/2 \sin \alpha\pi/2)$$



Nous obtenons enfin

$$\frac{\partial X_c}{\partial R} = (u_2 v_1 - u_1 v_2/R)/v_1^2$$

$$\frac{\partial Y_c}{\partial R} = (u_6 v_1 - u_5 v_2/R)/v_1^2$$

$$\frac{\partial X_c}{\partial C} = (u_3 v_1 - u_1 v_3)/(C v_1^2)$$

$$\frac{\partial Y_c}{\partial C} = (u_7 v_1 - u_5 v_3)/(C v_1^2)$$

$$\frac{\partial X_c}{\partial \alpha} = (u_4 v_1 - u_1 v_4)/v_1^2$$

$$\frac{\partial X_c}{\partial \alpha} = (u_8 v_1 - u_5 v_4)/v_1^2$$

-Impédance de WARBURG

$$Z_w = k (j \omega)^{-1/2}$$

$$\text{or } j^{-1/2} = \cos \pi/4 + j \sin -\pi/4 = \sqrt{2}/2 - \sqrt{2}/2 j$$

$$\text{donc } X_c = \sqrt{2}/2 k^{-1/2} \quad \text{et } Y_c = -\sqrt{2}/2 k^{-1/2}$$

Z_w est l'impédance du quadripôle infini associant en T la résistance pure R' et le condensateur pur C' (figure A1).

$$\text{En posant } A = \sqrt{C'/(2R')} \quad \text{alors } k = (\sqrt{2} A)^{-1}$$

$$\text{d'où } X_c = (2 A \omega^{1/2})^{-1} \quad \text{et } Y_c = -X_c$$

$$\text{alors } \frac{\partial X_c}{\partial A} = -(2 A^2 \omega^{1/2})^{-1} \quad \text{et } \frac{\partial Y_c}{\partial A} = (2 A^2 \omega^{1/2})^{-1}$$

Dans la majorité des cas le diagramme d'impédance est celui représenté sur la figure A.2 .

Le programme d'affinement par moindres carrés est réalisé suivant le modèle représenté sur la figure .

Pour ce modèle il y a donc 9 paramètres: $R_1, C_1, \alpha_1, R_2, C_2, \alpha_2, A, R_3,$ et C_3 .

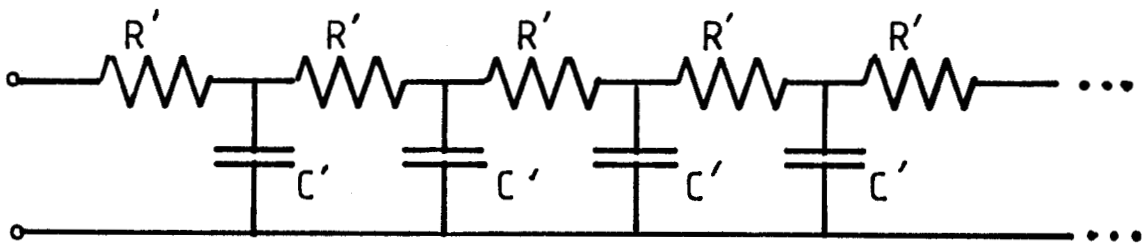


Figure A1. Impédance de WARBURG

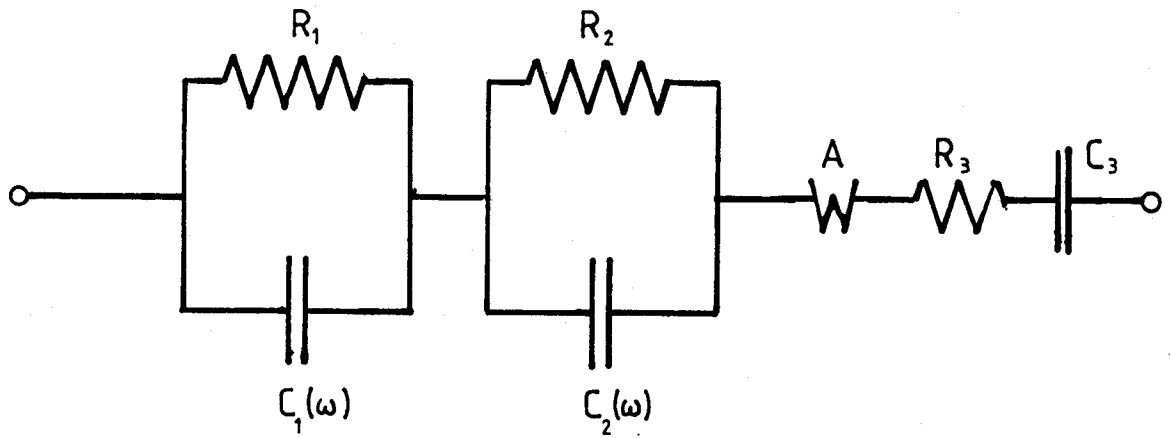
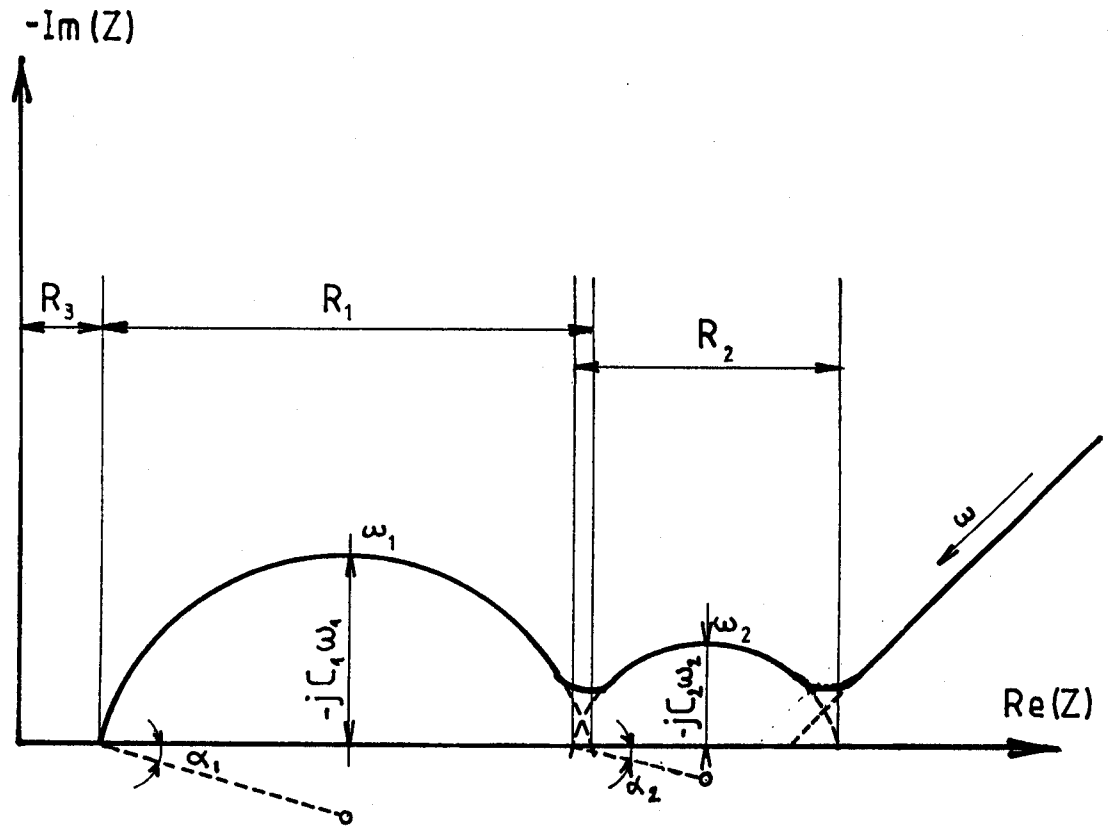


Figure A2. Modèle de circuit équivalent proposé pour les affinements.

Suivant le diagramme d'impédance mesuré on peut grâce à des clés d'affinement W_i ($i=1,2,\dots,9$) construire un circuit équivalent sous ensemble de ce modèle général :

- si $W_i = 1$ on affine le paramètre i
- si $W_i = 0$ on bloque le paramètre i à une valeur constante ou à une valeur telle que la contribution du paramètre i à l'impédance soit négligeable. Selon le cas cette valeur est:

Résistance	$=10^{-40}$	Ohm
Capacité	$=10^{40}$	Faraday
Angle α	$=10^{-6}$	Radians
A	$=10^{40}$	$\text{Ohm}^{-1} \text{s}^{1/2}$

Le programme fonctionne sur le calculateur HP 85 muni du module de calcul matriciel facilitant beaucoup la programmation et accélérant le calcul.

A chaque cycle d'affinement les nouveaux paramètres ainsi que leurs écarts-types sont imprimés:

$$\sigma(R_i) = (\chi^2 (S(i,i) + T(i,i))^{-1} / (N-P))^{1/2}$$

où $S(i,i)$ est le terme diagonal de ${}^t A_x A_x$,

$T(i,i)$ est le terme diagonal de ${}^t A_y A_y$

N est le nombre de points expérimentaux

P est le nombre de paramètres affinés

L'écart-type global du calcul est:

$$\sigma_1 = (\chi^2 / (N-P))^{1/2}$$

On calcule un autre écart-type

$$\sigma_2 = ((\chi^2 - ({}^t A_x C_x + {}^t A_y C_y) B) / (N-P))^{1/2}$$

qui doit tendre vers σ_1 quand l'affinement est terminé.

L'indice de reliabilité $R = (\chi^2 / (\sum X_{\text{obs}}^2 + \sum Y_{\text{obs}}^2))^{1/2}$

indique si le modèle est bien adapté aux mesures expérimentales.

Le programme a été testé sur des simulations de circuits (réalisées par calcul). Voici les résultats de ces tests.

Circuit Cole et Cole

Résistance = 1000 Ohm, Capacité = 1 μ F, angle $\alpha = 0,2$ rd

Les paramètres ont été initialisés à: $R = 1100$ Ohm, $C = 3$ μ F,

$\alpha = 0,15$ rd

et après 4 cycles le facteur de reliabilité est de 0,1%. Les paramètres affinés sont :

Résistance = $1000 \pm 0,1$ Ohm, Capacité = $1,0000 \pm 0,00005$ μ F

Angle de dispersion $\alpha = 0,2000 \pm 0,00002$ rd

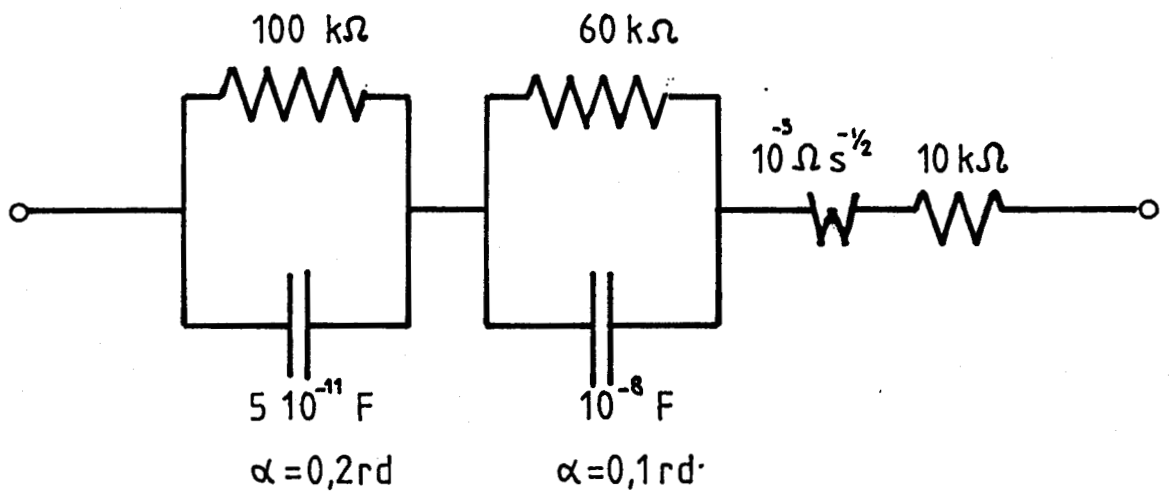


Figure A3. Circuit équivalent utilisé pour tester le programme

d'affinement par moindres carrés des mesures d'impédance complexe

Circuit complexe figure A.3.

Les paramètres sont initialisés à:

$$R_1 = 105 \text{ k}\Omega \quad R_2 = 65 \text{ k}\Omega \quad R_3 = 15 \text{ k}\Omega \quad A = 100 \text{ k}\Omega^{-1} \text{ s}^{1/2}$$

$$C_1 = 40 \text{ pF} \quad C_2 = 9 \text{ nF}$$

$$\text{angle } \alpha_1 = 0,2 \text{ rd} \quad \text{angle } \alpha_2 = 0,1 \text{ rd}$$

$$\text{Clés d'affinement: } W_1 = (11111110)$$

Après 5 cycles on obtient

$$R_1 = 100 \pm 2 \text{ k}\Omega$$

$$R_2 = 60,0 \pm 0,4 \text{ k}\Omega$$

$$C_1 = 50,0 \pm 0,8 \text{ pF}$$

$$C_2 = 10,0 \pm 0,2 \text{ nF}$$

$$\text{angle } \alpha_1 = 0,200 \pm 0,006 \text{ rd}$$

$$\text{angle } \alpha_2 = 0,10 \pm 0,01 \text{ rd}$$

$$R_3 = 10,0 \pm 0,2 \text{ k}\Omega$$

$$A = 96 \pm 2 \text{ k}\Omega^{-1} \text{ s}^{1/2}$$

Pour un indice de reliabilité de 0,2 %.

LISTING : METHODE RAPIDE DE TRAITEMENT
DU CERCLE D'IMPEDANCE

```

10 ! TRAITEMENT IMPEDANCE
20 SHORT M(2,2), V(2), P(2,2), T(2), X(200), Y(200), Z(200), L(200
)
30 SHORT F(200), A(200), B(200), N, E, H(2)
40 DIM D$(80), R$(80)
50 MAT V=ZER @ MAT M=ZER
60 DISP "DIAGRAMME D'IMPEDANCE COMPLEXE"
70 DISP "NOM DU COMPOSE"
80 INPUT D$
90 PRINT "NOM DU COMPOSE"; D$
100 DISP "NOM DU FICHIER ?" @ INPUT F$ @ PRINT "FICHIER:"; F
$
110 CLEAR
120 ASSIGN#1 TO F$
130 READ# 1 ; R$, K, E
140 N=K @ C1=E
150 PRINT "REFERENCE "; R$
160 PRINT "COEFFICIENT="; C1; "OHM"
170 PRINT "NOMBRE DE POINTS="; N
180 PRINT USING 190; "F(I)=", "X(I)=", "Y(I)="
190 IMAGE 7X, K, 5X, K, 4X, K
200 FOR I=1 TO N @ READ#1 ; F(I), A(I), B(I) @ NEXT I
210 ASSIGN# 1 TO *
220 FOR I=1 TO N
230 L(I)=0
240 X(I)=A(I)-1 @ Y(I)=-B(I)
250 PRINT USING 260 ; I, F(I), X(I), Y(I)
260 IMAGE DDD, X, D, DDDE, X, SDDD, DDD, X, SDDD, DDD
270 NEXT I
280 DISP "DESIREZ VOUS LE TRACE DES POINTS EXPERIMENTAUX ?"
290 DISP "OUI (1) NON(0)"
300 INPUT R6
310 IF R6=1 THEN 1170
320 FOR I=1 TO N
330 Z(I)=X(I)^2+Y(I)^2
340 M(0,0)=M(0,0)+X(I)^2
350 M(0,1)=M(0,1)+X(I)*Y(I)
360 M(1,0)=M(0,1)
370 M(0,2)=M(0,2)+X(I)
380 M(2,0)=M(0,2)
390 M(1,1)=M(1,1)+Y(I)^2
400 M(1,2)=M(1,2)+Y(I)
410 M(2,1)=M(1,2)
420 M(2,2)=M(2,2)+1
430 V(0)=V(0)+X(I)*Z(I)
440 V(1)=V(1)+Y(I)*Z(I)
450 V(2)=V(2)+Z(I)
460 NEXT I
470 MAT T=V @ MAT P=M
480 MAT H=SYS(P, T)
490 A=H(0)/2 @ B=H(1)/2 @ C=H(2)
500 R=SQR(C+A^2+B^2)
510 S0=A-SQR(R^2-B^2)
520 S1=A+SQR(R^2-B^2)
530 DEG
540 A1=ATN(B/A)
550 PRINT "COORDONNEES DU CENTRE"

```

```

560 PRINT USING 570 ; A, B
570 IMAGE SDDDD. DD, 2X, SDDDD. DD
580 PRINT USING 590 ; "RAYON"; R
590 IMAGE K, 2X, SDDDD. DD
600 PRINT USING 610 ; "IMPEDANCE A F=0"; S1*C1; " "
610 IMAGE K, 2X, SD. DDDE, X, K
620 PRINT USING 610 ; "IMPEDANCE A F=INF", S0*C1, " "
630 PRINT "ANGLE AU CENTRE ",
640 PRINT USING 650; A1
650 IMAGE SDDD. DD
660 DISP "DESIREZ VOUS LE TABLEAU DES VALEURS I, X(I), Yobs, Y
cal ? OUI(1) NON(0)"
670 INPUT R4
680 R6=0
690 IF R4=0 THEN 1140
700 PRINT USING 710; "I", "X(I)", "Yobs", "Ycal"
710 IMAGE A, 4X, 4A, 4X, 4A, 4X, 4A
720 FOR I=1 TO N
730 IF L(I)=0 THEN 740 ELSE 750
740 IF R^2-(X(I)-A)^2<0 THEN 760 ELSE 790
750 IF L(I)=1 THEN 760 ELSE 820
760 PRINT USING 770 ; I, X(I), Y(I), "***"
770 IMAGE DD, X, SDDDD. DD, X, SDDDD. DD, X, K
780 GOTO 820
790 Y=SQR(R^2-(X(I)-A)^2)+B
800 PRINT USING 810 ; I, X(I), Y(I), Y
810 IMAGE DD, X, SDDDD. DD, X, SDDDD. DD, X, SDDDD. DD
820 NEXT I
830 DISP "continuez vous ? OUI(1) NON(0)"
840 INPUT R8
850 IF R8=0 THEN 10
860 DISP"ELIMINEZ VOUS DES POINTS ABERRANTS ? OUI(1) NON(0)
"
870 INPUT R2
880 R6=0
890 IF R2=0 THEN 1130
900 MAT T=V @ MAT P=M
910 DISP "NOMBRE DE POINTS ABERRANTS ?"
920 INPUT N1
930 FOR J=1 TO N1
940 DISP "NUMERO DU POINT ?"
950 INPUT I
960 L(I)=1
970 PRINT "POINT ABERRANT"; I
980 Z(I)=X(I)^2+Y(I)^2
990 P(0,0)=P(0,0)-X(I)^2
1000 P(0,1)=P(0,1)-X(I)*Y(I)
1010 P(1,0)=P(0,1)
1020 P(0,2)=P(0,2)-X(I)
1030 P(2,0)=P(0,2)
1040 P(1,1)=P(1,1)-Y(I)^2
1050 P(1,2)=P(1,2)-Y(I)
1060 P(2,1)=P(1,2)
1070 P(2,2)=P(2,2)-1
1080 T(0)=T(0)-X(I)*Z(I)
1090 T(1)=T(1)-Y(I)*Z(I)

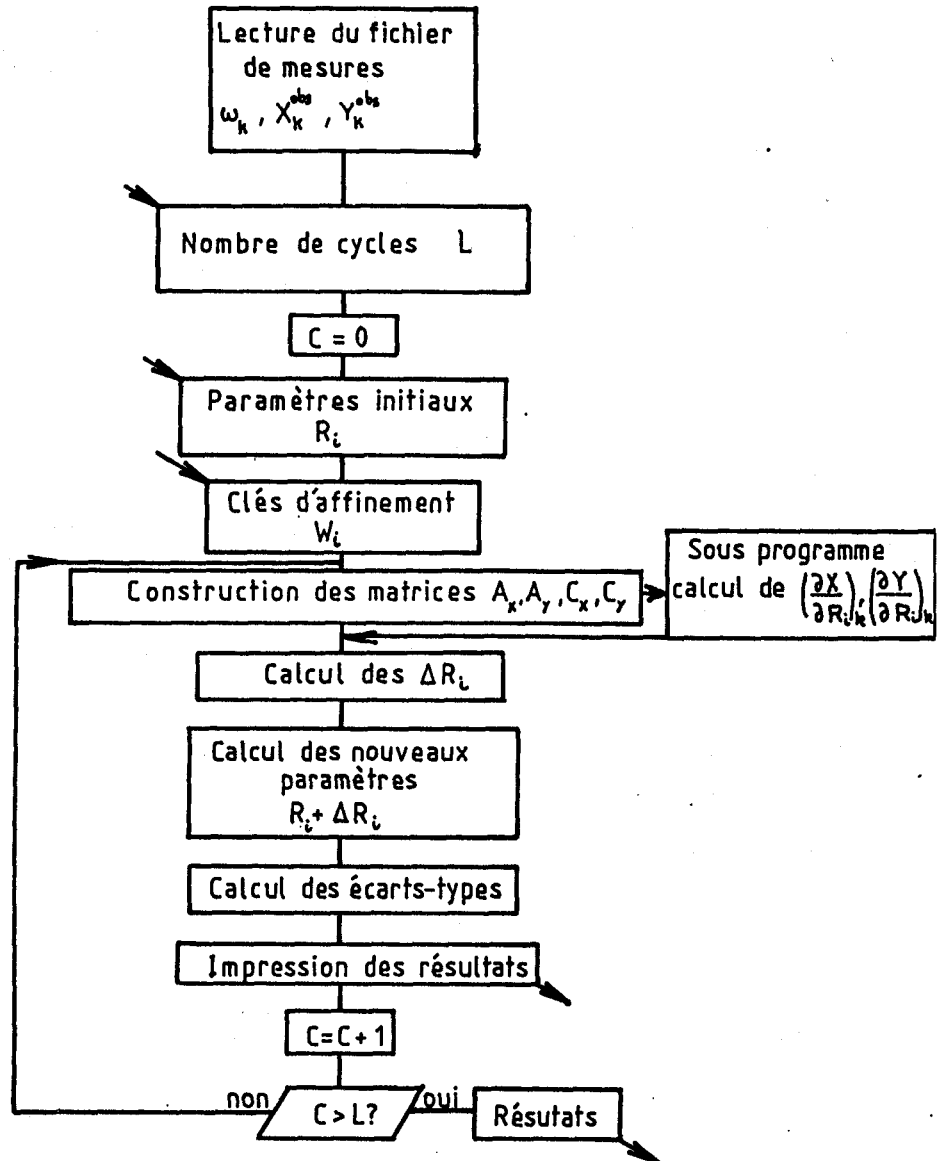
```

```

1100 T(2)=T(2)-Z(I)
1110 NEXT J
1120 GOSUB 480
1130 PRINT"AJUSTEMENT TERMINE !"
1140 DISP "DESIREZ VOUS LE TRACE OUI(1) NON(0) ?"
1150 INPUT R5
1160 IF R5=0 THEN 1630
1170 PEN 1
1180 GCLEAR
1190 X=ABS(X(1)) @ Y=ABS(Y(1))
1200 FOR I=1 TO N
1210 IF X>ABS(X(I)) THEN 1220 ELSE X=ABS(X(I))
1220 NEXT I
1230 FOR I=1 TO N
1240 IF Y>ABS(Y(I)) THEN 1250 ELSE Y=ABS(Y(I))
1250 NEXT I
1260 X=MAT(X,Y) @ X1=-4
1270 IF X<.0001 THEN 1300
1280 X=X/10 @ X1=X1+1
1290 IF X>.0001 THEN 1270
1300 X2=CEIL(X*100000 )
1310 X6=10^X1
1320 SCALE -(X2/10),X2*15/10,-(X2/10),X2*11/10
1330 XAXIS 0,1,0,X2 @ YAXIS 0,1,0,X2
1340 MOVE X2,-(X2/15)
1350 IF X2=10 THEN 1370
1360 LABEL VAL$(X2)& "E"& VAL$(X1-1) @ GOTO 1380
1370 LABEL VAL$(X2/10)& "E"& VAL$(X1)
1380 MOVE -(X2/20),X2
1390 IF X2=10 THEN 1410
1400 LABEL VAL$(X2)& "E"& VAL$(X1-1) @ GOTO 1420
1410 LABEL VAL$(X2/10)& "E"& VAL$(X1)
1420 MOVE X2/2,-(X2/15) @ LABEL "(X)"
1430 MOVE X2/10,X2*2/3 @ LABEL "(-jY)"
1440 MOVE 2*X2/3,5*X2/6 @ LABEL R$
1450 MOVE X2,4*X2/6 @ LABEL "X "& VAL$(C1)& " "
1460 MOVE X2/3,X2 @ LABEL "IMPEDANCE-PLOT"
1470 SCALE -(X2/100*X6),X2*15/100*X6,-(X2/100*X6),11*X2/100
*X6
1480 FOR I=1 TO N
1490 MOVE X(I),Y(I)
1500 DRAW X(I),Y(I)
1510 NEXT I
1520 BEEP
1530 PAUSE
1540 IF R6=1 THEN 320
1550 MOVE A+R,B
1560 FOR I=1 TO 180 STEP .5
1570 X=A+R*COS(I)
1580 Y=B+R*SIN(I)
1590 DRAW X,Y
1600 NEXT I
1610 BEEP
1620 PAUSE
1630 GOTO 830
1640 END

```

LISTING : METHODE DES MOINDRES CARRES NON LINEAIRE
APPLIQUEE AUX MESURES D'IMPEDANCE DES CONDUCTEURS
IONIQUES



```

10 OPTION BASE 1
20 DIM R(9),F(100),G(100),O(100),A(100,9),B(100,9),X(100)
30 DIM Y(100),C(100),D(100),S(10,9),T(9,9),U(9,9),Z(9,9)
40 DIM W(9)
50 DIM M(9),Q(9),H(9),L(9),E(9)
60 DISP "NOM DU FICHER ?"
70 INPUT F$
80 ASSIGN# 1 TO F$
90 READ# 1;D2$,N,R2
100 PRINT"PRODUIT:";D2$
110 PRINT"FICHER:";F$
120 PRINT"RESISTANCE=";R2
130 FOR I=1 TO N
140 READ# 1;O(I),F(I),G(I)
150 NEXT I
160 ASSIGN# 1 TO *
170 FOR I=1 TO N @ G(I)=R2*G(I) @ F(I)=R2*(F(I)-1) @ O(I)=O(I)
    )*2*PI @ NEXT I
180 DISP "NOMBRE DE PARAMETRES ?"
190 INPUT P
200 DISP "NOMBRE DE CYCLES D'ITERATION ?"
210 INPUT L
220 REDIM F(N),G(N),O(N),X(N),Y(N),C(N),D(N),A(N,9)
230 REDIM B(N,P),S(P,P),T(P,P),U(P,P),Z(P,P)
240 PRINT "PARAMETRES INITIAUX"
250 MAT INPUT R
260 MAT PRINT COL R;
270 PRINT "CLES"
280 MAT INPUT W
290 MAT PRINT COL W;
300 REM BOUCLE D'ITERATION
310 FOR K=1 TO L
320 REM CONSTRUCTION DE LA MATRICE PAR DERIVATION DE X ET Y
330 GOSUB 770
340 PRINTER IS 1
350 MAT PRINT O @ MAT PRINT X @ MAT PRINT Y
360 PRINTER IS 2
370 REM CALCUL DE Cx ET Cy
380 MAT C=F-X
390 MAT D=G-Y
400 X2=FNORM(C)^2+FNORM(D)^2
410 X3=FNORM(F)^2+FNORM(G)^2
420 REM CALCUL DE tAA ET tBB
430 MAT S=TRN(A)*A
440 MAT T=TRN(B)*B
450 MAT U=S+T
460 REM CALCUL DE tACx ET tBCy
470 MAT M=TRN(A)*C
480 MAT Q=TRN(B)*D
485 MAT Z=INV(U)
490 MAT L=M+Q
500 MAT H=SYS(U,L)
510 REM CALCUL DES NOUVEAUX PARAMETRES
520 MAT R=R+H
530 PRINT "CYCLE N ";K
540 PRINT "CHI2=";X2
550 PRINT "R=";SQR(X2/X3)

```

```

560 Q=SUM(W)
565 PRINT "ECART-TYPE 1 =";SQR(X2/(N-Q))
566 PRINT "ECART-TYPE 2 =";SQR(ABS((X2-DOT(H,L))/(N-Q)))
570 FOR I=1 TO P
580 E(I)=0
590 IF W(I)=0 THEN 610 ELSE 600
600 E(I)=SQR(X2/(N-Q)*Z(I,I))
610 NEXT I
620 DISP "X2=";X2
630 REM SORTIE DES PARAMETRES
640 PRINT "RESULTAT AFFINEMENT "
650 MAT PRINT R
660 PRINT "ECARTS-TYPES"
670 MAT PRINT E
680 NEXT K
690 PRINT "RESIDUS"
700 PRINT USING 710
710 IMAGE 2X,"FREQ (Hz)",5X,"REEL",6X,"IMAG",//
720 FOR I=1 TO N
730 PRINT USING 740 ;O(I),C(I),D(I)
740 IMAGE D.DDDE,SD.DDDE,SD.DDDE
750 NEXT I
760 STOP
770 FOR J=1 TO N
780 Q1=R(1)*R(2)*O(J) @ Q2=R(4)*R(5)*O(J) @ Q3=R(3)*PI/2 @ Q4
=1-R(3) @ Q5=R(6)*PI/2 @ Q6=1-R(6)
790 U1=(1+Q1^Q4)*SIN(Q3) @ V1=1+2*Q1^Q4*SIN(Q3)+Q1^(2*Q4)
800 U2=1+Q1^Q4*(1+Q4)*SIN(Q3)
810 U3=R(1)*Q4*Q1^Q4*SIN(Q3)
820 U4=R(1)*Q1^Q4*(PI/2*COS(Q3)-LOG(Q1)*SIN(R(3)*PI/2)
830 V2=2*Q4*(Q1^(2*Q4)+SIN(Q3)*Q1^Q4)
840 V3=V2
850 V4=-(2*LOG(Q1)*(Q1^(2*Q4)+Q1^Q4*SIN(Q3)))
860 V4=V4+PI*Q1^Q4*COS(Q3)
870 U5=-(R(1)*Q1^Q4*COS(Q3))
880 U6=-(Q4+1)*Q1^Q4*COS(Q3)
890 U7=-(R(1)*Q4*Q1^Q4*COS(Q3))
900 U8=R(1)*Q1^Q4*(LOG(Q1)*COS(Q3)+PI/2*SIN(Q3))
910 X(J)=U1/V1
920 S1=R(4)*(1+Q2^Q6*SIN(Q5) @ T1=1+2*Q2^Q6*SIN(Q5)+Q2^(2*Q6)
930 S2=1+Q2^Q6*(1+Q6)*SIN(Q5)
940 S3=R(4)*Q6*Q2^Q6*SIN(Q5)
950 S4=R(4)*Q2^Q6*(PI/2*COS(Q5)-LOG(Q2)*SIN(Q5))
960 T2=2*Q6*(Q2^(2*Q6)+SIN(Q5)*Q2^Q6)
970 T3=T2
980 T4=-(2*LOG(Q2)*(Q2^(2*Q6))+Q2^Q6*SIN(Q5)
990 T4=T4+PI*Q2^Q6*COS(Q5)
1000 S5=-(R(4)*Q2^Q6*COS(Q5))
1010 S6=-(Q4+1)*Q2^Q6*COS(Q5)
1020 S7=-(R(4)*Q6*Q2^Q6*COS(Q5))
1030 S8=R(4)*Q2^Q6*(LOG(Q2)*COS(Q5)+SIN(Q5))
1040 X(J)=X(J)+S1/T1
1050 X(J)=X(J)+1/(2*R(7)*O(J)^(1/2))
1060 X(J)=X(J)+R(8)
1070 Y(J)=U5/V1
1080 Y(J)=Y(J)+S5/T1
1090 Y(J)=Y(J)-1/(2*R(7)*O(J)^(1/2))

```



```

1100 Y(J)=Y(J)-1/(R(9)*O(J))
1130 A(J,1)=(U2*V1-U1*V2/R(1))/V1^2 @ A(J,1)=A(J,1)*W(1)
1140 A(J,2)=(U3*V1-U1*V3)/(R(2)*V1^2) @ A(J,2)=A(J,2)*W(2)
1150 A(J,3)=(U4*V1-U1*V4)/V1^2 @ A(J,3)=A(J,3)*W(3)
1160 A(J,4)=(S2*T1-S1*T2/R(4))/T1^2 @ A(J,4)=A(J,4)*W(4)
1170 A(J,5)=(S3*T1-S1*T3)/(R(5)*T1^2) @ A(J,5)=A(J,5)*W(5)
1180 A(J,6)=(S4*T1-S1*T4)/T1^2 @ A(J,6)=A(J,6)*W(6)
1190 A(J,7)=-1/(2*O(J)^(1/2)*R(7)^2) @ A(J,7)=A(J,7)*W(7)
1200 A(J,8)=1 @ A(J,8)=A(J,8)*W(8)
1210 A(J,9)=0
1220 B(J,1)=(U6*V1-U5*V2/R(1))/V1^2 @ B(J,1)=B(J,1)*W(1)
1230 B(J,2)=(U7*V1-U5*V3)/(R(2)*V1^2) @ B(J,2)=B(J,2)*W(2)
1240 B(J,3)=(U8*V1-U5*V4)/V1^2 @ B(J,3)=B(J,3)*W(3)
1250 B(J,4)=(S6*T1-S5*T2/R(4))/T1^2 @ B(J,4)=B(J,4)*W(4)
1260 B(J,5)=(S7*T1-S5*T3)/(R(5)*T1^2) @ B(J,5)=B(J,5)*W(5)
1270 B(J,6)=(S8*T1-S5*T4)/T1^2 @ B(J,6)=B(J,6)*W(6)
1280 B(J,7)=1/(2*O(J)^(1/2)*R(7)^2) @ B(J,7)=B(J,7)*W(7)
1290 B(J,8)=0
1300 B(J,9)=1/(O(J)*R(9)^2) @ B(J,9)=B(J,9)*W(9)
1310 NEXT J
1320 RETURN
1330 END

```

