

50376  
1989  
315

n° d'ordre : 365

50376  
1989  
315

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

## DOCTEUR

Spectrochimie

par

Mahmoud OMARI



MATERIAUX CONDUCTEURS  
ANIONIQUES AU SEIN DES SYSTEMES  
 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  (M=Y, Sm) :  
STABILITE THERMIQUE ET  
PROPRIETES ELECTRIQUES



030 024694 1

Soutenu Le 12 Juillet 1989 devant la Commission d'Examen :

MM.	J.M. LEROY	Président
	J.C. CHAMPARNAUD-MESJARD	Rapporteur
	M. DRACHE	Rapporteur
	J.C. BOIVIN	Examineur
	P. CONFLANT	Examineur

*A mes grands parents*  
*A mes chers parents*  
*A ZIADI*

*A tous mes frères et soeurs.*  
*A tous ceux qui me sont chers.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du solide (U.A CNRS 452) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de LILLE.*

*Monsieur Jean-Marie LEROY, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de LILLE, me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma gratitude et mon profond respect.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Jean-Claude BOIVIN, directeur du laboratoire, qui a dirigé mes travaux. Qu'il soit rassuré de ma sympathie respectueuse pour sa disponibilité permanente et les précieux conseils qu'il n'a cessé de m'apporter tout au long de mes années passées au laboratoire.*

*Je suis très sensible à l'honneur que me fait monsieur le professeur Jean-Claude CHAMPARNAUD-MESJARD de l'université de LIMOGES en acceptant de participer à mon jury.*

*Je voudrais aussi remercier Messieurs Michel DRACHE, chargé de recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, et Pierre CONFLANT, maître de conférences à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de LILLE pour le soutien qu'il m'ont souvent donné pour la réalisation de ce travail.*

*Je tiens également à remercier Monsieur Guy NOWOGROCKI, professeur à l'université de PICARDIE. Ses conseils judicieux ont permis de s'affranchir de nombreuses difficultés et de mener à bien ce travail.*

*Ma reconnaissance s'adresse également à monsieur Daniel THOMAS, professeur à l'université de VALENCIENNES et du HAINAUT-CAMBRESIS, pour la confiance qu'il m'a témoigné au cours de la réalisation de ce travail.*

*Je remercie Messieurs Michel DESCAMPS et Patrick MASY du C.R.I.I.T. pour la réalisation des mesures de granulométrie.*

*Je remercie sincèrement Madame Nicole VAN DENBERGHE ainsi que Madame Laurence BURYLO et madame Paul SONDAG pour leur gentillesse et leur participation efficace à la réalisation de ce travail.*

*Je ne saurais oublier tous mes collègues de laboratoire, qu'ils sachent que j'ai été très heureux de travailler à leurs côtés dans une ambiance chaleureuse.*

## PLAN

Introduction	1
Chapitre I : Synthèse et domaine de trempe de la phase isotype de $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{PbO}$	7
I.1. Rappels Bibliographiques	8
I.2. Diagramme de trempe de la phase $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{PbO}$	12
I.3. Etude de la stabilité thermique	23
Chapitre II : Propriétés Electriques de la phase $\delta$ du système $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{PbO}$	31
II.1. Mesure de la conductivité	32
II.2. Détermination de l'origine de la conductivité	51
II.3. Evolution de la conductivité et de l'énergie d'activation en fonction du taux de lacunes et de la nature du dopant	61
Chapitre III : Phases conductrices ioniques du système $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Sm}_2\text{O}_3$ - $\text{PbO}$	73
III.1. Rappel bibliographique	74
III.2. Stabilisation à température ambiante par trempe à l'air de la phase de type $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$	74
III.3. Etude des propriétés électriques	90
III.4. Etude de l'influence des conditions de préparation des échantillons sur les propriétés électriques	107
Conclusion générale	121

## INTRODUCTION

Les difficultés d'approvisionnement en pétrole qui sont apparues au cours de la précédente décennie ont fortement contribué à la multiplication des travaux de recherches motivés par une utilisation plus rationnelle de l'énergie.

Les approches du problème ont été multiples : diversification des sources, optimisation des conditions de fonctionnement des générateurs existants, amélioration des rendements des processus de combustion, etc.... Parallèlement, le développement exponentiel des composants miniaturisés à alimentation électrique autonome a contribué à ouvrir de nouveaux champs d'investigations dominés par la recherche d'une plus grande fiabilité.

Dans la plupart de ces domaines les électrolytes solides se sont avérés être des matériaux particulièrement prometteurs. La diversité des spécifications a fait qu'ont été étudiés de très nombreux conducteurs ioniques, cationiques ou anioniques, avec des perspectives d'applications très variées. Parmi les plus significatives il faut citer les piles à combustibles, les électrolyseurs, les jauges spécifiques, les membranes sélectives, les afficheurs électrochromes, les accumulateurs à haute densité d'énergie, les minigénérateurs rechargeables....

Parmi les conducteurs anioniques ce sont les électrolytes oxydes et fluorures qui ont suscité le plus d'intérêt. Historiquement, c'est d'ailleurs sur un oxyde qu'a été pour la première fois mis en évidence le phénomène de conduction ionique. C'est en effet, NERNST qui, à la fin du siècle dernier, a mon-

tré l'existence de telles propriétés au sein d'une solution solide d'oxyde de calcium dans l'oxyde de zirconium. Mise en évidence depuis avec de nombreux autres dopants que CaO, elle cristallise avec une structure de type fluorine et est connue sous le nom de zircone stabilisée. A côté d'atouts indéniables comme une forte inertie chimique et une très bonne tenue mécanique, ces matériaux ne présentent cependant qu'une conductivité par ions  $O^{2-}$  assez modeste :  $\sigma$  reste en effet inférieur à  $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  vers  $1000^\circ\text{C}$ . Ces faibles performances constituent une sérieuse limitation pour certaines applications, notamment les applications basses températures ( $<500^\circ\text{C}$ ) ou celles nécessitant des densités de courant importantes.

Pour palier à cet inconvénient de nombreux travaux ont été entrepris afin de rechercher, notamment, des matériaux de même structure, meilleurs conducteurs, quitte à faire quelques concessions sur d'autres facteurs comme l'inertie chimique, par exemple.

C'est sur la base de ces concepts que plusieurs équipes à travers le monde, se sont intéressées à l'oxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Celui-ci cristallise en effet, à haute température (forme  $\delta$ ) dans une structure de type fluorine. Celle-ci possède en outre 25% de lacunes intrinsèques au sein du réseau des ions  $O^{2-}$ .

N'étant pas stable à température ambiante, les travaux ont porté sur la recherche de solutions solides riches en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et de même structure pouvant être préservées à température ambiante.

Des travaux réalisés au laboratoire sur les systèmes  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$  ( $M=\text{Pb}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) (1,2) ont permis la mise en évidence dans chacun de ces systèmes de très nombreuses phases (composés définis et solutions solides). Dans chacun d'entr'eux une solution solide de type fluorine a pu être mise en évidence dans la partie riche en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Le cas le plus intéressant est celui du diagramme  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ . C'est avec ces dérivés que les performances sont les plus attractives. C'est ainsi que la conductivité de la phase fluorine atteint  $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  dès  $700^\circ\text{C}$ . Malheureusement, celle-ci ne peut être préservée à basse température et subit, au refroidi-

dissement, une transition structurale affectant considérablement les propriétés électriques.

Des études, réalisées avec d'autres oxydes dopants, ont montré que la stabilisation de la forme  $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$  pouvait être réalisée [3,4]. Il s'agit particulièrement des solutions solides obtenues avec des oxydes de cations de valence 3, comme  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .... Toutefois, cette stabilisation s'accompagne toujours d'une diminution de performances par rapport à  $\delta\text{Bi}_2\text{O}_3$  pur, ceci d'autant plus que le cation de l'oxyde stabilisant possède un rayon ionique de faible importance.

L'oxyde de plomb présente vis-à-vis de ces dopants de valence +3 deux atouts :

- la polarisabilité de  $\text{Pb}^{2+}$  est plus importante que celle des ions  $\text{M}^{3+}$  utilisés. Elle est comparable par contre à celle de  $\text{Bi}^{3+}$ , ceci à cause de la présence dans les deux cas du doublet  $6s^2$  non liant. Or, une polarisabilité élevée du réseau cationique joue un rôle très favorable sur la mobilité des ions  $\text{O}^{2-}$ .

- la substitution par  $\text{PbO}$  augmente le taux de lacunes, au sein du réseau anionique. Même si la corrélation entre conductivité et nombres de lacunes n'est pas nécessairement linéaire, il s'agit d'un facteur, a priori, favorable.

Cependant, comme nous l'avons rappelé, la substitution par  $\text{PbO}$  seul ne permet pas la stabilisation de la forme fluorine. Nous nous sommes donc orientés vers l'étude de l'effet des stabilisants mixtes  $\text{M}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  avec l'espoir de cumuler les avantages, à savoir l'effet stabilisant du cation  $\text{M}^{3+}$  et les effets potentialisateurs de la conductivité apportés par  $\text{Pb}^{2+}$ .

Nous décrivons dans notre mémoire les résultats de nos études au sein des systèmes  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ .

Le premier chapitre sera consacré à l'étude de la stabilité de la phase isotype de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  et à la détermination de son domaine de trempe dans le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ .

Le second rassemblera les mesures de conductivité et de nombre de transport dans ce même système.

Le troisième chapitre regroupera l'étude de la phase  $\delta$  et ces propriétés électriques au sein du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ .

## Bibliographie

- 1 . J.C. BOIVIN, Thèse d'état, Lille (1975).
- 2 . P. CONFLANT, Thèse d'état, Lille (1985).
- 3 . M.J. VERKERK et A.J. BURGGRAAF, Solid State Ionics 3/4 (1981) 463.
- 4 . T. TAKAHASHI, T. ESAKA et H. IWAHARA, J. Appl. Electrochem. 5 (1975) 197.

CHAPITRE I  
SYNTHESE ET DOMAINE DE TREMPÉ DE LA PHASE ISOTYPE DE  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$   
DANS LE SYSTEME  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-PbO}$

## I. 1. Rappels Bibliographiques

### I. 1. 1. Polymorphisme de $\text{Bi}_2\text{O}_3$

L'oxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  est connu sous deux formes polymorphiques stables (1). La forme  $\alpha$  de symétrie monoclinique est la variété stable à température ambiante : sa structure cristalline a été établie par Sillen (2) et confirmée par Malmrös (3). Son spectre de diffraction X est rappelé dans le tableau (I.1).

La forme  $\alpha$  se transforme à  $730^\circ\text{C}$  de façon réversible en variété  $\delta$ , de symétrie cubique (G.S.  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ). Sa structure dérive de celle de la fluorine  $\text{CaF}_2$  avec un taux de lacunes anioniques de 25%. Son paramètre vaut  $5,66\text{\AA}$  à  $750^\circ\text{C}$ .

Deux autres formes  $\beta$  et  $\gamma$  ont été signalées : la forme  $\beta$ , de symétrie quadratique serait obtenue soit par trempe de l'oxyde fondu à  $930^\circ\text{C}$ , soit par refroidissement lent de  $\delta$  et se transformerait en forme  $\alpha$  par recuit vers  $400-600^\circ\text{C}$ . La forme  $\gamma$  de symétrie cubique centrée serait isotype des phases sillénites  $\text{Bi}_{12}\text{MeO}_{20}$ . Elle se formerait par refroidissement à l'air de l'oxyde fondu.

Il est fort probable que ces variétés  $\beta$  et  $\gamma$  n'apparaissent qu'en présence d'un minimum d'impuretés cationiques comme l'affirment de nombreux auteurs dans le cas de  $\gamma$ .

De nombreux systèmes binaires  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3$  ont fait l'objet d'investigations. Dans tous les cas la formation d'une solution solide isotype de la variété  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  a été mise en évidence dans le domaine riche en oxyde de bismuth. C'est notamment le cas pour  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ .

TABLEAU I.1

Spectre de diffraction X de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Système monoclinique :  $a = 5,85\text{\AA}$  ;  $b = 8,166\text{\AA}$  ;  $c = 7,51\text{\AA}$  ;  $\beta = 112^\circ 56'$ 

$d(\text{\AA})$	$I/I_1$	h k l
3,622	8	1 0 2
3,456	20	0 0 2
3,310	35	1 1 2
3,253	100	1 2 0
3,184	25	0 1 2
2,708	40	1 2 2
2,693	40	$\bar{2}$ 0 0
2,559	16	$\bar{2}$ 1 2
2,532	10	0 3 1
2,499	8	1 0 2
2,390	14	1 1 2
1,958	25	2 2 1
1,879	10	$\bar{3}$ 1 2
1,872	18	1 0 4
1,823	8	1 1 3
1,766	8	2 1 2
1,759	10	0 3 3

### I. 1. 2. La phase de type fluorine du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$

Le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  a été étudié par Boivin [4] et le diagramme des phases solides a été proposé. La phase de type fluorine est observée entre 690 et 830°C dans un domaine de composition  $0 \leq [n = \text{PbO}/(\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{PbO})] \leq 0,15$  (figure I.1) (S.S.  $\alpha_2$ ). Aucun processus de refroidissement qu'il soit lent ou très rapide (trempe à l'air), ne permet de conserver cette phase jusqu'à la température ambiante. Il s'accompagne toujours d'une transition de phase au sein de la solution solide qui passe d'une symétrie cubique faces centrées (S.S.  $\alpha_2$ ) à une symétrie cubique centrée (S.S.  $\alpha_1$ ). Un recuit isotherme prolongé à une température un peu inférieure à 690°C conduit aux phases d'équilibres reportées dans le diagramme.

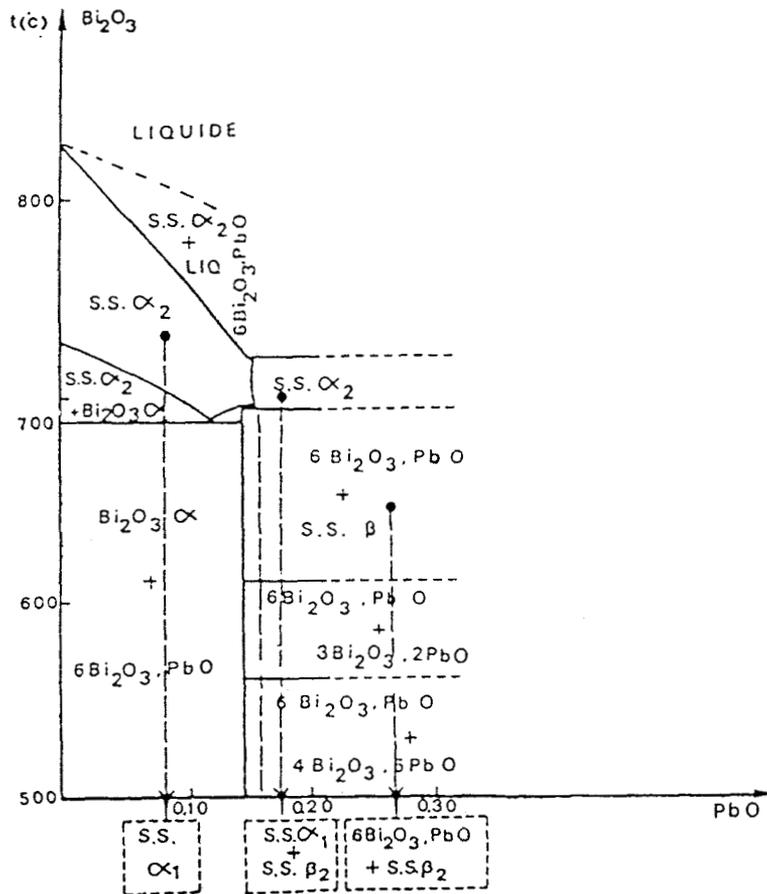


Figure I.1 : Diagramme d'équilibre de la phase fluorine dans le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$

### I. 1. 3. La phase de type fluorine du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$

Plusieurs études portant sur le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  ont été publiées (5). La plus ancienne qui présente une ébauche du diagramme de phases montre l'existence d'une solution solide de symétrie cubique faces centrées (6). Ses limites sont imprécises. Takahashi a ensuite montré que cette phase pouvait être trempée à l'air lorsque le rapport molaire  $n = \text{Y}_2\text{O}_3 / (\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3)$  est compris entre 0,10 et 0,43 pour des températures de synthèse des échantillons respectivement comprises entre 850 et 970°C (figure I.2).

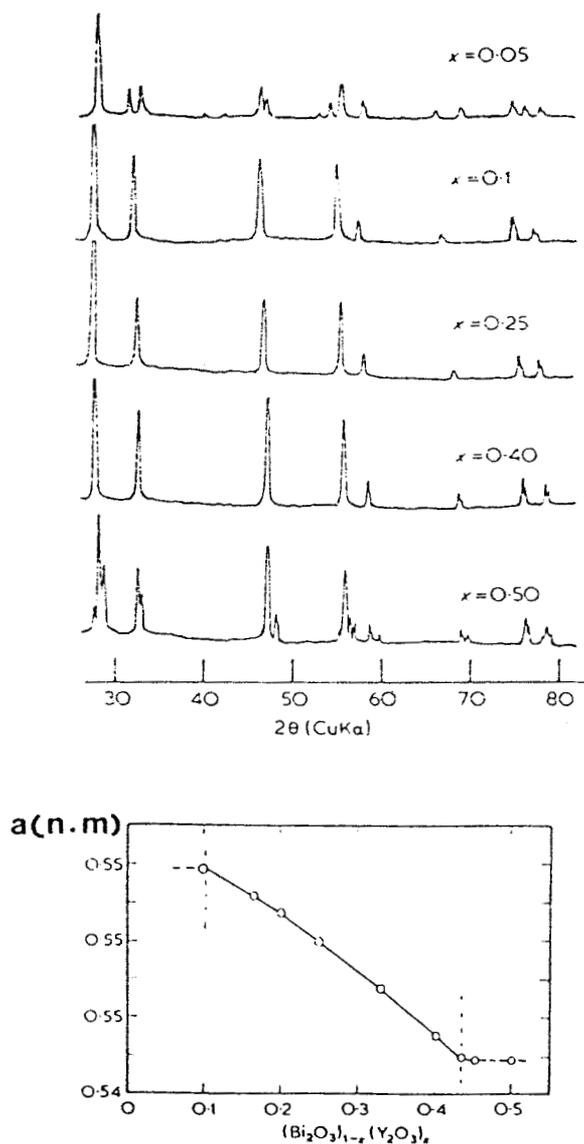


Figure I.2 : Spectre de diffraction X et variation du paramètre de maille de la phase c.f.c. du système  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$

Watanabe a récemment mis en évidence que cette phase se forme au chauffage par la transformation d'une variété de symétrie hexagonale observée pour  $0,215 \leq n \leq 0,235$  lorsque les échantillons sont initialement préparés à 650°C (7). Cette transformation a lieu vers 720°C dans ce domaine de composition. Elle est difficilement réversible, la réaction inverse est en effet très lente et nécessite un recuit prolongé de plusieurs jours.

## I. 2. DIAGRAMME DE TREMPE A L'AIR DE LA PHASE DE TYPE $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DANS LE SYSTEME Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO

### I. 2. 1. Synthèses des échantillons

Les échantillons sont préparés par réaction à l'état solide entre les produits commerciaux Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et PbO.

. L'oxyde Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisé est le produit commercial Reidel-de-Haën de pureté 99,5%. Il se présente sous la forme monoclinique (2). Son diffractogramme X a été présenté au paragraphe I.1. (Tableau I.1). Avant utilisation, il est porté à 600°C afin d'éliminer toute trace de carbonate.

. L'oxyde PbO présente deux variétés allotropiques : la forme  $\alpha$  (PbO rouge) de symétrie quadratique ( $a = 3,975$  et  $c = 5,023\text{Å}$ ) et la forme  $\beta$  (PbO jaune) de symétrie orthorhombique ( $a = 5,891$ ,  $b = 4,775$ ,  $c = 5,849\text{Å}$ ).  $\alpha$  PbO se transforme en  $\beta$  PbO par chauffage au-dessus de 500°C. L'oxyde utilisé (produit Merck de pureté égale à 99%) est traité à 600°C pendant quelques heures avant toute utilisation afin d'éliminer toutes traces de Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou de carbonate. De ce fait c'est toujours la forme  $\beta$  qui constitue le produit initial. Nous rappelons dans le tableau I.2, son spectre de diffraction X.

TABLEAU I.2

Spectre de diffraction X de  $\beta$  PbOSystème orthorhombique :  $a = 5,891$  ;  $b = 4,775$  ;  $c = 5,489(\text{\AA})$ 

$d(\text{\AA})$	$I/I_1$	h k l
5,893	6	1 0 0
3,067	100	1 1 1
2,946	31	2 0 0
2,744	28	0 0 2
2,493	<1	1 0 2
2,377	20	0 2 0
2,278	<1	2 1 1
2,203	<1	1 1 2
2,008	12	2 0 2
1,963	2	3 0 0

.  $Y_2O_3$  (produit commercial Réacton de pureté 99%) est traité pendant plusieurs heures à  $600^\circ\text{C}$  pour réaliser une décarbonatation complète. Il cristallise dans le système cubique, réseau centré ( $a=10,604\text{\AA}$ ). Son spectre de diffraction X est reporté dans le tableau I.3.

TABLEAU I.3

Spectre de diffraction X de  $Y_2O_3$   
 Système cubique centré :  $a = 10,604(\text{Å})$

$d(\text{Å})$	$I/I_1$	h k l
4,34	16	2 1 1
3,060	100	2 2 2
2,652	30	4 0 0
2,500	7	4 1 1
2,372	1	4 2 0
2,261	8	3 3 2
2,165	1	4 2 2
2,080	12	5 1 0
1,936	3	5 2 1

### I. 2. 2. Conditions expérimentales

S'agissant de solutions solides à nombre de cations constant, nous avons adopté une notation permettant de mieux mettre en évidence le taux de lacunes en ions  $O^{2-}$  pour chacune des compositions étudiées.

Les mélanges réactionnels sont définis chacun par deux paramètres  $n$  et  $x$  :  $n$  désignant respectivement la fraction molaire d'oxyde d'yttrium dans le pseudo-binaire  $YO_{1,5}-(BiO_{1,5}, PbO)$  et  $x$  le pourcentage molaire de  $BiO_{1,5}$  substitué par  $PbO$  dans  $(BiO_{1,5}-PbO)$ . Les échantillons ont été réalisés pour des taux  $x$  variant de 0 à 90% par pas de 10% pour des fractions molaires appartenant au domaine  $0,10 \leq n \leq 0,43$  dans lequel la solution solide de type fluorine du systè-

me  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  est trempable ainsi que pour les fractions molaires  $n=0,05$  ;  $0,075$  ;  $0,42$  ;  $0,44$  et  $0,45$  correspondant aux limites de ce domaine.

Ces mélanges intimement broyés en mortier d'agate sont introduits dans des creusets en alumine. L'oxyde de bismuth qui réagit avec de nombreux matériaux, ne réagit par contre pas à l'état solide avec l'alumine. Chaque mélange est porté dans un premier temps pendant environ 24h à  $720^\circ\text{C}$ , température à partir de laquelle la phase de type fluorine est stable dans le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , puis trempé à l'air.

Les différents échantillons sont ensuite analysés par diffraction des rayons X sur poudre à l'aide d'une chambre à focalisation de Guinier-de-Wolff montée sur un générateur Siemens Kristalloflex, en utilisant un tube à anticathode de cuivre. La radiation  $\text{Cu K}\alpha_1$  ( $\lambda=1,54178\text{\AA}$ ) est isolée par un monochromateur à cristal courbe de quartz. Cette technique permet, de contrôler la fin de réaction des mélanges initiaux et de vérifier l'état monophasé (phase c.f.c) du produit obtenu. La phase est alors indexée et la maille cristalline affinée à partir des raies des clichés X étalonnés par KCl.

Pour chaque fraction molaire  $n$ , la réaction des mélanges initiaux est d'autant plus aisée que le taux de  $\text{PbO}$  ( $x$ ) est élevé. En cas de réaction incomplète, après broyage, les mélanges sont retraités pendant 24h, une ou plusieurs fois si nécessaire, à une température supérieure de  $20^\circ\text{C}$  à la précédente.

### I. 2. 3. Domaine de trempé à température ambiante

La trempé d'un matériau fige celui-ci dans sa structure haute température. Elle permet souvent de conserver tout au moins partiellement les propriétés qu'il présentait à haute température. Ceci est en particulier vrai dans le cas des propriétés de conduction ionique.

Bien qu'elle ne soit pas la plus efficace, c'est la trempé à l'air qui est la plus facile à mettre en oeuvre. C'est aussi la moins onéreuse et celle

qui est la plus couramment retenue car plus aisément transposable en milieu industriel. La trempe en creusets d'alumine qui a été retenue pour l'élaboration des échantillons est la plus facile à réaliser et conduit à des résultats reproductibles. Il est bien évident que des trempes plus énergiques réalisées dans des nacelles d'or conduiraient vraisemblablement à une extension du domaine de trempe, tel que nous le proposons.

Pour chaque ligne du ternaire  $Y_{0,5}O_{1,5}-(Bi_{0,5}O_{1,5}-PbO)$  correspondant à une fraction molaire  $0,10 \leq n \leq 0,43$  le domaine de trempe a été déterminé à partir des courbes reportant les paramètres affinés des mailles de type fluorine en fonction du taux de  $PbO$  ( $x$ ). Dans le domaine où cette phase trempée est pure, on observe une évolution linéaire du paramètre en fonction de  $x$  ; hors de ce domaine le paramètre garde une valeur constante. L'intersection des deux segments de droites tracés détermine le taux limite d'oxyde de plomb ( $x_L$ ) permettant la trempe. Sur les diffractogrammes  $X$  des échantillons de teneurs en oxyde de plomb supérieures aux taux limites les raies correspondant à la phase de symétrie cubique à faces centrées coexistent, tout au moins pour  $x_L \leq x \leq x_L + 20\%$ , avec des réflexions supplémentaires dont l'attribution n'a pas été possible en l'absence d'une connaissance complète des phases du système ternaire. Sur la ligne  $n=0,05$ , seul l'échantillon correspondant à  $x=10\%$  apparaît monophasé. Cette phase de symétrie quadratique est isotype de la variété  $\beta Bi_2O_3$ . Elle coexiste avec  $\delta Bi_2O_3$  pour  $x=0\%$  et avec une autre phase pour  $x>10\%$ .

L'examen de compositions appartenant aux lignes  $n=0,44$  et  $n=0,45$  permet de déterminer la limite précise du domaine de trempe de la phase fluorine pure dans cette zone. Pour  $n=0,44$ , seuls les échantillons avec  $x=10$  et  $20\%$  sont monophasés ; pour  $n=0,45$ , seul celui avec  $x=10\%$  le demeure. Les échantillons polyphasés qui les jouxtent, contiennent en plus de la phase de type fluorine une phase de symétrie cubique centrée dérivée de  $Y_2O_3$ .

Le tableau I.4 donne un exemple d'indexation du spectre de diffraction  $X$  de la phase de symétrie cubique faces centrées trempée.

TABLEAU I.4

Spectre de diffraction de la phase  $\delta$  pour une composition  $n=0,25$   $x=20\%$ Système cubique, Réseau F  $a=5,488(1)\text{\AA}$ 

$d(\text{\AA})$	I	h k l
obs		
3,168	TF	1 1 1
2,744	F	2 0 0
1,940	F	2 2 0
1,654	F	3 1 1
1,584	f	2 2 2
1,372	f	4 0 0

Le tableau I.5 regroupe les résultats des affinements réalisés pour cette phase pour l'ensemble des échantillons avec indication des températures de synthèses.

TABLEAU I.5

n	x = % PbO	Formule	a(Å)	T(°C)
0,10	0	Bi <sub>1,8</sub> Y <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>	5,542(1)	830
"	10	Bi <sub>1,62</sub> Y <sub>0,2</sub> Pb <sub>0,18</sub> O <sub>2,91</sub>	5,537(1)	740
"	15	Bi <sub>1,53</sub> Y <sub>0,2</sub> Pb <sub>0,27</sub> O <sub>2,622</sub>	5,534(1)	700
0,20	0	Bi <sub>1,6</sub> Y <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub>	5,507(1)	780
"	10	Bi <sub>1,44</sub> Y <sub>0,4</sub> Pb <sub>0,16</sub> O <sub>2,92</sub>	5,502(1)	780
"	20	Bi <sub>1,28</sub> Y <sub>0,4</sub> Pb <sub>0,32</sub> O <sub>2,84</sub>	5,498(1)	780
"	25	Bi <sub>1,2</sub> Y <sub>0,4</sub> Pb <sub>0,4</sub> O <sub>2,80</sub>	4,496(1)	760
0,25	0	Bi <sub>1,5</sub> Y <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub>	5,498(1)	740
"	5	Bi <sub>1,425</sub> Y <sub>0,5</sub> Pb <sub>0,075</sub> O <sub>2,9625</sub>	5,496(1)	740
"	10	Bi <sub>1,35</sub> Y <sub>0,5</sub> Pb <sub>0,15</sub> O <sub>2,925</sub>	5,493(1)	740
"	15	Bi <sub>1,275</sub> Y <sub>0,5</sub> Pb <sub>0,225</sub> O <sub>2,8875</sub>	5,490(1)	740
"	20	Bi <sub>1,2</sub> Y <sub>0,5</sub> Pb <sub>0,3</sub> O <sub>2,85</sub>	5,488(1)	740
"	25	Bi <sub>1,125</sub> Y <sub>0,5</sub> Pb <sub>0,375</sub> O <sub>2,8125</sub>	5,486(1)	650
"	30	Bi <sub>1,05</sub> Y <sub>0,5</sub> Pb <sub>0,45</sub> O <sub>2,775</sub>	5,483(1)	650
0,30	0	Bi <sub>1,4</sub> Y <sub>0,6</sub> O <sub>3</sub>	5,482(1)	760
"	10	Bi <sub>1,26</sub> Y <sub>0,6</sub> Pb <sub>0,14</sub> O <sub>2,93</sub>	5,478(1)	760
"	20	Bi <sub>1,12</sub> Y <sub>0,6</sub> Pb <sub>0,28</sub> O <sub>2,86</sub>	5,470(1)	760
"	30	Bi <sub>0,98</sub> Y <sub>0,6</sub> Pb <sub>0,42</sub> O <sub>2,79</sub>	5,463(1)	760
0,35	0	Bi <sub>1,3</sub> Y <sub>0,7</sub> O <sub>3</sub>	5,460(1)	800
"	10	Bi <sub>1,17</sub> Y <sub>0,7</sub> Pb <sub>0,13</sub> O <sub>2,935</sub>	5,458(1)	800
"	20	Bi <sub>1,04</sub> Y <sub>0,7</sub> Pb <sub>0,26</sub> O <sub>2,87</sub>	5,455(1)	800
"	25	Bi <sub>0,975</sub> Y <sub>0,7</sub> Pb <sub>0,325</sub> O <sub>2,8375</sub>	5,453(1)	800
"	30	Bi <sub>0,91</sub> Y <sub>0,7</sub> Pb <sub>0,39</sub> O <sub>2,805</sub>	5,453(1)	800
0,40	0	Bi <sub>1,2</sub> Y <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>	5,456(1)	780
"	10	Bi <sub>1,08</sub> Y <sub>0,8</sub> Pb <sub>0,12</sub> O <sub>2,94</sub>	5,451(1)	780
"	20	Bi <sub>0,96</sub> Y <sub>0,8</sub> Pb <sub>0,24</sub> O <sub>2,88</sub>	5,447(1)	780

TABLEAU I.5 (Suite)

n	x = % PbO	Formule	a(Å)	T(°C)
0,40	30	Bi <sub>0,84</sub> Y <sub>0,8</sub> Pb <sub>0,36</sub> O <sub>2,82</sub>	5,443(1)	780
0,43	0	Bi <sub>1,14</sub> Y <sub>0,86</sub> O <sub>3</sub>	5,444(1)	780
"	10	Bi <sub>1,026</sub> Y <sub>0,86</sub> Pb <sub>0,114</sub> O <sub>2,943</sub>	5,437(1)	780
"	20	Bi <sub>0,912</sub> Y <sub>0,86</sub> Pb <sub>0,228</sub> O <sub>2,886</sub>	5,432(1)	780
"	30	Bi <sub>0,798</sub> Y <sub>0,86</sub> Pb <sub>0,342</sub> O <sub>2,829</sub>	5,426(1)	780

La figure I.3 qui présente la juxtaposition de graphes  $a=f(x)$  met en évidence l'évolution du taux  $x_L$  correspondant à la limite du domaine de trempe. Ces taux limites sont récapitulés dans le tableau I.6.

TABLEAU I.6

n	x (% PbO)
0,10	19
0,20	26,5
0,25	31
0,30	34
0,35	35
0,40	32,5
0,43	31

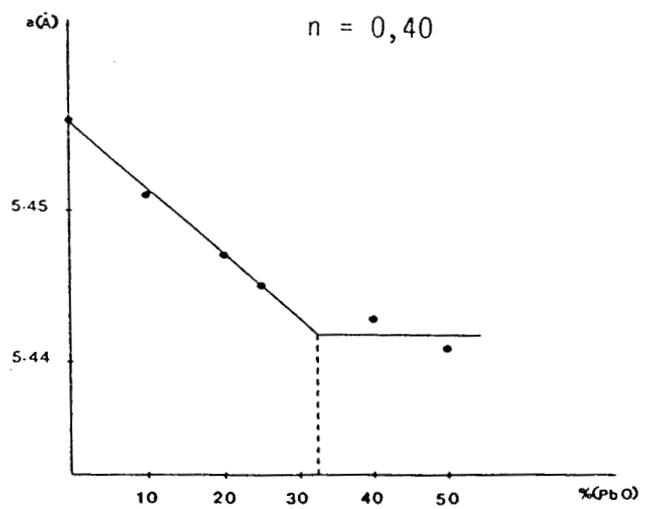
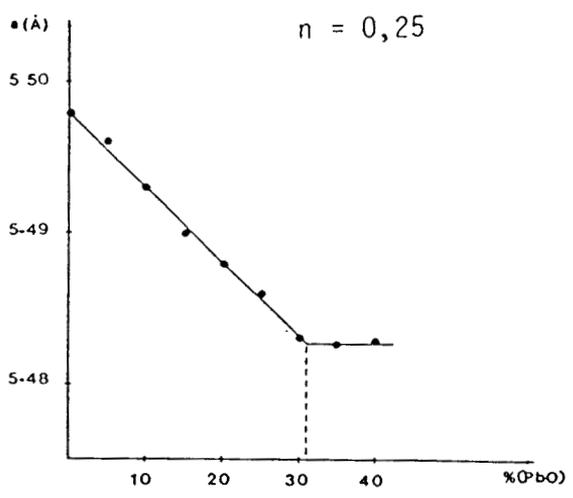
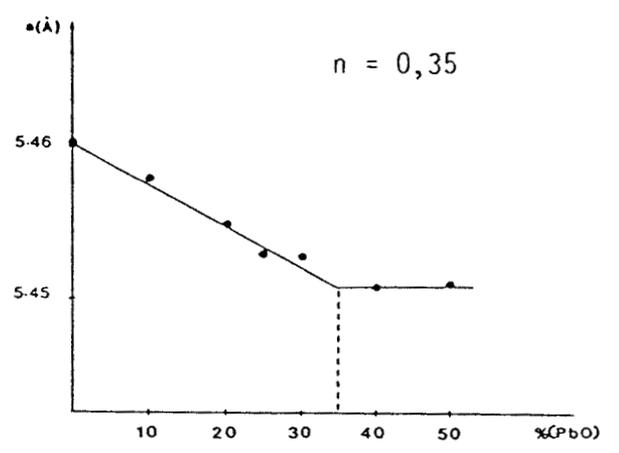
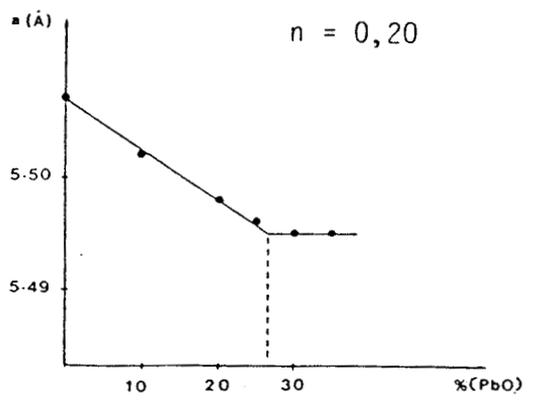
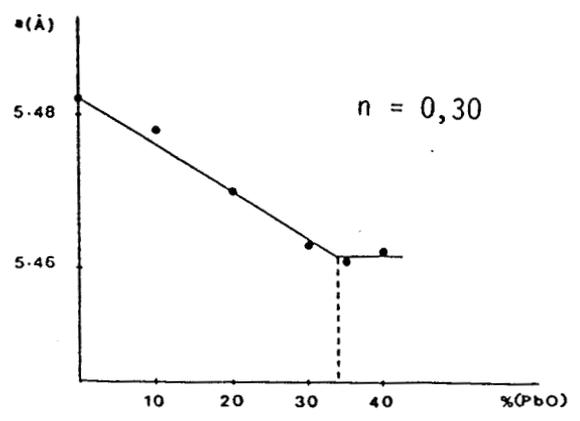
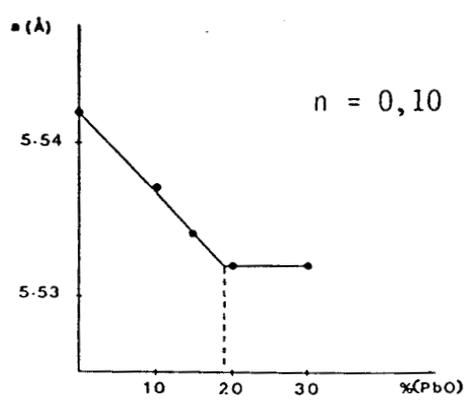


Figure I.3 : Variation du paramètre de maille de la phase  $\delta$  trempée en fonction du taux de PbO dans le système  $(\text{BiO}_{1,5}\text{-PbO})\text{-YO}_{1,5}$

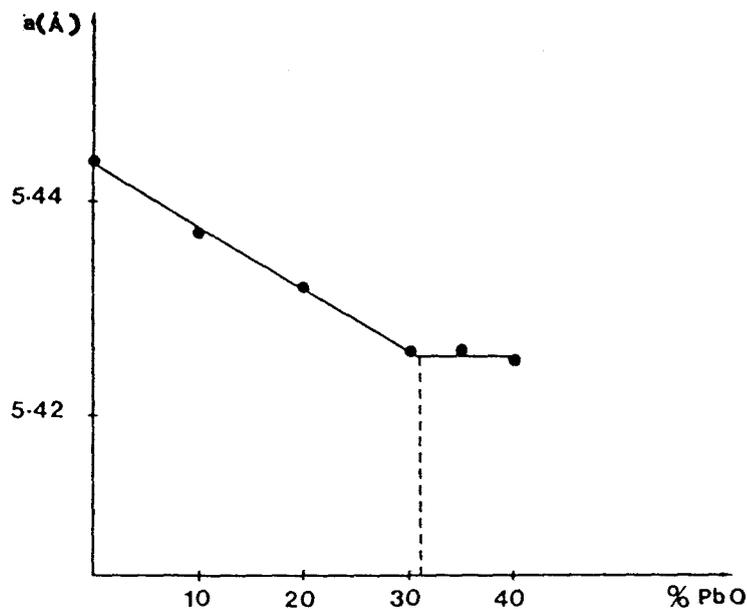


Figure I.3 (suite) : Variation du paramètre de maille de la phase  $\delta$  trempée en fonction du taux de PbO pour le pseudo-binaire  $n=0,43$

Le domaine de stabilité de la phase de type fluorine qui en résulte pour les conditions de trempes utilisées est représenté sur la figure I.4.

La diminution du paramètre de maille en fonction du taux de PbO pour une fraction molaire  $n$  donnée résulte en majeure partie de la diminution de la compacité de la structure lorsque l'on substitue  $\text{BiO}_{1,5}$  par PbO. Le nombre de cations demeure constant ; celui des anions  $\text{O}^{2-}$  diminue au profit d'une augmentation du nombre de lacunes. Lorsque l'on remplace  $\text{Bi}^{3+}$  par  $\text{Y}^{3+}$  (section du ternaire parallèle à la direction  $(\text{BiO}_{1,5}-\text{YO}_{1,5})$ ) le taux d'ions oxydes et donc de lacunes reste constant. C'est la diminution du volume occupé par les cations qui est alors principalement responsable de l'évolution du paramètre de maille.

Nous montrerons au chapitre suivant comment l'évolution des caractéristiques cristallochimiques peut permettre de présager de celle de la conductivité ionique des phases. En dehors du strict problème de la conductivité, il convient aussi d'évaluer la stabilité thermique des phases selon la composition ; ce critère pouvait devenir le facteur déterminant quant au choix de l'échantillon susceptible de présenter les meilleures performances.

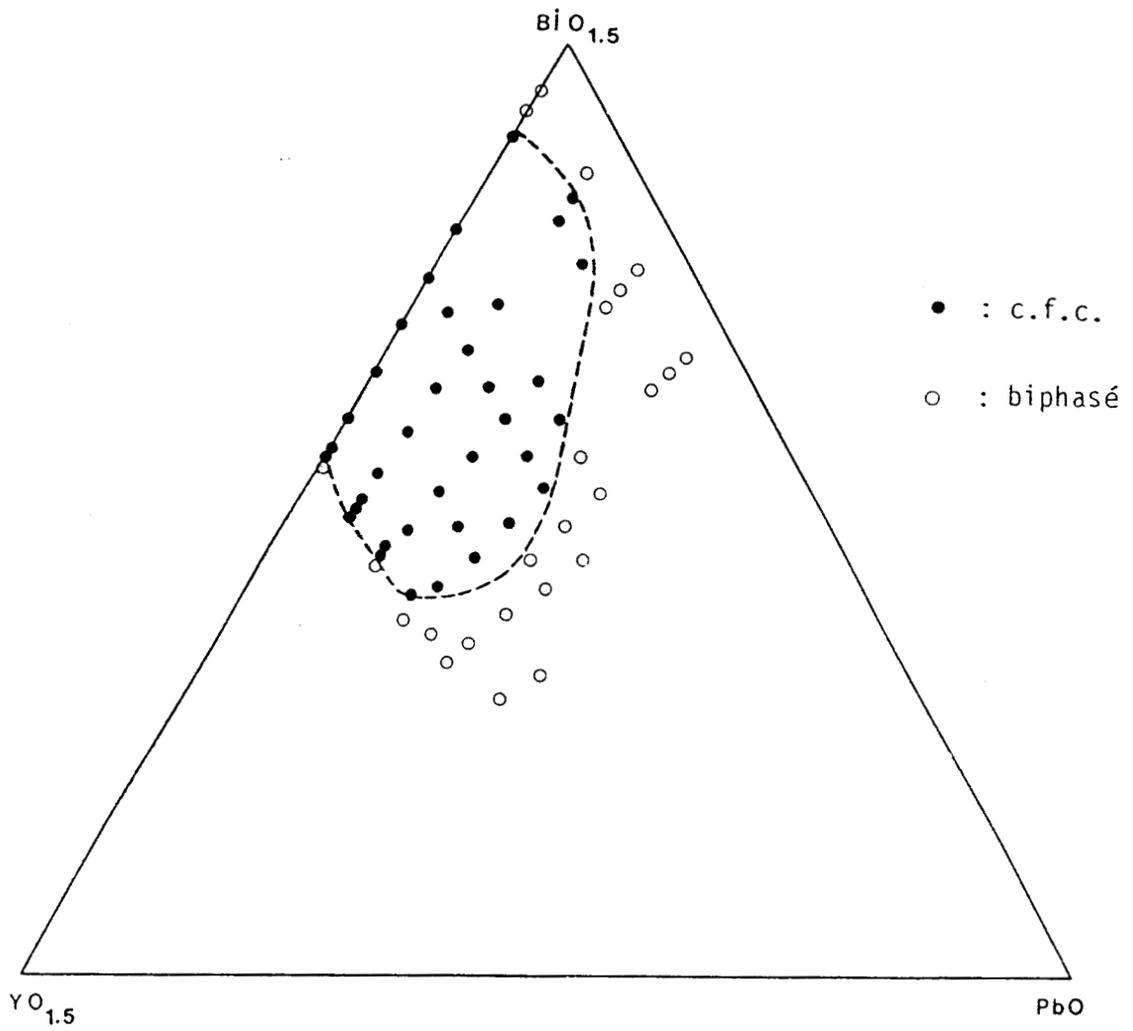


Figure I.4 : Domaine de trempe de la phase  $\delta$   
 dans le système  $(\text{BiO}_{1,5}\text{-PbO})\text{-YO}_{1,5}$

### I. 3. ETUDE DE LA STABILITE THERMIQUE

L'étude de la stabilité thermique des produits a été effectuée principalement par diffractométrie X à l'aide d'une chambre de Guinier-Lenné. Cette technique permet de visualiser les modifications structurales survenant au sein d'un échantillon (transitions de phases - décomposition) en suivant l'évolution de son spectre de diffraction X en fonction de la température. Une grille porte échantillon en or permet de s'affranchir de toute interaction de l'échantillon avec le support. Les réflexions de l'or peuvent de plus être utilisées comme étalon interne du cliché.

Dans le cas où des phénomènes ont été observés ou suspectés, des recuits isothermes prolongés ont été effectués dans le but d'augmenter l'intensité de ces phénomènes et ainsi mieux préciser les températures maximales de stabilité des échantillons.

Pour certaines compositions des mesures thermiques (A.T.D. ou D.S.C) ont été réalisées pour évaluer les échanges d'énergie associés aux modifications.

L'étude par diffractométrie X en fonction de la température a été réalisée sur un grand nombre d'échantillons au sein du domaine de trempe. Dans tous les cas, l'échantillon est chauffé jusqu'à 850°C environ à une vitesse proche de  $10^{\circ}\text{C h}^{-1}$ . Cette étude nous a amené à partager le domaine de trempe en 2 parties (a et b) dont nous donnons approximativement la ligne de séparation sur la figure (I.5) suivant que les échantillons trempés subissent (a) ou ne subissent pas (b) de transitions lors d'un chauffage jusqu'à leur domaine d'équilibre.

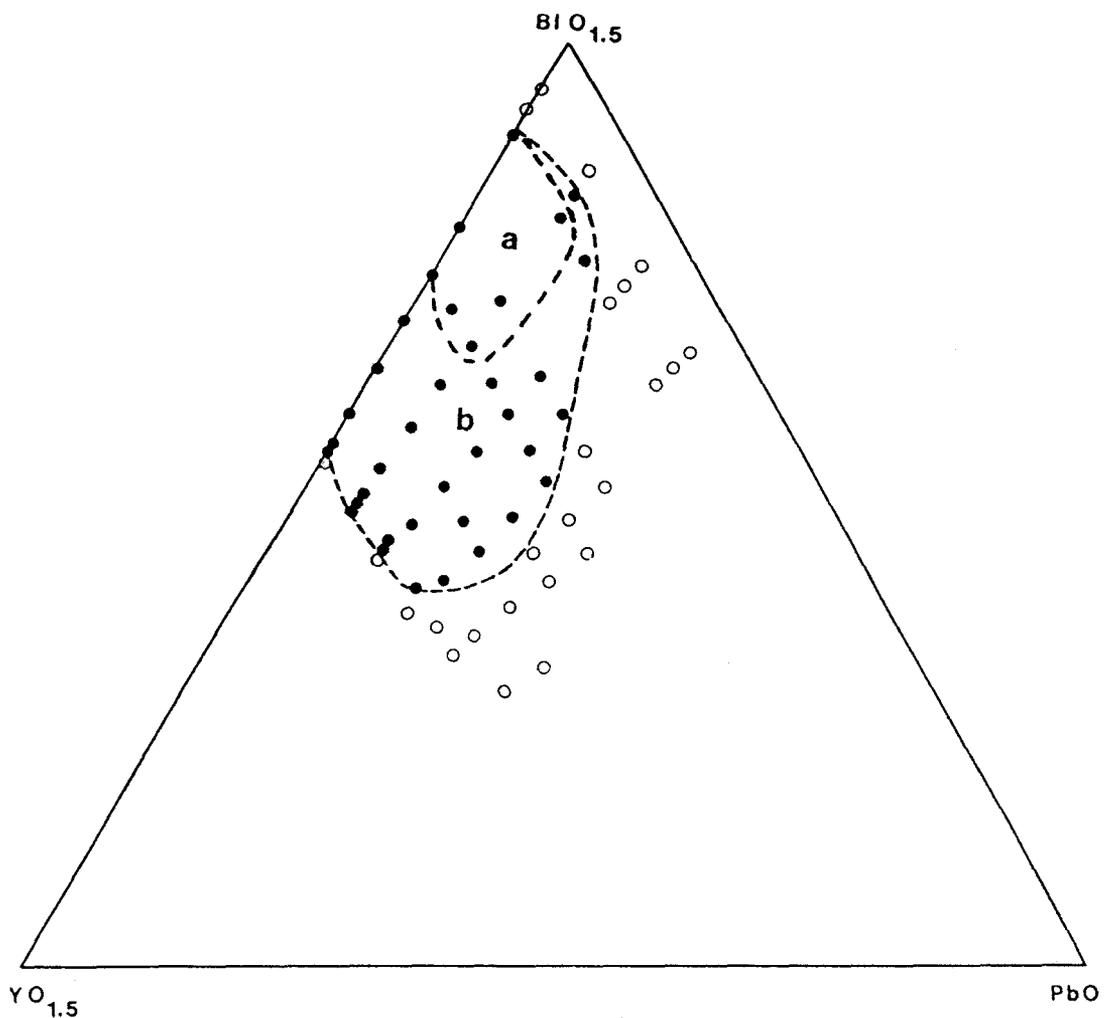


Figure I.5 : Domaine d'existence des différentes phases  
du système  $(\text{BiO}_{1,5}\text{-PbO})\text{-YO}_{1,5}$

Les échantillons du domaine (a) subissent lorsqu'ils sont chauffés, différentes transformations suivant leur composition. Les diffractogrammes X correspondant aux compositions de fraction molaire  $n=0,10$  mettent en évidence l'apparition d'une phase de symétrie quadratique "isotype" de  $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$  entre 500 et 600°C environ. Cette phase provient du recuit de la forme cubique faces centrées. On l'observe dès la température ambiante pour les échantillons voisins  $n=0,05$  ;  $x=0\%$  où elle apparaît pure et  $n=0,05$  ;  $x=10\%$  où elle coexiste avec la phase de type fluorine ( $\delta$ ). Lorsque la fraction molaire est plus importante ( $n=0,20 - 0,25$ ) il se produit à une température comprise entre 560 et 600°C suivant la composition, une transformation partielle de  $\delta$  en une phase de symétrie rhomboédrique. Cette phase existe jusque vers 680 - 725°C environ, température à laquelle elle se transforme en phase fluorine. Des recuits isother-

mes des échantillons  $n=0,25$  ;  $x=0$  et 10% à 650°C pendant 8 jours confirment cette transformation c.f.c.  $\longrightarrow$  rhomboédrique. Toutefois même au bout des 8 jours la transformation n'est pas totale.

Les figures I.6 et I.7 présentent respectivement le diffractogramme X et l'affinement du paramètre de maille de la phase type fluorine de l'échantillon  $n=0,25$  ;  $x=0\%$  traité entre 250 et 880°C. Dans chacun des domaines où cette phase est pure ( $t < 565$  puis  $t > 725$  °C), paramètre évolue linéairement, le coefficient de dilatation thermique étant plus élevé pour le domaine "haute température". Ceci suggère l'existence de légères différences structurales entre 2 variétés de la phase type fluorine : l'une métastable, l'autre stable, respectivement en-dessous de 570°C et au-dessus de 725°C pour cette composition.

La transformation de l'une en l'autre a lieu dans l'intervalle de température où apparaît la phase rhomboédrique.

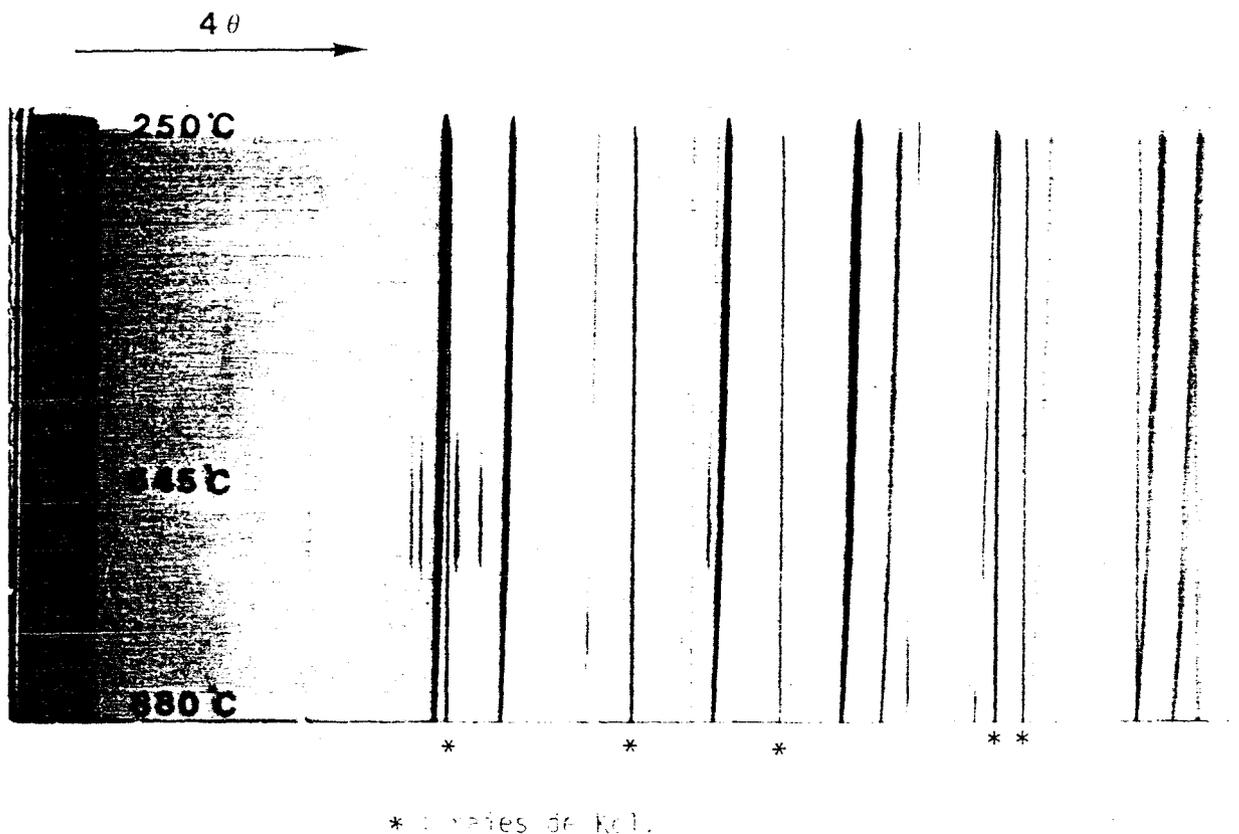


Figure I.6 : Spectre de diffraction X en fonction de la température d'un échantillon trempé de composition  $n=0,25$ ,  $x=0\%$

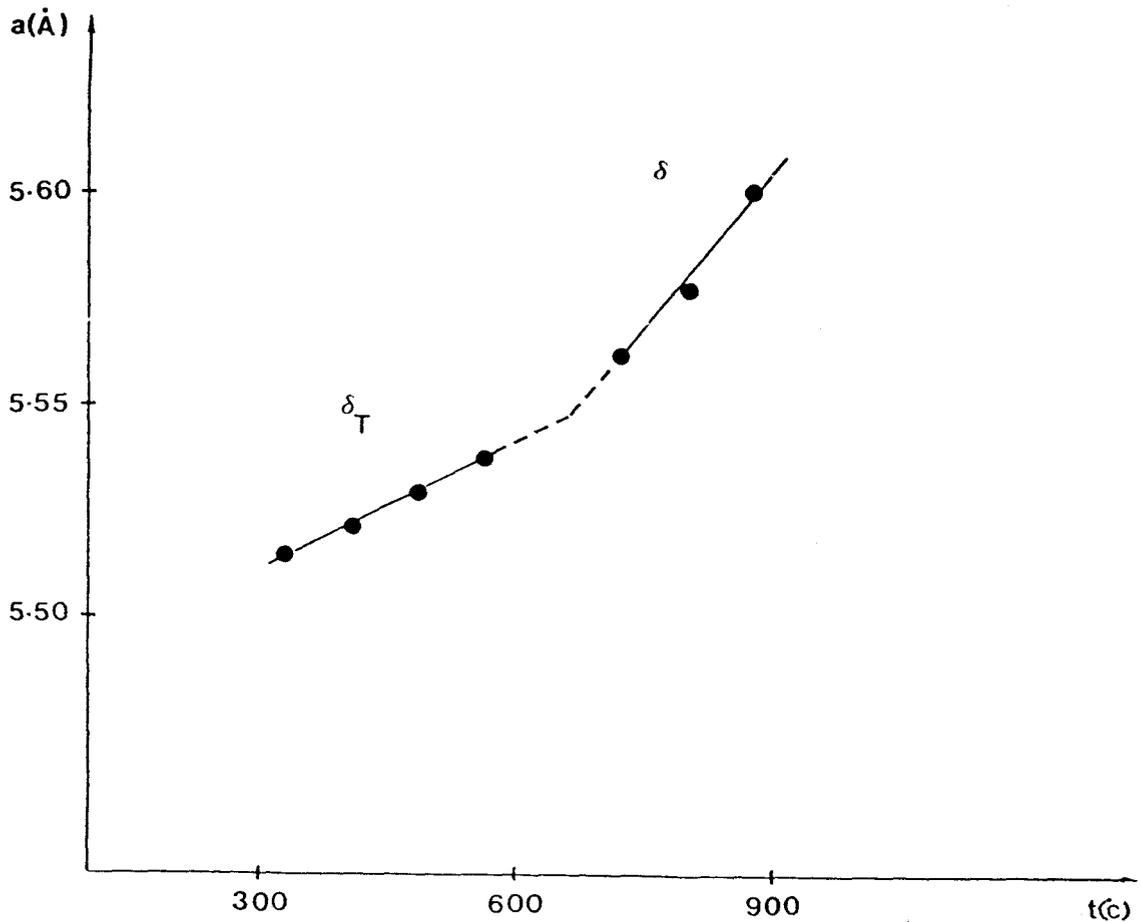


Figure I.7 : Variation du paramètre de maille en fonction de la température d'un échantillon trempé de composition  $n=0,25$ ,  $x=0\%$

A plus haute température, la phase c.f.c. apparait pure.

La transformation phase rhomboédrique  $\rightarrow$  phase c.f.c a pu être mise en évidence par A.T.D. sur un échantillon  $n=0,25$  ;  $x=0\%PbO$  (figure I.8). Elle correspond à un phénomène légèrement endothermique.

Les échantillons du sous-domaine b (figure I.5) ne présentent par contre aucun signe de décomposition au cours d'un cycle de chauffage-refroidissement.

A l'issue de ce cycle le paramètre de maille est sensiblement le même que celui de départ.

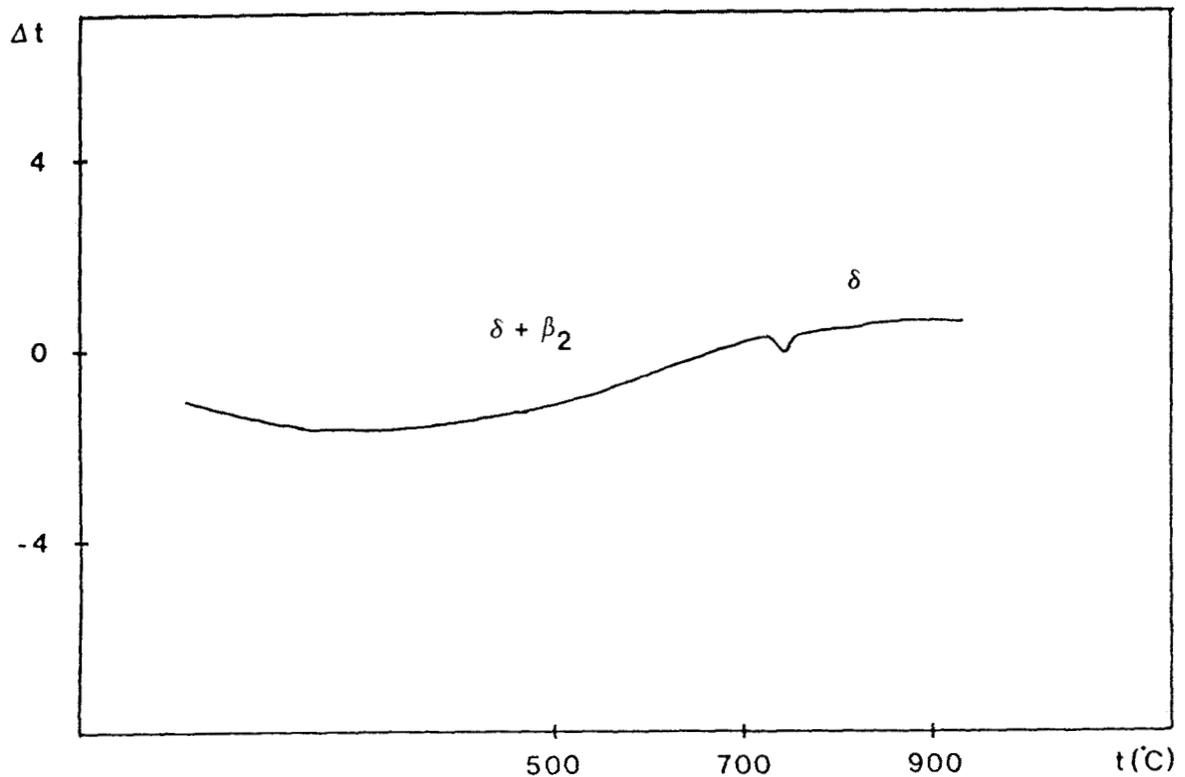
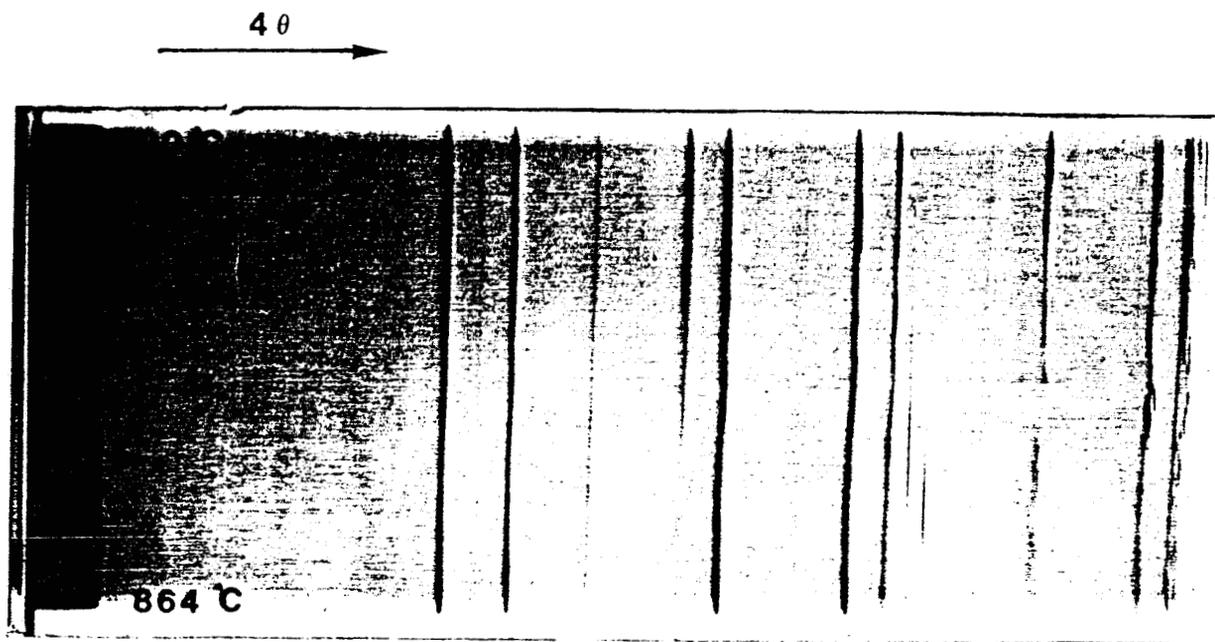


Figure I.8 : Analyse thermique différentielle d'un échantillon  
Recuit à 650°C de composition  $n=0,25$  ;  $x=0\%$

Les évolutions du spectre de diffraction X et du paramètre de maille de l'échantillon  $n=0,25$  ;  $x=20\%$  en fonction de la température ( $90 \leq t \leq 864^\circ\text{C}$ ) sont représentés sur les figures I.9 et I.10.

Comme dans le cas où il se produit intermédiairement une décomposition de l'échantillon, on observe ici aussi 2 domaines linéaires d'évolution du paramètre avec la température, le second ayant là encore une plus forte pente. Ces observations s'accordent bien avec l'existence des deux variétés métastable et stable de la phase type fluorine déjà évoquée précédemment. Dans l'intervalle 590-670°C environ il y a vraisemblablement passage progressif de la forme métastable à la forme stable. Nous avons vérifié qu'un recuit à 650°C pendant 8 jours ne conduisait à aucune décomposition.



• : raies de l'or

Figure I.9 : Spectre de diffraction X en fonction de la température d'un échantillon trempé de composition  $n=0,25$  ;  $x=20\%$

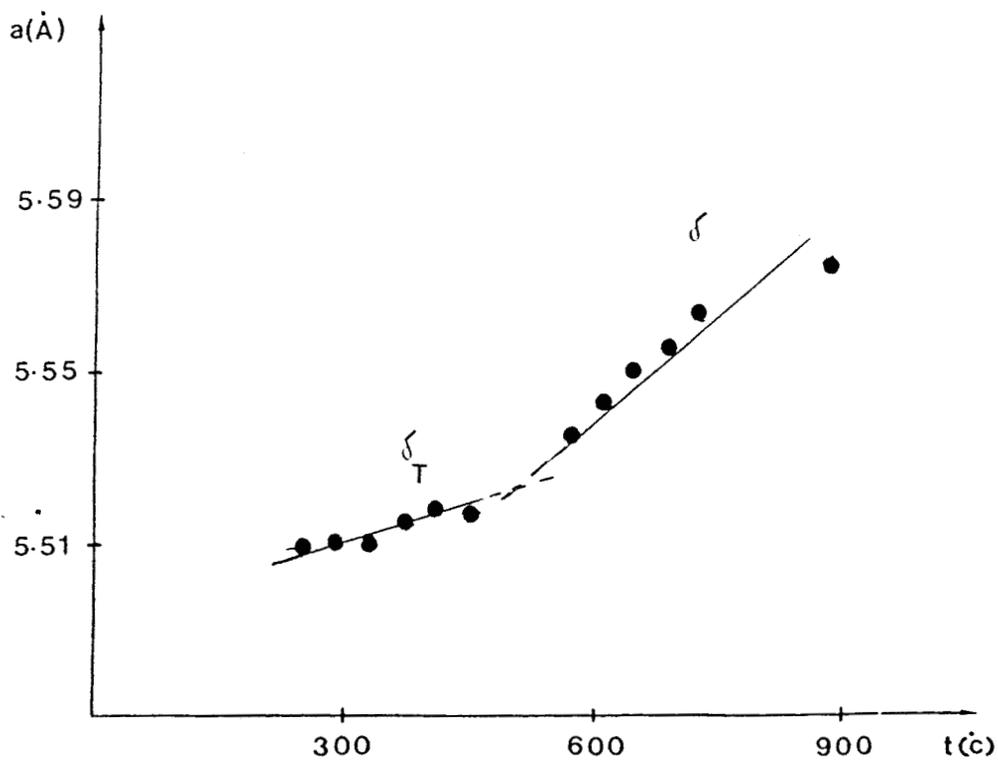


Figure I.10 : Variation du paramètre de maille en fonction de la température pour l'échantillon  $n=0,25$  ;  $x=20\%$

Il en découle donc que pour des échantillons de même fraction molaire  $n$ , la stabilité de la phase trempée de type fluorine est d'autant plus importante que le taux de  $PbO$  est élevé. Ce résultat peut paraître à priori surprenant si l'on rappelle qu'il n'est pas possible de stabiliser la phase fluorine dans le système binaire  $Bi_2O_3-PbO$ . Il faut donc admettre que le rayon du cation dopant n'est pas le seul paramètre à prendre en compte. Cette loi qui est assez bien vérifiée en présence d'un seul type d'oxyde dopant n'est plus applicable dans le cas des dopants multiples. Il est vraisemblable, notamment en cas de substituants mixtes de valence cationique +2 et +3, que l'évolution du taux d'ions  $O^{2-}$  et la nécessaire modification des coordinances locales ont aussi une influence sur la stabilité.

Quoi qu'il en soit, l'une des limitations soulignée par WATANABE (7) et qui concerne le manque de stabilité des phases fluorine du binaire  $Bi_2O_3-Y_2O_3$ , est fortement atténuée par l'utilisation de deux oxydes stabilisants.

Il est donc tout à fait intéressant d'analyser comment évoluent les propriétés de conduction dans ces mêmes conditions.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 . J.W. MEDERNACH et R.L. SYNDER, J. Amer. Ceram. Soc., 61 (1978) 11.
- 2 . L.G. SILLEN, Z. Kristallogr. Mineral. Petrogr., 103 (1941) 274.
- 3 . G. MALMRÖS, Acta. Chem. Scand., 24,20 (1970) 384.
- 4 . J.C. BOIVIN, Thèse d'état, Lille (1975).
- 5 . M.J. VERKERK and A.J. BURGGRÁAF, Solid State Ionics 3/4 (1981) 463.
- 6 . R.K. DATTA et J.P. MEEHAN, Z. Allg. Chem., 383 (1971) 328.
- 7 . A. WATANABE et T. KIKUCHI, J. Solid State Ionics 21 (1986) 287.

CHAPITRE II  
PROPRIETES ELECTRIQUES DE LA PHASE  $\delta$   
DU SYSTEME  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-PbO}$

## II. 1. MESURE DE LA CONDUCTIVITE

### II. 1. 1. Choix de la méthode

A l'inverse des matériaux d'électrodes pour lesquels une conduction d'origine électronique est indispensable, les électrolytes solides doivent être pour la plupart des applications des isolants électroniques, condition nécessaire pour éviter l'auto-décharge par court-circuit interne. Sous l'influence d'un champ électrique le transfert des charges d'une électrode à l'autre s'effectue donc uniquement par les mobiles à travers la structure cristalline. L'application d'un champ électrique uniforme  $E^>$  à un échantillon muni d'électrodes métalliques provoque le déplacement des ions. L'ion ne peut libérer sa charge à l'électrode que si celle-ci est constituée d'un métal de même nature ou capable de "solubiliser" la forme réduite ou oxydée. Dans le cas contraire, il y a accumulation de charges à une des électrode et déficit à l'autre, ce qui provoque l'apparition d'un champ électrique interne qui diminue puis annule l'effet du champ externe. Ce phénomène, appelé polarisation aux électrodes, interdit dans ce cas toute mesure de l'impédance en courant continu.

La méthode que nous avons employée pour étudier le système électrode/électrolyte solide/électrode dérive de celle utilisée en électrochimie des solutions et développée par J.E. BAUERLE (1).

Le matériau fritté, conducteur ionique, muni de deux électrodes métalliques déposées sur deux faces opposées parallèles, est assimilable à un circuit composé essentiellement d'éléments R et C en parallèle ou en série. La mesure de l'impédance d'un échantillon, excité par une tension alternative de fréquence variable, et l'analyse des résultats dans le plan complexe fournissent des renseignements quantitatifs sur les différents éléments du circuit.

Cette méthode permet dans son principe de distinguer lors de l'interprétation des mesures, le rôle de l'électrolyte solide proprement dit, de celui des électrodes. Un cas fréquemment rencontré est illustré sur la figure (II.1). El-

le représente les variations des parties réelles et imaginaires de l'impédance en fonction de la fréquence du signal d'excitation.

Dans le plan complexe, les points expérimentaux correspondant aux fréquences les plus élevés se répartissent sur un arc de cercle passant au voisinage de l'origine (I) et attribuable à l'électrolyte. Aux basses fréquences, se manifeste l'amorce d'un second arc de cercle (II), caractéristique des phénomènes d'électrode.

Le circuit équivalent le plus simple rendant compte de cette évolution est schématisé figure (II.2). Il s'agit de la combinaison en série de deux circuits R-C parallèles. Chaque arc de cercle, caractéristique de l'impédance d'un circuit R-C est représentatif des phénomènes se produisant dans la masse de l'électrolyte d'une part et à l'interface électrolyte solide-électrode d'autre part.

L'identification des arcs de cercle aux différentes parties du circuit, ne peut se faire que de façon expérimentale : par exemple, une variation de l'épaisseur de l'échantillon entraînera une variation du rayon du cercle dû à l'électrolyte, sans affecter le cercle lié aux phénomènes d'électrodes.

Cette méthode permet en général de déterminer les valeurs des éléments résistifs et capacitifs avec une bonne précision. Les résistances de l'électrolyte  $R_V$  et de l'électrode  $R_e$  sont obtenues par extrapolation de chaque arc de cercle. La connaissance de la fréquence de résonance pour chaque cercle permet de déterminer les capacités correspondantes  $C_V$  et  $C_e$  grâce à la relation  $\omega_0 CR=1$ . Lorsque l'échantillon est un solide fritté, la résistance  $R_V$  résulte en réalité de deux contributions : une résistance intragranulaire et une résistance intergranulaire. Si cette dernière est importante, il est possible de différencier la contribution des joints de grains qui se manifeste par un cercle différencié situé entre celui dû à l'électrolyte et celui dû aux phénomènes d'électrodes. Nous n'avons jamais observé cette séparation au cours de cette étude. Par conséquent, nos résultats comprennent les contributions intra et intergranulaires.

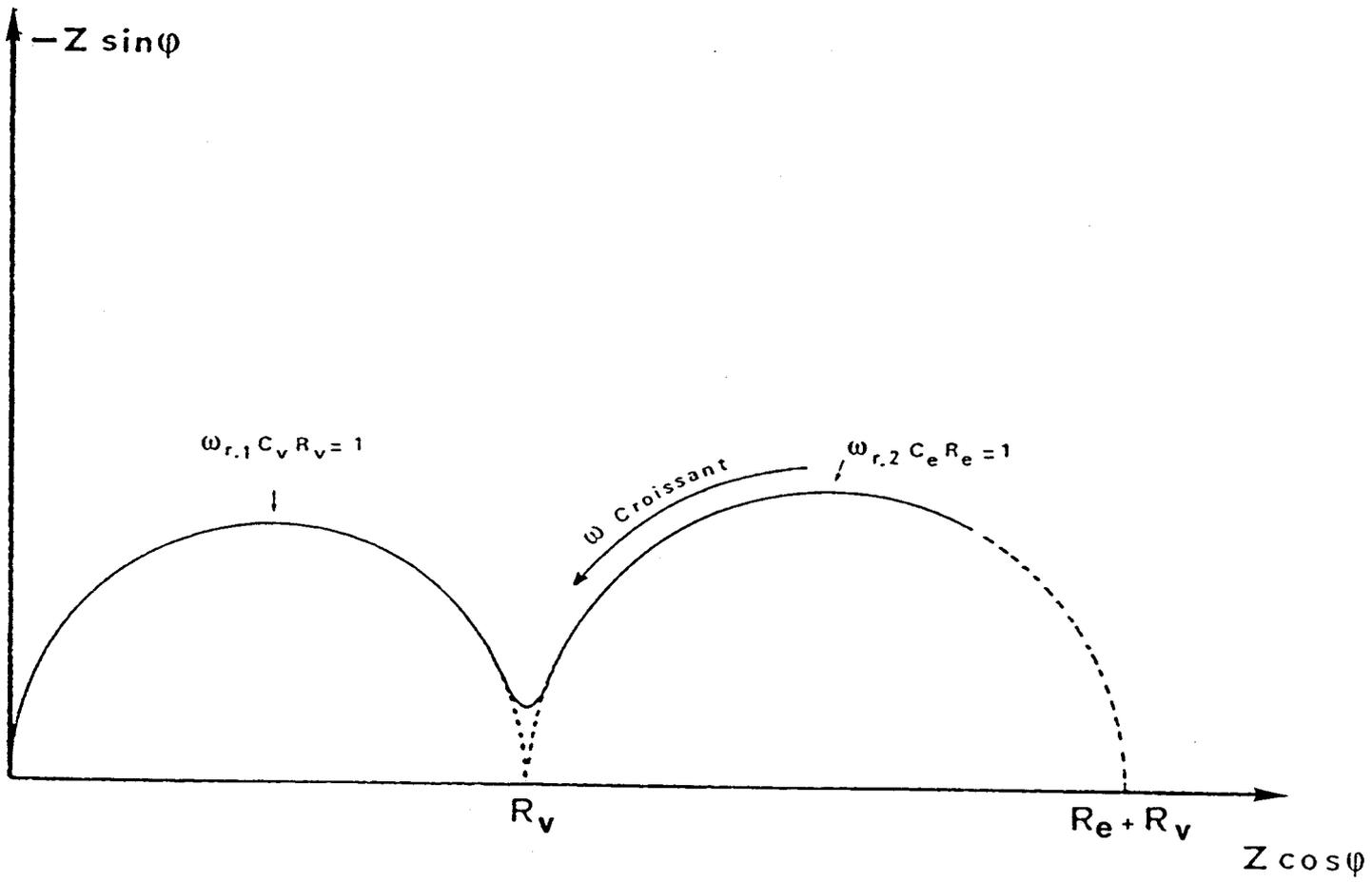


Figure II.1

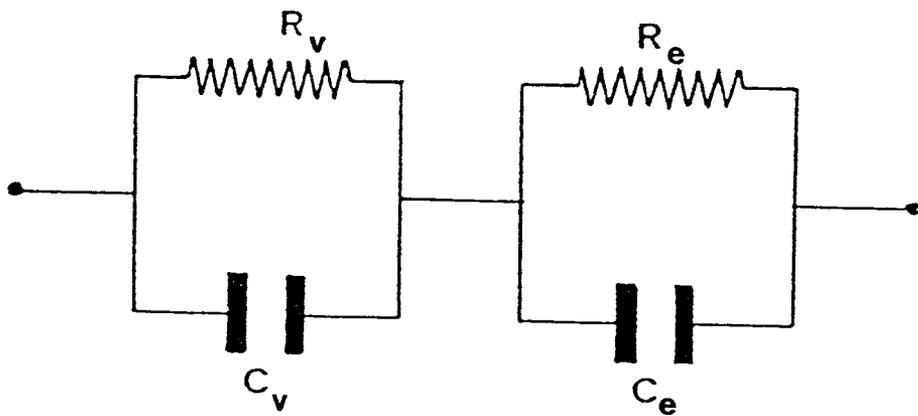


Figure II.2

Après avoir déterminé la résistance ohmique  $R_V$  de l'électrolyte solide, la conductivité se calcule aisément par la relation :

$$\sigma = 1/R_V \times e/S \quad \sigma \text{ en } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$R_V \text{ en } \Omega$$

$e$  : épaisseur de la pastille en cm.  $S$  : surface de la pastille en  $\text{cm}^2$

## II. 1. 2. Variation de la conductivité avec la température

La conductivité ionique d'un matériau traduit la mobilité, sous l'influence d'un champ électrique, de porteurs de charges qui ne sont pas des électrons mais des ions ou des lacunes.

La relation reliant la conductivité et la température absolue  $T$  est de la forme :  $T = n q \mu$

$n$  : représente le nombre de porteurs de charge  $q$  et de mobilité  $\mu$ .

$\mu$  : varie avec la température absolue  $T$  selon la loi :  $\mu = \mu_0 e^{-E/KT}$

$E$  : représente l'énergie d'activation.

Cette énergie est une caractéristique de l'électrolyte et ne dépend ni du champ appliqué, ni de la nature des électrodes.

Lorsque le nombre de défauts participant à la conduction est important, leur nombre varie peu avec la température et  $\sigma$  suit une loi de type Arrhénius :

$$\sigma = n q \mu_0 e^{-E/kT} = \sigma_0 e^{-E/kT}$$

la pente de la droite  $\log \sigma = f(1/T)$  fournit la valeur de l'énergie d'activation.

## II. 1. 3. Réalisation pratique

### II. 1. 3. 1. Cellule de mesure

La cellule de mesure de conductivité, réalisée au laboratoire, est représentée sur les figures (II.3) et (II.4). Elle permet d'effectuer des mesures jusqu'aux environs de 1000°C.

L'échantillon fritté, est placé entre deux électrodes en or. La cellule peut accueillir simultanément trois échantillons. L'électrode supérieure est différente pour chaque échantillon ; le retour est assuré par une contre électrode unique qui repose sur un disque de stumatite. Un thermocoax situé au niveau des trois échantillons permet de mesurer la température. L'ensemble est placé dans un four à double enroulement dont la régulation de température est assurée par un micro-ordinateur TANDY 100.

### II. 1. 3. 2. Système de mesure automatique

L'ensemble a été mis au point au laboratoire par G. NOWOGROCKI et F. HONNART (2). Le circuit de mesure et le système sont schématisés sur les figures (II.5) et (II.6).

Ce dernier comprend :

. Un analyseur de fonction de transfert de type solartron 1170. Cet appareil est entièrement automatique. La gamme de fréquence est balayée en général en un temps très court puisque le temps consacré à chaque fréquence est généralement choisi égal à dix fois la période. Dans la gamme de fréquence la plus intéressante de 1 à 10 KHZ, cela donne des temps de l'ordre du 1/100 ou de 1/1000 de seconde par point.

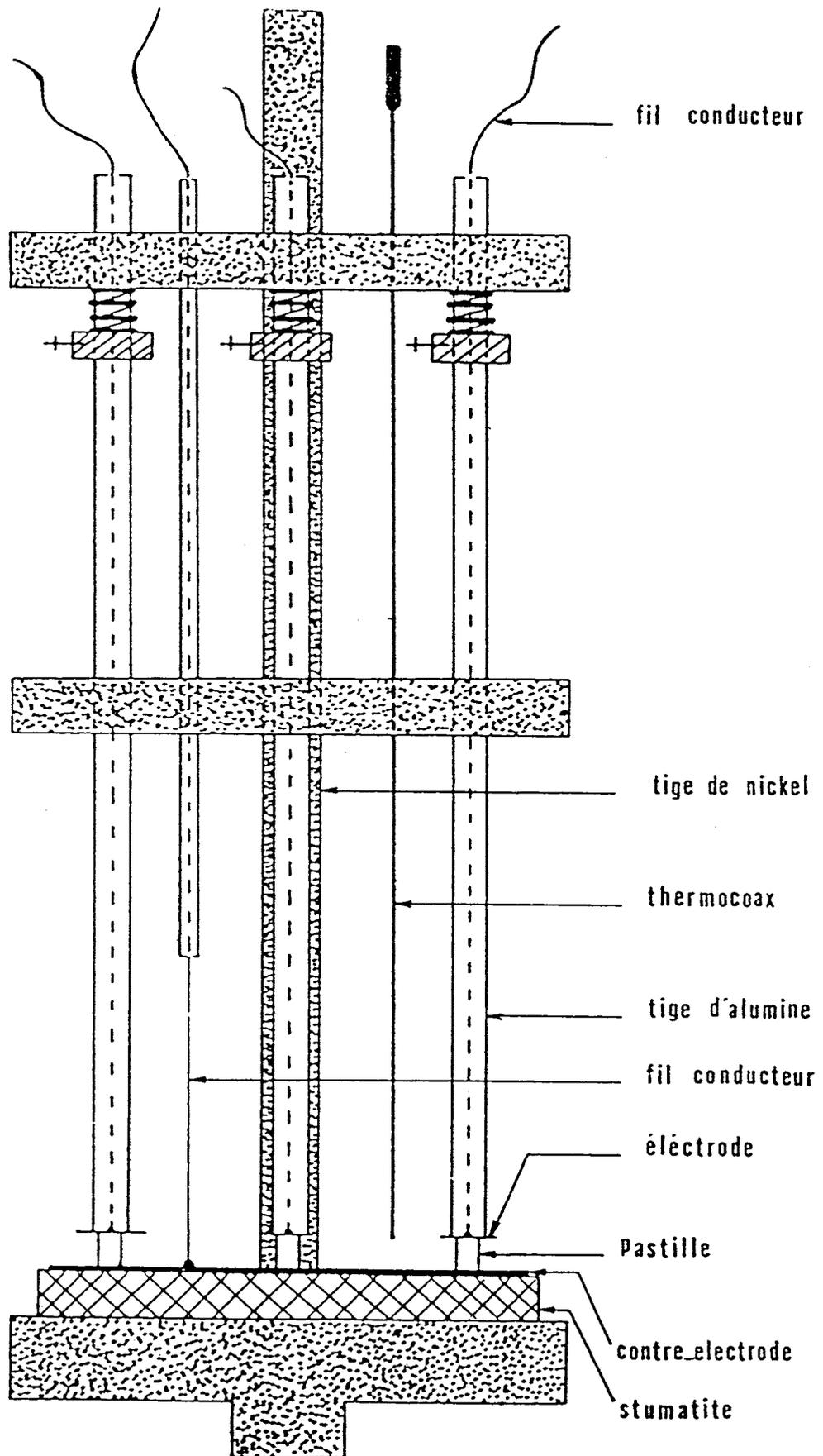


Figure II.3: Schéma de la cellule de mesure.

. Un ordinateur HP87. Celui-ci permet de piloter le solartron. C'est par son intermédiaire que les différents paramètres de l'expérience sont introduits. Il permet également de stocker les informations, d'effectuer une première exploitation des résultats et de visualiser, en permanence à l'écran, l'évolution de la conductivité en fonction de la température.

. Un module de référence constitué par une série de résistances étalons pures (1 à  $10M\Omega$ ) permettant de calibrer l'analyseur.

. Un ordinateur TANDY MODEL 100 assure la régulation thermique du four, la sélection des résistances étalon et des échantillons. Il indique en outre la température et la transmet en permanence au H.P. 87.

### II. 1. 3. 3. Elaboration des échantillons destinés aux mesures de conductivité

Les produits synthétisés sont finement broyés et homogénéisés par broyage à sec dans un mortier en agate. La poudre est ensuite introduite dans un moule à pastiller et pressée à froid sous  $500Kg/cm^2$ . Les pastilles obtenues, de 5mm de diamètre et d'épaisseur variant de 1 à 3mm, sont alors frittées par chauffage quelques heures à une température dépendante de la composition, puis trempées à l'air. Afin d'obtenir des céramiques de bonnes compacités, les températures de frittage, au moins égales aux températures de synthèse des échantillons, doivent être les plus élevées possible. Elles sont limitées par l'approche du point de fusion pour les compositions les plus riches en bismuth. Elles ont été dans tous les cas comprises entre 850 et 980°C. Pour vérifier que la trempe d'échantillons frittés conservait bien la phase de symétrie cubique à faces centrées à température ambiante, un contrôle a été effectué pour les compositions X=10 et 20% de la ligne n=0,25. Deux pastilles de chaque composition ont subi le même traitement thermique.

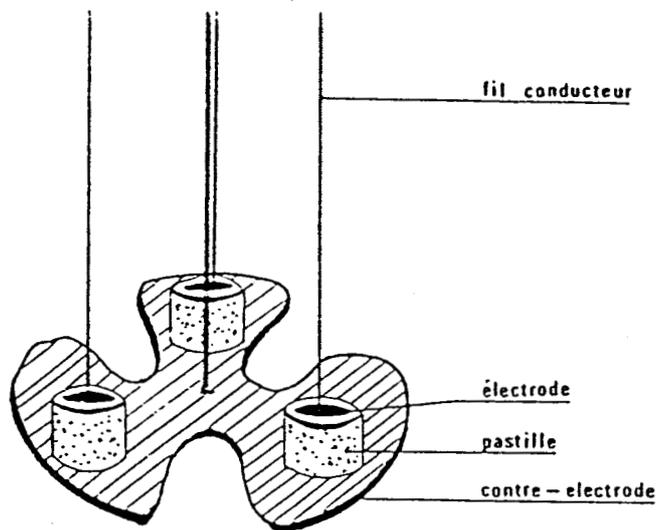


Figure II.4: Schéma du dispositif à trois échantillons.

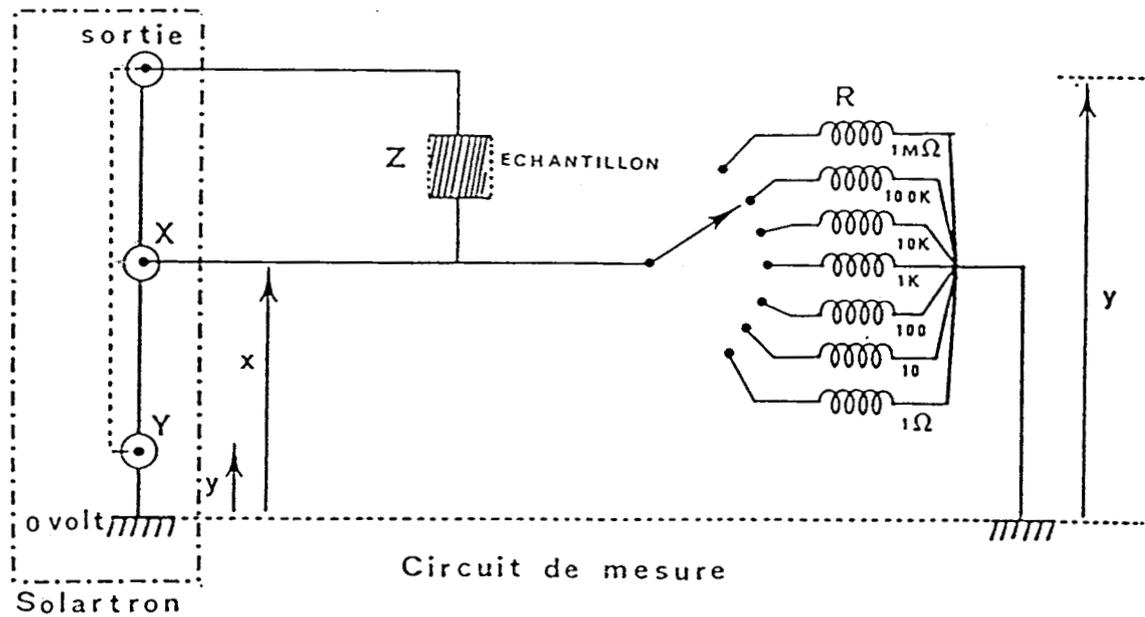


Figure II.5: Schéma du circuit de mesure du Solartron

$$x= Ri \text{ et } Y=(R+Z)i \text{ d'où } Z=(y/x-1)R$$

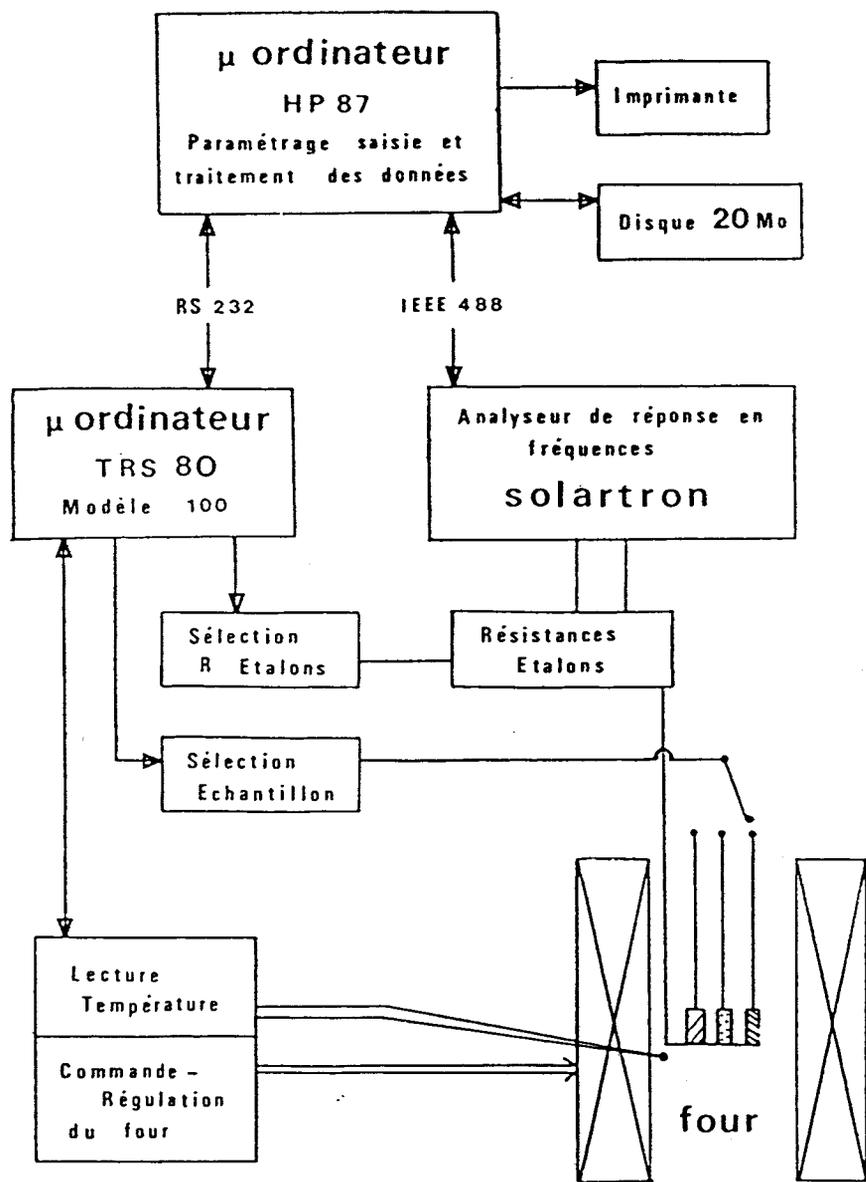


Figure II.6: Système automatique de mesure de conductivité

L'une d'elles a été broyée et son analyse par diffraction X a permis de contrôler l'efficacité de la trempe, l'autre pastille a été destinée aux mesures électriques.

Pour chaque composition la densité théorique a été calculée à partir de la masse du motif et du volume de la maille évalué à partir du diffractogramme x de poudre : la mesure de la densité de la pastille permet d'évaluer sa compacité. Dans ces conditions, les compacités obtenues sont comprises entre 80 et 90%.

Afin d'assurer de bons contacts électriques entre l'électrolyte et les électrodes de la cellule, il est nécessaire d'effectuer un dépôt métallique sur les faces des échantillons frittés. Le métal choisi doit en effet favoriser l'adsorption et la dissociation de l'oxygène gazeux, et être chimiquement compatible avec l'électrolyte. Parmi les métaux précieux à priori envisageables on doit exclure l'argent et le platine qui réagissent tous les deux avec l'électrolyte. L'or, par contre, ne provoque aucune interaction. C'est ce métal qui a été choisi pour assurer le contact électrique entre électrolyte et électrodes. La métallisation des pastilles est réalisée soit par évaporation sous vide soit par l'intermédiaire d'un dépôt de laque.

## II. 1. 4. Résultats

### II. 1. 4. 1. Spectres d'impédances complexes

Des mesures de conductivité ont été effectuées pour des échantillons de fractions molaires  $0,10 \leq n \leq 0,43$  appartenant au domaine de trempe défini au chapitre I (figure I.5) et généralement dans la gamme de température 300-800°C. Chaque mesure est réalisée à des températures espacées de 20°C, après un temps de stabilisation de 1 heure pour chacune d'elles. L'ensemble des mesures pour un groupe de 3 échantillons dure ainsi environ 50 heures pour un cycle chauffage-refroidissement. Le régime moyen de chauffage ou de refroidissement,

utilisé dans ces mesures de conductivité est assez voisin de celui utilisé en diffraction X en fonction de la température. Les stabilités thermiques des échantillons lors des études par ces deux techniques devraient donc être comparables. Cependant, il convient de noter que la nature différente des échantillons (céramiques ou poudres) d'une part et l'existence de "recuits" de 1 heure à température constante lors des mesures de conductivité d'autre part, peuvent induire des comportements différents. Pour mettre en évidence ces éventuelles différences, après chaque mesure de conductivité, les pastilles ont été broyées et analysées par diffraction X. Dans certains cas une décomposition partielle de la phase  $\delta$ , ayant été constatée et l'examen des spectrogrammes d'impédance complexe ayant montré que le matériau de départ n'était vraisemblablement pas monophasé, la synthèse d'un nouvel échantillon et son étude complète ont été effectuées.

La figure II.7. présente à titre d'exemple le spectrogramme d'impédance complexe de l'échantillon de composition  $n=0,25$ ,  $x=10\%$  à différentes températures au chauffage et au refroidissement. Celui-ci est tracé pour des fréquences comprises entre le maximum possible pour le "Solartron (1MHz)" et le minimum choisi (1Hz).

Entre 300 et 400°C ces limites permettent le tracé du "demi-cercle" complet correspondant au matériau. Aussi bien au chauffage qu'au refroidissement, cet arc ne présente pas de déformation apparente permettant de proposer sa déconvolution en deux ou plusieurs arcs caractérisant, soit une résistance intergranulaire, soit une décomposition de la phase initialement trempée, soit les deux à la fois. Au fur et à mesure que la température s'élève le point correspondant à la fréquence maximale se décale vers les fortes valeurs de  $\nu$  et devient supérieur à 1MHz. Au dessus de 650°C, l'arc de cercle "électrolyte" n'est plus observable dans la gamme de fréquence explorée.

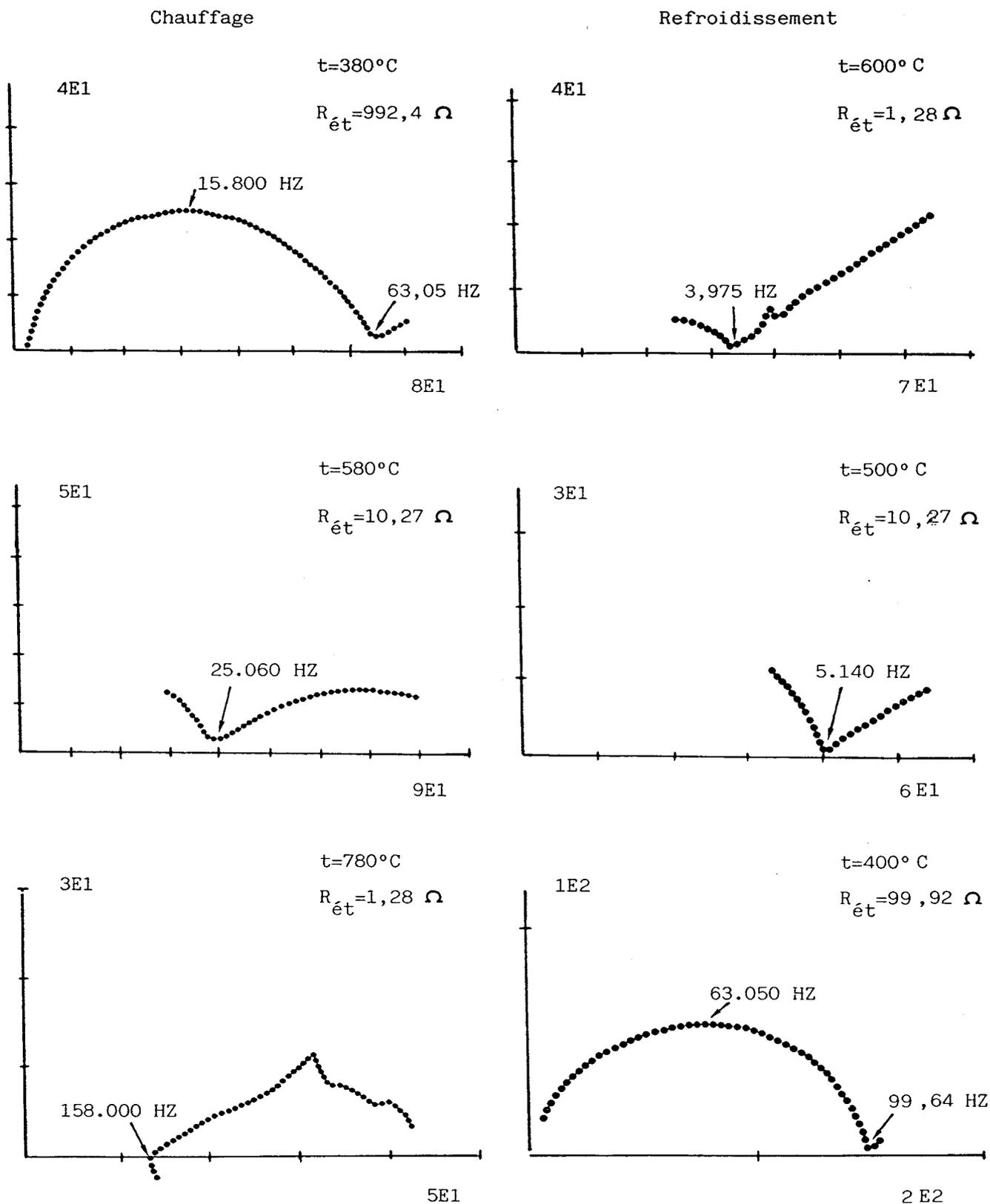


Figure II.7. : Spectres d'impédances complexes à différentes températures d'un échantillon de composition  $n=0,25$  ;  $x=10\%$

En dessous de 650°C la résistance du matériau est donnée par l'extrapolation de l'arc "électrolyte" sur l'axe des abscisses du côté basse fréquence. Au delà de cette température c'est l'extrapolation de l'arc "interface électrolyte, électrode" vers les hautes fréquences qui permet alors de déterminer la résistance du matériau.

L'existence d'une dispersion aux électrodes confirme la présence d'une contribution au moins partiellement ionique.

Pour chaque spectrogramme présenté nous avons indiqué la fréquence correspondante à la composante imaginaire minimale de l'impédance complexe et lorsque cela a été possible, la fréquence de résonance du matériau.

#### II. 1. 4. 2. Courbes $\log \sigma = f(10^3/T)$

Les différentes allures des courbes permettent de les répartir en 3 groupes, cette classification s'accordant bien avec celle mise en évidence lors de l'étude de la stabilité thermique des échantillons.

Les figures II.8. à II.13. montrent des exemples de courbes obtenues à partir des mesures lors d'un cycle chauffage-refroidissement.

Toutes les courbes présentent deux domaines d'évolution de type Arrhénius, celui de basse température ayant toujours une énergie d'activation plus importante. Pour ce dernier, vers les plus basses températures, nous avons parfois observé un léger écart par rapport à la loi d'Arrhénius. Ceci doit être interprété avec prudence car celui-ci peut résulter de l'impédance insuffisante du solartron dans ce domaine de valeurs de Z.

Les courbes enregistrées au chauffage présentent une transition s'étendant dans un intervalle de température qui se rétrécit puis s'annule lorsque la fraction molaire n des échantillons passe de 0,10 à 0,40 environ. Il ne subsiste alors qu'un point d'inflexion entre les deux domaines.

Au refroidissement, seules les courbes correspondant à des échantillons de faible fraction molaire (n=0,10) présentent un domaine de transition.

Ces observations s'accordent bien avec les résultats de diffraction X en fonction de la température qui ont révélé l'existence de deux variétés de la phase de symétrie cubique faces centrées, le domaine basse température correspondant à la forme trempée métastable, celui de haute température étant relatif à la forme stable. Lorsqu'il existe un domaine de transition, celui-ci associé à une décomposition de phase dont la nature dépend de la composition.

- Echantillons  $n=0,10$  ;  $x=0$  et  $10\%$

Dans la gamme de température 400-600°C, le passage progressif d'un domaine linéaire à l'autre lors du chauffage traduit la décomposition de la forme  $\delta$  trempée en phase de symétrie quadratique. Le début de décomposition est décelé par une diminution de la pente de la courbe, à une température environ 100°C inférieure à celle pour laquelle elle est observée en diffraction X. Cette différence est vraisemblablement due aux recuits à température constante que constituent les paliers dans la zone d'instabilité de la phase  $\delta$  lors des mesures de conductivité.

L'entrée dans le second domaine caractérisant la transformation phase quadratique  $\longrightarrow$  phase  $\delta$  stable, s'accompagne d'une brusque augmentation de la conductivité d'environ une décade.

Lors du refroidissement, la diminution rapide de la conductivité montre la réversibilité de cette précédente transformation avec une hystérèse d'environ 50°C. En-dessous de 500°C la présence des valeurs de la conductivité nettement plus faibles qu'au chauffage, et d'énergies d'activation plus élevées indiquent que l'on ne retourne pas à la phase  $\delta$  métastable initiale. Ce ci est confirmé par le cliché de diffraction X de la pastille rebroyée après les mesures qui est caractéristique de la phase quadratique pure.

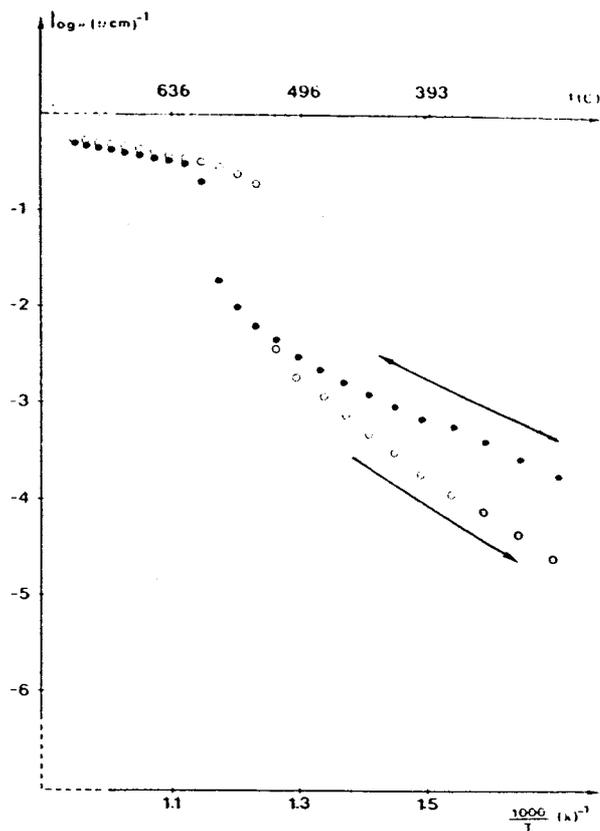


Figure II.8: Evolution de la conductivité en fonction de  $1000/T$  pour  $n=0,10$   $x=0\%$

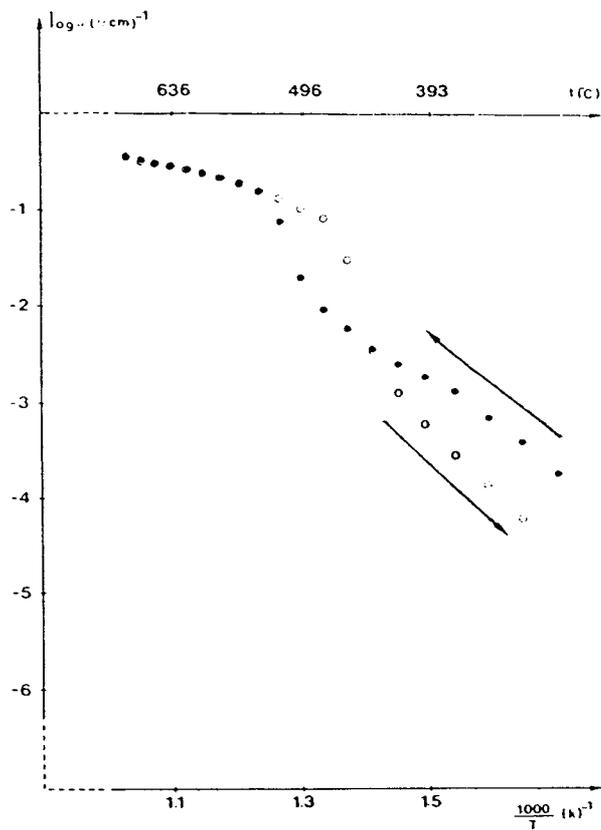


Figure II.9: Evolution de la conductivité en fonction de  $1000/T$  pour  $n=0,10$   $x=10\%$

- Echantillons du domaine  $0,10 < n < 0,30$

. Les courbes résultant des mesures réalisées au chauffage d'échantillons exempts de PbO montrent entre 550 et 650°C une "anomalie" dans l'évolution de la conductivité (fig. II.10) ; celle-ci caractérise la décomposition partielle de la phase  $\delta$  trempée cette fois en une phase de symétrie rhomboédrique, mise elle aussi en évidence par diffractométrie X en fonction de la température. Cette décomposition est d'autant moins marquée que la fraction molaire  $n$  est plus élevée. La substitution de 20% en moles de  $\text{BiO}_{1,5}$  par PbO suffit à la faire disparaître (fig. II.11). Ceci est là encore en parfait accord avec l'étude de la stabilité thermique des échantillons (§III ; chapitre I).

Au refroidissement, l'absence d'anomalie d'évolution entre les deux domaines linéaires montre que la transformation phase  $\delta$  stable  $\longrightarrow$  phase  $\delta$  métastable a lieu sans trace de décomposition, ce que confirme bien le cliché de diffraction de poudre du matériau en fin d'étude.

Remarques :

. En-dessous de 600°C environ, les valeurs de la conductivité mesurées au chauffage sont généralement supérieures à celles observées au refroidissement, l'écart entre les conductivités correspondantes étant d'autant plus faible que la température de comparaison est élevée. Ce décalage ne peut être attribué à un phénomène d'hystérèse puisque c'est l'inverse qui devrait être observé. Par contre, il faut rappeler que les pastilles sont obtenues initialement par trempe à l'air. Il faut en conclure qu'il existe vraisemblablement dans la pastille initialement trempée des défauts d'origine thermique contribuant dans un premier temps également à la conductivité. Au cours du recuit qui s'effectue lors du chauffage à moyenne température, leur nombre diminue puis s'annule, la conductivité observée est dès lors plus faible après ce traitement thermique.

. Il faut aussi noter que lorsque la transformation : phase  $\delta$  métastable  $\longrightarrow$  phase  $\delta$  stable a lieu au chauffage sans décomposition intermédiaire,

la transformation inverse est observée sans hystérèse de température. Ceci est sans doute dûe aux variations d'énergie beaucoup plus faibles mises en jeu au cours de cette étape. La parenté des clichés de diffraction X des deux variétés témoigne en effet de très faibles modifications structurales.

- Echantillons du domaine  $0,30 \leq n \leq 0,43$

Dans cet intervalle, aucune évolution de la courbe qui traduirait la décomposition de la phase  $\delta$  n'est observée, quelque soit la teneur en PbO des échantillons appartenant au domaine de trempe.

Lorsque  $n$  croît, l'intersection des deux domaines linéaires caractérisant les deux formes de la phase se déplace vers les hautes températures. Elle est observée à 720°C pour l'échantillon  $n=0,40$ ,  $x=0\%$  par exemple (figure II.12). Le changement de pente est de moins en moins marqué.

Toutefois l'examen des clichés X de poudre en fin de mesures montre la présence, dans le cas des échantillons les plus riches en  $Y_2O_3$  ( $n=0,43$ ), de faibles réflexions supplémentaires non indexables dans la maille de type fluorine. C'est vraisemblablement la position particulière de ces échantillons à la limite du domaine de trempe de la phase qui est responsable de ce début de décomposition. Celui-ci n'avait pas été mis en évidence par diffractométrie X en fonction de la température lors de l'étude de la stabilité thermique (chapitre I).

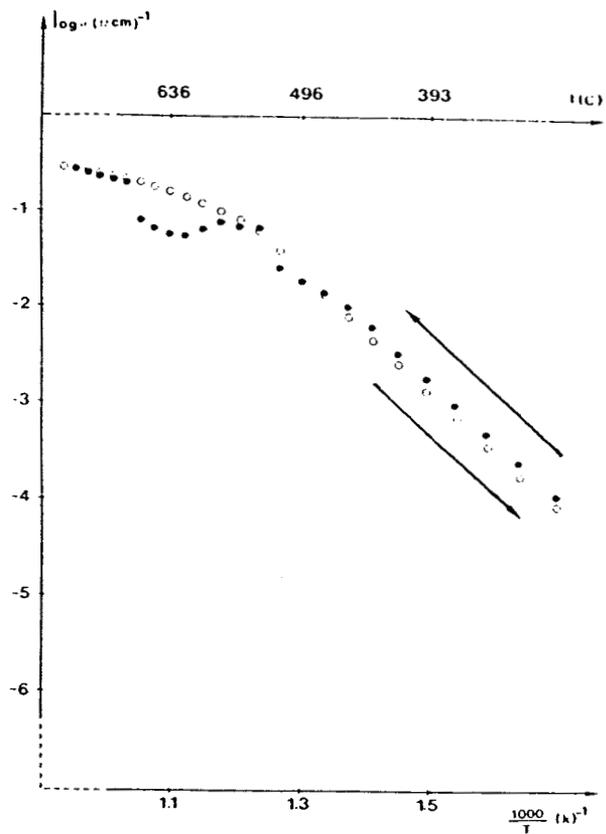


Figure II.10: Evolution de la conductivité en fonction de  $1000/T$  pour  $n=0,20$   $x=0\%$

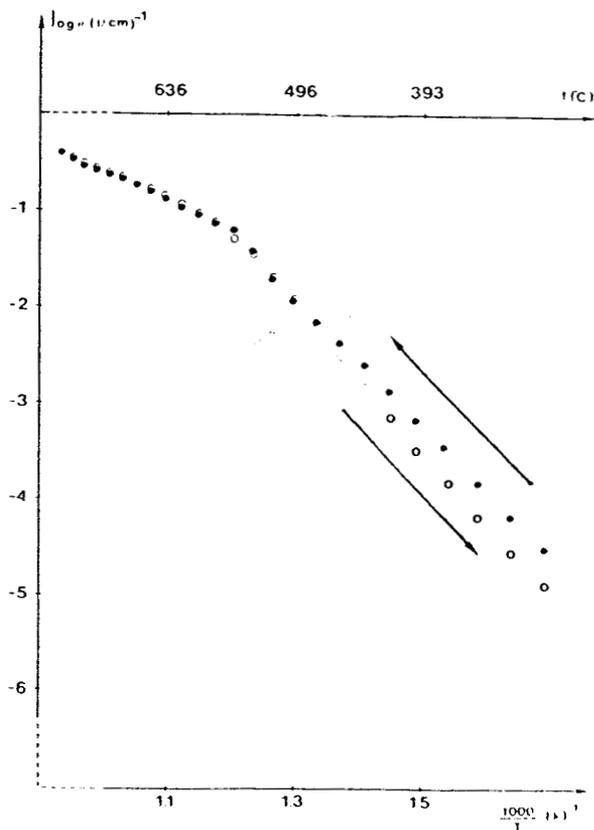


Figure II.11: Evolution de la conductivité en fonction de  $1000/T$  pour  $n=0,20$   $x=20\%$

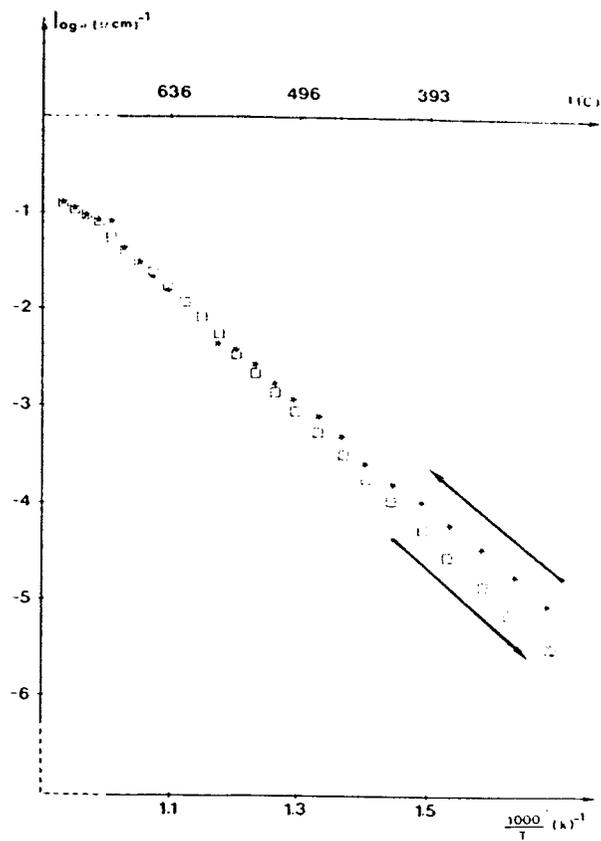


Figure II.12: Evolution de la conductivité en fonction de  $1000/T$  pour  $n=0,40$   $x=0\%$

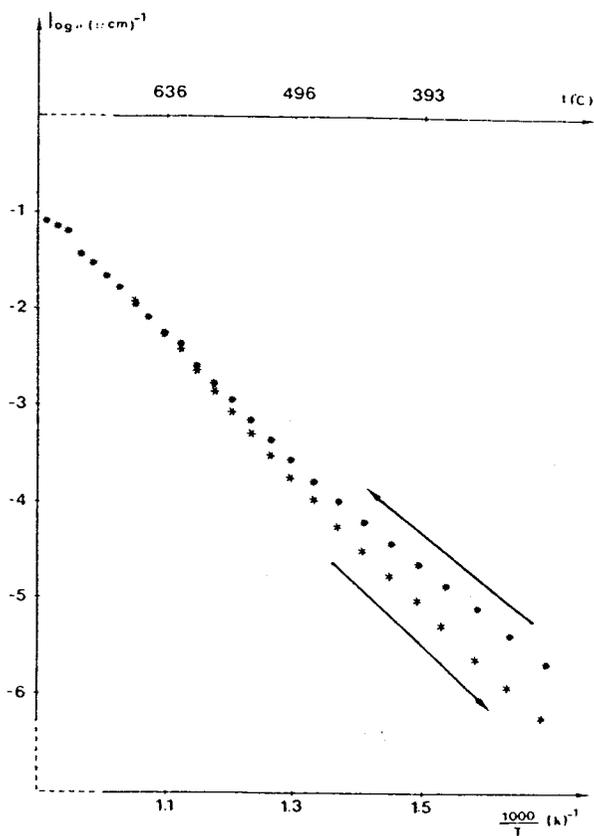


Figure II.13: Evolution de la conductivité en fonction de  $1000/T$  pour  $n=0,40$   $x=20\%$

défini comme le rapport entre la force électromotrice observée et la force électromotrice théorique de la pile  $t_0^{2-} = E_{\text{obs}}/E_{\text{th}}$ . Il est égal à l'unité si l'électrolyte est un conducteur purement ionique.

L'étanchéité des deux compartiments 1 et 2 est assurée par la compression de joints toriques en or. L'atmosphère de chaque côté de l'échantillon est contrôlée par deux arrivées de gaz assurant un bullage permanent au niveau des deux faces planes de l'échantillon. Chaque arrivée de gaz assure également le contact électrique nécessaire à la lecture du potentiel par l'intermédiaire d'un contact en or pressé sur les surfaces des électrodes d'or. L'échantillon en forme de cylindre est obtenu par pressage isostatique d'une poudre finement tamisée. Il est ensuite usiné au tour afin de lui donner la forme représentée sur le schéma de montage, puis fritté.

Les faces planes de l'échantillon sont ensuite dorées à la laque. Les gaz de référence utilisés au cours des mesures réalisées sont l'air et l'oxygène. Un tel échantillon est difficile à tremper car le choc thermique entraîne souvent l'apparition de fissures. Les études ont donc été réalisées sur des échantillons refroidis lentement à partir du domaine de stabilité de la forme  $\delta$ .

A chaque température trois mesures ont été réalisées, la première en montage symétrique air-air, les deux autres en inversant les pressions partielles d'oxygène dans chaque compartiment. Ceci permet de corriger la valeur de la f.e.m. d'origine électrochimique d'éventuelles contributions dues à l'existence d'un effet thermoélectrique.

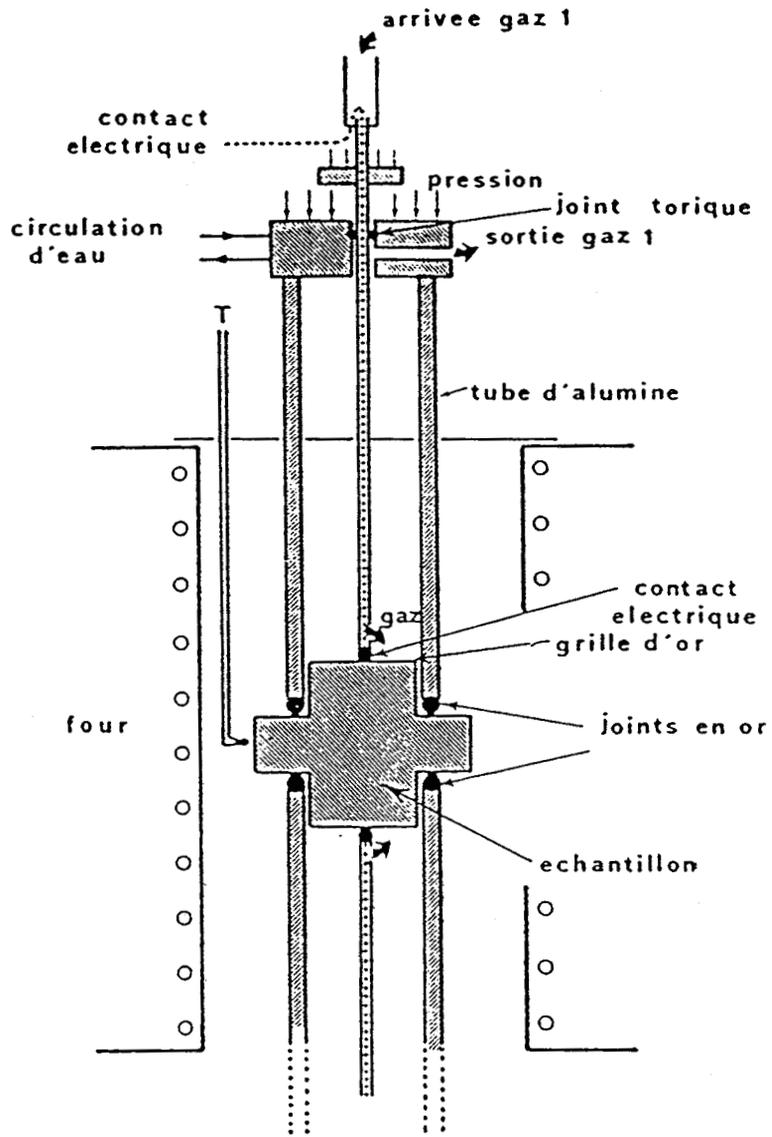


Figure II.14: Schéma de montage pour la détermination du nombre de transport

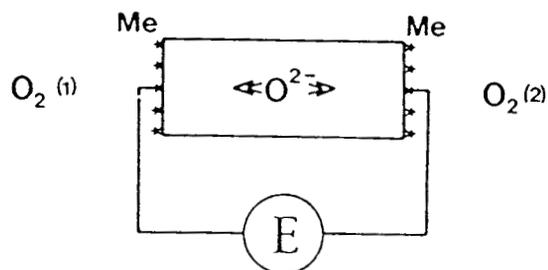


Figure II.15: Schéma de principe pour les mesures du nombre de transport.

## II. 2. 2. Résultats

Deux échantillons du pseudo-binaire  $n=0,25$  ( $x=0$  ;  $x=20\%$ ) ont été étudiés, au cours d'un cycle de refroidissement. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures II.16 et II.17.

On remarque qu'en dessous de  $500^{\circ}\text{C}$  environ, alors que le matériau est sous forme  $\delta_T$  trempée, la valeur du nombre de transport mesurée n'atteint pas l'unité. En outre les temps de mise en équilibre deviennent très importants. Deux phénomènes peuvent être en cause : l'augmentation de la résistance de l'électrolyte et la diminution d'efficacité des électrodes d'or vis-à-vis de la réaction de dissociation de l'oxygène. Par contre au dessus de  $500^{\circ}\text{C}$ , la réponse est excellente et la valeur mesurée est à la précision expérimentale près, égale à l'unité.

Le comportement des deux échantillons étudiés est pratiquement identique. L'addition d'oxyde de plomb n'altère donc aucunement les propriétés électriques de l'électrolyte qui reste un conducteur purement ionique au sein du domaine ternaire. Ce point qui se devait d'être vérifié est conforme aux observations effectuées au sein du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ . L'association de  $\text{PbO}$  à  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  n'entraîne pas d'apparition de contribution électronique dans les différents domaines de solutions solides mis en évidence dans ce système.

Nous avons reporté dans les tableaux (II.4) et (II.5) à titre de comparaison les résultats de mesures analogues effectués sur le système binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  par TAKAHASHI (3) et au sein du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$  par VERKERK (4), tous deux dans le domaine de la phase fluorine.

Les résultats obtenus sont analogues avec une précision équivalente.

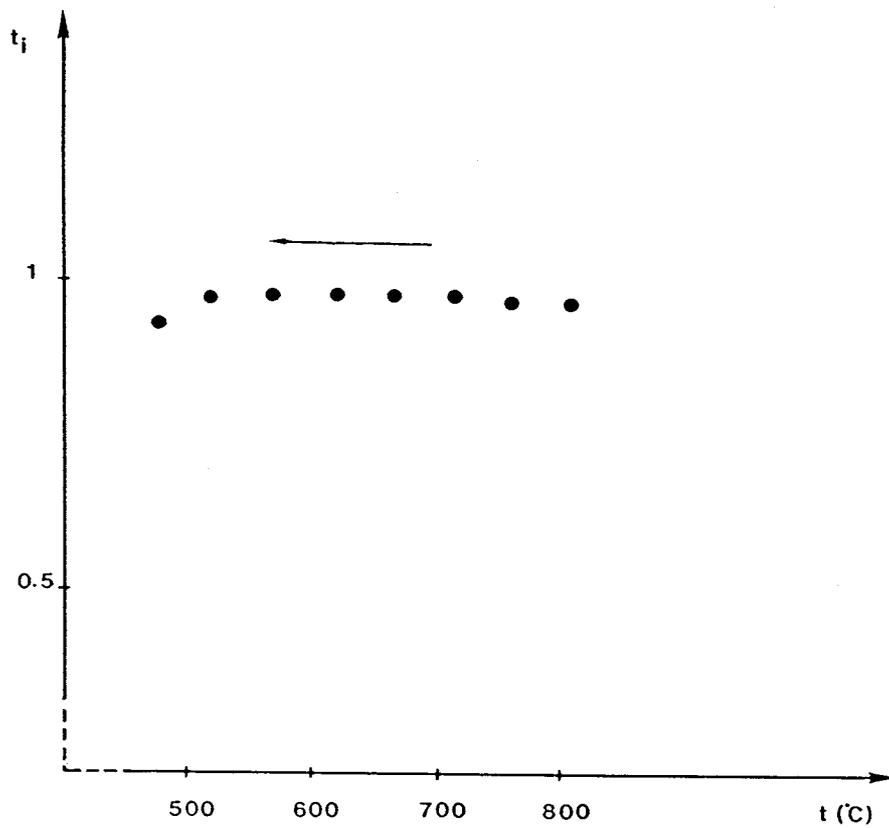


Figure II.16: Evolution du nombre de transport en fonction de la température pour  $n=0,25$   $x=0\%$

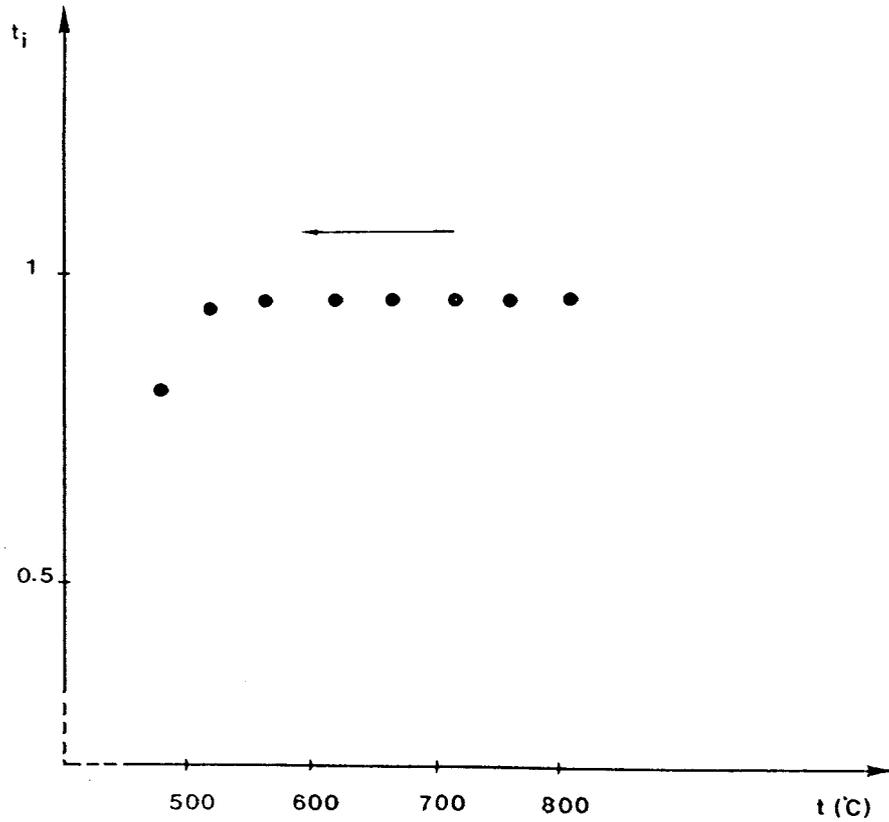


Figure II.17: Evolution du nombre de transport en fonction de la température pour  $n=0,25$   $x=20\%$ .

Tableau II.4 :

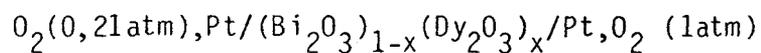
Mesures du nombre de transport obtenues par TAKAHASHI

$O_2$  (0,21atm), Pt/( $Bi_2O_3$ ) $_{1-x}$ ( $Y_2O_3$ ) $_x$ /Pt, $O_2$  (1atm)

x	E/E <sub>0</sub>			
	550°C	600°C	700°C	800°C
			0	
0	0	0		0,97
			0,97	
		0,90		
0,05	0,85		0,98	0,99
		0,97		
0,10	1,00	0,97	0,97	0,98
0,20		0,89	0,94	0,98
0,25	0,98	0,96	0,97	0,98
0,33		0,99	0,98	0,98
0,425	0,98	0,95	0,95	0,96
0,50		0,93	0,90	0,90
0,60		0,31	0,50	0,64

Tableau III.5 :

Mesures du nombre de transport obtenues par VERKERK



x	E/E <sub>0</sub>					
	823 K	873 K	923 K	973 K	1023 K	1073 K
0,25		0,93	0,96	0,97	0,98	0,98
0,28	0,94	1,00	0,98	0,98	0,98	0,98
0,40	0,95	0,97	0,99	1,00	1,01	1,00
0,50		0,85	0,99	0,94	0,95	0,95
0,60	0,43	0,47	0,54	0,61	0,69	0,72

L'influence de la température sur les conditions de réponse de la pile de concentration est mise en évidence par les mesures en fonction du temps reportées sur les figures II.18 à II.20.. Nous y avons représenté les courbes obtenues dans chaque cas en inversant les pressions partielles. Le décalage de 0 est sensiblement indépendant de T est toujours voisin de 2mV. Par contre on voit nettement l'incidence de la température sur le temps de mise en équilibre. A 810°C l'équilibre est atteint au bout de 12s (ce temps prend en compte le temps de purge de l'atmosphère gazeuse). Le temps de mise à l'équilibre approche 18 secondes à 710°C. Par contre à 520°C l'équilibre n'est toujours pas parfaitement atteint après plus de 200 secondes. Ceci contribue naturellement à sous estimer les valeurs réelles du nombre de transport anionique à basse température.

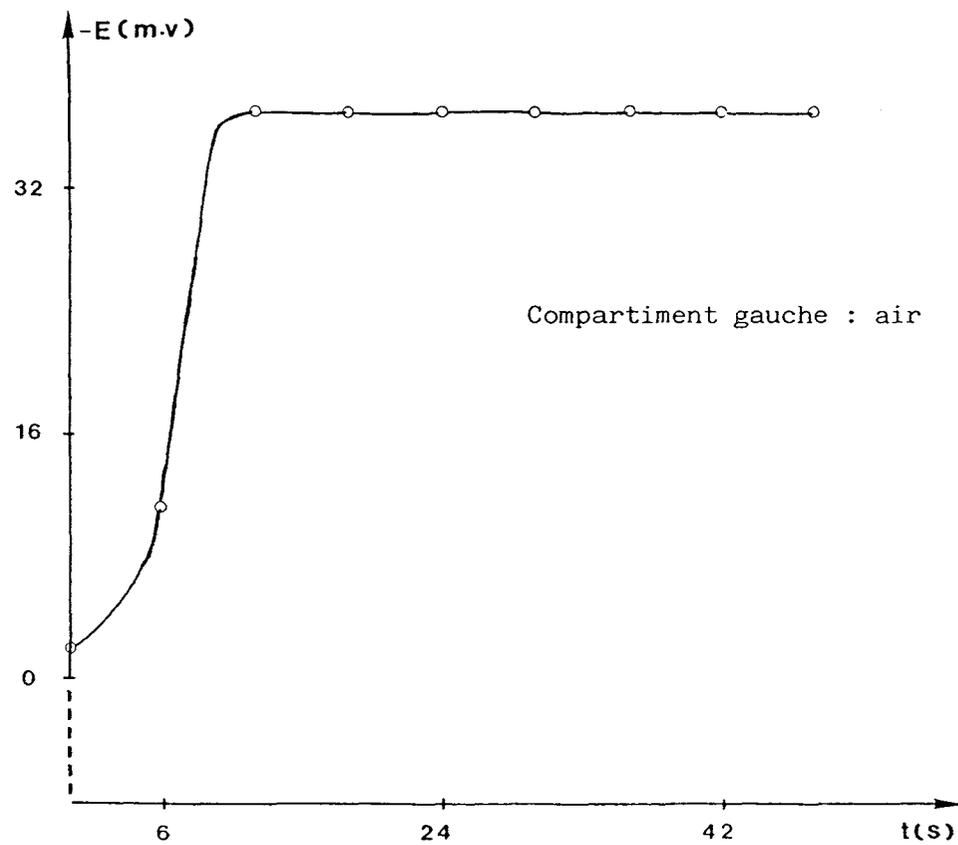
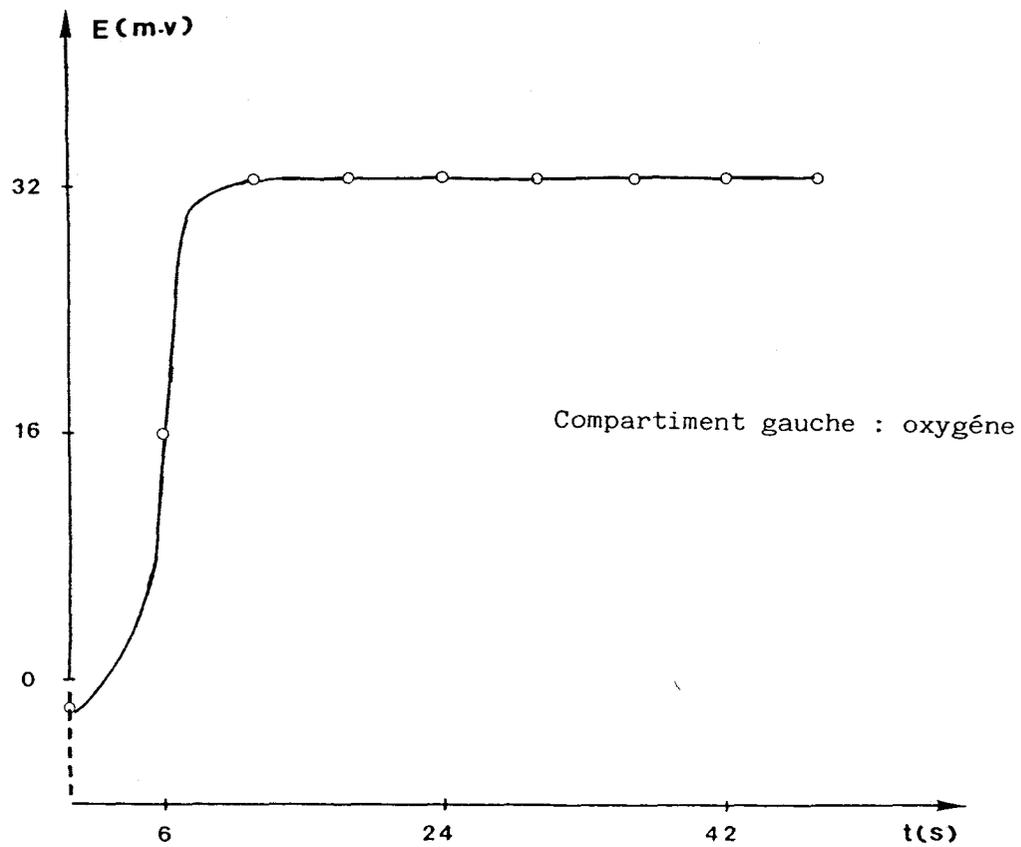


Figure II.18. : Variation du potentiel en fonction du temps pour  $n=0,25$   $x=0\%$  à  $t=810$  °C.

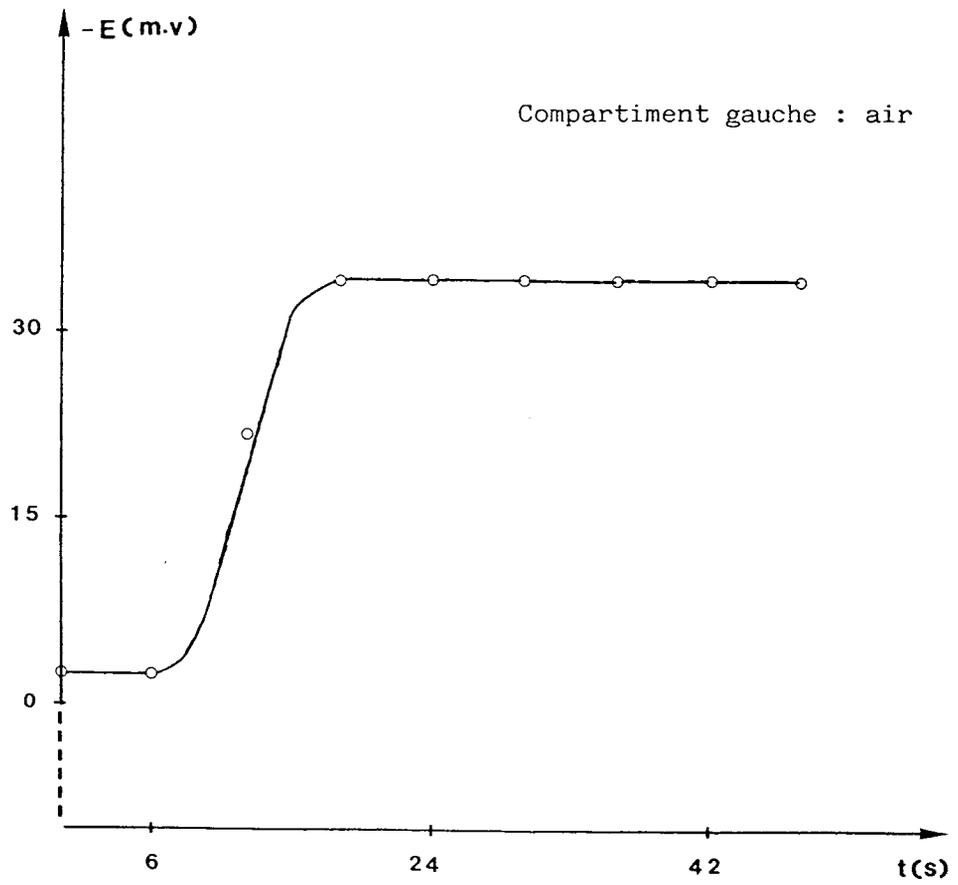
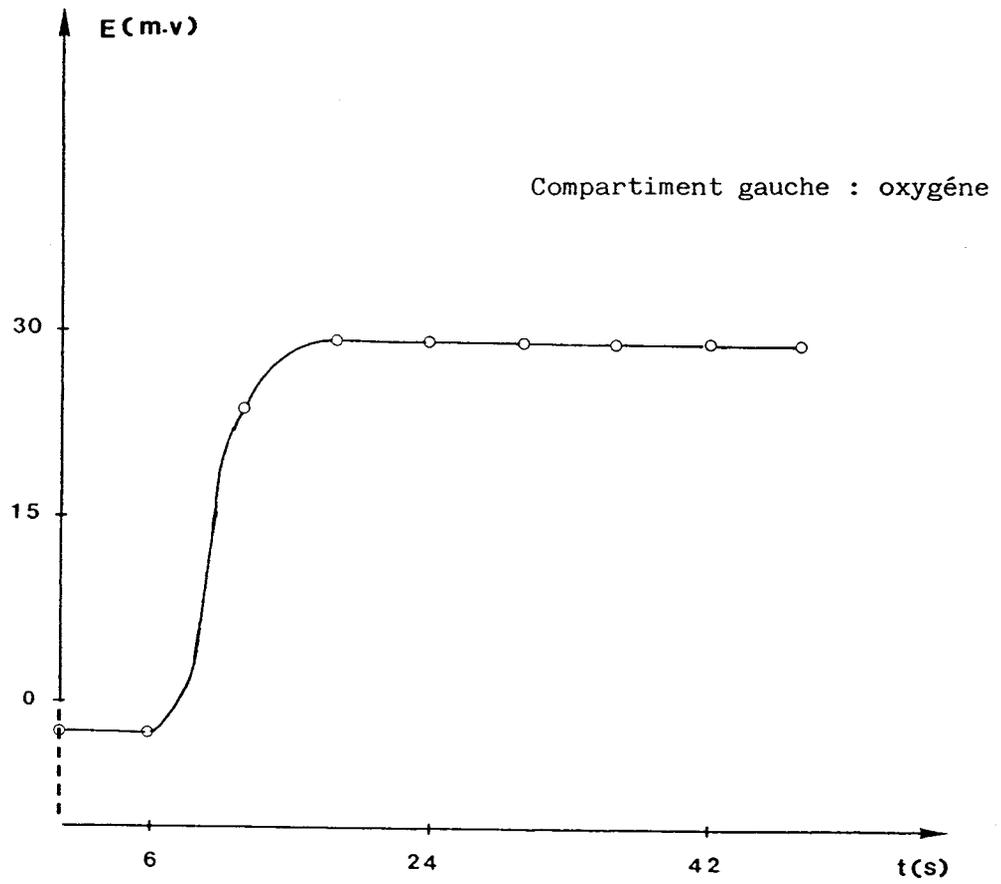


Figure II.19. : Variation du potentiel en fonction du temps pour  $n=0.25$   $x=0\%$  à  $t=710$  °C.

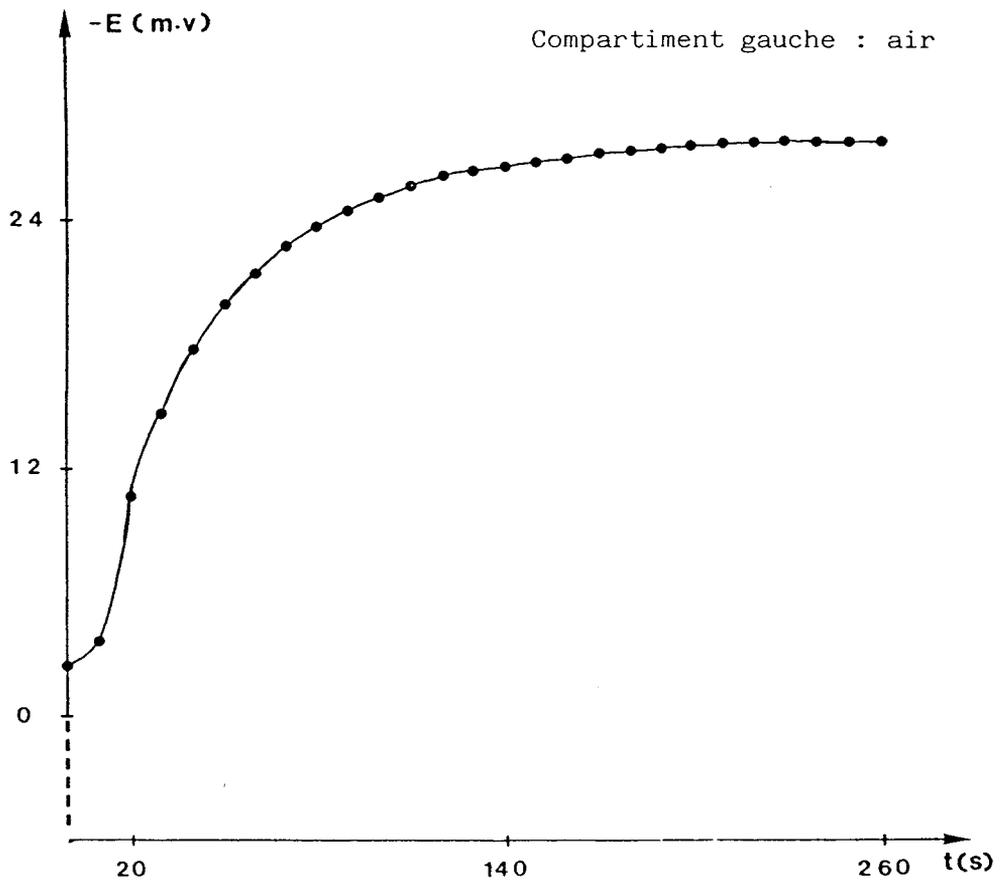
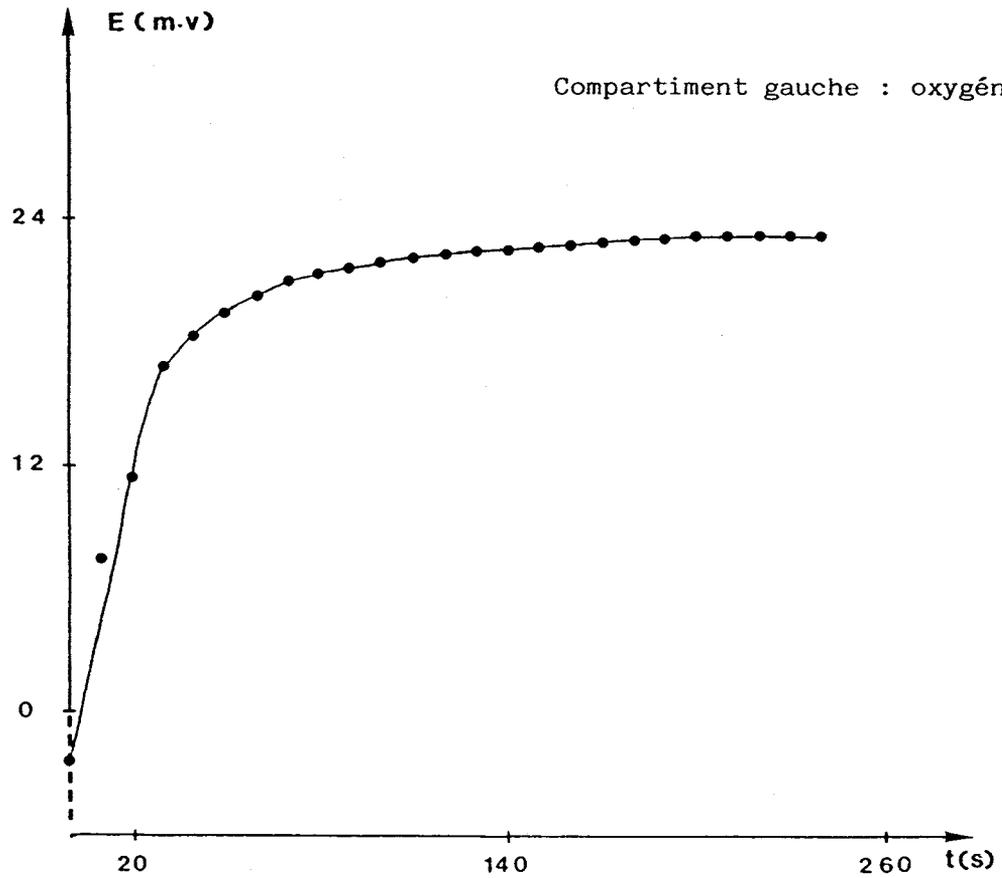


Figure II.20. : Variation au potentiel en fonction du temps pour  $n=0,25$   $x=0\%$  à  $t=520$  °C.

## II. 3. EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE ET DE L'ENERGIE D'ACTIVATION EN FONCTION DU TAUX DE LACUNES ET DE LA NATURE DU DOPANT

La plupart des travaux publiés rappelés en introduction sur le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  ont eu pour objet l'étude des propriétés conductrices des phases. En particulier, l'évolution de la conductivité à température déterminée et celle de l'énergie d'activation de la phase  $\delta$  en fonction de la composition ont été étudiées par Takahashi (3).

L'examen des courbes  $\log \sigma = f(10^3/T)$  pour une fraction molaire  $n$  donnée et différents taux  $x$  de substitution de  $\text{BiO}_{1,5}$  par  $\text{PbO}$  permet de déterminer l'influence sur les propriétés conductrices du taux de lacunes au sein de la structure. Cette évolution de la composition correspond à un déplacement du point, caractérisant l'échantillon, le long des segments parallèles au côté  $\text{BiO}_{1,5}\text{-PbO}$  du triangle représentatif du système ternaire. La position de chaque segment est déterminée par la fraction molaire  $n$ . Les ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  étant isoélectroniques, on peut considérer que dans ces conditions la polarisabilité cationique du réseau reste sensiblement constante. L'extension à l'ensemble des fractions molaires étudiées permet d'analyser aussi l'évolution des mêmes caractéristiques lorsque le taux de lacunes restant constant, c'est la polarisabilité cationique qui varie. Dans ce cas, les points du système ternaire caractéristiques des échantillons se situent sur des segments parallèles à la base  $\text{BiO}_{1,5}\text{-YO}_{1,5}$ .

Les différentes interprétations ont été réalisées à partir de courbes  $\log \sigma = f(10^3/T)$  tracées lors du premier refroidissement des échantillons. Il a été vérifié que les courbes obtenues lors de cycles ultérieurs étaient pratiquement superposables. La figure II.22 illustre ce point en comparant pour un échantillon  $n=0,30$   $x=10\%$  les courbes du premier refroidissement et du second chauffage.

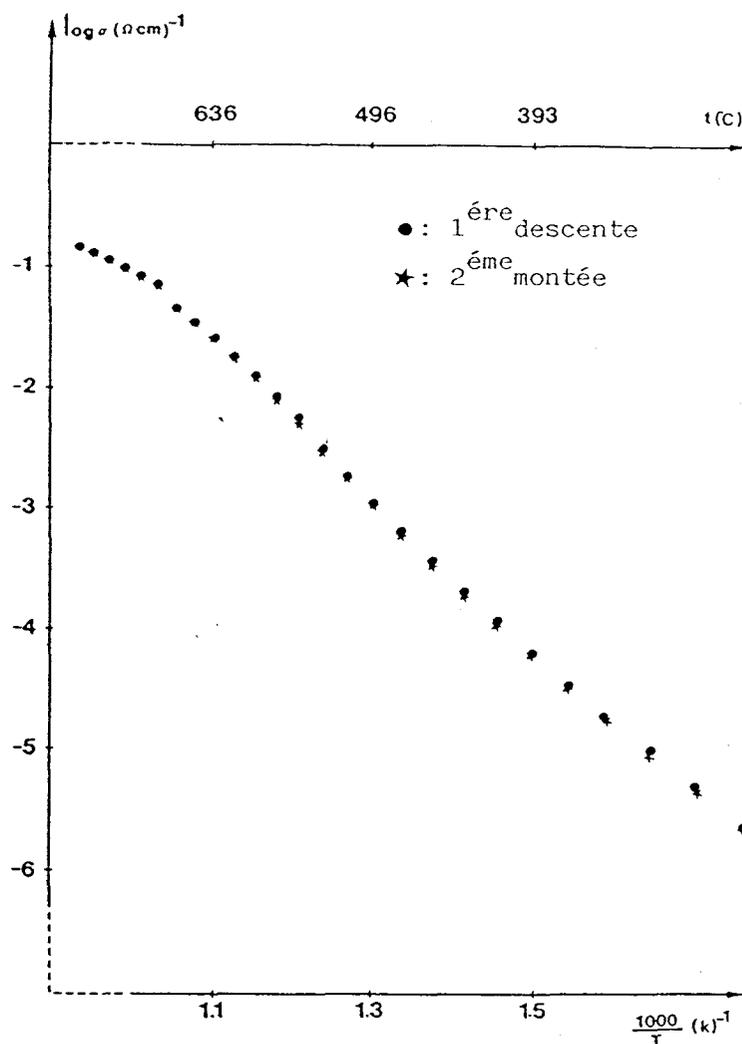
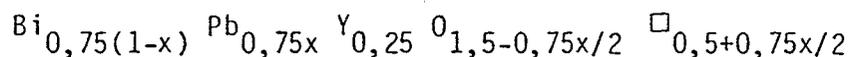


Figure II.22. : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour  $n=0,35$  ;  $x=10\%$  au cours de cycles successifs

Pour chaque fraction molaire  $n$ , l'examen des courbes  $\log \sigma = f(10^3/T)$  met en évidence pour une température donnée, dans toute la gamme étudiée (800 à 300°C), une évolution sensible de la conductivité des deux formes de la phase  $\delta$  en fonction de  $n$  (fraction molaire totale de dopant) et de  $x$  (% d'oxyde de plomb). La comparaison des courbes correspondant aux échantillons de fraction molaire  $n=0,25$  de formule générale :



présentée en exemple sur la figure II.23. met bien en évidence un exemple de cette évolution en fonction de  $x$ .

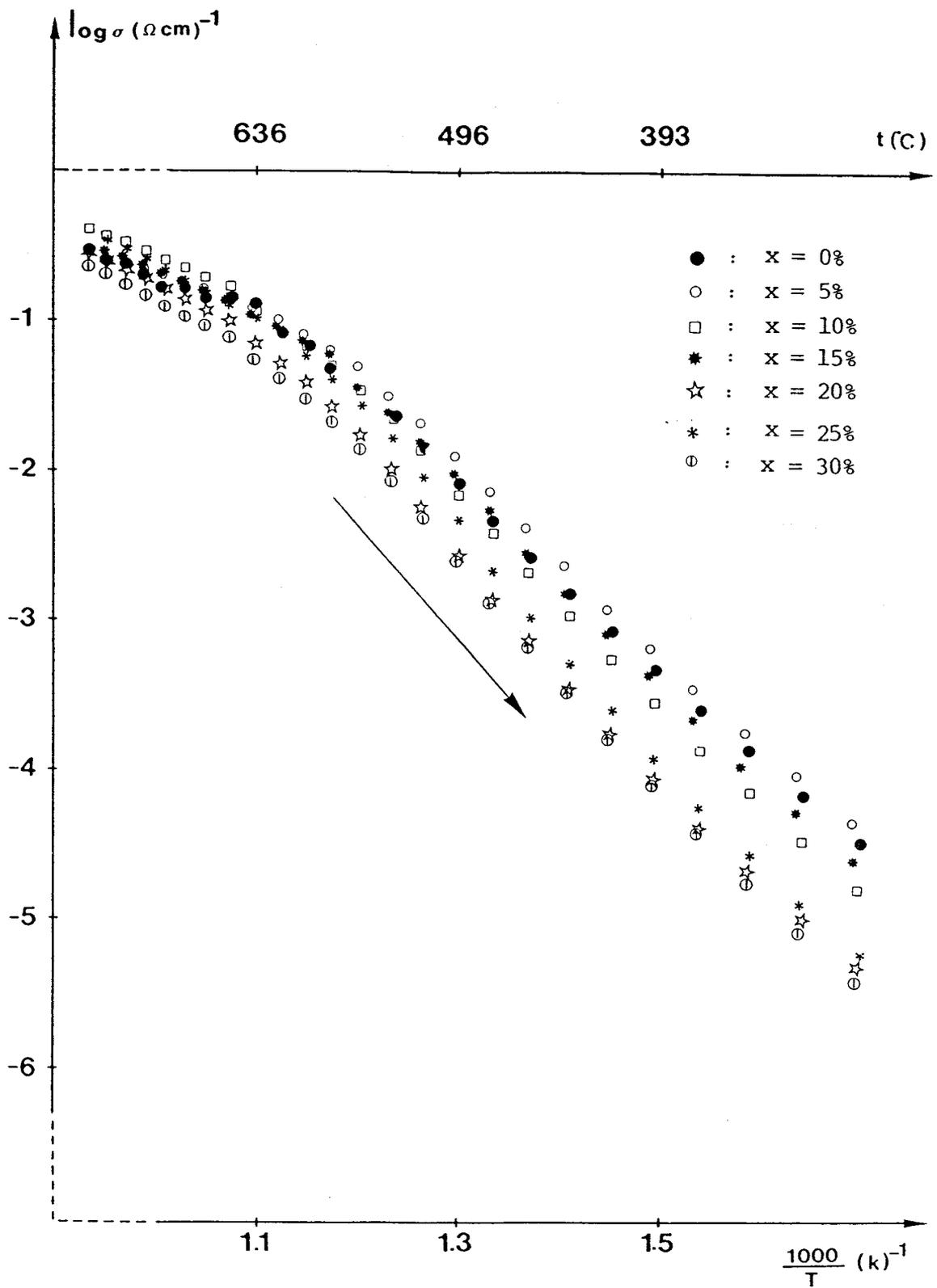


Figure II.23. : Variation de la conductivité en fonction de la température pour le pseudo-binaire  $n=0,25$

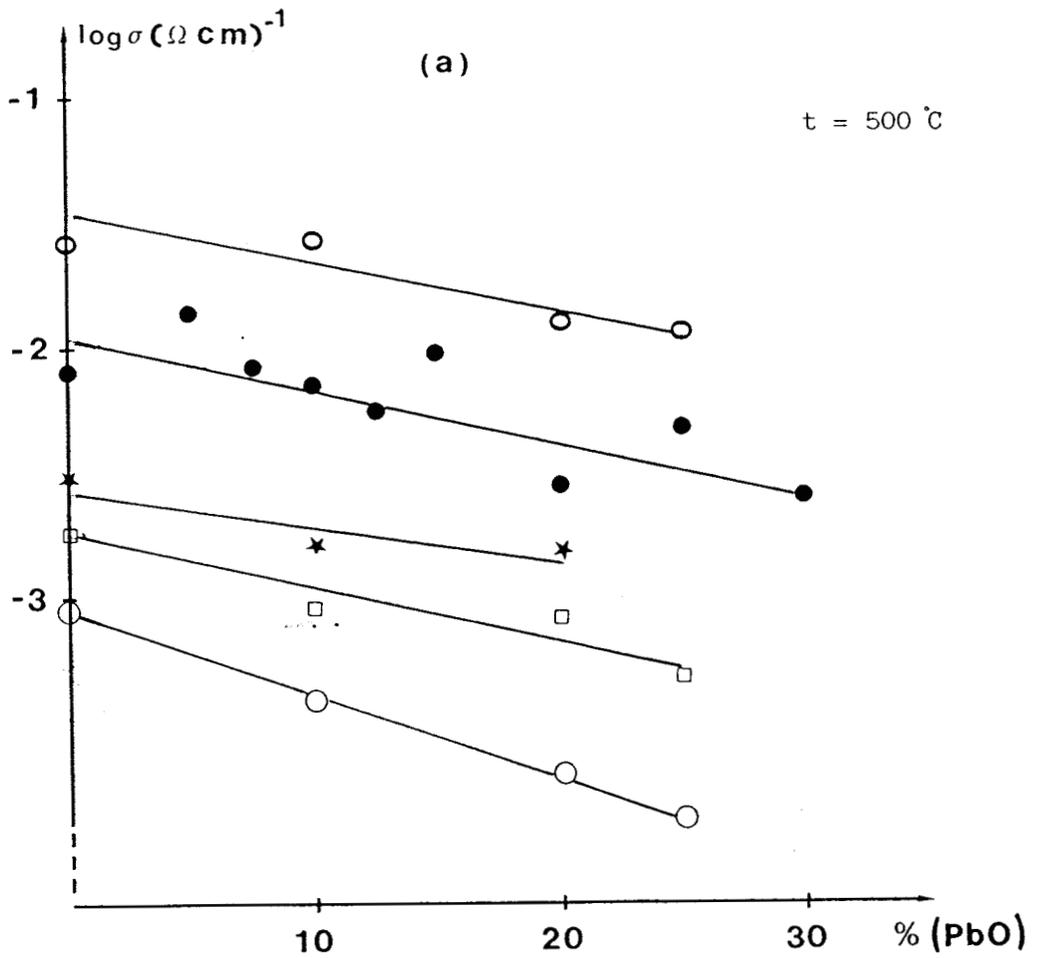
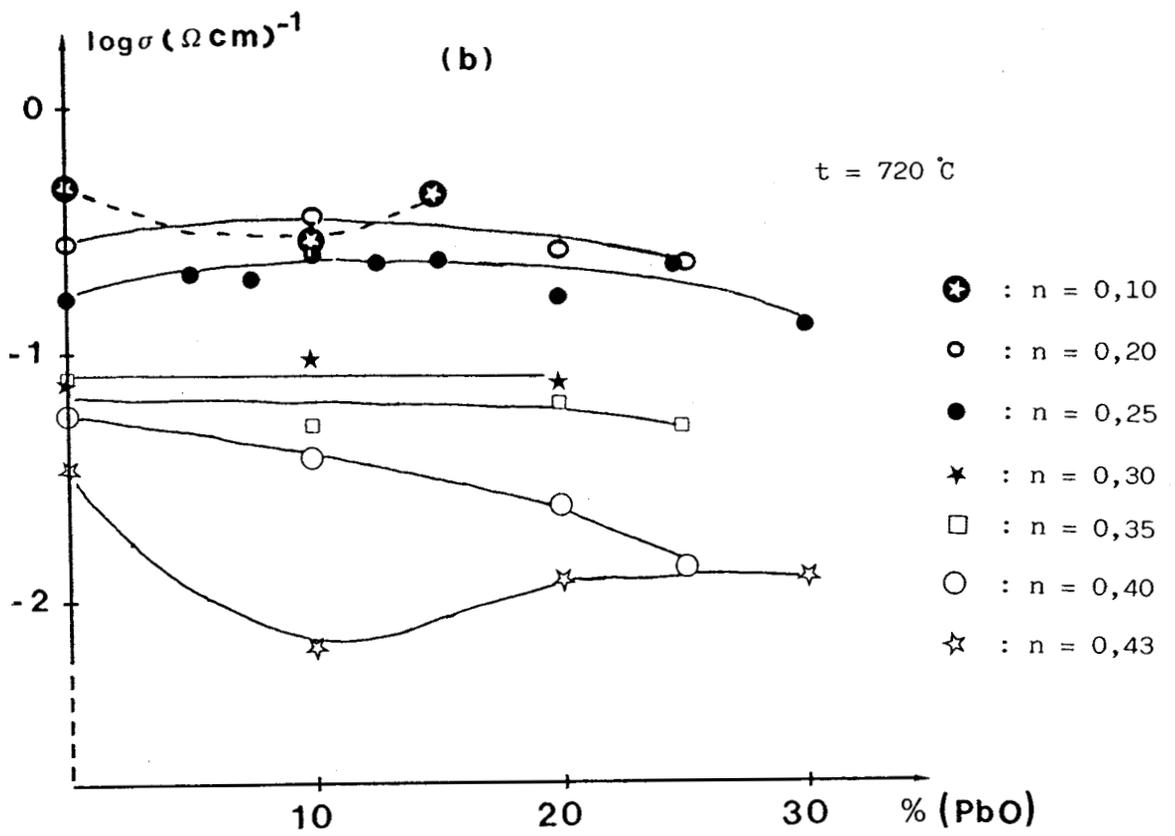


Figure II.24. : Isothermes de la conductivité en fonction de la composition du système  $\text{BiO}_{1,5}\text{-Yb}_{1,5}\text{-PbO}$

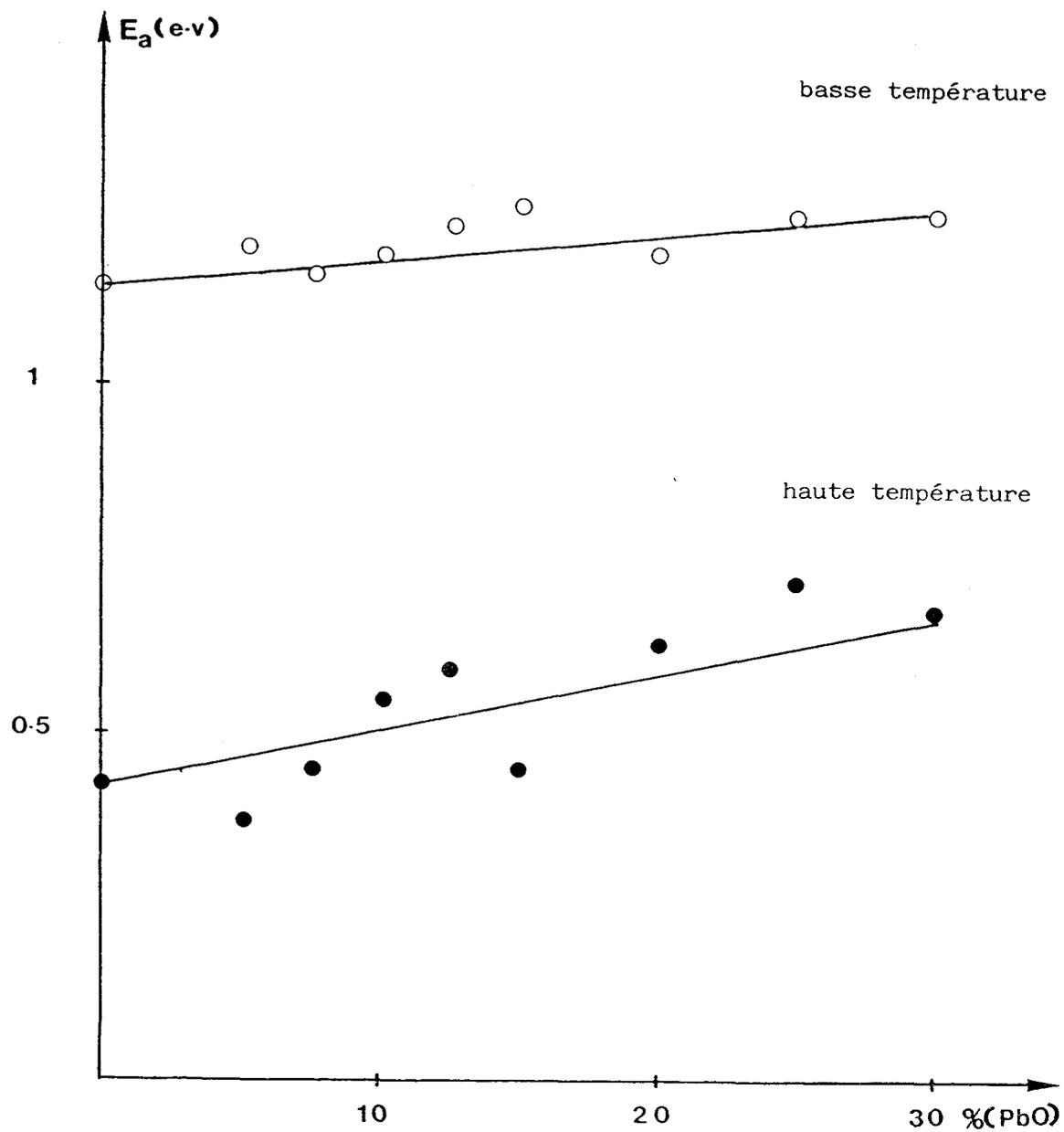


Figure II.25. : Variation de l'énergie d'activation en fonction de la composition pour le pseudo-binaire  $n=0,25$

Pour l'ensemble des échantillons, à partir des différentes courbes d'Arrhénius nous avons recalculé les valeurs de conductivité isothermes à 720 et 500°C, températures sélectionnées dans chacun des domaines d'existence respectifs des variétés stable et métastable de la phase  $\delta$ . Les logarithmes de ces valeurs ont été reportés dans un graphe en fonction de la valeur de x (figure II.24).

En ce qui concerne la forme basse température l'augmentation de x s'accompagne d'une diminution de  $\sigma$  (fig. II.24a) et d'un accroissement de l'énergie d'activation (fig. II.25). Deux phénomènes sont associés à ces variations. En premier lieu le remplacement progressif de  $\text{Bi}^{3+}$  par  $\text{Pb}^{2+}$ , en second lieu l'accroissement concomitant du taux de lacunes. Il est bien sûr difficile de faire à priori la part exacte de l'influence respective de chacun des deux paramètres. Un effet défavorable de l'accroissement du taux de lacunes a déjà été signalé par différents auteurs. C'est notamment le cas dans les travaux réalisés par LU et STEELE dans  $\text{BiVO}_4$  dopé par CaO (5).

A basse température, ces auteurs ont mis en évidence un piégage de lacunes par les cations aliovalents entraînant une augmentation de l'énergie d'activation de conduction. Dans notre cas la présence dans ces phases binaires  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  de 25% de lacunes naturelles dans le réseau implique que la variation relative du taux de lacunes demeure modérée lorsqu'on introduit l'oxyde de plomb. Ainsi sur un matériau de composition  $n=0,25$  de formule initiale  $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_3$  la substitution jusqu'au taux  $x=1/3$ , limite difficilement accessible, conduit à la formule  $\text{BiPb}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{2,75}$   $\square_{1,25}$ .

Sans pouvoir écarter complètement cette contribution, il paraît plus vraisemblable que c'est le remplacement d'un tiers des ions  $\text{Bi}^{3+}$  par  $\text{Pb}^{2+}$  qui affecte de manière prépondérante les propriétés.

Ceci peut être confirmé par l'étude de l'évolution comparée de  $\sigma$  en fonction du rapport  $\text{Pb/Y} + \text{Pb}$  et du rapport  $\text{Pb/Bi+Pb}$  représentée sur la figure II.26.

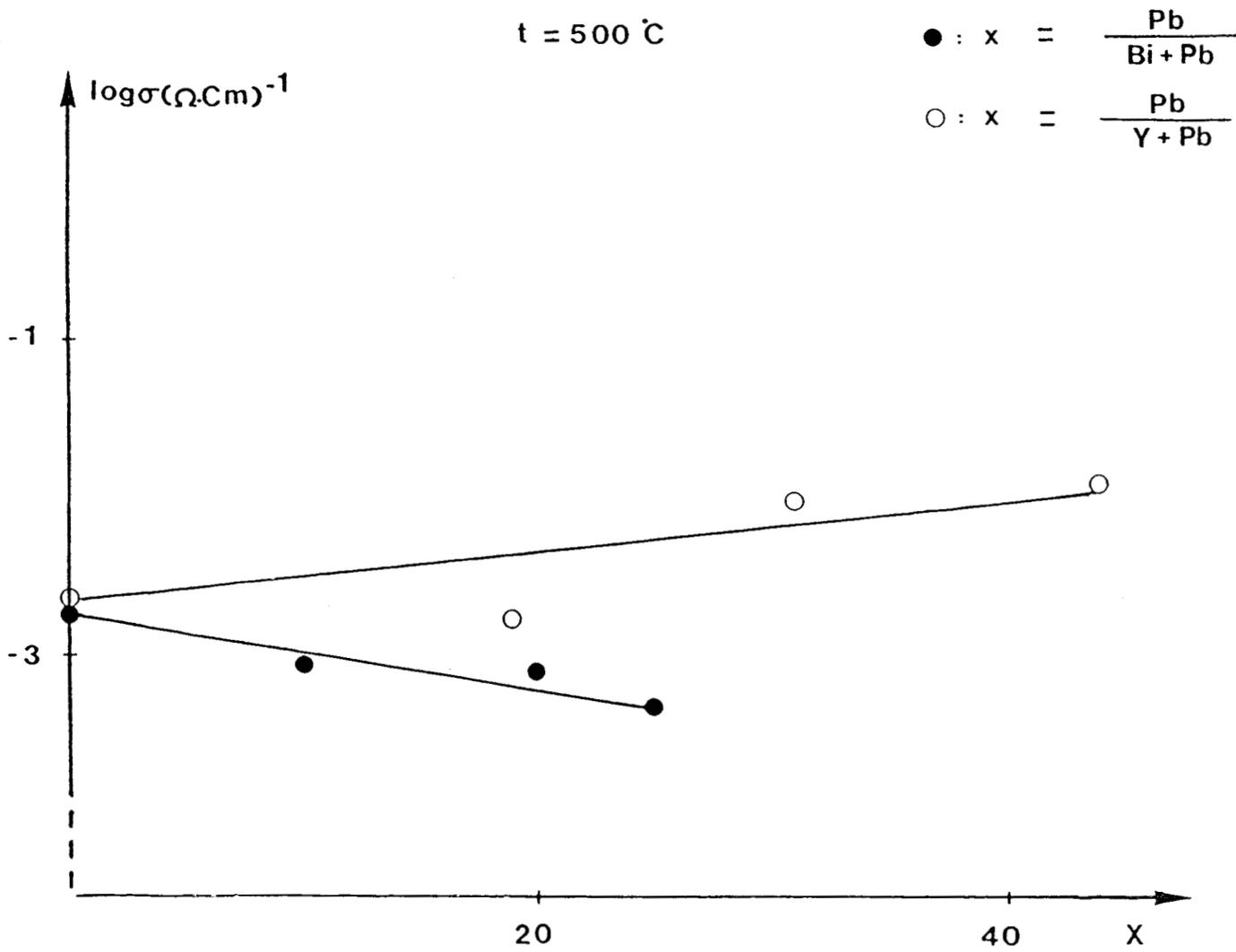


Figure II.26. : Variation de la conductivité en fonction de la composition

La position relative des deux lignes de comparaison est visualisé sur la figure II.27.

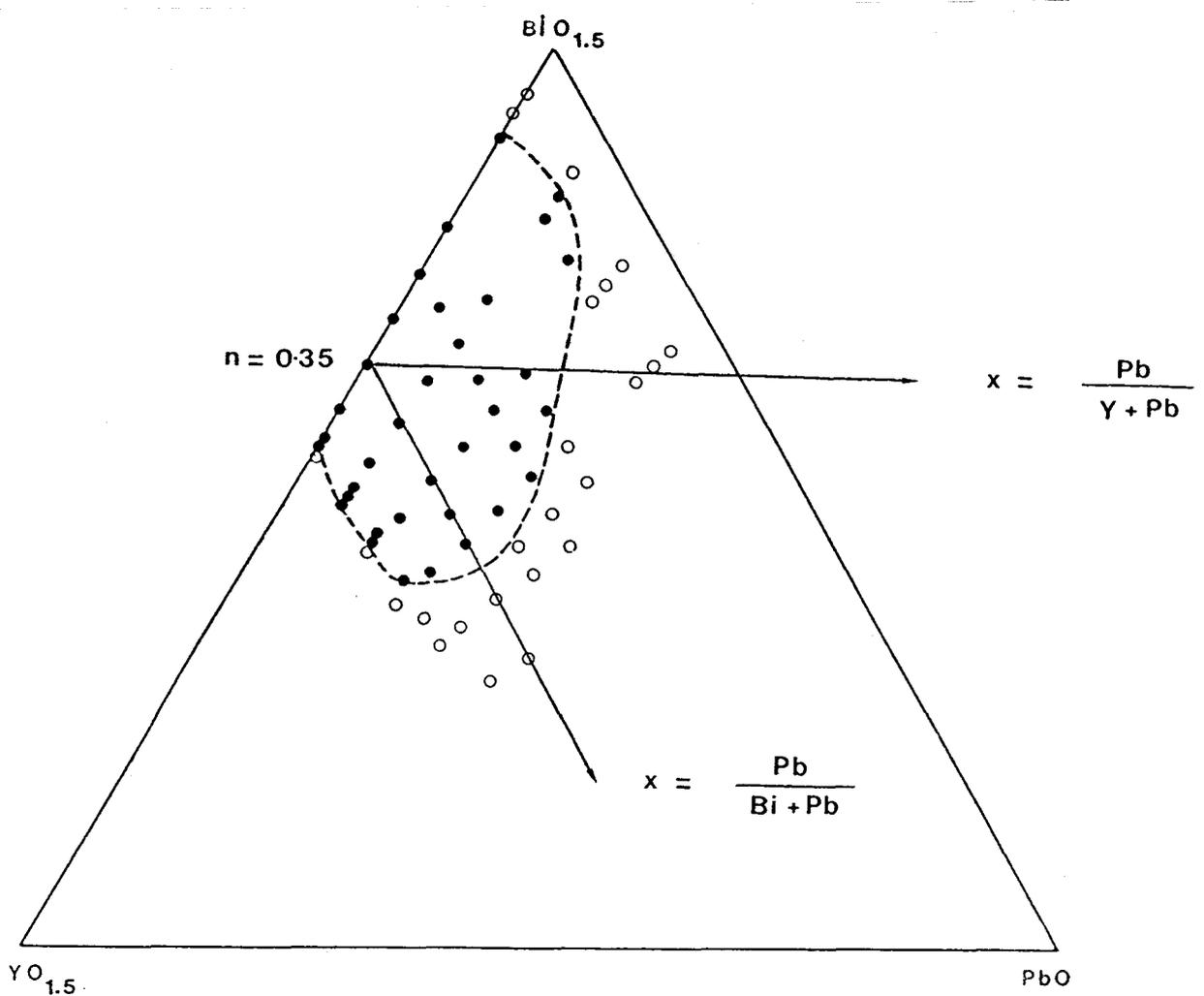


Figure II.27. : Lignes de comparaison de l'influence des substituants

Alors que la variation du taux de lacunes est analogue (augmentation avec  $x$ ) le sens de variation est inversé puisque  $\sigma$  augmente quand  $Y^{3+}$  est remplacé par  $Pb^{2+}$ . Ceci démontre bien que c'est l'effet du cation qui l'emporte. Ceci indique clairement qu'à taux de dopant cationique ( $Y^{3+} + Pb^{2+}$ ) constant il est plus avantageux de choisir le rapport  $Pb^{2+}/Y^{3+} + Pb^{2+}$  le plus élevé possible pour obtenir les meilleurs performances. Sur la ligne binaire  $Bi_2O_3 - Y_2O_3$  la diminution de la conductivité observée sur les courbes ( $x=0$ ) est aussi directement imputable au remplacement de  $Bi^{3+}$  par  $Y^{3+}$  puisque cette fois le taux de lacunes demeure constant et égal à 25%. En ce qui concerne l'origine du phénomène tant dans le binaire que dans le ternaire, la polarisabilité cationique joue sans doute un rôle important. Elle intervient à un double titre. En premier lieu, l'augmentation de polarisabilité a un effet favorable sur l'énergie d'activation. La déformation possible des cations lors de la migration

des ions  $O^{2-}$  diminue significativement les valeurs de  $E$ . En second lieu, d'un point de vue structural, des phénomènes d'asymétrie locale, ont aussi une grande influence. En effet, comme l'ont montré récemment BATTLE et al. (6) l'ion  $Bi^{3+}$  présente la particularité de se déplacer facilement hors de son site cristallographique de plus haute symétrie. Le désordre local ainsi créé a un effet très favorable sur la conductivité. Les études réalisées par EXAFS ont clairement montré qu'il n'en était pas de même pour des cations beaucoup plus sphériques comme  $Y^{3+}$  pour lesquels l'environnement local demeure symétrique. C'est à ce type de désordre qu'est imputée la conductivité élevée de  $\delta-Bi_2O_3$ .

A ce titre, si  $Pb^{2+}$  n'est pas totalement assimilable à  $Bi^{3+}$ , les effets observés tendent à montrer qu'il a un comportement beaucoup plus proche de  $Bi^{3+}$  que  $Y^{3+}$ , ce qui n'est pas surprenant compte tenu de leur caractère isoélectronique. C'est cet aspect qui constituait d'ailleurs l'argumentation de base à l'orientation donnée à notre travail. A haute température, l'effet de la substitution de  $Bi^{3+}$  par  $Pb^{2+}$  est devenu presque négligeable jusqu'aux valeurs de  $n \leq 0,35$  (fig. II.24 b). Nous observons même un léger maximum autour de  $x=10\%$  pour les plus faibles valeurs de  $n$ . Il faut remarquer qu'un éventuel effet défavorable des lacunes envisageables à basse température, n'a plus lieu d'être pris en considération à des températures aussi élevées.

Le comportement de  $Bi^{3+}$  et  $Pb^{2+}$  est donc là totalement assimilable.

Il n'en est pas de même pour la substitution  $Y^{3+}/Pb^{2+}$ .

L'effet favorable de  $Pb^{2+}$  est encore bien marqué comme le montre la figure II.28. Il en est d'ailleurs de même vis-à-vis du rapport  $Bi^{3+}/Y^{3+}$  (fig. II.24b ;  $x=0$ ) où la conductivité continue à diminuer très sensiblement, même à haute température quand le taux de  $Y^{3+}$  augmente.

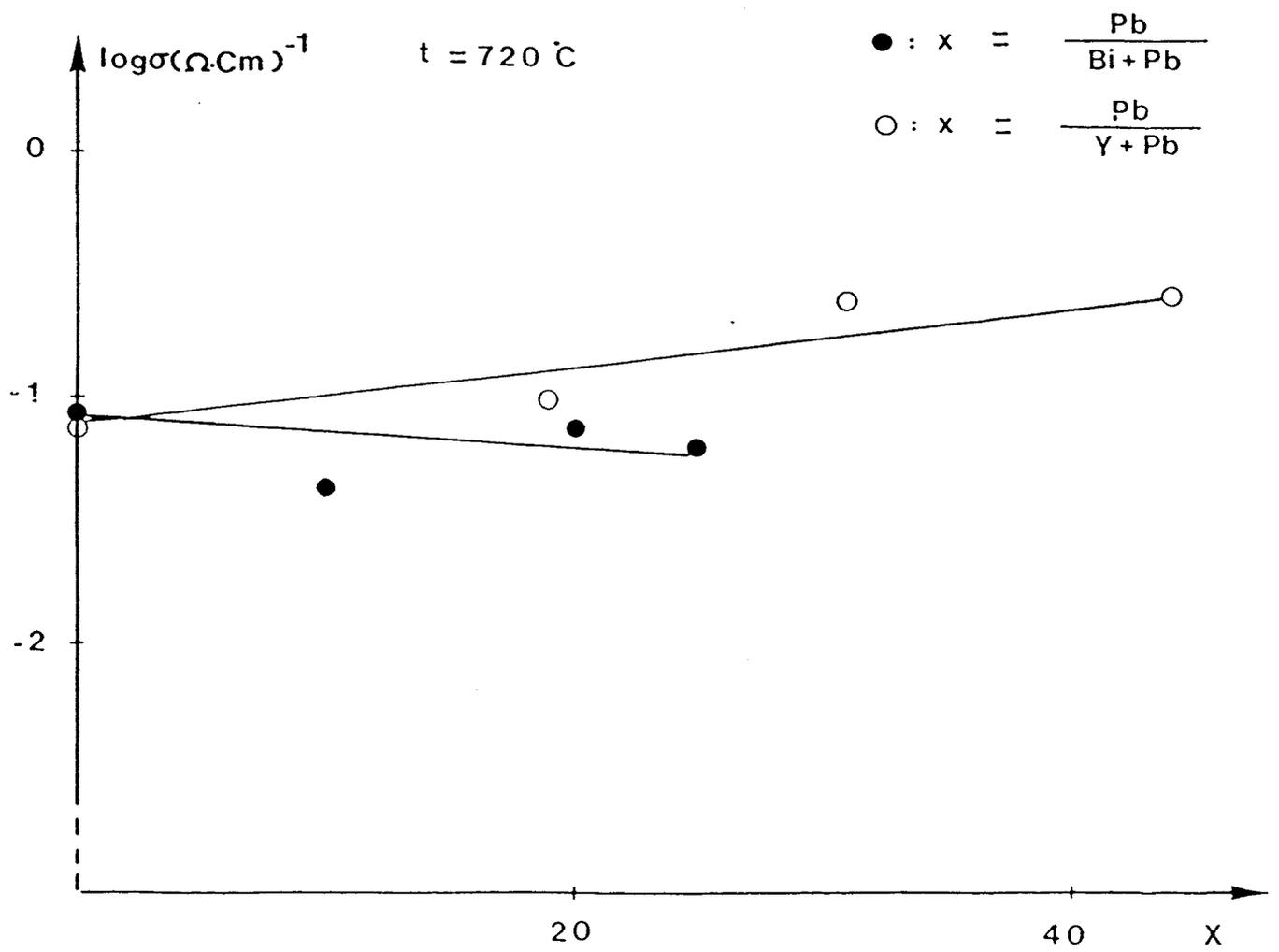


Figure II.28. : Variation de la conductivité en fonction de la composition

## Conclusion :

Tous ces résultats sont en bon accord avec les travaux antérieurs réalisés notamment sur les phases du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ .

L'ion  $\text{Pb}^{2+}$  apparaît comme l'ion à privilégier pour la stabilisation à température ambiante des phases de haute température. Lorsque celle-ci n'est pas possible avec le seul oxyde  $\text{PbO}$ , comme c'est le cas pour la phase c.f.c., nos résultats montrent l'intérêt d'une substitution mixte qui permet de limiter les effets défavorables de cations stabilisants peu polarisables tels que  $\text{Y}^{3+}$ .

Le meilleur matériau résulte nécessairement d'un compromis.

Parmi les compositions étudiées au sein du diagramme  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  la phase correspondant à  $n=0,20$   $x=20\%$  ( $\text{Bi}_{1,28}\text{Pb}_{0,32}\text{Y}_{0,4}\text{O}_{2,84}$ ) apparaît comme la plus favorable. Son excellente stabilité et sa bonne conductivité ionique, y compris à basse température en font un électrolyte particulièrement intéressant pour les applications de ce type de matériau.

## Bibliographie

- 1 - J.E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids 30, 2657 (1969)
- 2 - F. Honnart et G. Nowogrocki, (communication privée)
- 3 - T. Takahashi, T. Esaka et H. Iwahara, J. Appl. Electrochem. 5 (1975) 197
- 4 - M.J. Verkerk et A.J. Burggraaf, J. Appl. Electrochem. 128 (1981) 75
- 5 - T. Lu and B.C.H. Steele, Solid State Ionics 21 (1986) 339
- 6 - P.D. Battle, C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, P. Cox, G.N. Greaves and L.M. Moroney, J. of Solid State Chemistry 69 (1987) 230

### CHAPITRE III

PHASES CONDUCTRICES IONIQUES DU SYSTEME  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-PbO}$

### III. 1. Rappels bibliographiques

Comme rappelé précédemment en introduction les travaux réalisés dans notre mémoire trouvent leur origine dans l'étude comparative partielle de différents systèmes binaires  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ ) réalisée par Iwahara et al (1). Au cours de cette étude, portant essentiellement sur les domaines riches en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , plusieurs types structuraux de solutions solides lacunaires en ions  $\text{O}^{2-}$ , appartenant à des types structuraux différents (c.f.c., rhomboédrique, quadratique) ont été mis en évidence. Les plus intéressantes du point de vue propriétés électriques sont les phases c.f.c. et rhomboédrique.

Dans le système binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$  en particulier ces deux types structuraux ont été mis en évidence. L'intérêt spécifique de ce système provient du fait que c'est avec  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  que d'après les données bibliographiques la phase c.f.c. peut être préservée à température ambiante dans le plus large domaine de composition ( $0,10 \leq n = \text{Sm}_2\text{O}_3 / [\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{O}_3] \leq 0,40$ ). Des études de stabilité ont montré que, par recuit, aucune décomposition n'était observée pour  $n=0,40$  mais que celle-ci était partielle pour  $n=0,35$  et totale pour des valeurs inférieures. Pour la composition  $n=0,30$  elle conduit à la phase rhomboédrique pure.

Ces résultats et ceux obtenus par nous même au sein du ternaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  nous ont conduit à entreprendre l'étude analogue du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  et des propriétés électriques correspondantes.

### III. 2. Stabilisation à température ambiante par trempe à l'air de la phase de type $\delta \text{Bi}_2\text{O}_3$ , (c.f.c.).

#### III. 2. 1. Synthèse des échantillons

La synthèse des échantillons a été réalisée selon un mode opératoire analogue à celui utilisé pour la préparation des échantillons du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}$

$Y_2O_3$ -PbO et décrit au chapitre (I) ; l'oxyde d'yttrium étant remplacé par l'oxyde de samarium  $Sm_2O_3$ .

$Sm_2O_3$  (produit commercial Reacton de pureté 99%) est traité pendant plusieurs heures à 600°C pour effectuer une *déshydratation* complète. Il cristallise dans une structure de symétrie monoclinique ( $a=14,177$ ,  $b=3,633$ ,  $c=8,847(\text{Å})$ ,  $\beta=99,97^\circ$ ). Son spectre de diffraction X est présenté dans le tableau III.1.

Chaque mélange réactionnel constitué de  $Bi_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$  et PbO est défini avec les mêmes critères que précédemment par la fraction molaire  $n$  de  $Sm_2O_3$  dans le pseudo-binaire  $(BiO_{1,5}-PbO)-SmO_{1,5}$  et par le pourcentage molaire  $x$  de  $BiO_{1,5}$  substitué par PbO.

Compte tenu des limites du domaine de stabilisation dans le domaine  $Bi_2O_3, Sm_2O_3$  de la phase (intervalle de fraction molaire  $0,10 \leq n \leq 0,40$  (1)), nous avons pour notre étude élargi quelque peu les bornes d'investigation soit  $0,05 \leq n \leq 0,55$ . Pour chaque fraction molaire  $n$  des mélanges à  $x$  variable ont été réalisés jusqu'aux taux limites permettant l'observation de la phase  $\delta$  par pas maximum de 10%. Les températures limites de traitements permettant la réaction complète des mélanges ont été comprises entre 750 et 1160°C selon la composition ; les plus faibles correspondant cette fois encore aux teneurs les plus riches en  $Bi_2O_3$ .

Tableau III.1. Spectre de diffraction X de  $Sm_2O_3$   
d'après PERAKIS (2)

$d(\text{Å})$	$I/I_1$	h k l
3,43	7	2 0 2
3,20	50	1 1 1
3,05	50	4 0 1

Tableau III.1. (suite)

$d(\text{\AA})$	$I/I_1$	h k l
2,972	100	4 0 $\bar{2}$
2,892	40	0 0 3
2,842	50	2 0 $\bar{3}$
2,776	50	1 1 $\bar{2}$
2,324	10	6 0 0
2,281	7	1 1 $\bar{3}$
2,212	20	5 1 0
2,139	40	3 1 $\bar{3}$
1,928	45	3 1 3
1,807	20	1 1 4
1,765	15	2 0 $\bar{5}$
1,710	20	7 1 $\bar{2}$
1,675	15	0 2 2
1,660	15	7 1 1
1,584	15	1 1 5
1,555	7	4 2 1
1,547	7	4 2 $\bar{2}$
1,534	7	8 0 2
1,488	7	8 0 $\bar{4}$
1,446	7	0 0 6
1,423	7	6 2 0
1,337	10	1 1 6
1,264	10	8 2 I
1,243	7	3 1 6

### III. 2. 2. Détermination du diagramme de trempe à l'air de la phase $\delta$

Les différentes investigations nous ont permis de montrer l'existence au sein du système ternaire d'un domaine de trempe à l'air assez étendu de la phase  $\delta$ . La détermination des limites résulte de l'examen des clichés de diffraction X sur poudre et des études de variation de paramètre de la maille cubique.

Ces résultats permettent de répartir l'ensemble des échantillons selon trois groupes suivant les valeurs de n.

#### . échantillons de fraction molaire $n=0,05$

Aucun échantillon appartenant à cette ligne n'a montré à température ambiante la présence de la phase  $\delta$ . Pour  $0 \leq x \leq 20\%$  on observe la présence d'une phase pure de symétrie quadratique isotype de la variété  $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Dans le cas de l'échantillon exempt de  $\text{PbO}$ , la composition se situant en dehors du domaine d'investigation de IWAHARA et al (1), cette phase n'avait pas été mise en évidence. Dans le domaine  $30 \leq x \leq 70\%$  la phase de symétrie quadratique coexiste avec une seconde phase de symétrie rhomboédrique isotype de la solution solide  $\beta_2$  observée par Conflant et al (3) dans les systèmes  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$  (M=alcalino-terreux).

#### . échantillons de fractions molaires $0,10 \leq n \leq 0,50$

Dans ce second groupe d'échantillons, six pseudo-binaires ont été étudiés ( $n=0,10 - 0,20 - 0,30 - 0,35 - 0,40 - 0,50$ ). Chacun d'eux a permis la mise en évidence d'un domaine monophasé type  $\delta \text{Bi}_2\text{O}_3$  dans un intervalle de composition  $0 \leq x \leq x_L$ . Les échantillons correspondant à des taux x légèrement supérieurs à  $x_L$  ont montré la coexistence de cette phase avec une autre phase de symétrie rhomboédrique. Cette dernière est de type  $\beta_2$  lorsque  $0,10 \leq n \leq 0,30$  et de type  $\text{LaOF}$  (4) lorsque  $0,35 \leq n \leq 0,50$ . Il est à noter que dans le cas de l'échantillon caractérisé par  $n=0,50$  et  $x=0\%$ , IWAHARA et al (1) ont obtenu par

trempe, non pas la phase de type fluorine pure mais celle de type LaOF signalée précédemment. La détermination de la structure cristalline de ce composé a montré que celle-ci pouvait être considérée comme une structure de type fluorine ordonnée (4). Cette différence provient sans doute dans notre cas des conditions de trempe plus énergiques que celles employées par IWAHARA. Elles nous permettent de préserver à température ambiante la forme la plus désordonnée stable à haute température. Ce point a pu être confirmé par la réalisation d'un cycle de refroidissement lent de nos échantillons qui conduit de fait à la forme ordonnée du type LaOF.

Le tableau III.2. présente à titre d'exemple l'indexation du spectre de diffraction X de l'échantillon "n=0,30, x=15%" trempé.

. échantillons de fraction molaire n=0,55

Pour les échantillons de cette fraction molaire situés à la limite du domaine de trempe de la phase de type fluorine, des compositions présentant des taux x plus rapprochés (0 - 5 - 10 et 15%) ont été étudiées. Toutes les quatre montrent la présence de la phase de structure type LaOF.

Tableau III.2. Spectre de diffraction X de la phase  $\delta$  pour la composition  
n=0,30 ; x=15%

Système cubique, Réseau F,  $a=5,523(1)\text{\AA}$

h k l	d(Å )	I
1 1 1	3,187	TF
2 0 0	2,761	F
2 2 0	1,952	F
3 1 1	1,665	F
2 2 2	1,594	f
4 0 0	1,380	f
3 3 1	1,267	f

Le tableau III.3. regroupe les résultats des affinements réalisés pour cette phase pour les compositions pour lesquelles elle est obtenue pure par trempe avec indication des températures de synthèse. Sur la figure III.1. nous avons juxtaposé différents graphes  $a=f(x)$  mettant en évidence l'évolution du taux limite  $x_L$  qui permet l'obtention par trempe de la phase c.f.c. pure. Pour les différentes fractions molaires étudiées, ces taux limites sont récapitulés dans le tableau III.4. Enfin, le tracé du domaine de trempe de la phase  $\delta$  est représenté sur la figure III.2.

L'évolution du paramètre de la maille en fonction de la composition est tout à fait comparable à celle observée dans le cas de la phase correspondante du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  (chapitre I). Lorsque la fraction molaire  $n$  reste constante, c'est l'augmentation du nombre de lacunes qui accompagne celle du taux de PbO substitué à  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  qui est responsable de la diminution du paramètre de maille puisque le rayon de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  ( $R_{\text{Pb}^{2+}}^{\text{VIII}} = 1,29 \text{ \AA}$ ) est supérieur à celui de  $\text{Bi}^{3+}$  ( $R_{\text{Bi}^{3+}}^{\text{VIII}} = 1,17 \text{ \AA}$ ). Lorsque le taux de lacunes reste constant (figure III.3, c'est à dire nécessairement sur la ligne  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$  (taux de lacunes 25%) c'est uniquement la diminution du volume des ions présents dans la maille qui provoque celle du paramètre, ( $R_{\text{Sm}}^{\text{VIII}} = 1,079 \text{ \AA}$ ).

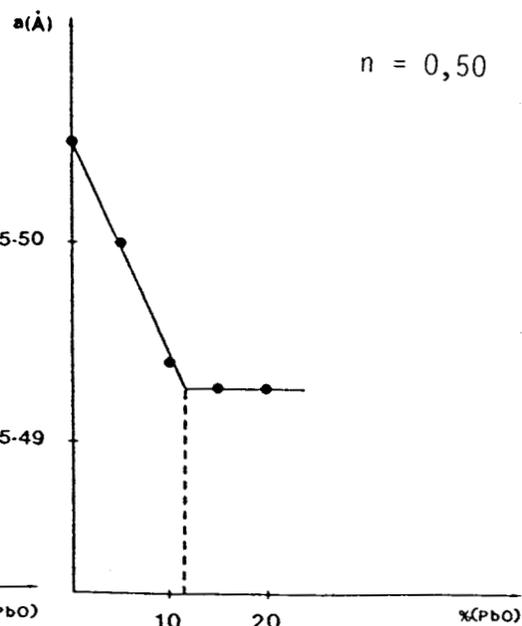
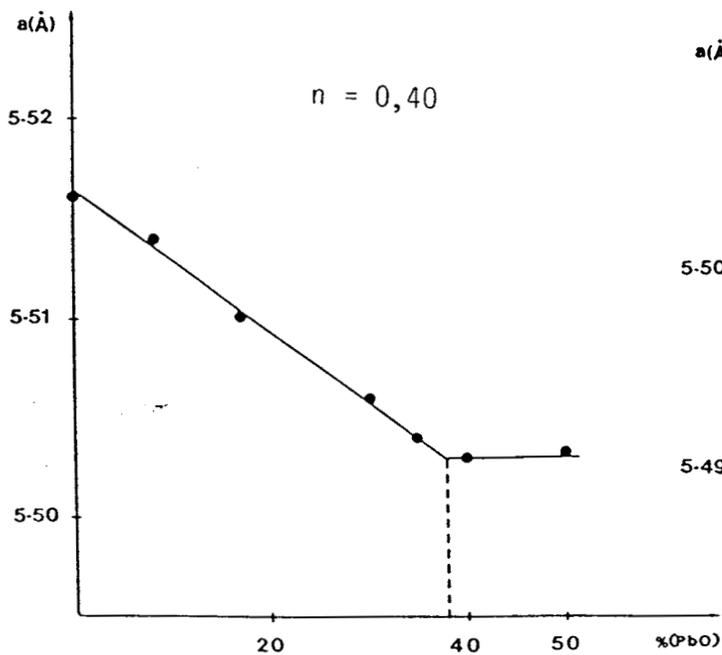
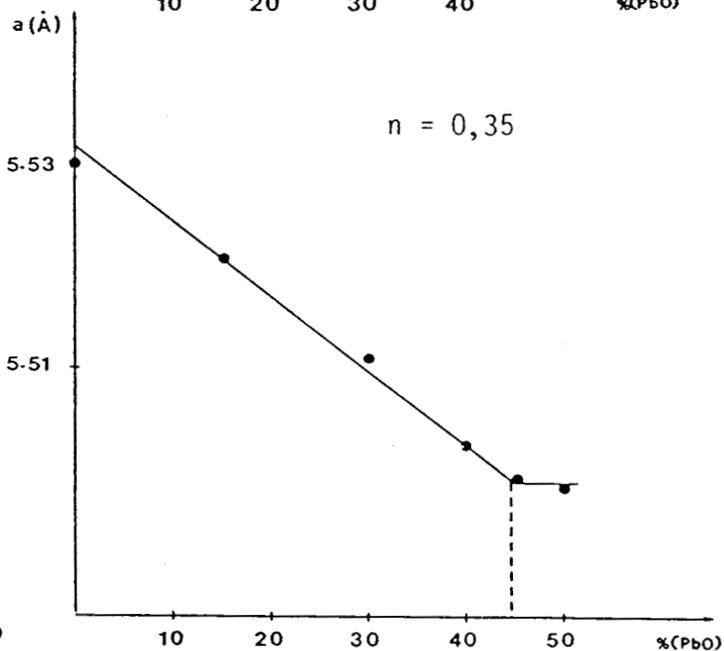
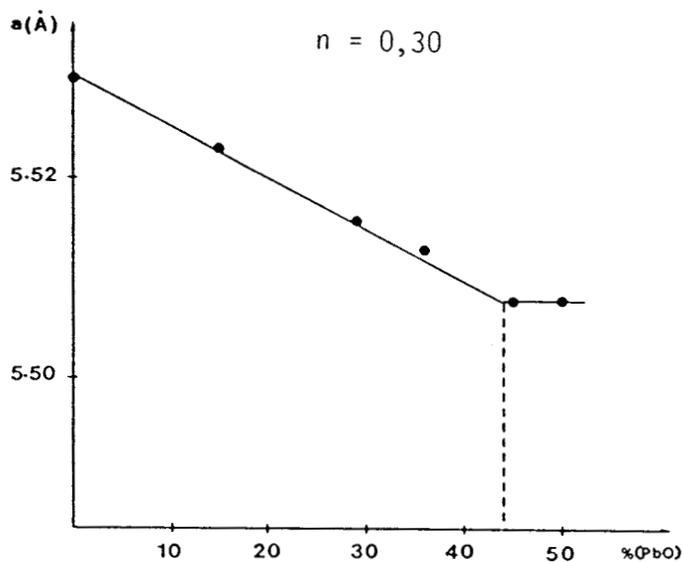
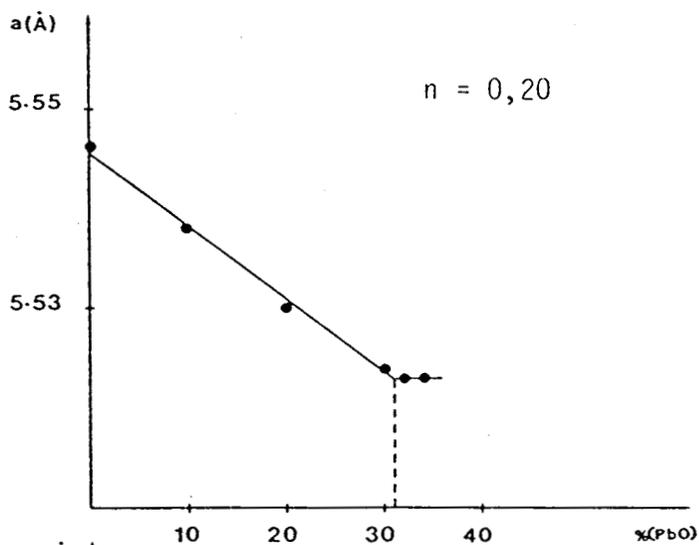
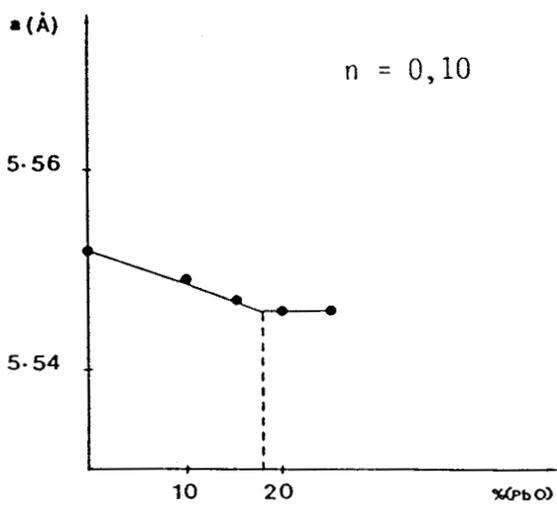


Figure III.1. : Variation du paramètre de maille de la phase  $\delta_T$  trempée en fonction du taux de PbO dans le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-PbO}$

Tableau III.3.

n	x=%PbO	Formule	a(Å)	t(°C)
0,10	0	Bi <sub>1,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>	5,552(1)	820
	10	Bi <sub>1,62</sub> Pb <sub>0,18</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>2,91</sub>	5,549(1)	820
	15	Bi <sub>1,53</sub> Pb <sub>0,27</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>2,865</sub>	5,547(1)	750
0,20	0	Bi <sub>1,6</sub> Sm <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub>	5,546(1)	970
	10	Bi <sub>1,44</sub> Pb <sub>0,16</sub> Sm <sub>0,4</sub> O <sub>2,92</sub>	5,538(2)	970
	20	Bi <sub>1,28</sub> Pb <sub>0,32</sub> Sm <sub>0,4</sub> O <sub>2,84</sub>	5,530(2)	960
	30	Bi <sub>1,12</sub> Pb <sub>0,48</sub> Sm <sub>0,4</sub> O <sub>2,76</sub>	5,524(1)	960
0,30	0	Bi <sub>1,4</sub> Sm <sub>0,6</sub> O <sub>3</sub>	5,529(1)	960
	15	Bi <sub>1,19</sub> Pb <sub>0,21</sub> Sm <sub>0,6</sub> O <sub>2,895</sub>	5,523(1)	920
	22	Bi <sub>1,092</sub> Pb <sub>0,308</sub> Sm <sub>0,6</sub> O <sub>2,846</sub>	5,519(1)	920
	29	Bi <sub>0,994</sub> Pb <sub>0,406</sub> Sm <sub>0,6</sub> O <sub>2,797</sub>	5,516(1)	910
	36	Bi <sub>0,896</sub> Pb <sub>0,504</sub> Sm <sub>0,6</sub> O <sub>2,748</sub>	5,513(1)	910
0,35	0	Bi <sub>1,3</sub> Sm <sub>0,7</sub> O <sub>3</sub>	5,530(2)	920
	15	Bi <sub>1,105</sub> Pb <sub>0,195</sub> Sm <sub>0,7</sub> O <sub>2,9025</sub>	5,521(1)	900
	30	Bi <sub>0,91</sub> Pb <sub>0,39</sub> Sm <sub>0,7</sub> O <sub>2,805</sub>	5,511(1)	850
	40	Bi <sub>0,78</sub> Pb <sub>0,52</sub> Sm <sub>0,7</sub> O <sub>2,74</sub>	5,502(1)	850
0,40	0	Bi <sub>1,2</sub> Sm <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub>	5,516(0)	920
	8	Bi <sub>1,104</sub> Pb <sub>0,096</sub> Sm <sub>0,8</sub> O <sub>2,952</sub>	5,514(1)	910
	17	Bi <sub>0,996</sub> Pb <sub>0,204</sub> Sm <sub>0,8</sub> O <sub>2,898</sub>	5,510(1)	910
	30	Bi <sub>0,84</sub> Pb <sub>0,36</sub> Sm <sub>0,8</sub> O <sub>2,82</sub>	5,506(2)	800
	35	Bi <sub>0,78</sub> Pb <sub>0,42</sub> Sm <sub>0,8</sub> O <sub>2,79</sub>	5,504(1)	800

Tableau III.3. (suite)

n	x=%PbO	Formule	a(Å)	t(°C)
0,50	0	Bi <sub>1</sub> Sm <sub>1</sub> O <sub>3</sub>	5,505(1)	1160
	5	Bi <sub>0,95</sub> Pb <sub>0,05</sub> Sm <sub>1</sub> O <sub>2,975</sub>	5,500(1)	1160
	10	Bi <sub>0,9</sub> Pb <sub>0,10</sub> Sm <sub>1</sub> O <sub>2,95</sub>	5,494(1)	1160

Tableau III.4. Pourcentage molaire d'oxyde de plomb minimum ( $x_{\min.}$ ) et maximum ( $x_{\max.}$ ) conduisant par trempe à l'air à des échantillons de type  $\delta$  Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monophasé

n	$x_{\min}$	$x_{\max}$
0,10	0	18
0,20	0	31
0,30	0	44
0,35	0	44,5
0,40	0	38
0,50	0	11,5

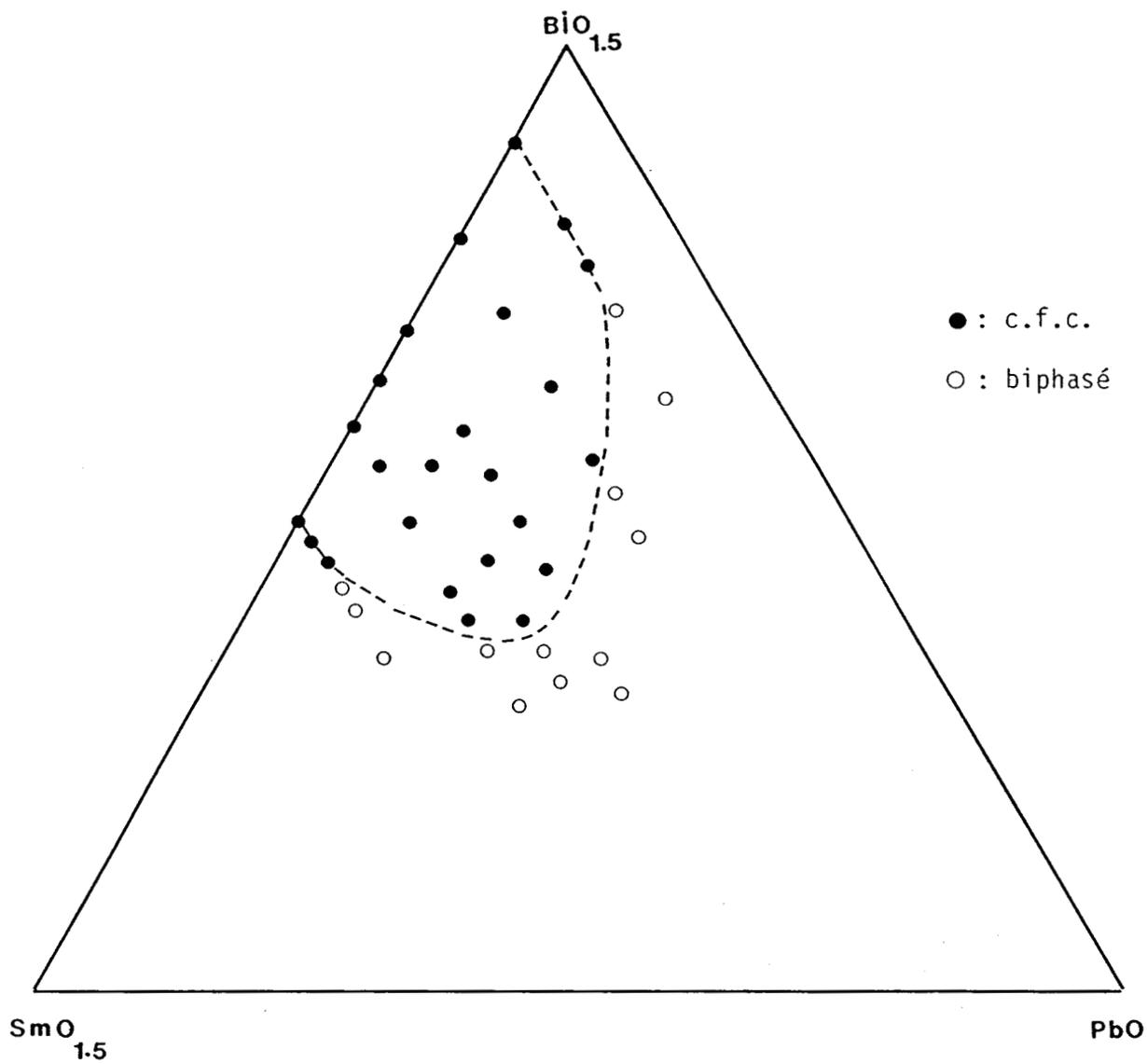


Figure III.2. Domaine de trempe de la phase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  :  
 dans le système  $\text{BiO}_{1,5}\text{-SmO}_{1,5}\text{-PbO}$

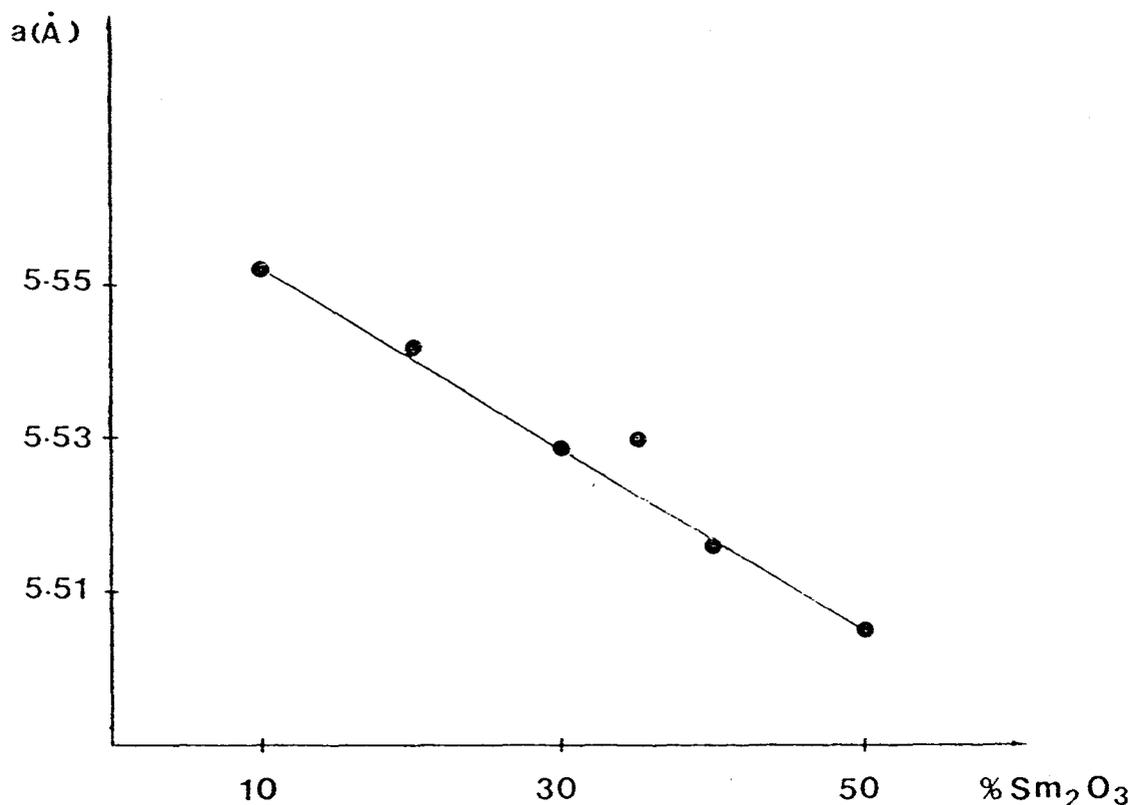


Figure III.3. : Evolution du paramètre de maille de la phase  $\delta_T$  en fonction du taux de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  dans le binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$

### III. 2. 3. Etude du comportement thermique

L'étude par diffractométrie X sur chambre de Guinier Lenné des échantillons du domaine de trempe de la phase  $\delta$  a permis d'en déterminer l'évolution au cours du chauffage, l'étude parallèle par A.T.D. ayant précisé les températures des transformations. Les compositions étudiées ont été choisies afin d'être représentatives des phénomènes survenant pour les échantillons de l'ensemble du domaine de trempe.

Tous les échantillons traités ont présenté une ou plusieurs transformations lors du chauffage. La nature de ces transformations s'accorde avec la répartition des échantillons effectuée au paragraphe précédent.

Les échantillons de fractions molaires  $n$  inférieures ou égales à 0,30 présentent une évolution conduisant à la formation des phases  $\beta_2$  et  $\beta_1$  de symé-

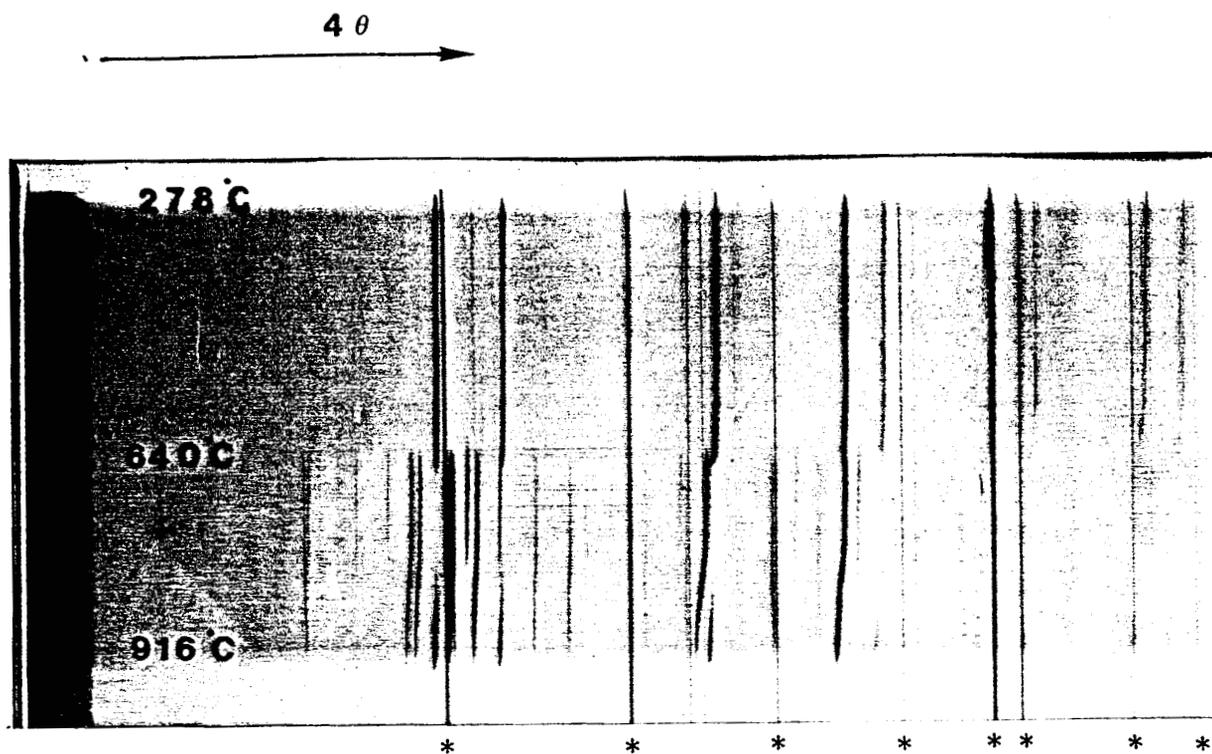
trie rhomboédrique, analogues à celles mises en évidence au sein des systèmes  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$  (3).

C'est la phase  $\beta_2$  qui apparaît dans tous les cas en premier lors de la décomposition de la phase  $\delta_T$  trempée. La température de décomposition augmente à la fois avec  $n$  et  $x$ . Lorsque la composition des échantillons passe de  $n=0,10$   $x=0\%$  à  $n=0,30$   $x=22\%$  la température limite de stabilité passe de 480 à 650°C environ. Il faut aussi noter que dans tous les cas la décomposition de  $\delta_T$  est complète. Pour les domaines  $0,20 < n < 0,30$  le diffractogramme  $x$  met ensuite en évidence une transition de phase de type  $\beta_2 \longrightarrow \beta_1$  analogue à celle observée par CONFLANT (3) à une température voisine de 780°C. A plus haute température les échantillons subissent une nouvelle transition de phase du type  $\beta_1 \longrightarrow \delta$ . L'entrée dans le domaine de stabilité de cette dernière se fait de manière progressive dans un intervalle de température où  $\beta_1$  et  $\delta$  coexistent. Les températures de transition  $\beta_2 \longrightarrow \beta_1$  et  $\beta_1 \longrightarrow \delta$  sont maximales lorsque  $0,20 < n < 0,25$  ( $\approx 790$  et  $950^\circ\text{C}$  respectivement pour  $x=0\%$ ). En raison des évolutions différentes des températures de ces transitions, l'intervalle de température dans lequel la phase  $\beta_1$  est observée est maximum pour  $0,20 < n < 0,25$  et nul lorsque  $n \approx 0,10$  et  $n \approx 0,30$ .

Les températures de transition n'évoluent pas par contre de façon significative avec le taux  $x$  de  $\text{PbO}$  lorsque  $n$  reste constant.

Les courbes d'analyse thermique différentielle permettent de caractériser par un effet thermique chacune des transformations. La décomposition de la phase  $\delta_T$  trempée en phase rhomboédrique s'accompagne d'un effet exothermique. Ceci est en bon accord avec son caractère métastable. Aux différentes autres transformations correspondent des effets endothermiques au chauffage.

Les figures III.4 et III.5. présentent respectivement le diffractogramme  $x$  en fonction de la température et la courbe d'analyse thermique différentielle correspondant à l'échantillon  $n=0,30$   $x=22\%$ . Le cliché de diffraction  $x$  a été étalonné par les réflexions de  $\text{KCl}$ ; un affinement du paramètre de maille de la phase trempée a été réalisé à différentes températures.



\* : raies de KCl

Figure III.4. : Spectre de diffraction X de la phase  $\delta$  en fonction de la température d'un échantillon trempé de composition  $n=0,30$   $x=22\%$

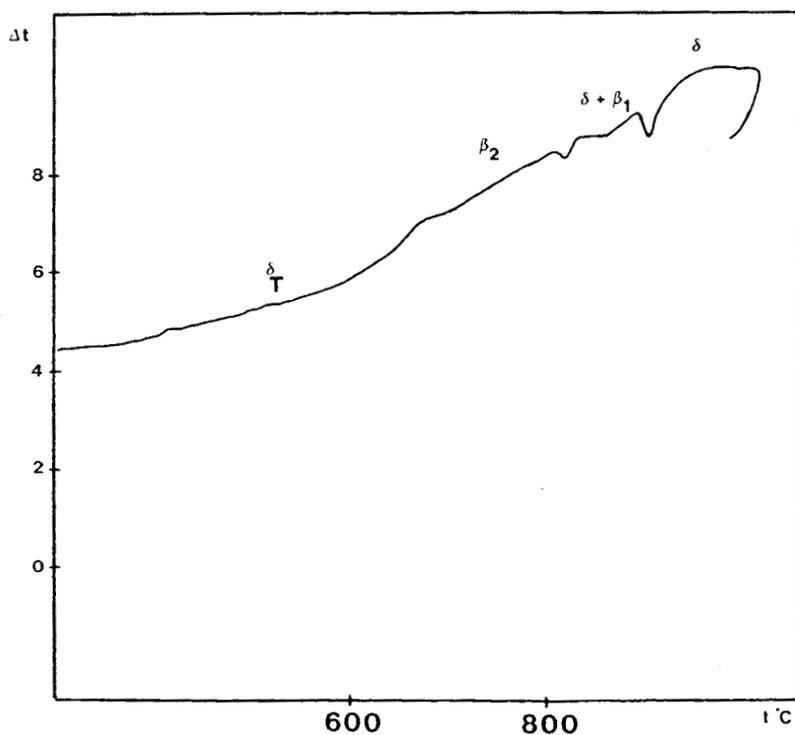


Figure III.5. : Analyse thermique différentielle d'un échantillon trempé de composition  $n=0,30$   $x=22\%$

La figure III.6. présente l'évolution de ce paramètre entre 280 et 600°C. La température de la transition  $\beta_1 \longrightarrow \delta$  élevée ( $\approx 900^\circ\text{C}$ ) et l'intervalle de température important dans lequel les phases  $\beta_1$  et  $\delta$  coexistent ( $80^\circ\text{C}$ ) n'a pas permis de visualiser la forme  $\delta$  stable à l'état pur et de présenter l'évolution du paramètre de maille de cette forme en fonction de la température, afin de la comparer à celle de la forme trempée dans ce domaine de composition.

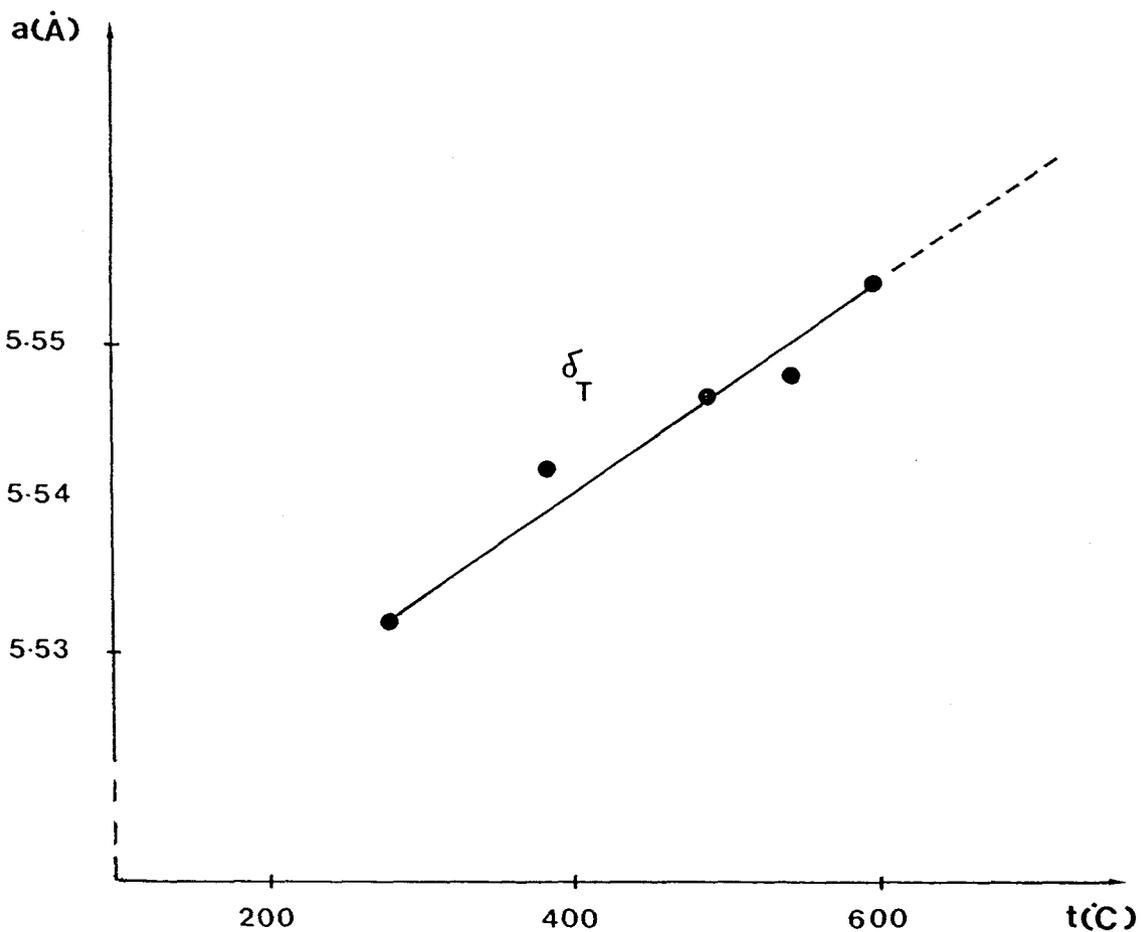
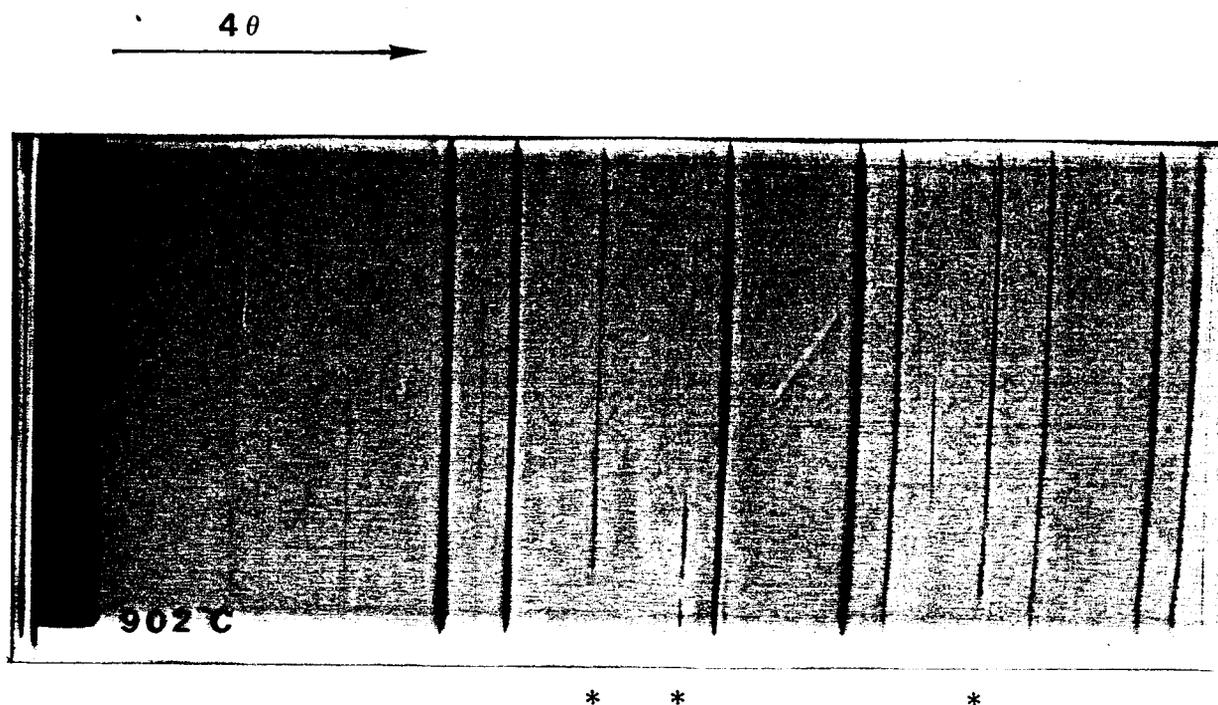


Figure III.6. : Evolution du paramètre de maille de la phase  $\delta$  en fonction de la température d'un échantillon trempé de composition  $n=0,30$   $x=22\%$

Les échantillons de fractions molaires  $0,35 \leq n \leq 0,50$  ont un comportement thermique différent des précédents. La structure fluorine se maintient jusqu'à  $800^\circ\text{C}$  environ. Entre  $800$  et  $900^\circ\text{C}$  elle se décompose partiellement en une phase de symétrie rhomboédrique de type  $\text{LaOF}$  (4). La stabilisation relative de ces deux phases est difficile à bien évaluer. En effet, il faut rappeler que par trempe à l'air à partir de  $920^\circ\text{C}$  c'est la phase  $\delta$  qui est obtenue pure. La quantité d'énergie mise en jeu lors de cette transformation est faible car elle n'a jamais pu être caractérisée par un pic en analyse thermique différentielle.

Le diffractogramme X de l'échantillon " $n=0,40 - x=17\%$ " présenté sur la figure III.7., montre la stabilité de la phase  $\delta$  jusque  $820^\circ\text{C}$ . L'affinement du paramètre de maille de cette phase a été réalisé en utilisant les réflexions de l'or pour étalonner le cliché. L'évolution de ce paramètre en fonction de la température est reportée sur la figure III.8. On observe 2 domaines d'évolution linéaires comme dans le cas du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  attribuables comme dans ce cas à l'existence de deux variétés de la phase  $\delta$ ; l'une métastable à basse température et correspondant à la phase trempée, l'autre stable à haute température. La transformation de l'une en l'autre a lieu vers  $625^\circ\text{C}$  pour la composition " $n=0,40 - x=17\%$ ".



\* : raies de l'or

Figure III.7.

Spectre de diffraction X en fonction de la température  
d'un échantillon trempé de composition  $n=0,40$   $x=17\%$

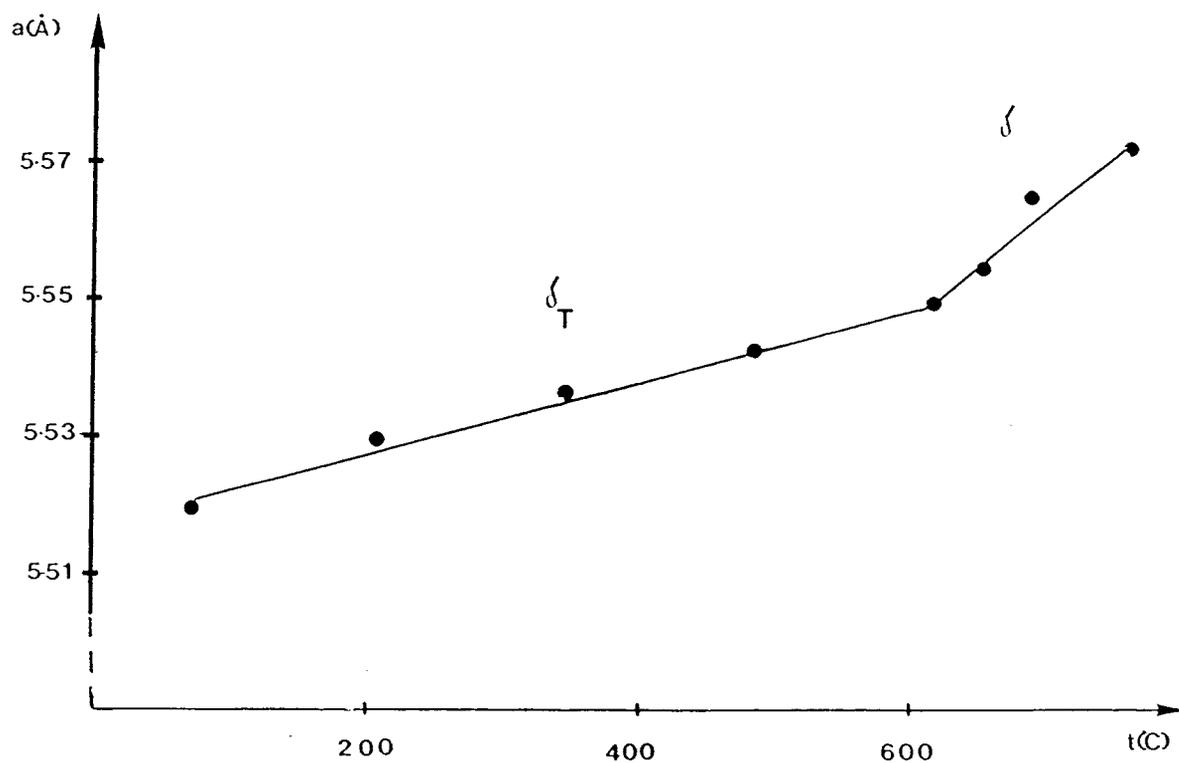


Figure III.8.

Evolution du paramètre de maille en fonction de la  
température d'un échantillon trempé de composition  $n=0,40$   $x=17\%$

### III. 3. Etude des propriétés électriques

Les phases se formant lors du traitement thermique de la solution solide trempée ayant été identifiées, l'étude des propriétés électriques a été entreprise dans le but d'évaluer la conductivité de cette phase et celle des phases se formant par décomposition et d'en préciser l'origine.

#### III. 3. 1. Mesure de la conductivité

##### III. 3. 1. 1. Mode opératoire

Les mesures de la conductivité ont été réalisées par spectroscopie d'impédance en utilisant l'appareillage et la technique de préparation des échantillons décrits au chapitre II. Dans chaque cas le produit synthétisé à l'état solide subit un broyage en mortier d'agate puis est ensuite mis sous forme de pastille par pressage sous  $500\text{Kg/cm}^2$ , puis fritté. Les températures de frittage des échantillons riches en  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  ont été au maximum de  $1160^\circ\text{C}$  ; pour les compositions riches à la fois en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{PbO}$  les bas points de fusion ont permis des températures de frittage plus basses. Celles-ci ont été, pour la quasi-totalité des échantillons, voisines de  $800^\circ\text{C}$ . L'échantillon  $n=0,10$   $x=15\%$  a été fritté à une température inférieure ( $750^\circ\text{C}$ ). Son étude en conductivité a été limitée aussi à cette température. Le traitement de frittage a duré dans chaque cas 24h et a été suivi d'une trempe à l'air de la pastille. Pour chaque série d'échantillons de fraction molaire  $n$  donnée l'efficacité de la trempe de la phase  $\delta$  a été contrôlée par diffractométrie X. La trempe s'est révélée impossible pour  $n=0,50$  et les échantillons correspondants n'ont donc pu être étudiés en conductimétrie.

La compacité alors obtenue pour ce type d'échantillons a toujours été supérieure à 80%. Le dépôt d'électrodes d'or sur les deux faces planes opposées a été effectué par l'intermédiaire d'une laque. Un traitement de chaque pastille

le à 150°C pendant quelques heures suivi du contrôle de la bonne conductivité des électrodes a été réalisé avant d'entreprendre les mesures.

### III. 3. 2. Résultats

Les mesures de la conductivité ont été effectuées, excepté pour l'échantillon  $n=0,10$   $x=15\%$ , entre 300 et 800°C au chauffage et au refroidissement. Nous n'avons jamais observé sur les spectres d'impédance complexe de contribution bien différenciée des joints de grains. Cependant de faibles déformations du cercle de l'électrolyte à basse température pourraient être dues à ce phénomène. Leur incidence sur la valeur de la résistance apparaît toutefois assez faible. Les valeurs indiquées contiennent donc à côté de la contribution intragranulaire majoritaire, une possible contribution intergranulaire. Une étude visant à corréler la conductivité et la capacité en rendra compte au § III.4. Les spectres de diffraction X de poudre réalisés à l'issue du cycle de mesure pour l'ensemble des échantillons étudiés jusqu'à 800°C ont mis en évidence la décomposition au moins partielle de la phase  $\delta_T$  trempée.

Cette décomposition est totale lorsque les échantillons sont riches en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $n=0,10$   $x=0$  et 10%) et partielle dans tous les autres cas. Le comportement des matériaux de fraction molaire élevée  $n>0,10$  est donc sensiblement différent de celui observé lors de l'étude par diffractométrie X en fonction de la température. En effet, pour  $n\leq 0,30$  une décomposition totale avait été observée alors que pour les échantillons de fraction molaire  $n>0,35$  la phase  $\delta_T$  trempée s'était révélée stable jusqu'à 800°C. Cette différence ne peut résulter que des écarts entre les traitements thermiques inhérents à chacune des méthodes (chauffe régulière 20 à 30°/h dans l'étude par diffraction X ; recuits de 1 heure à des températures fixes tous les 20°C au chauffage et au refroidissement lors des mesures de conductivité).

Les courbes  $\text{Log } \sigma = f(10^3/T)$  obtenues à partir des mesures enregistrées au chauffage et au refroidissement pour quelques échantillons caractéristi-

ques sont regroupés sur la figure III.9. ( $n=0,10$   $x=0\%$  ;  $n=0,20$   $x=0\%$  et  $20\%$  ;  $n=0,40$   $x=17\%$ ).

Le décalage important observé dans le domaine basse température entre les valeurs de la conductivité au chauffage et au refroidissement caractérise bien la disparition de la phase  $\delta$  lors du traitement. Dans ces conditions les mesures au refroidissement portent sur des phases de nature différente.

Dans le cas de l'échantillon  $n=0,10$   $x=0\%$  la décomposition de  $\delta_T$  au chauffage vers  $450^\circ\text{C}$  s'accompagne d'une diminution de la conductivité qui atteint pratiquement un ordre de grandeur. Lorsque la température s'élève, on observe ensuite deux domaines d'évolution de type Arrhénius de  $490$  à  $610^\circ\text{C}$  et de  $650$  à  $800^\circ\text{C}$  séparés par une zone de transition.

Ils correspondent respectivement aux domaines d'existence des phases de type  $\beta_2$  et  $\delta$ .

Au refroidissement la zone de transition  $\delta \longrightarrow \beta_2$  présente une hystérèse de température d'environ  $30^\circ\text{C}$ . Dans l'intervalle de température où, au chauffage et au refroidissement la phase  $\beta_2$  est pure, les valeurs en montée et descente de température sont tout à fait comparables. La continuité dans la courbe de variation à partir du domaine de  $\beta_2$  lors du refroidissement confirme bien alors la stabilité de cette phase jusqu'à la température ambiante.

La pureté des phases  $\delta$  (domaine métastable et stable) et  $\beta_2$  dans les différents domaines a été attestée par l'étude par diffractométrie X durant le chauffage et à l'issue du cycle.

Dans le cas des échantillons  $n=0,20$   $x=0$  et  $20\%$  l'allure générale des courbes est la même que celle décrite précédemment. L'étude par diffraction X a cependant mis en évidence quelques différences notables. Dans chaque cas le domaine linéaire de basse température correspond à la phase  $\delta_T$  trempée métastable. Pour  $x=0\%$   $\delta_T$  se décompose de façon totale en  $\beta_2$  entre  $490$  et  $560^\circ\text{C}$  environ et le domaine linéaire observé entre  $560$  et  $750^\circ\text{C}$  est caractéristique de cette seconde phase. De  $750$  à  $780^\circ\text{C}$   $\beta_2$  se transforme en  $\beta_1$  qui, elle même, commence immédiatement à se transformer en phase  $\delta$ . Le saut de conductivité ob-

servé alors correspond à la superposition de ces deux phénomènes.

Conformément aux résultats obtenus dans le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ , on note une augmentation de stabilité de  $\delta$  quand le taux de PbO s'accroît ; la décomposition commence en effet à une température sensiblement plus élevée dans le cas de l'échantillon  $x=20\%$  mais la différence est toutefois moins sensible que dans le premier système ternaire avec  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Lors du refroidissement la transformation  $\delta \longrightarrow \beta_1$  est lente et incomplète. Lorsque la température diminue la fraction de  $\beta_1$  formée se transforme à son tour en  $\beta_2$ . Le cliché de diffraction X effectué après le cycle de mesures caractérise la présence d'un mélange des deux solutions solides  $\delta$  et  $\beta_2$ . Le domaine linéaire observé au refroidissement correspond donc à la conductivité due à ce mélange biphasé.

L'allure de la courbe correspondant à l'échantillon  $n=0,40$  - $x=17\%$  lors du chauffage montre une cassure dans le domaine 630 à 660°C. D'après les résultats de la diffraction X à haute température, celle-ci est associée au passage de la forme  $\delta_T$  trempée à la forme  $\delta$ . Compte tenu de la température atteinte en fin de chauffage ( $\approx 800^\circ\text{C}$ ) le cliché de diffraction X réalisé en fin de mesures montre la présence d'une faible proportion de solution solide de type LaOF.

### III. 3. 3. Discussion des résultats des mesures électriques

L'exploitation quantitative des résultats de conductivité a été faite uniquement à partir des mesures réalisées au chauffage ; les courbes tracées au refroidissement correspondant généralement vers les basses températures à des matériaux biphasés.

Les figures III.10. et III.11. montrent les évolutions des courbes  $\text{Log } \sigma = f(10^3/T)$  respectivement en fonction de la fraction molaire  $n$  en l'absence de PbO et en fonction du taux  $x$  de PbO substitué à  $\text{BiO}_{1,5}$  pour des échantillons de fraction molaire  $n=0,30$ .

A basse température, toutes les courbes reflètent le comportement de la forme  $\delta_T$  trempée.

En ce qui concerne l'échantillon le plus "instable" correspondant à la fraction molaire  $n=0,10$ , la décomposition de  $\delta_T$  intervient dès  $450^\circ\text{C}$ . La température de recuit évolue ensuite fortement avec  $n$ . Ainsi pour les échantillons de fraction molaire  $n=0,30$  ( $x=0\%$ ) la phase  $\delta_T$  est stable jusque vers  $580^\circ\text{C}$ . Les figures III.12 et III.13 rassemblent les valeurs de conductivité isotherme ( $440^\circ\text{C}$ ) et des énergies d'activation.

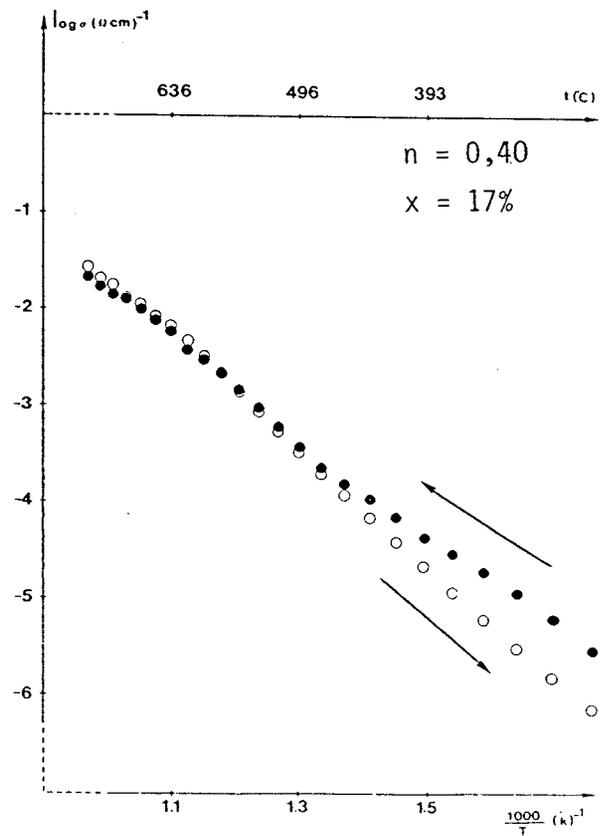
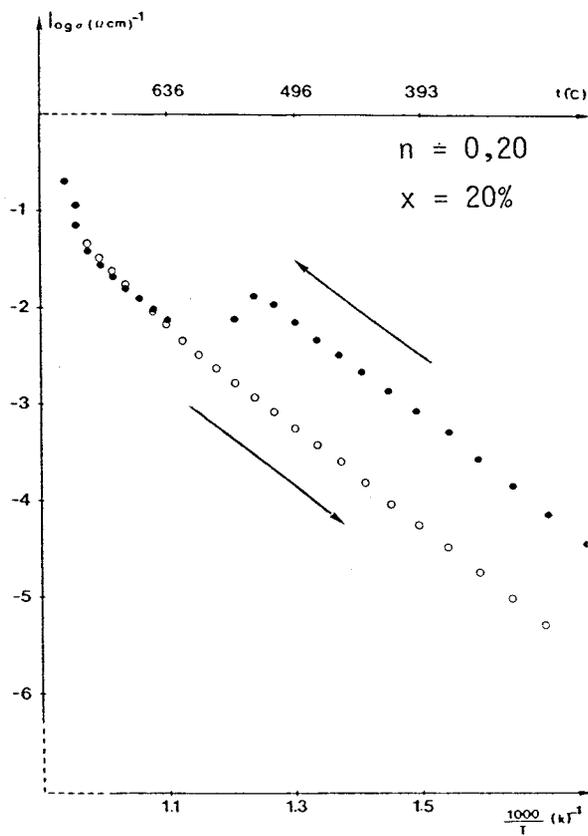
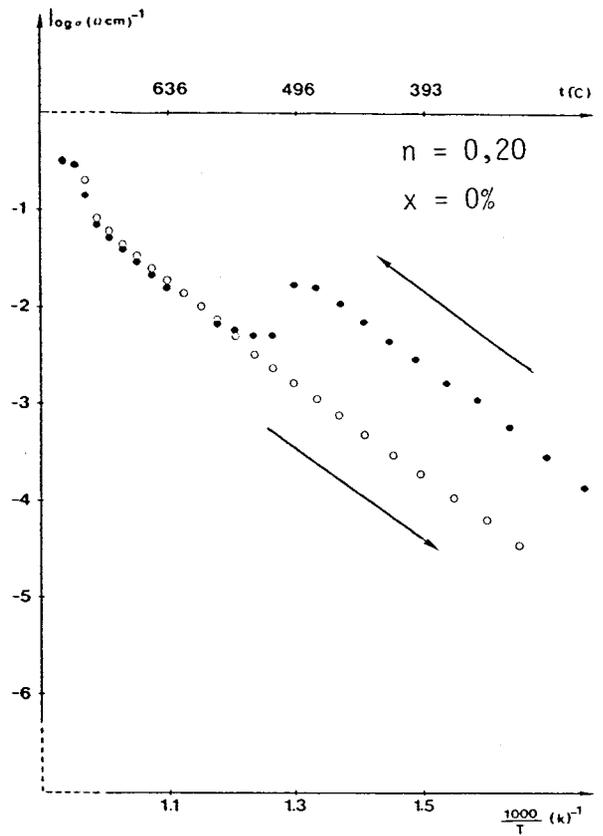
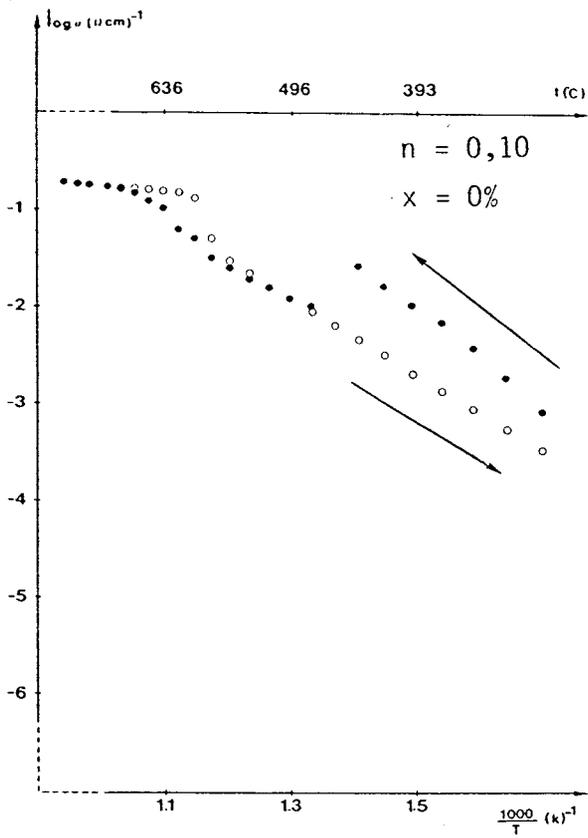


Figure III.9. : Evolution de la conductivité en fonction de la température

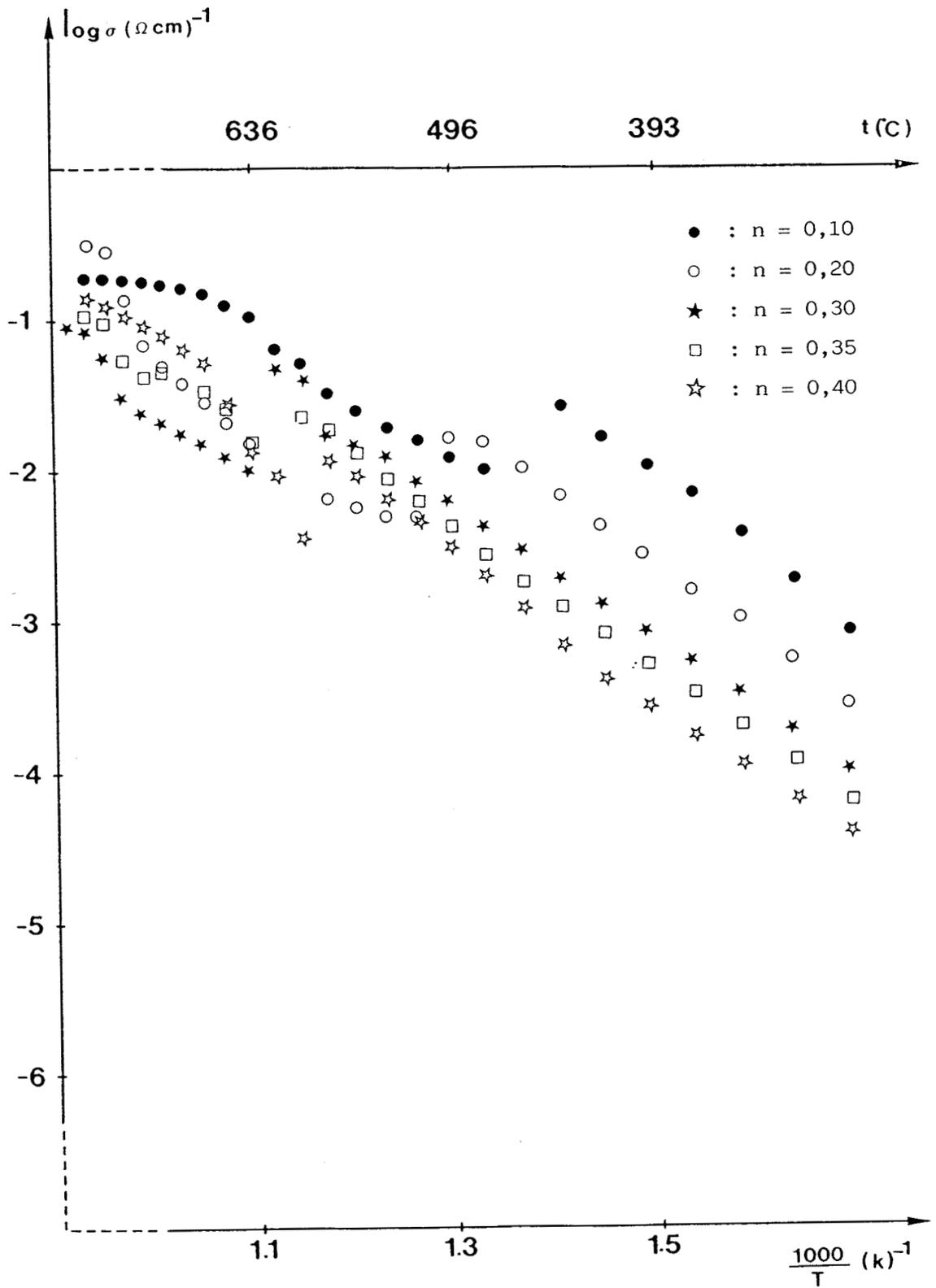


Figure III. 10. : Evolution de la conductivité en fonction de la température au sein du binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$

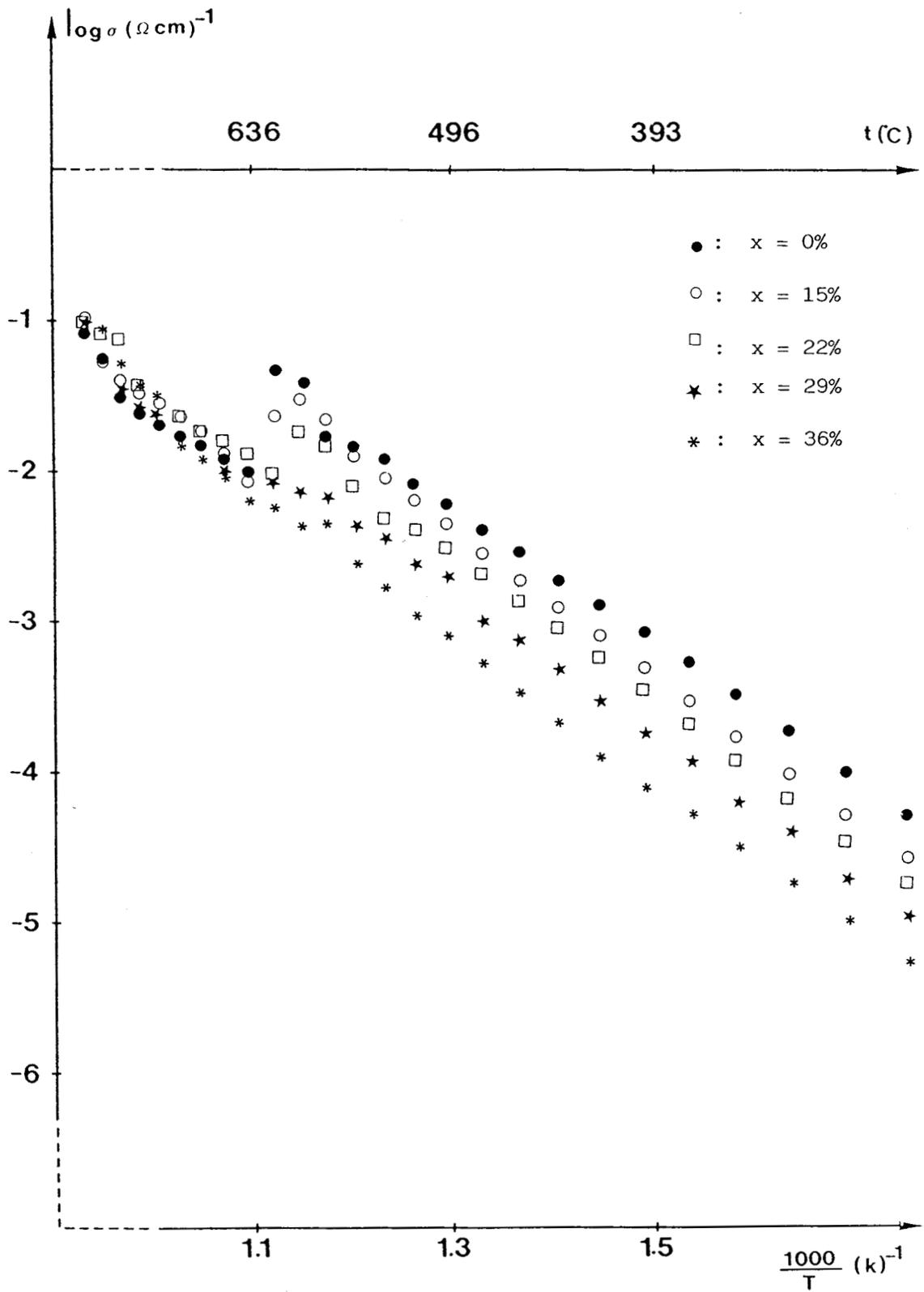


Figure III. 11. Evolution de la conductivité en fonction du taux de PbO sur la ligne  $n=0,30$

L'évolution de  $\sigma$  qui caractérise la diminution progressive de la conductivité en fonction du taux de dopant ajouté à  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  est conforme aux résultats relatifs aux systèmes  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  rapportés par IWAHARA (1) et VERKERK (5).

En ce qui concerne l'énergie d'activation, la variation est de faible amplitude en fonction de  $n$ . Elle reste voisine de 0,95eV ce qui est de l'ordre de grandeur habituel dans les formes basse température des structures de type  $\delta$ , ( $\approx 1,05\text{eV}$  valeur moyenne dans les systèmes étudiés par VERKERK (5)). Bien que l'amplitude de variation soit peu importante nous observons cependant un minimum au voisinage de  $n=0,30$ . Ceci correspond très exactement au comportement observé dans les systèmes  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$  qui présentent tous deux un minimum d'énergie d'activation au voisinage de  $n=0,30\text{-}0,35$ . Il n'est pas possible à partir des éléments en notre possession d'en justifier l'existence.

Les figures III.14 et III.15 présentent les évolutions des conductivités isothermes à 440 et 560°C et de l'énergie d'activation de  $\delta_T$  en fonction du taux  $x$  de  $\text{PbO}$  substitué à  $\text{BiO}_{1,5}$  pour  $n=0,30$ . La décomposition de la phase trempée conduit à la phase  $\beta_2$ . La gamme de température dans laquelle cette dernière est stable, n'évoluant que très peu avec le taux  $x$  lorsque  $n$  reste constant, nous avons pu également présenter l'évolution de la conductivité à 720°C de  $\beta_2$  (figure III.16). La variation correspondante de l'énergie d'activation est reportée sur la figure III.17.

L'accroissement du taux de  $\text{PbO}$  s'accompagne aussi d'une diminution de la conductivité et d'une légère augmentation de l'énergie d'activation. S'agissant du domaine basse température ( $\delta_T$  trempée) figure III.14, cette variation est conforme aux observations faites au sein du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ . L'origine de cette diminution de  $\sigma$  a été liée à l'existence éventuelle de phénomènes d'associations de lacunes, mais surtout au comportement sensiblement différent des ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$  dans cette gamme de température.

Par contre, à 720°C, ces phénomènes ont totalement disparu, ce qui est confirmé par la diminution globale des énergies d'activation qui passent d'une valeur moyenne de 0,95eV à une valeur moyenne d'environ 0,80eV. Simultané-

ment la conductivité isotherme croît légèrement en fonction de  $x$  conformément aux observations faites concernant le comportement analogue des ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  au sein de la structure  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .



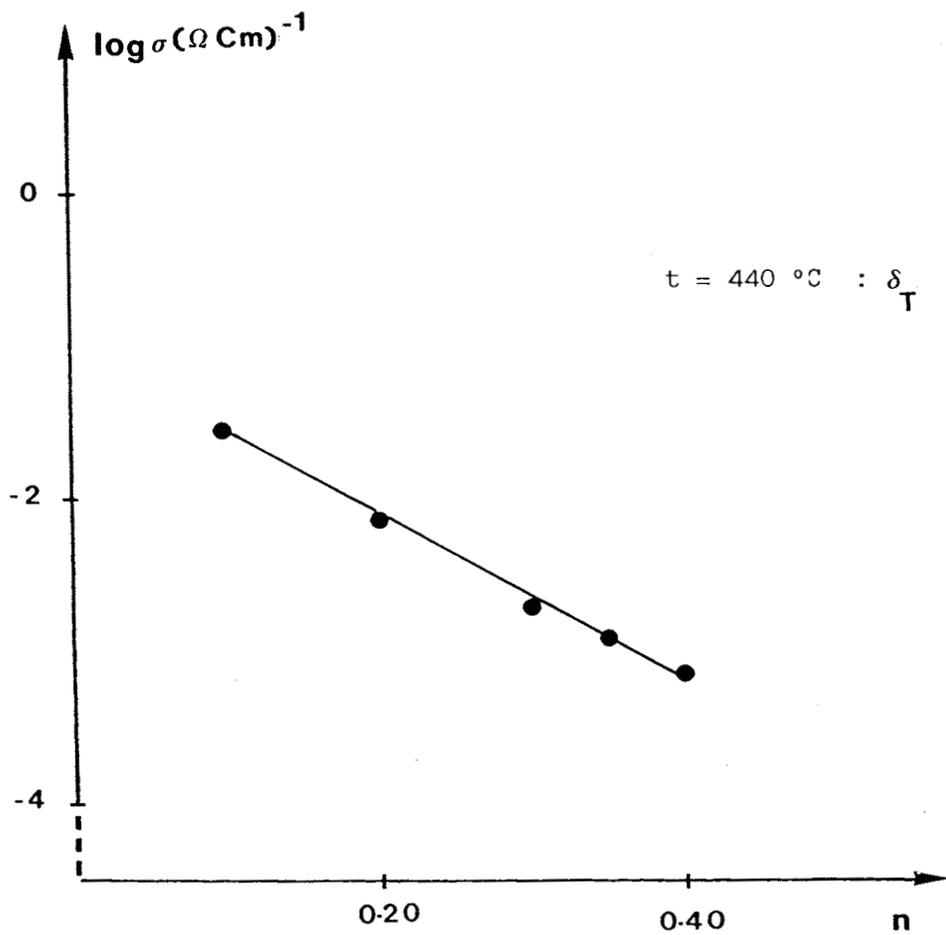


Figure III.12. : Evolution de la conductivité isotherme en fonction de n au sein du binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$

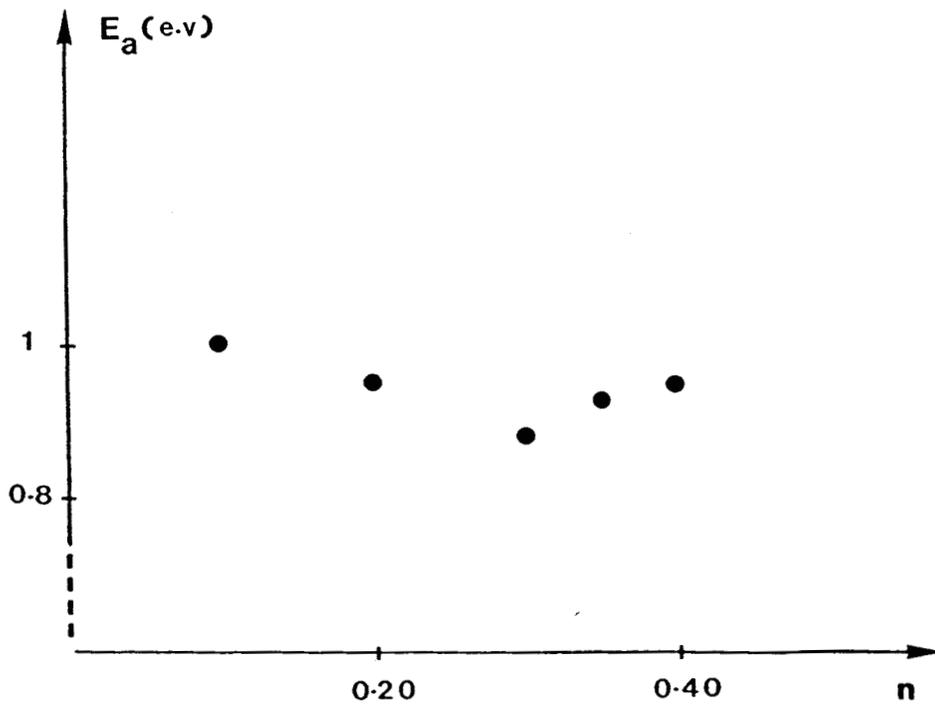


Figure III.13. : Variation de l'énergie d'activation de  $\delta$  trempée en fonction de n au sein du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$

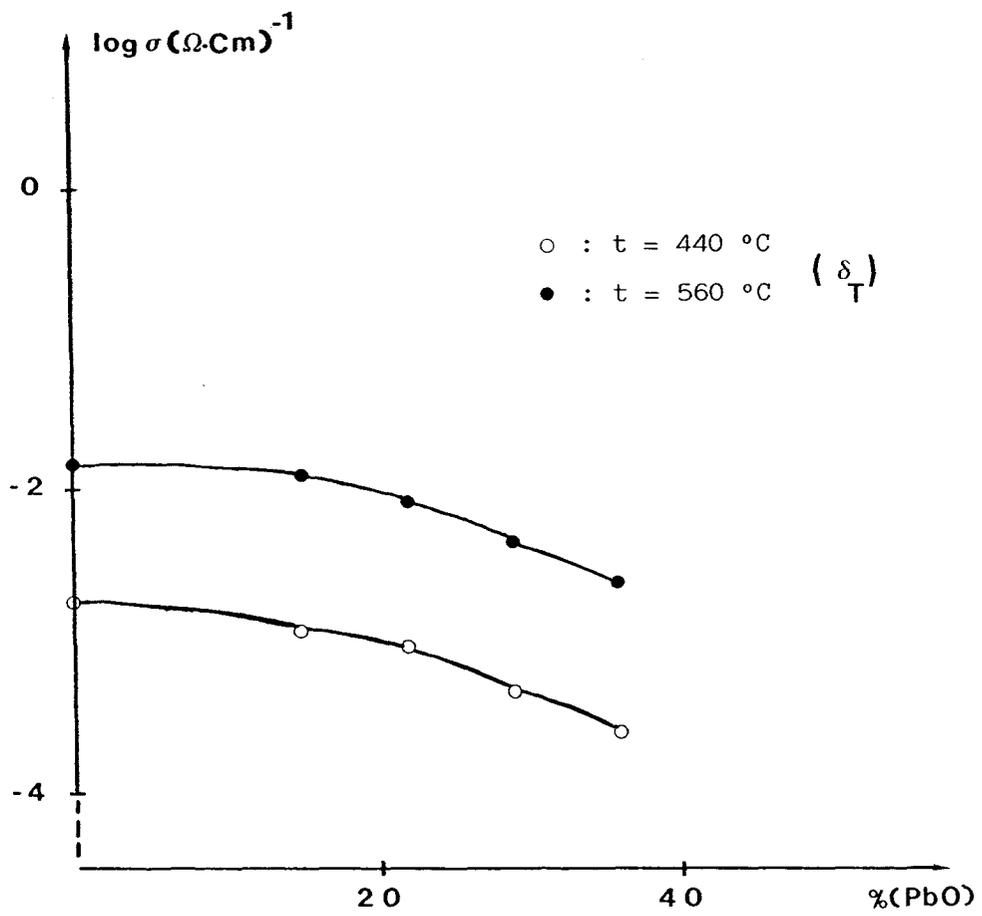


Figure III.14. : Variation isotherme de la conductivité pour le pseudo-binaire  $n=0,30$

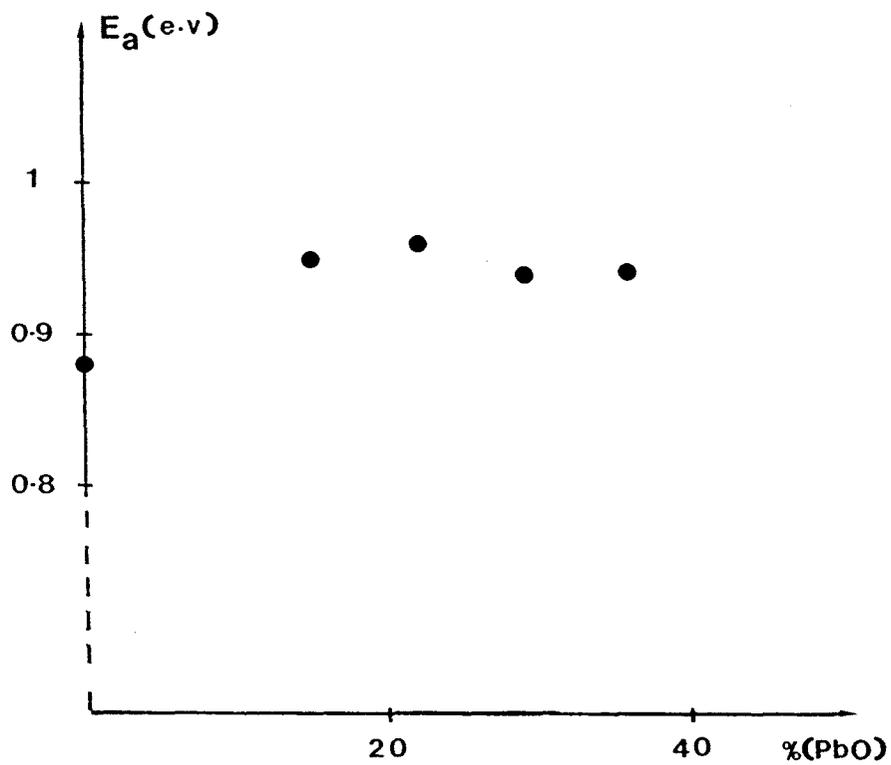


Figure III.15. : Variation de l'énergie d'activation pour le pseudo-binaire  $n=0,30$  à basse température ( $\delta_T$ )

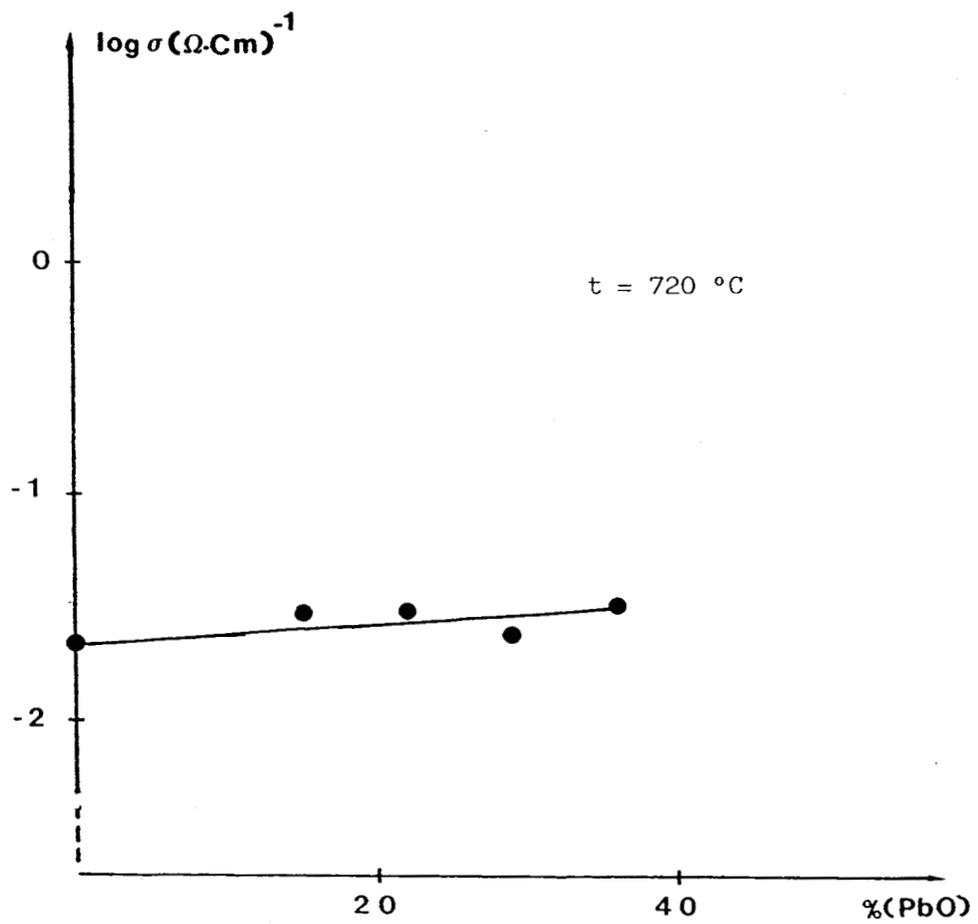


Figure III.16. : Variation isotherme de la conductivité de la phase rhomboédrique  $\beta_2$  pour le pseudo-binaire  $n=0,30$

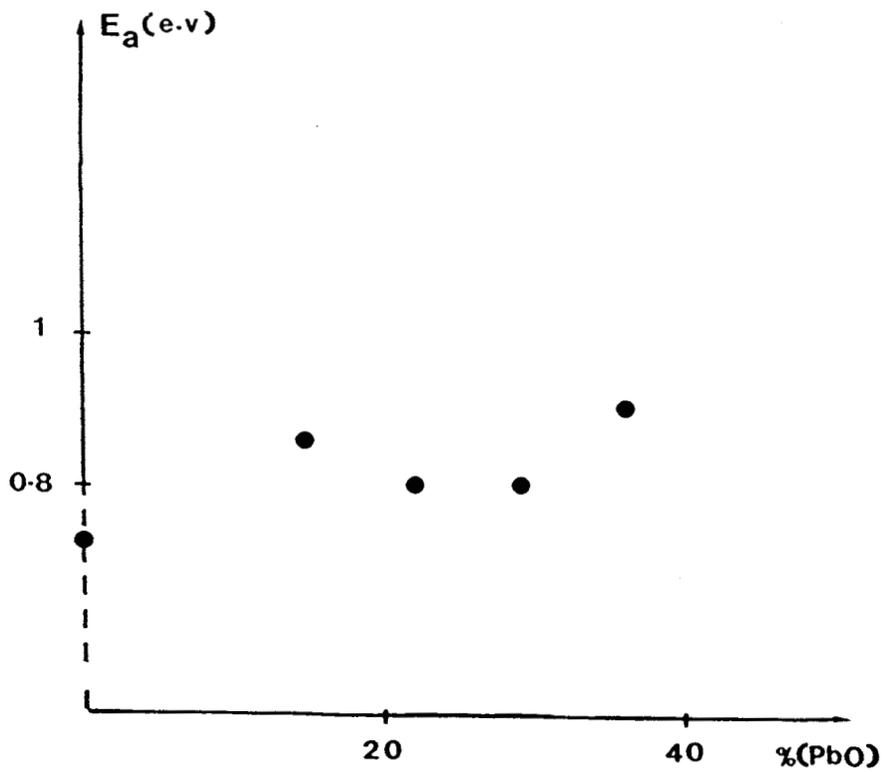


Figure III.17. : Variation de l'énergie d'activation de la phase rhomboédrique  $\beta_2$  du pseudo-binaire  $n=0,30$

### III. 3. 4. Mesure du nombre de transport des ions $O^{2-}$

Ces mesures ont été réalisées sur des échantillons de fraction molaire  $n=0,30$  afin de permettre la corrélation des résultats avec ceux présentés au paragraphe précédent. Le choix des compositions ( $x=0\%$  et  $15\%$ ) devait permettre également, d'une part de comparer nos résultats avec ceux présentés par IWAHARA pour les composés voisins du binaire  $Bi_2O_3-Sm_2O_3$ , d'autre part d'examiner l'influence de l'addition de  $PbO$ .

Le principe de la mesure ainsi que le mode opératoire sont identiques à ceux décrits au chapitre II.

Les échantillons préparés sous forme de lingots cylindriques usinés puis frittés à  $1200^\circ C$ , cette température élevée permettant d'atteindre de bonnes compacités. Un recuit est effectué à  $960^\circ C$  avant de réaliser la trempe à l'air des échantillons.

Le contrôle visuel des échantillons montre qu'après traitement, les échantillons ne présentent aucune trace de fissure.

Une vérification de l'efficacité de la trempe de la phase  $\delta$  est faite par diffractométrie X, puis les échantillons sont recouverts d'électrodes d'or déposées par peinture d'une laque.

Les mesures sont effectuées pour chacune des compositions, entre  $300$  et  $820^\circ C$  par pas de  $50^\circ C$  au chauffage et au refroidissement.

De  $300$  à  $500^\circ C$  le maintien de l'échantillon 1 heure à la température choisie ne conduit pas à des mesures stables. Entre  $500$  et  $600^\circ C$ , les mesures deviennent possibles et les valeurs de  $t_i$  calculées passent progressivement d'environ  $0,5$  à une valeur voisine de  $1$  au fur et à mesure que l'on élève la température. Au dessus de  $600^\circ C$ , des mesures stables sont obtenues en des temps d'autant plus courts que la température est élevée et les valeurs de  $t_i$  sont très proches de l'unité.

Les figures III.18 et III.19 présentent les variations du nombre de transport en fonction de la température pour les deux échantillons étudiés, lors

d'un cycle chauffage-refroidissement.

Les valeurs obtenues pour une même température au chauffage et au refroidissement sont identiques au dessus d'une température d'environ 600°C. En dessous de cette température, après une très légère hystérèse les valeurs redeviennent aussi pratiquement identiques mais nettement inférieures à 1.

Nous nous sommes interrogés sur la signification réelle de cette diminution de  $t_i$  enregistrée au dessous de 600°C. Il est à noter que celle-ci s'accompagne de l'augmentation très nette du temps de réponse. Elle n'est, par ailleurs, reliée à aucune transition de phase. A cette température, les échantillons se trouvent toujours au chauffage sous forme  $\delta_T$  et sous forme rhomboédrique au refroidissement. Il n'y a donc aucune raison objective de retrouver les mêmes valeurs de  $t_i$  inférieures à 1 pour les deux phases. Pour les mêmes raisons une valeur trop élevée de la résistance de l'échantillon ne semble pas devoir être mise en cause. En effet, au chauffage, la conductivité (fig.III.11) est même un peu supérieure vers 580-600°C qu'immédiatement après la transition qui a lieu vers 615-620°C.

Une autre série de mesures effectuées sur un échantillon ( $n=0,30$   $x=15\%$ ) en forme de pastille de diamètre 20mm et d'épaisseur  $\approx 5$ mm ayant donc une résistance nettement plus faible a conduit rigoureusement aux mêmes résultats malgré l'utilisation d'un millivoltmètre de haute impédance.

Ces différentes expériences nous conduisant à penser que le comportement observé résulte d'une efficacité insuffisante des électrodes d'or utilisées, vis-à-vis de la réaction de dissociation de l'oxygène aux températures inférieures à 550-600°C.

Des résultats récents obtenus au laboratoire (6) ont effectivement montré que de meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant directement la surface de l'électrolyte comme catalyseur de la réaction de dissociation de l'oxygène.

Quoi qu'il en soit et bien que le domaine de recouvrement soit faible une partie des mesures fiables a été réalisée dans une gamme de température corres-

pendant à la présence de la forme  $\delta_T$  trempée. Les valeurs enregistrées pour  $t_{ij}$  très proches de l'unité montrent qu'elle se comporte bien comme un conducteur purement anionique. L'absence de transition de phase à plus basse température permet raisonnablement de penser qu'il en est de même dans tout son domaine d'existence.

Ceci est indiscutable en ce qui concerne la phase rhomboédrique puisque des valeurs de  $t_{ij}$  égales à l'unité sont enregistrées dans les domaines 650-795°C pour le premier échantillon et 650-805°C pour le second, domaines où la diffractométrie X a démontré l'existence de cette seule phase.

Les valeurs que nous obtenons sont, aux températures égales ou supérieures à 600°C très voisines de celles proposées par IWAHARA sur des échantillons  $n=0,20$  et  $n=0,40$  ; la limite de précision de la méthode de la f.e.m. pouvant être estimée à environ 5%. Les valeurs de  $t_{ij}$  obtenues supérieures aux nôtres à 500°C, vont dans le sens de nos conclusions à savoir l'existence d'un transport purement anionique à cette température masqué par une insuffisance d'efficacité des électrodes d'or.

L'utilisation par ces auteurs d'électrodes d'argent permet sans aucun doute à cette température une meilleure adsorption et dissociation de la molécule d'oxygène ; l'inertie chimique à plus haute température nous semble par contre beaucoup plus aléatoire. La présence de PbO dans nos échantillons écarte de toute façon totalement l'éventualité d'utiliser l'argent avec les phases du système ternaire.

Néanmoins, tous les résultats, concordent pour confirmer le caractère au moins fortement majoritaire du transport anionique des charges dans ces solutions solides.

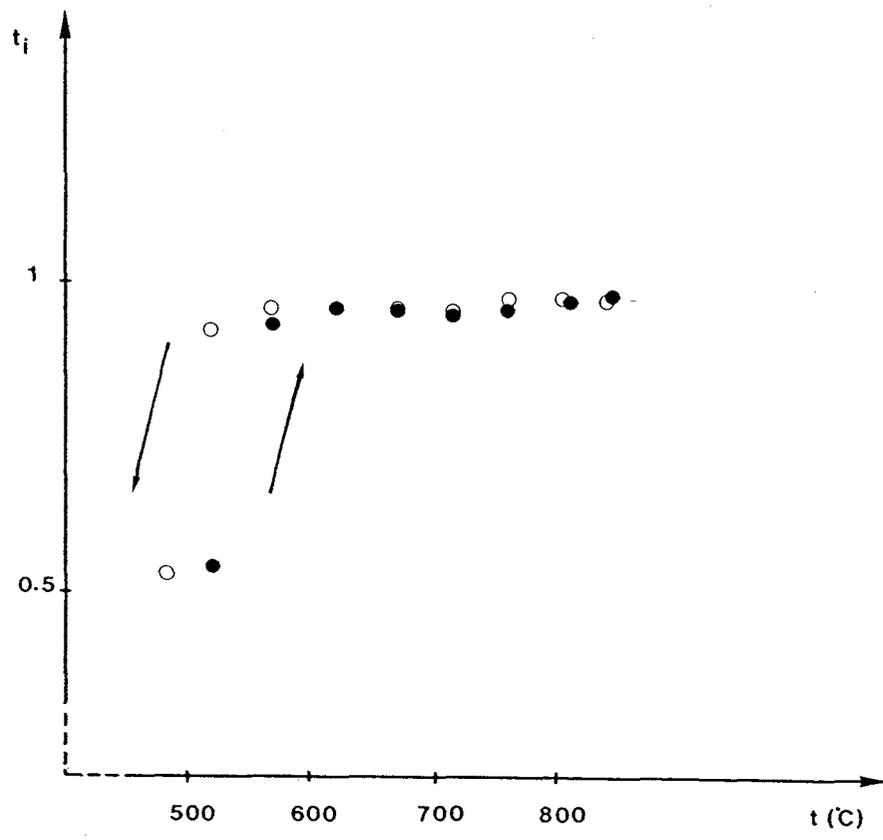


Figure III.18. : Evolution du nombre de transport en fonction de la température pour  $n=0,30$   $x=0\%$

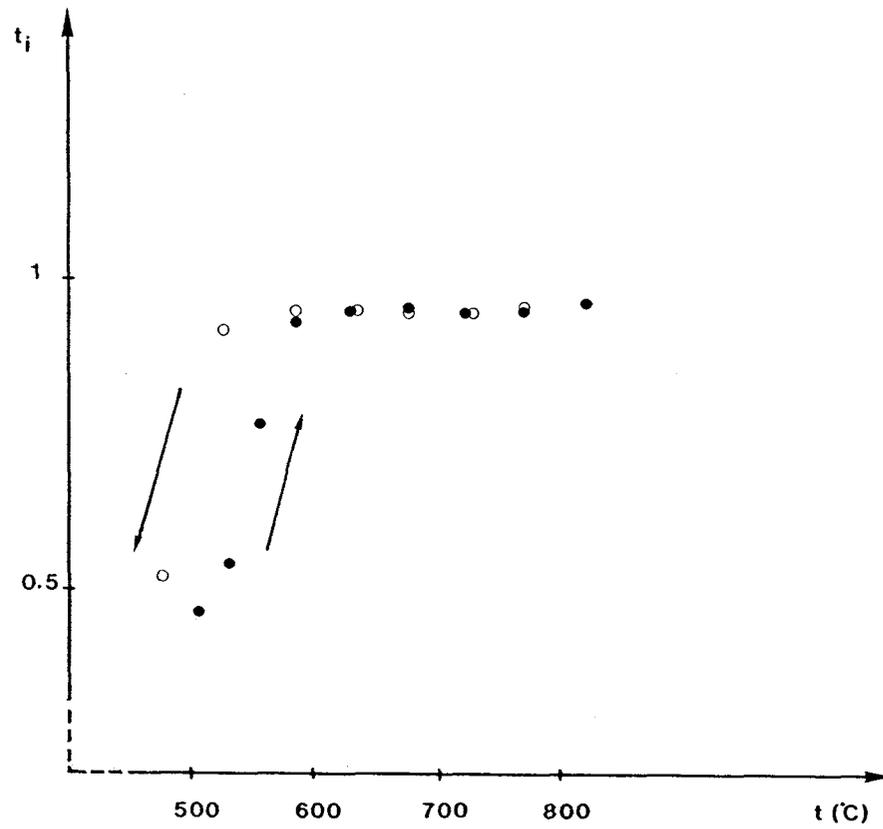


Figure III.19. : Evolution du nombre de transport en fonction de la température pour  $n=0,30$   $x=15\%$

### III. 4. Etude de l'influence des conditions de préparation des échantillons sur les propriétés électriques

#### III. 4. 1. Introduction

Lors des mesures de conductivité nous avons signalé que pour les échantillons étudiés nous n'avons pas noté la présence sur les diagrammes d'impédances complexes de contributions résistives pouvant être attribuées aux joints de grains.

Afin de regarder l'influence réelle de la compacité des échantillons sur l'allure des diagrammes nous avons réalisé une série d'expériences en faisant varier les conditions de broyage. L'influence de la compacité sur l'allure des diagrammes d'impédance et les valeurs de conductivité a été déterminée.

#### III. 4. 2. Processus de préparation des matériaux

##### III. 4. 2. 1. Préparation des produits de départ

Nous avons choisi de réaliser cette étude pour la composition  $n=0,40$   $x=17\%$  pour laquelle la meilleure stabilité thermique des échantillons a été observée. L'étape préliminaire de préparation consiste, comme dans tous les autres cas à réaliser un mélange ternaire intime de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{PbO}$  et  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

Ce mélange est ensuite partagé en 2 parties sensiblement égales en vue d'un broyage dans un mortier à agitation mécanique équipé de billes en agate. Le premier lot est broyé à sec et des fractions de ce lot sont prélevées après des temps d'agitation de 1 heure, 3 heures et 6 heures. Avant d'entreprendre le broyage de la seconde partie, une dispersion du mélange est réalisée dans de l'acétone. Le mélange obtenu est alors soumis au broyage mécanique, avec comme dans le cas du premier lot, des prélèvements après des temps de 1 heure, 3 heures et 6 heures. Six mélanges de départ de modes et de temps de broyages différents sont ainsi obtenus.

### III. 4. 2. 2. Mesure de la granulométrie

#### III. 4. 2. 2. 1. Principe de la méthode

Les mesures ont basées sur le principe de la sédimentation en phase liquide, et sont effectuées en utilisant la méthode de transmission optique. Dans celle-ci, l'équation de la sédimentation de STOKES est combinée avec la relation proportionnelle entre l'absorption et la concentration des particules.

Une particule ayant un diamètre ( $D$ ), une densité ( $P$ ) dans un solvant de densité ( $P_0$ ) et un coefficient de viscosité ( $\eta_0$ ) va se déposer à une vitesse constante selon la loi de la sédimentation de STOKES sous l'effet de la gravité.

En pratique, les particules ont en effet des diamètres variés et la vitesse de sédimentation diffère suivant la taille. Les particules avec un grand diamètre ( $D_1$ ) vont se déposer en premier, suivies successivement par des particules de plus en plus petites comme le montre la fig.III.20.

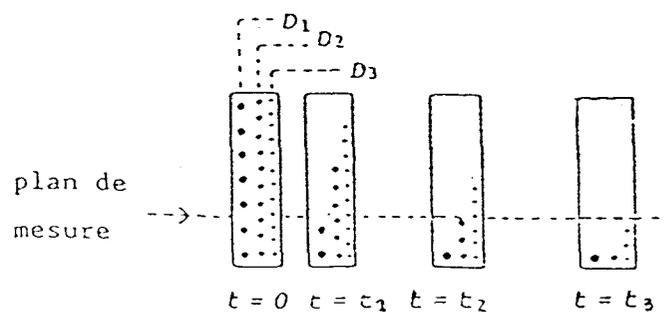


Figure III.20. : Principe de la sédimentation

La relation entre le temps sédimentation et le diamètre des particules est exprimée par l'équation de sédimentation, par pesanteur naturelle :

$$D = \left[ \frac{18 \eta_0 \cdot h}{(P-P_0) g \cdot t} \right]^{\frac{1}{2}}$$

g : accélération gravitationnelle

D : diamètre des particules (cm)

$\eta_0$  : coefficient de viscosité du milieu de dispersion

H : hauteur de sédimentation (cm)

P : densité de l'échantillon ( $\text{g/cm}^3$ )

$P_0$  : densité du milieu de dispersion ( $\text{g/cm}^3$ )

t : temps de sédimentation (s)

La méthode de transmission optique rend compte du degré de sédimentation des particules en mesurant l'intensité de la lumière qui est transmise. Si une source lumineuse est placée sur le plan de mesure, et l'intensité de la lumière transmise mesurée par un détecteur situé sur le côté opposé, on obtient une variation dans la concentration en fonction du temps (fig. III.21.).

La relation entre l'absorption, la taille et le nombre de particules est exprimée comme suit :

$$\text{Log } I_0 - \text{Log } I_i = K \cdot \sum_{i=1}^n K_i N_i D_i^2$$

$I_0$  : Intensité de la lumière incidente

$I_i$  : Intensité de la lumière transmise à travers l'échantillon

K : Coefficient optique de la cellule et la forme des particules

$N_i$  : Nombre de particules  $D_i$

$D_i$  : Diamètre de la particule

$K_i$  : Coefficient d'absorption de la particule  $D_i$

n : Nombre de classe i de particules constituant l'échantillon

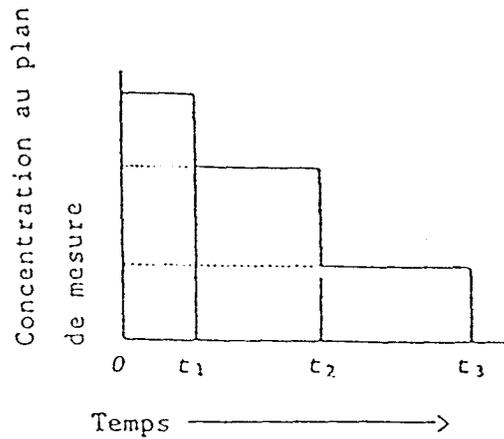


Figure III. 21. : Variation de l'absorption due à la sédimentation en fonction du temps

#### III. 4. 4. 2. 2. Mode opératoire et Résultats

Les mesures ont été effectuées sur un "CAPA-300 Particle Analyzer" HORIBA.

Avant d'entreprendre toute mesure l'état de géométrie et de propreté des cuves parallélipédiques est vérifié. Un étalonnage de l'appareil est effectué à vide en remplissant une cuve à l'aide du liquide dans lequel seront ensuite dispersées les particules d'échantillons. Cet appareil ne pouvant donner de valeurs des rayons des particules suffisamment précises que dans une certaine gamme de taux d'absorption, plusieurs essais sont souvent nécessaires pour amener le taux de dispersion de l'échantillon dans le liquide dans la zone la plus favorable.

La dispersion des différents mélanges a été réalisée dans de l'eau distillée à l'aide d'un générateur à ultra-sons.

La figure III.22 regroupe les différentes courbes temps=f (absorbance) obtenues pour les 6 cas étudiés. A partir des valeurs expérimentales correspondant à ces courbes, le calculateur interne à l'analyseur calcule le diamètre moyen des particules.

Il convient d'insister sur le terme "moyen" caractérisant ce diamètre

puisque chaque échantillon est constitué de 3 sortes de particules et que le calcul de ce diamètre nécessite l'introduction de la densité de l'échantillon que l'on évalue à partir de la densité de chacun des constituants ; ces diamètres sont reportés dans le tableau III.4.

### III. 4. 2. 3. Préparation et contrôle de la qualité des céramiques

Pour chacun des 6 mélanges étudiés, une pastille de 5mm de diamètre et de 3 à 4mm d'épaisseur a été réalisée par compression à l'aide d'une presse hydraulique. Toutes les pastilles ont été frittées à 980°C pendant 9 heures puis trempées.

Dans le cas des échantillons broyés 3 heures, une pastille supplémentaire réalisée pour chacun des 2 modes de préparations (broyage à sec et dans l'acétone) a permis de contrôler par diffraction X la pureté de la phase  $\delta_T$  après la trempe. La compacité de chaque pastille a été calculée à partir de sa masse et de ses dimensions. Connaissant le paramètre de maille de la phase  $\delta$  pour cette composition, la compacité a pu être évaluée dans chaque cas. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau III.5.

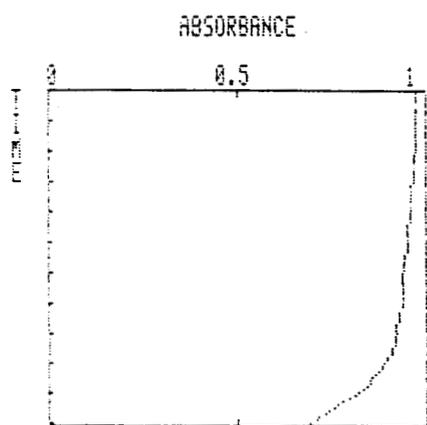
### III. 4. 3. Discussion des résultats

Pour les mesures de granulométrie (tableau III.4) et de compacités (tableau III.5) nous avons tracé les graphes d'évolution des valeurs des résultats en fonction du temps (figure III.23 a et b).

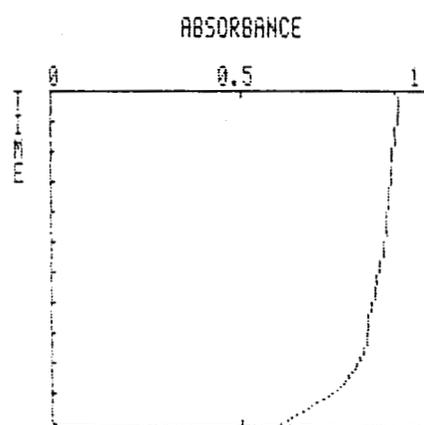
Ces courbes montrent bien la diminution de plus en plus lente de la taille des grains du matériau lorsque le temps de broyage augmente.

SERIE I

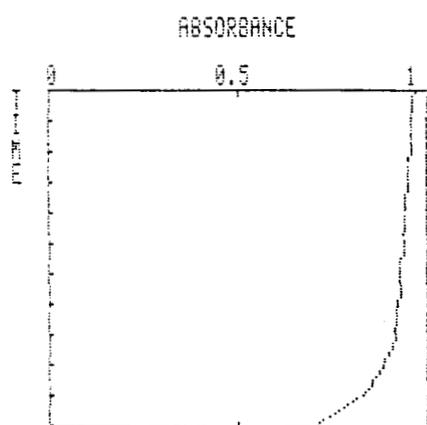
SERIE II



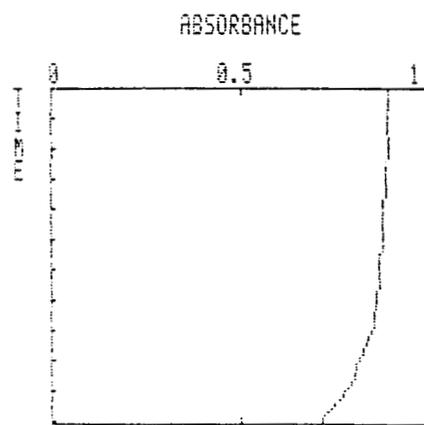
1



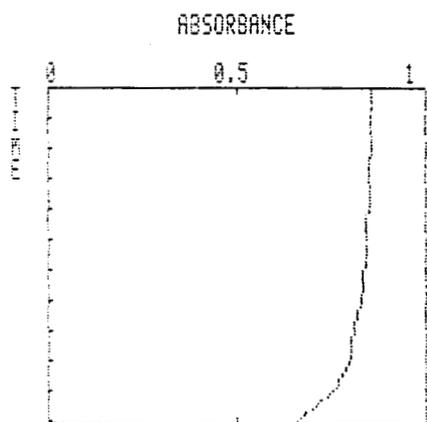
4



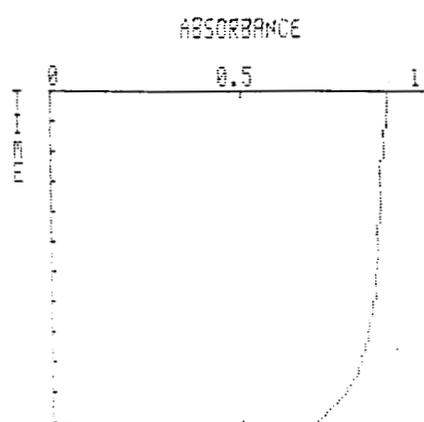
2



5



3



6

Figure III.22.

Variation de l'absorbance en fonction du temps

t (1 et 4) broyage = 1 h

t (2 et 5) broyage = 3 h

t (3 et 6) broyage = 6 h

Tableau III.4.

temps de broyage	Série I (broyage à sec) $d_{\text{moy}} (\mu\text{.m})$	Série II (broyage à l'acétone) $d_{\text{moy.}} (\mu\text{.m})$
1 heure	1,00	0,98
3 heures	0,86	0,82
6 heures	0,74	0,90

Tableau III.5.

temps de broyage	Compacité des échantillons de la série I (%)	Compacité des échantillons de la série II (%)
1 heure	68	72
3 heures	80	85
6 heures	84	88,5

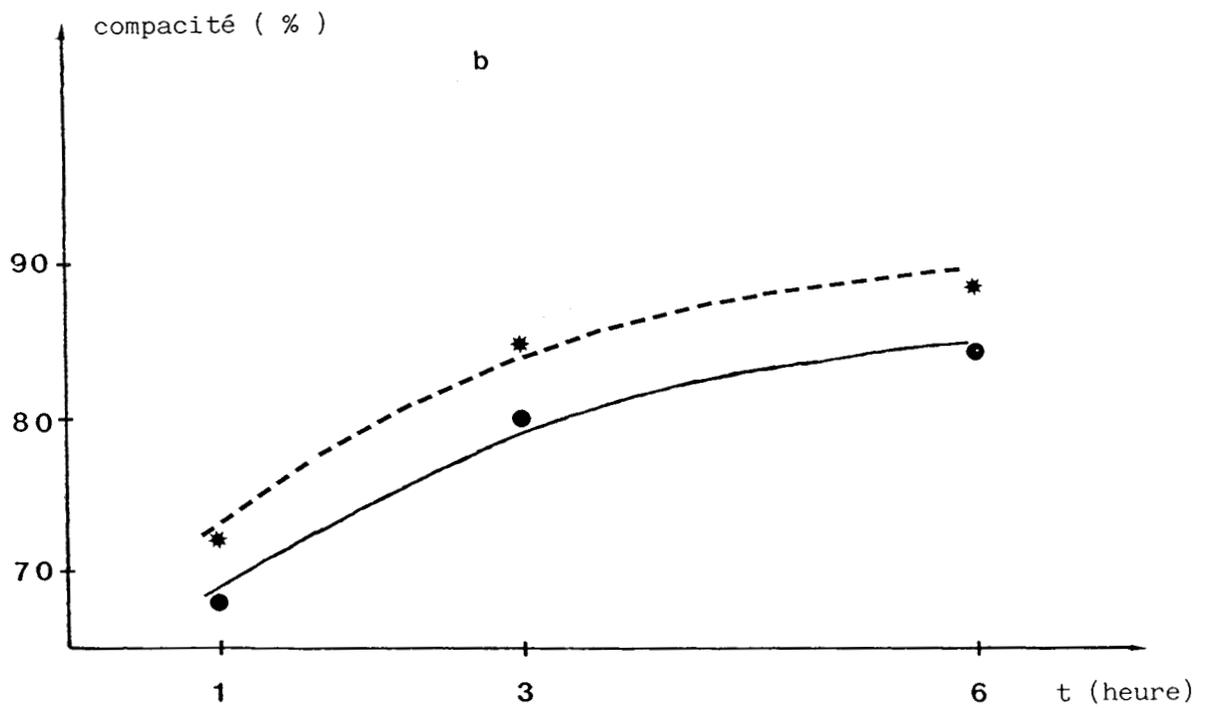
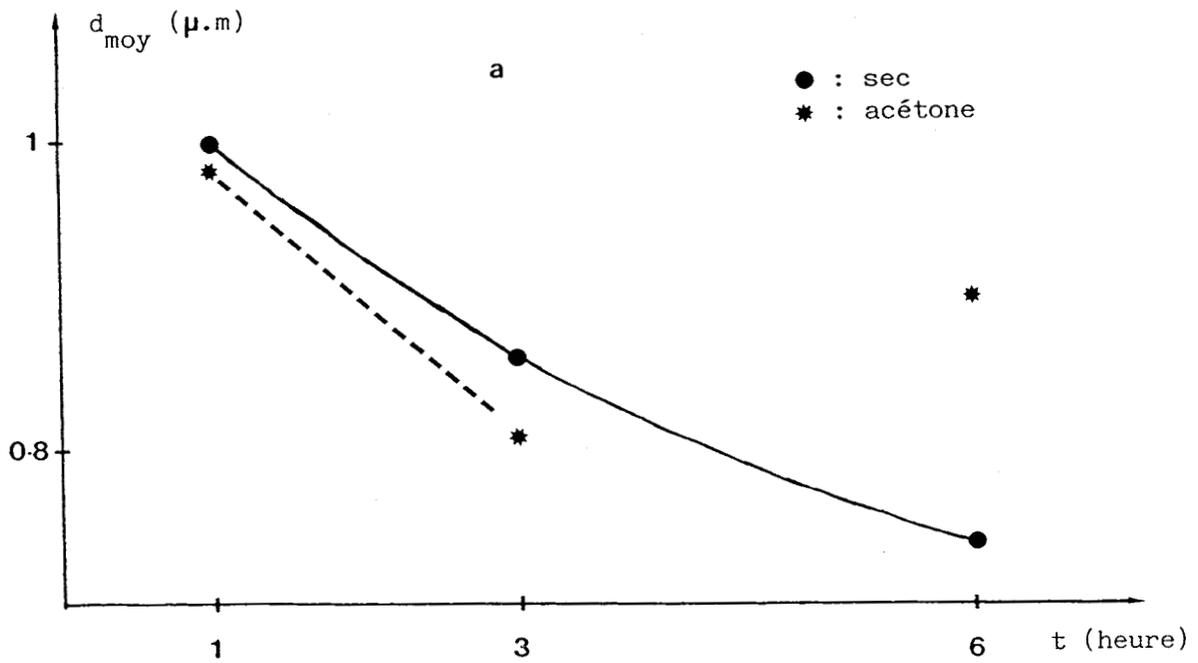


Figure III.23. : (a) : Variation du diamètre moyen des grains en fonction du temps de broyage

(b) : Evolution de la compacité en fonction du temps de broyage

La mesure de taille de grains relative au temps de broyage 6 heures sous acétone (fig. III.23 a) est vraisemblablement entachée d'erreur car après frittage la compacité de l'échantillon correspondant se situe de façon tout à fait régulière sur la courbe de variation. Les résultats montrent que le broyage humide dans l'acétone apporte un gain de compacité d'environ 5% par rapport au broyage à sec, ceci pratiquement indépendamment du temps de broyage.

Tableau III.6.

Série I (broyage à sec)				Série II (broyage à l'acétone)				
temps de broyage	Log $\sigma$	Log $\sigma$	$E_A(\delta t)$	$E_A(\delta)$	Log $\sigma$	Log $\sigma$	$E_A(\delta t)$	$E_A(\delta)$
	( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	(eV)	(eV)	( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	(eV)	(eV)
	T=600°C	T=800°C			T=600°C	T=800°C		
t=1 heure	-2,52	-1,64	0,86	1,14	-2,31	-1,14	0,77	1,24
t=3 heures	-2,48	-1,19	0,91	1,20	-2,15	-0,98	0,89	1,15
t=6 heures	-2,15	-0,91	0,95	1,21	-2,07	-0,87	0,88	1,12

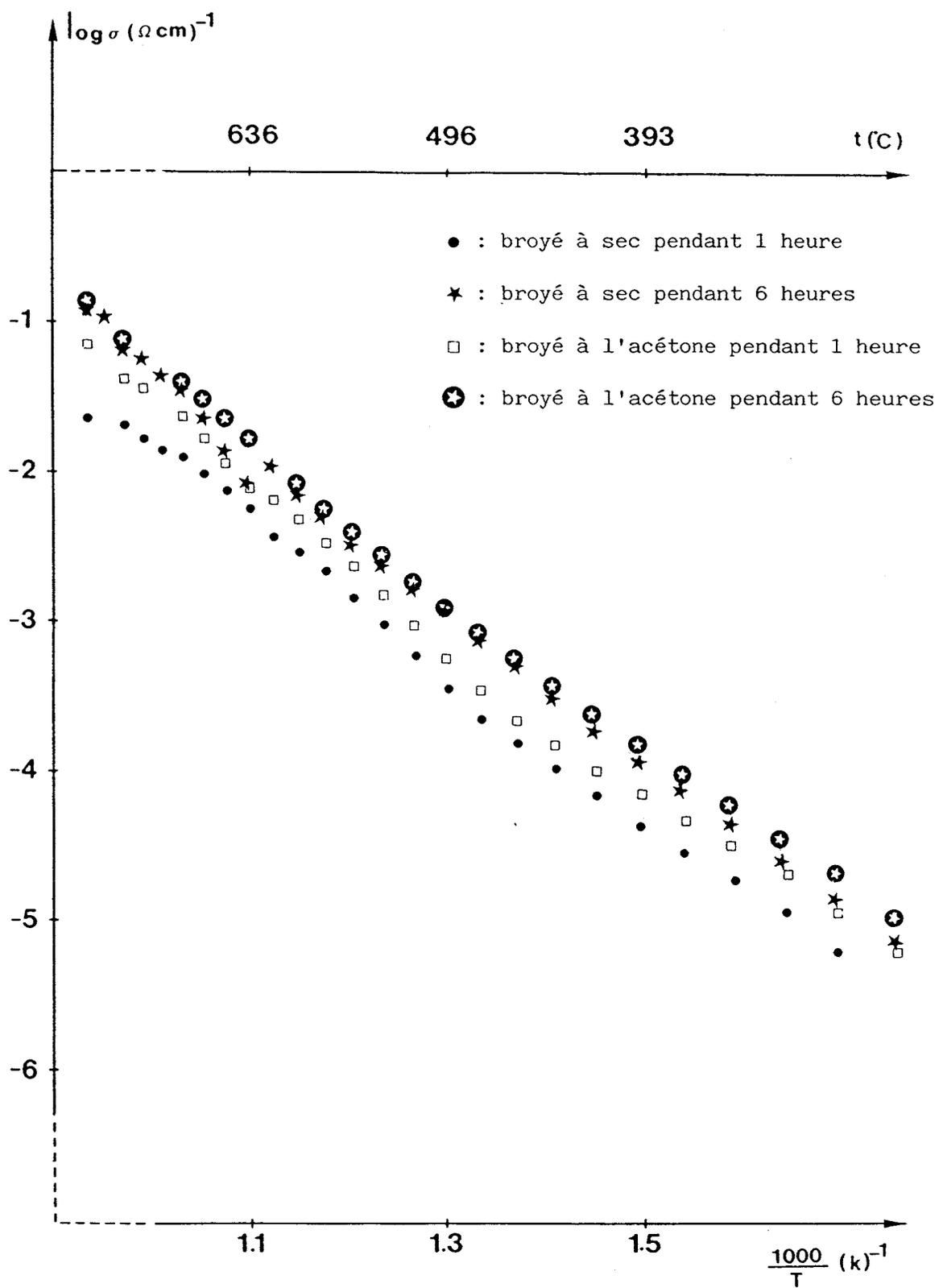


Figure III.24. : Courbes  $\text{Log } \sigma$  en fonction de  $10^3/T$  pour différents échantillons au cours du chauffage

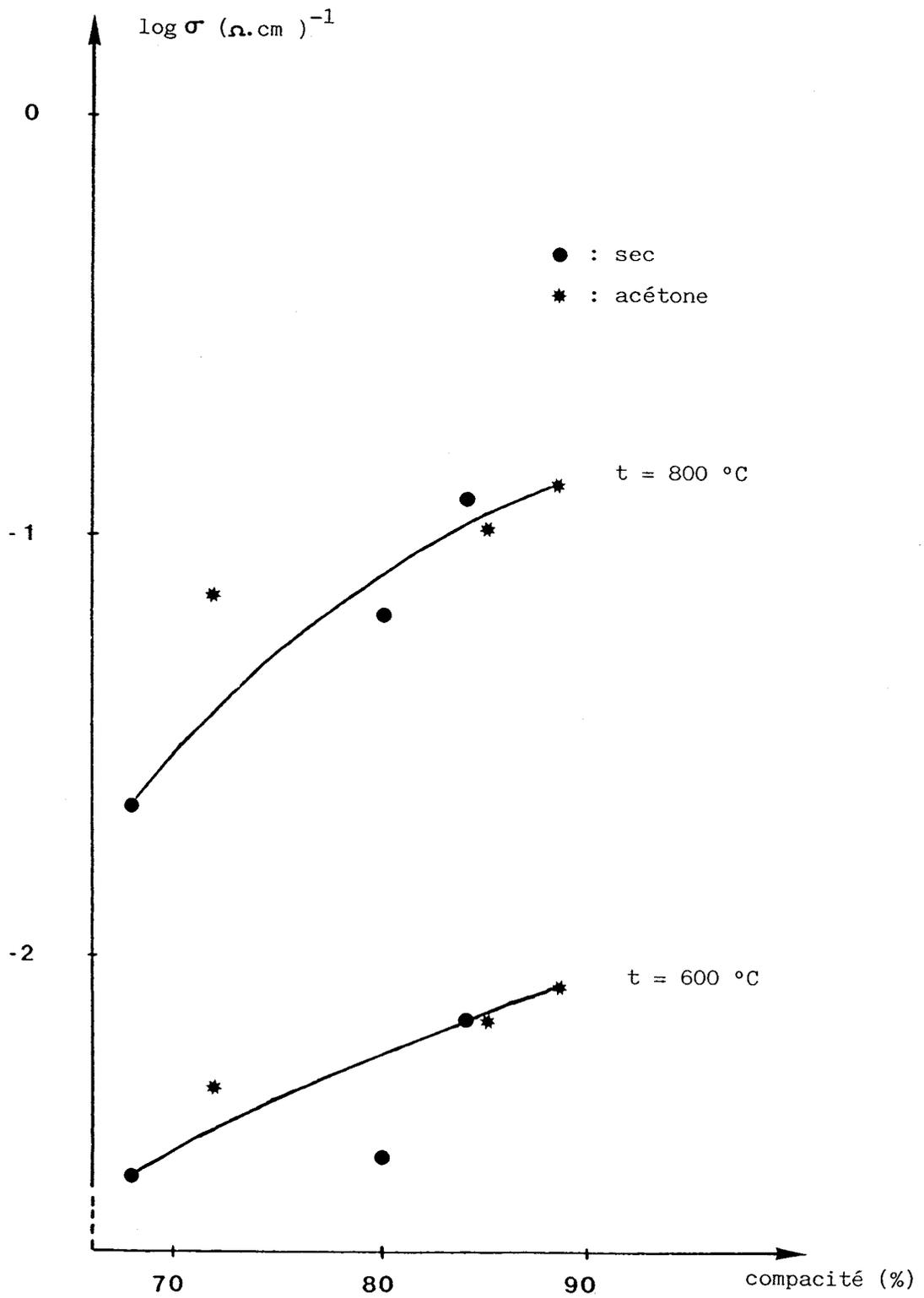


Figure III.25. : Isotherme de la conductivité en fonction de la compacité

Afin d'examiner l'influence de la qualité du frittage sur les caractéristiques électriques des matériaux, des mesures de conductivité ont été réalisées sur les différentes pastilles entre 300 et 800°C. La figure III.24 regroupe 4 des 6 courbes  $\log \sigma = f(10^3/T)$  tracées à partir des mesures enregistrées au chauffage.

Le tableau III.6. rassemble les valeurs de conductivité isotherme à 800 et 600°C et les énergies d'activation des phases  $\delta_T$  trempée et  $\delta$  que l'on observe respectivement à ces températures pour les 6 échantillons.

La figure III.25 met en évidence une variation des conductivités isothermes en fonction de la compacité. Pour chacune des deux températures, la conductivité augmente d'une demi-décade environ lorsque la compacité passe de 68 à 88%. Ceci n'est pas négligeable dans cette gamme de conductivité. On remarque aussi une dispersion plus importante des valeurs de la conductivité pour les plus faibles compacités.

Ces résultats montrent clairement que le cercle attribué à l'électrolyte englobe la contribution caractérisant les phénomènes des joints de grains.

Bien que ceux-ci n'apparaissent pas de façon différenciés. Ceci peut être dû aux limites du système de mesure dans lequel l'absence d'interface électrochimique contribue à réduire la discrimination entre les différentes contributions. Ceci indique qu'il est important pour approcher la valeur absolue de la conductivité de disposer d'échantillons de compacité suffisante (90% constitue une valeur minimale) afin de minimiser le risque d'inclure une contribution résistive non négligeable des joints de grains.

A l'inverse de la conductivité, l'énergie d'activation n'est pas modifiée par l'évolution de la compacité.

Les conditions de préparation de nos échantillons qui les placent dans cette gamme de compacité nous ont permis d'obtenir des valeurs fiables.

Ceci est essentiellement imputable aux petites quantités préparées. Les explorations effectuées dans ce chapitre soulignent cependant l'importance pour des préparations plus volumineuses de bien maîtriser la technologie de la

synthèse afin de disposer en fin de processus de matériaux homogènes aux caractéristiques électriques optimisées et reproductibles.

## Bibliographie

- 1 - H. IWAHARA, T. ESAKA and T. SATO, J. of Solid. State Chemistry 39 (1981) 173.
- 2 - PERAKIS and KERN, C.R. Acad. Sc., 275B (1972) 677.
- 3 - P. CONFLANT, Thèse d'Etat, Lille (1985).
- 4 - W.H. ZACHARISEN, Acta Crystallogr., 4 (1951) 231.
- 5 - M.J. VERKERK and A.J. BURGGRAAF, Solid State Ionics 3/4 (1981) 463.
- 6 - M. DUMELIE, G. NOWOGROCKI and J.C. BOIVIN, Solid State Ionics 28/30 (1988) 524.

CONCLUSION GENERALE

Le travail que nous avons réalisé s'inscrit dans le cadre général des activités du laboratoire sur les électrolytes solides à base de  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Nous disposions pour entreprendre ce travail des résultats d'études assez nombreuses sur des systèmes binaires  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -MO et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{M}_2\text{O}_3$ . Celles-ci avaient été effectuées dans le but de stabiliser à température ambiante la phase cubique à faces centrées conductrice anionique, dérivée de  $\delta$   $\text{Bi}_2\text{O}_3$  haute température. très peu d'investigations avaient été par contre menées au sein de systèmes ternaires. C'est l'espoir de conjuguer les effets de deux substituants afin d'optimiser la conductivité (PbO) et la stabilité ( $\text{M}_2\text{O}_3$ ) qui nous a conduit à nous intéresser aux phases des systèmes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -PbO et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Sm}_2\text{O}_3$ -PbO. Les investigations réalisées au sein du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -PbO nous ont permis de caractériser l'existence d'un large domaine de solution solide fluorine lacunaire en ions  $\text{O}^{2-}$  (type  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). Nous avons pu y préciser les limites en deçà desquelles il était possible, par trempe à l'air, de stabiliser cette structure à température ambiante. L'utilisation de la diffraction X en fonction de la température nous a permis d'étudier la stabilité thermique des échantillons trempés. Deux types de comportement ont été mis en évidence. Dans le premier cas, les échantillons trempés puis chauffés à nouveau conservent la structure  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Ils se situent dans la région du domaine de trempe correspondant aux plus forts taux de dopant cationique  $\text{Y}^{3+}$  et (ou)  $\text{Pb}^{2+}$ . L'étude de l'évolution du paramètre de la maille cubique en fonction de la température caractérise la présence de deux domaines de variation linéaire de pentes différentes, de part et d'autre de 500-550°C, suivant la composition. Nous les avons reliés à l'existence de deux variétés  $\delta_T$  et  $\delta$  de la solution solide, structurellement très proches. Ceci est confirmé par la réversibilité de cette transformation. Dans le cas du second groupe constitué des échantillons les moins riches en dopant cationique, le chauffage s'accompagne de deux transitions suc-

cessives. La première traduit la décomposition de  $\delta_T$  métastable en une phase de symétrie quadratique lorsque la fraction molaire  $Y^{3+}/Bi^{3+} + Y^{3+} = 0,1$  ou rhomboédrique lorsque cette fraction molaire est comprise entre 0,1 et 0,3, les taux de  $Pb^{2+}$  restant faibles. La seconde transition qui se situe selon la symétrie au voisinage de 640 ou 700°C correspond au retour dans le domaine de stabilité de la phase  $\delta$ . Dans ces conditions le refroidissement lent des échantillons à partir de ce domaine conduit, à température ambiante, aux phases d'équilibre quadratique ou rhomboédrique.

Les mesures de conductivité ( $\sigma$ ), réalisées par spectroscopie d'impédance, montrent que chacune des phases précédentes est caractérisée dans son domaine d'existence par un comportement de type Arrhénius. La mesure du nombre de transport des ions  $O^{2-}$  a permis de démontrer le caractère purement anionique du transport de charges au dessus de 500°C. En dessous de cette température l'absence d'électrodes suffisamment performantes ne permet pas de conclure sans ambiguïté.

Les mesures réalisées ont aussi permis de corrélérer, les variations de  $\sigma$  à l'évolution des caractéristiques chimiques et cristallographiques des matériaux. A basse température (forme  $\delta_T$ ) l'augmentation du taux de substitution de  $Bi^{3+}$  par  $Pb^{2+}$  (la proportion d'ions  $Y^{3+}$  demeurant constante) s'accompagne d'une diminution de  $\sigma$  et d'une augmentation de l'énergie d'activation.

Cependant l'étude comparative des variations de  $\sigma$  au sein du domaine ternaire montre qu'à taux de dopant cationique constant ( $Y^{3+}+Pb^{2+}$ ), les performances sont meilleures lorsque le rapport  $Pb^{2+}/Y^{3+}+Pb^{2+}$ , est plus élevé. Ceci peut être attribué à la polarisabilité importante de l'ion  $Pb^{2+}$  et au comportement cristallographique beaucoup plus proche de  $Bi^{3+}$  et de  $Pb^{2+}$ . Cette parenté est encore plus évidente dans le domaine haute température où nous avons pu mettre en évidence un léger maximum de conductivité pour les échantillons riches en  $Bi^{3+}$  et présentant des taux de substitution en  $Pb^{2+}$  voisins de 10-20%.

A l'inverse, même à haute température, les effets défavorables dus à l'ion  $Y^{3+}$  demeurent. Enfin, il faut aussi signaler que l'introduction d'oxyde

PbO accroît la stabilité thermique des échantillons.

Un travail analogue a été réalisé au sein du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ . Il a également permis la mise en évidence d'une solution solide de type  $\delta$ . Les limites de stabilisation par trempe à l'air définissent un domaine un peu plus étendu qu'avec  $\text{Y}_2\text{O}_3$  mais le sous-domaine au sein duquel les échantillons gardent au chauffage, sans décomposition, la structure  $\delta$  est beaucoup plus restreint.

Comme dans le cas précédent, deux formes de  $\delta$  ont été caractérisées par diffraction X en fonction de la température et mesures de conductivité. L'évolution relative des valeurs de  $\sigma$  en fonction de la composition reflète celle rencontrée au sein du système ternaire avec  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Cependant la moins bonne stabilité thermique des échantillons les rend beaucoup moins attractifs que ceux du précédent système.

Enfin, nous avons analysé les effets de la méthodologie de préparation des échantillons sur les propriétés électriques. Une corrélation nette entre la granulométrie des poudres de départ et les performances électriques de la céramique finale a été observée.

En conclusion cette étude a permis de montrer, surtout dans le cas du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ , que les matériaux de structure  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  pouvaient avantageusement se substituer aux matériaux du binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ , la présence de PbO permettant à taux de dopant constant un gain en conductivité et en stabilité.

L'existence, surtout à basse température, d'un effet défavorable de l'accroissement du taux de lacunes a été envisagé. Il serait intéressant d'étudier l'évolution des caractéristiques électriques de la solution solide de type  $\delta$  au sein d'un système associant à  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et PbO un oxyde de valence supérieure à 3. La compensation de lacunes ainsi opérée pourrait encore améliorer les performances de ces matériaux.



Les investigations réalisées au sein du système ternaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  ont permis la mise en évidence d'une solution solide de symétrie cubique à faces centrées, lacunaires en ions  $\text{O}^{2-}$ , de type  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Par trempe à l'air, celle-ci peut être préservée à température ambiante dans un large domaine de composition. L'analyse par diffraction X en fonction de la température a permis de caractériser, lors de cycles de chauffage, deux types de comportement des échantillons. Dans le premier cas, la structure  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  est conservée jusqu'au domaine d'équilibre à haute température, avec toutefois une rupture de pente sur la courbe de variation du paramètre de maille, caractérisant l'existence d'un léger réarrangement structural. Pour des échantillons à faible concentration en  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ , le chauffage s'accompagne d'une décomposition en une solution solide de plus basse symétrie (quadratique ou rhomboédrique).

Les mesures de conductivité électrique réalisées par spectroscopie d'impédance et de nombre de transport des ions  $\text{O}^{2-}$  par pile de concentration ont permis de mettre en évidence l'existence d'une conductivité anionique importante ( $\sigma = 43 \times 10^{-2} \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  pour  $\text{Bi}_{1,53}\text{Pb}_{0,27}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,622}$  à  $720^\circ\text{C}$ ). L'évolution de la conductivité en fonction de la température est en bon accord avec la présence de deux variétés de la solution solide  $\delta$ . L'effet potentialisateur de la substitution par  $\text{Pb}^{2+}$  a été mis en évidence par l'augmentation simultanée de la conductivité et de la stabilité lorsque le rapport  $\text{Pb}^{2+}/(\text{Pb}^{2+} + \text{Y}^{3+})$  s'accroît dans les échantillons.

Une étude analogue, au sein du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ , a permis également de mettre en évidence une solution solide de type  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Alors que le domaine de trempe est un peu plus étendu qu'avec  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , le sous-domaine au sein duquel les échantillons gardent au chauffage la structure  $\delta$  sans décomposition est beaucoup plus restreint. L'évolution relative de  $\sigma$  en fonction de la composition reflète celle rencontrée au sein du précédent système.

Une comparaison de l'incidence de la méthodologie de préparation des échantillons sur les propriétés électriques a été réalisée. Elle a conduit à montrer l'existence d'une corrélation nette entre la granulométrie des oxydes de départ et les performances électriques finales des céramiques obtenues.

#### MOTS-CLES

- Oxydes mixtes de bismuth, d'yttrium et de plomb
- Oxydes mixtes de bismuth, de samarium et de plomb
- Stabilité thermique
- Conductivité et nombre de transport par ions oxygène