

50376
1992
29

N° d'ordre : 854

50376
1992
29

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

spécialité : spectrochimie

par

Rose-Noëlle VANNIER

ingénieur E.N.S.C.L.



**NOUVELLES PHASES D'AURIVILLIUS CONDUCTRICES BIDIMENSIONNELLES
PAR IONS OXYDES**

soutenue le 5 février 1992 devant la commission d'examen

J.C. BOIVIN	Président
M. GANNE	Rapporteur
G. NOWOGROCKI	Rapporteur
M. ANNE	Examineur
P. COCOLIOS	Examineur
G. MAIRESSE	Examineur

SCD LILLE 1



D 030 290452 8

50376
1992
29

50376
1992
29



"Le fait observé précède ou suit l'hypothèse
de travail, leur long désaccord alimente et guide
le savant jusqu'à l'aboutissement"

P. CHABRIER

à mes parents

à mes soeurs

à tous ceux que j'aime...

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide (L.C.P.S) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

En dehors de son caractère scientifique, il apparaît à mes yeux comme l'aboutissement de plusieurs années d'étude vers une voie que je pense enfin avoir trouvée. Aussi avant d'aborder ce mémoire, je tiens à remercier tout particulièrement mes parents qui par leurs sacrifices m'ont toujours encouragée.

J'ai une pensée émue pour Madame Fouchier, qui lors de mon séjour à Tours fut un véritable soutien moral.

Je rend hommage à tous mes professeurs, en commençant par mes premiers instituteurs, mes professeurs du Collège de Saint-Gaultier et du Lycée Rollinat (Argenton-sur-Creuse) qui ont su me donner les bases nécessaires à l'entreprise de mes études. Je n'oublie pas mes professeurs du Lycée Descartes (Tours) sans la rigueur desquels je n'aurais peut-être jamais intégré cette école ; et bien sûr tous les enseignants de l'E.N.S.C.L. en particulier Monsieur J.C. Boivin, professeur, qui par ses talents d'enseignant a su me faire découvrir et apprécier la cristallographie. Je lui suis reconnaissante de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et aujourd'hui d'accepter la présidence de ce jury.

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire. Par leur sympathie ils m'ont permis d'acquérir une certaine confiance en moi. Rien que pour cela, cette expérience aura été positive !

Je remercie vivement :

Monsieur P. Conflant, maître de conférence à l'E.N.S.C.L. à qui je dois tous mes clichés de diffraction X à haute température.

Monsieur G. Nowogrocki, professeur à l'Université de Picardie pour sa patience et sa disponibilité. Je lui suis reconnaissante d'avoir accepté de juger ce travail.

Monsieur F. Abraham, professeur à l'Université des Science et Technique de Lille I (qui a toujours mille idées quand vous êtes à court) pour ses précieux conseils.

Et surtout Monsieur G. Mairesse, professeur à l'Université de Valenciennes, mon directeur de thèse, avec qui j'ai eu plaisir à travailler et qui m'a beaucoup aidée !

Je suis reconnaissante et remercie sincèrement

Monsieur Marcel Ganne , professeur à l'Université de Nantes,

Monsieur Michel Anne, chargé de recherche au CNRS,

*Monsieur Panayotis Cocolios, Docteur ès Sciences, Chef du Service Gaz
Physico-Chimie S.G.P.C. au Centre de Recherche Claude Delorme à L'Air Liquide,
pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de faire partie de ce jury.*

Mes remerciements vont également à

*Monsieur J. B. Vogt, maître de conférence à l'ENSCL et C. Bigeon qui m'ont
permis de photographier mes cristaux.*

*Monsieur P. Perrot, professeur à l'Université des Sciences et Techniques de
Lille I, pour ces précieux conseils sur les diagrammes d'équilibre.*

*Nicole, Laëtitia, Martine, Monsieur Gaspard pour la réalisation pratique de
ce mémoire et à tous mes caramarades...*

SOMMAIRE

	page
INTRODUCTION	1
PRELIMINAIRE : Synthèses et techniques d'analyse	4
1. Synthèses	5
2. Diffraction X sur poudre	6
3. Diffraction X sur monocristal	6
4. Analyse calorimétrique différentielle : DSC	7
5. Mesures de conductivité	7
6. Détermination du nombre de transport	8
CHAPITRE I : $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et sa solution solide $2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-xV}_2\text{O}_5$	10
I. 1. Introduction	11
I. 2. Transitions de phases de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	19
I. 2.a. α $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	19
I. 2.b. Diffraction X à haute température sur poudre (DXHT)	19
I. 2.c. Analyses thermiques par DSC	22
I. 2.d. Diffraction X à haute température sur monocristal	25
I. 3. La solution solide $2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-xV}_2\text{O}_5$	28
I. 3.a. Analyse par diffraction X	28
I. 3.b. Analyses thermiques par DSC et DXHT	31
I. 3.c. Mesures de conductivité	35

CHAPITRE II : Substitution par le Plomb dans $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	38
II. 1. Substitution du Bismuth par le Plomb dans $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	40
II .1.a. Analyse par diffraction X	41
II. 1.b. Analyses thermiques par DSC et DXHT	44
II. 1.c. Mesures de conductivité	48
II. 2. Substitution du Vanadium par le Plomb dans $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (phases BIPBVOX).	51
II. 2.a. Analyses par diffraction X	51
II. 2.b. Analyses thermiques par DSC et DXHT	54
II. 2.c. Mesures de conductivité	59
II. 3. Substitution mixte par le Plomb dans $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	63
II. 3.a. Analyse par diffraction X	63
II. 3.b. Analyse thermique par DSC	65
II. 3.c. Mesures de conductivité	65
II. 3.d. Mesures du nombre de transport	67
II. 3.e. Détermination structurale	68
II. 4. Contribution à l'étude structurale de BiPbVO_5	74
II. 4.a. Synthèse - Analyse par diffraction X	76
II. 4.b. Analyse thermique : ATD-DSC	76
II. 4.c. Mise en évidence d'une transition	77
II. 4.d. Essais de cristallisation et de détermination structurale	82

CHAPITRE III : Substitution par le Molybdène et essais de substitutions mixtes dans $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.	89
III. 1. Substitution du Vanadium par le Molybdène dans $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (phases BIMOVOX).	91
III. 1.a. Analyse par diffraction X	91
III. 1.b. Analyses thermiques par DSC	96
III. 1.c. Mesures de conductivité	97
III. 2. Substitution simultanée du Vanadium par le Molybdène et du Bismuth par le Plomb dans $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	101
III. 2.a. Analyse par diffraction X	101
III. 2.b. Analyses thermiques par DSC	103
III. 2.c. Mesures de conductivité	104
III. 3. Substitution du Bismuth par le Plomb dans les phases γ BICUVOX	107
III. 4. Conductivité des phases $2\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5-0,10\text{CuO}$.	109
CONCLUSION	112
BIBLIOGRAPHIE	116

INTRODUCTION

La chimie du Bismuth et en particulier celle des oxydes mixtes de Bismuth s'avère extrêmement riche. Elle conduit à un éventail de matériaux présentant un spectre de propriétés physiques particulièrement variées (1) allant jusqu'à la supraconductivité des phases Bi-Sr-Ca-Cu-O découverte dernièrement.

Parmi tous ces matériaux, les phases dites d'Aurivillius répondent à la formulation générale $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ où A est une combinaison d'ions mono-, bi- ou trivalent s'accommodant d'un environnement à 12 Oxygène, et B un cation acceptant une coordination octaédrique (Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} - par exemple), n pouvant varier de 1 à 7.

D'un point de vue structural elles se caractérisent par l'existence de couches $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ insérant des feuillets de type pérovskite $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ d'épaisseur n octaèdres.

Le premier terme de cette famille (n = 1) est obtenu lorsque B = Mo^{6+} ou W^{6+} . Dans ce cas, les feuillets se réduisent à une couche d'octaèdres BO_6 liés par des sommets, soit une formule structurale $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{BO}_4)^{2-}$.

De façon générale ces phases sont surtout connues pour les propriétés ferroélectriques de leurs composés dont $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (A = Bi, B = Ti et n = 3) peut-être considéré comme le prototype (3-4).

La découverte récente au Laboratoire d'une phase de composition globale $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ pouvant être formulée $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{VO}_{3,5}\square_{0,5})^{2-}$ d'un point de vue cristallographique et donc s'apparentant aux phases d'Aurivillius n = 1, a suscité de nouveaux travaux provoqués par la mise en évidence de propriétés de conduction par anion oxyde particulièrement intéressantes.

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude générale entreprise au Laboratoire de Cristallographie et de Physicochimie du Solide (L.C.P.S.) pour caractériser cette nouvelle famille de matériaux, en collaboration avec le Laboratoire d'Ionique et d'Electrochimie du Solide (L.I.E.S.) et le Laboratoire de Cristallographie de Grenoble (1,5-13).

C'est la substitution partielle du Vanadium par d'autres éléments, en particulier

les métaux de transition Cuivre, Nickel et Zinc, qui a permis de stabiliser à température ambiante des phases isotypes de la phase de haute température ν $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. A cette série a été donné le nom générique BIMEVOX, soit BICUVOX, BINIVOX ou BIZNVOX lorsque le Vanadium est substitué respectivement par le Cuivre, le Nickel ou le Zinc.

La conductivité de BICUVOX.10 par exemple ($\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5,5-1,5x}$ avec $x = 0,10$) est égale à $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à 510K (7-9,12) soit environ 100 fois supérieure à celle de la solution solide $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0,2}$ qui était jusqu'alors le meilleur conducteur anionique connu (14).

La caractérisation électrochimique de ces matériaux de la série des BIMEVOX a confirmé qu'ils présentaient une conductivité anionique très élevée à basse température et que celle-ci s'accompagnait d'une faible contribution électronique de l'ordre de quelques pour cent (9,12).

Notre mémoire est consacré majoritairement à la préparation et à la caractérisation de quelques nouvelles phases dérivées de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

Le premier chapitre est une contribution à la connaissance des transitions de phase de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et de sa solution solide $2\text{Bi}_2\text{O}_3, x\text{V}_2\text{O}_5$.

Le second chapitre décrit les nouvelles solutions solides résultant de la substitution du Bismuth par le Plomb, du Vanadium par le Plomb (BIPBVOX), et de la double substitution du Bismuth et du Vanadium par le Plomb. Cette dernière est confirmée par la détermination de la structure cristalline d'un monocristal de cette phase par diffraction X. Quelques résultats structuraux relatifs à BiPbVO_5 , composé appartenant au diagramme ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-V}_2\text{O}_5$, compléteront ce chapitre.

Le troisième chapitre enfin est consacré aux solutions solides obtenues par substitution de Vanadium par le Molybdène (BIMOVOX), par substitution mixte du Bismuth par le Plomb et du Vanadium par le Molybdène, par substitution mixte du Bismuth par le Plomb et du Vanadium par le Cuivre.

PRELIMINAIRE

SYNTHESES ET TECHNIQUES D'ANALYSE

Ce préliminaire résume les différentes techniques de synthèses et de mesures physiques utilisées lors de ce travail.

1. Synthèses

Les différents échantillons ont été synthétisés par voie solide à partir des oxydes purs.

. Bi_2O_3 (Riedel de Haën, 99,5 % en pureté et Aldrich, 99,9 % en pureté) préalablement décarbonaté à 600°C.

. V_2O_5 (Johnson Matthey, 99,5 % en pureté)

. PbO (Aldrich, 99,9 % en pureté) préalablement porté à 600°C pour éliminer toute trace éventuelle de carbonates, de Pb_2O_3 ou Pb_3O_4 .

. MoO_3 (Merck, 99,5 % en pureté).

Ces oxydes, pesés dans les proportions stoechiométriques ont été broyés ensemble en mortier d'agate puis portés 12h à 600°C, afin de permettre à V_2O_5 de commencer à réagir avant la fusion, puis 12h à 700°C et finalement 12h à la température de synthèse désirée, généralement 780°C.

Entre chaque recuit, ces mélanges ont été trempés à l'air et intimement broyés en mortier d'agate.

Ces synthèses ont généralement été effectuées en nacelle d'or, parfois d'alumine.

Les essais de cristallisation ont été faits à partir de ces mêmes oxydes en nacelles d'or.

2. Diffraction X sur poudre

Les phases obtenues sont contrôlées par diffraction X à l'aide d'une chambre à focalisation de Guinier De Wolf (Enraf-Nonius) qui utilise un rayonnement issu d'une anticathode de Cuivre, rendu monochromatique par diffraction sur une lame courbe de quartz ($\lambda K\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$).

Les clichés de diffraction X à haute température (DXHT) sont obtenus à l'aide d'une chambre de Guinier Lenné (Enraf-Nonius).

L'affinement des paramètres de maille est fait par la méthode des moindres carrés à partir des angles de Bragg 2θ relevés sur les diffractogrammes de poudre obtenus à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000, équipé d'un monochromateur arrière et d'un porte échantillon tournant. Un domaine angulaire compris entre 10 et 70° est exploré avec un pas de mesure de $0,02^\circ$ et un temps d'intégration de $1,5$ s.

Un étalon interne, généralement NH_4Br , est ajouté à la phase de départ afin de corriger le zéro des angles mesurés.

3. Diffraction X sur monocristal

Les études sur monocristal ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Philips PW 1100 du Centre Commun de Mesures de l'Université de Lille I.

Cet appareil utilise une radiation issue d'une anticathode de Molybdène dont la longueur d'onde $K\alpha$ est isolée par un monochromateur en graphite : $\lambda\text{Mo}K\alpha = 0,7107 \text{ \AA}$. La détermination structurale a ensuite été réalisée par la méthode de l'atome lourd à l'aide d'une chaîne de programmes adaptée.

Les facteurs de reliabilité R et R_w permettent de contrôler la convergence de l'affinement.

Les mesures d'intensités diffractées à haute température, ont été réalisées à l'aide d'un dispositif de chauffage par soufflage d'air chaud, mis au point au Laboratoire

de Cristallographie du CNRS de Grenoble et commercialisé par la société A.E.T.

Le cristal est pour ce type d'étude coincé dans un capillaire de silice amorphe.

4. Analyse Calorimétrique Différentielle : DSC

Les analyses par DSC sont effectuées à l'aide d'un appareillage Dupont Instrument 910 couplé avec un analyseur thermique 1090B sur 80 mg de produit environ. Les mesures peuvent se faire à différentes vitesses de balayage, notamment 10°C/mn, 2°C/mn, 0,5°C/mn. L'enregistrement des points se fait avec un intervalle de temps, imposé par le manipulateur, au plus égal à 8 secondes. Nous avons généralement utilisé 3 secondes entre chaque point.

Les coordonnées en température (en °C) et les flux de chaleur (en mW) sont enregistrés simultanément grâce à un logiciel "Thermic" écrit par G. Nowogrocki. Son programme "Thermix 4" permet ensuite de retracer les courbes. La ligne de base peut être reprise, l'échelle modifiée....

Aussi dans le cadre de nos mesures, chaque courbe a été retracée à la même échelle en tenant compte de la masse. Les mesures effectuées à des vitesses plus faibles ont été ramenées à la même échelle afin de faciliter la comparaison, étant entendu que le flux de chaleur d'une mesure faite à vitesse cinq fois plus faible est lui même cinq fois plus faible.

Par convention, les pics dirigés vers le haut traduisent un phénomène exothermique, inversement ceux dirigés vers le bas traduisent un phénomène endothermique.

5. Mesures de Conductivité

Les mesures de conductivité sont effectuées par la méthode des impédances complexes à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert automatisé Solartron 1170, piloté par microordinateur.

L'impédance de l'échantillon est mesurée sur une gamme en fréquence allant de 1 à 10^6 Hz, avec une tension de 1 V. Les matériaux étudiés étant particulièrement bons conducteurs, la conductivité peut être exprimée suivant une loi de type Arrhénius : $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$.

Le tracé de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T$ donne une droite dans les différents domaines de phases existants et permet, après linéarisation par la méthode des moindres carrés, d'atteindre la valeur de l'énergie d'activation. Sur ces courbes, des "+" symbolisent les points obtenus au chauffage, des "o" ceux obtenus au refroidissement.

Les mesures ont été effectuées sur des pastilles cylindriques de 0,5 cm de diamètre et environ 0,25 cm de hauteur, de compacité moyenne égale à 90 % (± 5 %), frittées à 780°C pendant 12h, obtenues par pressage des poudres préalablement broyées. Un dépôt d'or fut effectué sur chaque face par évaporation sous vide. Les mesures ont été réalisées entre 200 et 780°C par pas de 20°C avec un temps de stabilisation de 60 mn entre chaque mesure. Elles durent donc environ une semaine.

Le premier cycle de chauffage n'étant pas toujours significatif, à chaque fois deux cycles chauffage/refroidissement ont été effectués. Les données correspondant généralement au deuxième cycle ont été reportées.

6. Détermination du Nombre de Transport

Dans le cas d'une conduction purement ionique par ion O^{2-} , la force électromotrice, mesurée aux bornes d'une pile de concentration de type $P_1(O_2)$, Au/electrolyte solide/Au, $P_2(O_2)$ doit être égale au potentiel théorique E_{th} donné par la loi de Nernst.

$$E_{th} = (RT/nF) \cdot \ln (P_2(O_2)/P_1(O_2))$$

Le nombre de transport est défini par :

$$t = E_{obs}/E_{th}$$

Dans le cas d'une conduction purement ionique il est égal à 1.

La présence d'une contribution électronique à la conductivité entraîne une

diminution de E_{Obs} et donc de ce nombre de transport.

Les mesures ont été effectuées sur un échantillon de granulométrie inférieure à $50 \mu\text{m}$, cylindrique, obtenu par pressage isostatique, usiné au tour, sur les faces duquel un dépôt d'or a été pulvérisé.

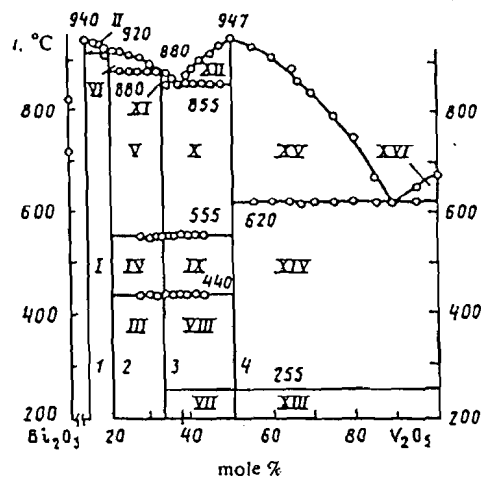
Pour chaque température, trois potentiels sont lus avec des atmosphères différentes dans chaque compartiment : air-air/air-oxygène/oxygène-air. La moyenne des potentiels air-oxygène/oxygène-air est prise afin de corriger E_{Obs} des éventuels effets thermoélectriques dissymétriques.

CHAPITRE I

$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ET SA SOLUTION SOLIDE $2\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$

I.1 INTRODUCTION

Le système binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ a fait l'objet de nombreuses études et semble finalement assez complexe. En 1964, Smolyaninov et Belyaev (15) signalent l'existence de quatre composés : $7\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ (7/1), BiVO_4 (1/1), $\text{Bi}_4(\text{V}_2\text{O}_7)_3$ (2/3) et $\text{Bi}(\text{VO}_3)_3$ (1/3). En 1983, Panchenko (16) met en évidence un nouveau composé $\text{Bi}_{14}\text{V}_4\text{O}_{31}$ (7/2), de symétrie monoclinique, de réseau de Bravais C et de paramètres : $a = 19,72$, $b = 11,459$, $c = 80,16\text{\AA}$, $\beta = 90,5^\circ$ (une raie de surstructure suivant l impose une multiplication du paramètre c par 8 !). L'étude du diagramme, reprise en 1987 par Ya. N. Blinovskov et A.A. Fotiev (17) entre 14 et 100 mole % en V_2O_5 conduit aux résultats suivants :



- 1) $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$, 2) $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$,
 3) $\text{Bi}_6\text{V}_2\text{O}_{11}$, 4) BiVO_4 . I) $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23} + \text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$; II) $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23} + \text{L}$; III) $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17} + \alpha\text{-Bi}_6\text{V}_2\text{O}_{11}$; IV) $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17} + \beta\text{-Bi}_6\text{V}_2\text{O}_{11}$; V) $\text{Bi}_6\text{V}_2\text{O}_{11} + \gamma\text{-Bi}_6\text{V}_2\text{O}_{11}$; VI) $\text{Bi}_6\text{V}_2\text{O}_{11} + \text{L}$; VII) $\alpha\text{-Bi}_6\text{V}_2\text{O}_{11} + \alpha\text{-BiVO}_4$; VIII) $\alpha\text{-Bi}_6\text{V}_2\text{O}_{11} + \beta\text{-BiVO}_4$; IX) $\beta\text{-Bi}_6\text{V}_2\text{O}_{11} + \beta\text{-BiVO}_4$; X) $\gamma\text{-Bi}_6\text{V}_2\text{O}_{11} + \beta\text{-BiVO}_4$; XI) $\gamma\text{-Bi}_6\text{V}_2\text{O}_{11} + \text{L}$; XII) $\beta\text{-BiVO}_4 + \text{L}$; XIII) $\alpha\text{-BiVO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$; XIV) $\alpha\text{-BiVO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$; XV) $\beta\text{-BiVO}_4 + \text{L}$; XVI) $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{L}$.

Figure I. 1. Diagramme d'équilibre $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$
 d'après Blinovskov et Fotiev

Trois nouveaux composés apparaissent : $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (2/1), $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ (4/1) et $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$ (6/1) correspondant au composé (7/1) signalé par les premiers auteurs. Les phases (2/3) et (1/3) ne sont pas observées. L'existence de $\text{Bi}_{14}\text{V}_4\text{O}_{31}$ n'est pas confirmée.

Touboul (18) signale également l'existence d'un composé $\text{Bi}_7\text{V}_3\text{O}_{18}$ de paramètres $a = 5,529(5)$, $b = 5,612$, $c = 8,12(1)\text{\AA}$ et $\beta = 109,87(9)^\circ$, isotype de $\text{Gd}(\text{Fe})\text{O}_3$. Il s'agit en fait de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, le paramètre c de Touboul correspondant à la demi-diagonale (\vec{a} , \vec{c}) de la maille orthorhombique !

W. Zhou (19-21) a repris cette étude en se basant essentiellement sur la diffraction électronique. Plutôt que des composés définis, il met en évidence trois types de phases, dérivant toutes de $\nu\text{Bi}_2\text{O}_3$ avec un arrangement particulier des atomes de Vanadium. Jusqu'à un taux $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ égal à 19/1, il retrouve des phases de type sillénite. A partir de 19/1, une nouvelle phase, cubique faces centrées, appelée phase de type I apparaît. Son domaine de phase pure s'étend entre 14/1 et 9/1. La maille présente, par rapport à la phase fluorine de base, une surstructure $3 \times 3 \times 3$, due à l'existence d'un ordre entre les atomes de Vanadium et de Bismuth dans les plans (111).

Au delà de 9/1, seuls les atomes de Bismuth situés entre ces plans peuvent être substitués. Ceci conduit progressivement, par l'intermédiaire de phases incommensurables, d'une phase de type I (type $\nu\text{Bi}_2\text{O}_3$) à une phase de type II, de symétrie triclinique. Le domaine de cette dernière couvre la zone 6/1 à 7/2. D'un point de vue structural, cette phase II correspond à une déformation de la maille de base de type fluorine dans laquelle les tétraèdres VO_4 liés par les arêtes forment des clusters V_4O_{10} occupant les sites de certains Bi dans les plans (111). Pour une même composition globale, l'espacement des plans substitués varie, ce qui conduit à une grande variété structurale (Figure I.2).

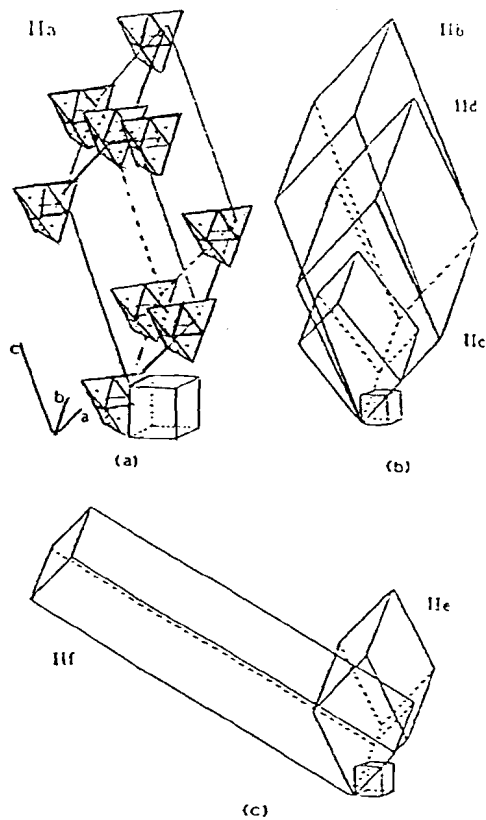


Figure I. 2. Arrangement de Clusters V_4O_{10} dans les plans (111)

Structures de type II (les cubes représentent la maille fluorine de base)

Le composé 4/1 est commensurable alors que le 7/2 signalé par Panchenko (16) est incommensurable et dérive du 4/1. W. Zhou n'est pas allé au delà de 7/2.

Le binaire Bi_2O_3 - V_2O_5 , sur ces bases peut être résumé par le schéma suivant (Figure I. 3) :

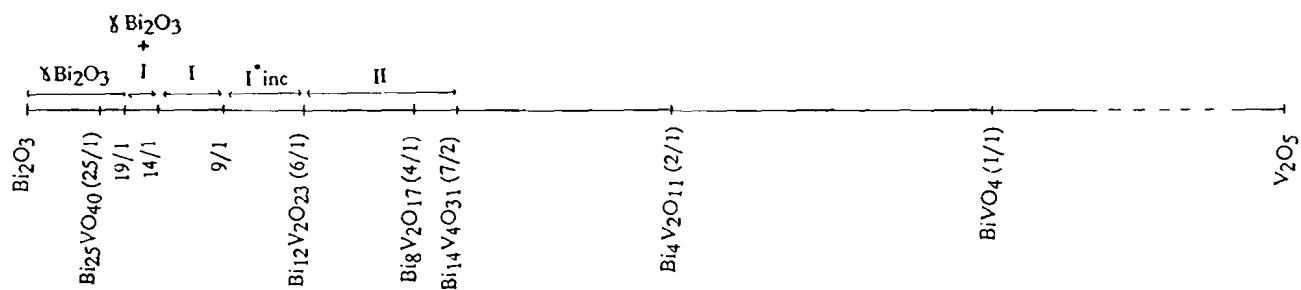


Figure I. 3. Binaire Bi_2O_3 - V_2O_5

C'est lors d'un essai de synthèse d'une phase isostructurale de l'oxyphosphate $K_2Bi_3(PO_4)_3O$ (22) dans laquelle le Vanadium remplace le Phosphore, que M.F. Debreuille isola deux types de monocristaux dont l'étude structurale révéla qu'il s'agissait de $K_3Bi_2(VO_4)_3$ (23) d'une part et $Bi_4V_2O_{11}$ (5-6) d'autre part. Presque simultanément Bush et al. (24-25), lors de l'étude de la solution solide $Bi_4(Ge_{1-x}V_x)_2O_{(10+x)}$ mirent en évidence ce même composé : $Bi_4V_2O_{11}$, dont l'existence fut ensuite confirmée par Blinovskov (17), Varma (26, 27), Borisov (28) et Osipyan (29).

Suivant la température, il se présente sous trois formes cristallines : α , β ou γ qui peuvent être décrites dans une même maille moyenne de paramètres sensiblement égaux à 5,5 - 5,6 et 15,3 Å, que nous appellerons "maille de base" par la suite.

La phase α , obtenue à température ambiante possède par rapport à cette maille de base une surstructure suivant \vec{a} : de faibles raies entraînent une multiplication par 3 de ce paramètre.

La phase β , qui apparaît entre 460 et 540°C présente une surstructure dans la même direction \vec{a} , mais la multiplication du paramètre n'est que de 2.

La phase γ , au dessus de 570°C, est quadratique I, le paramètre de sa base carrée est la demi-diagonale de la maille de base précédente.

Le schéma suivant représente les paramètres de ces trois phases dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) . Le paramètre \vec{c} est commun aux trois mailles.

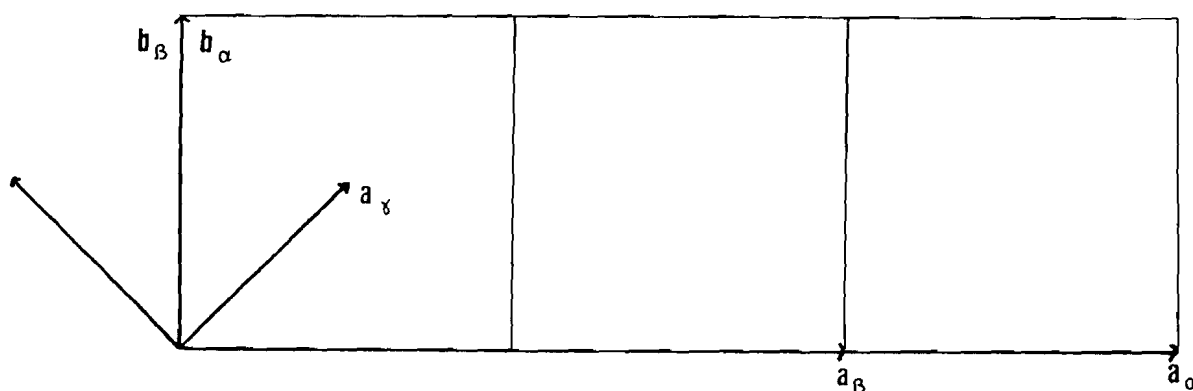


Figure I. 4. Plans (\vec{a}, \vec{b}) des phases α , β , γ par rapport à la maille de base

L'étude structurale de α $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ à température ambiante, n'a pas encore été résolue à ce jour, mais néanmoins M.F. Debreuille a déterminé la structure de la maille de base orthorhombique, dans le groupe spatial Fmmm (5). Avec en fin d'affinement, des facteurs de reliabilité R et R_w égaux respectivement à 5,7 et 7,0 %, et des coefficients d'agitation thermique isotropes, elle obtient les positions atomiques suivantes :

Tableau 1 : Coordonnées des atomes de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ dans la maille de base

Atomes	Sites	Taux occup.	x	y	z	B(\AA^2)
Bi	32 p	0,25	0,0085(26)	0,0238(8)	0,1691(2)	1,5(1)
V	16 o	0,25	0,5406(34)	0,0571(2)	0	0,9(4)
O(1)	8 f	1	0,25	0,25	0,25	1,7(6)
O(2)	16 o	0,375	0,208(24)	0,164(18)	0	6,5(2,8)
O(3)	32 p	0,25	0,387(17)	0,087(18)	0,097(6)	6,8(2,8)

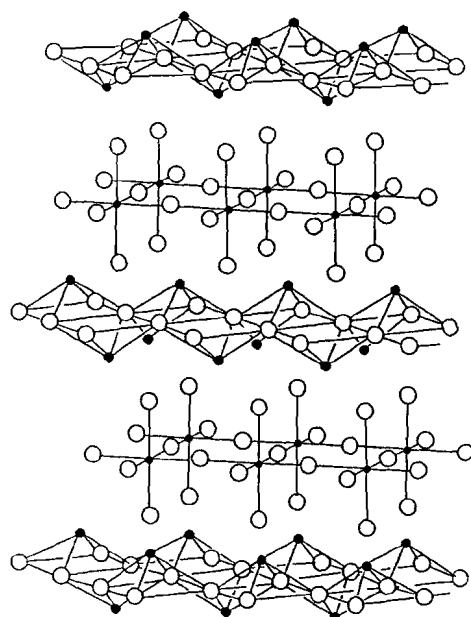


Figure I. 5. Structure de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ dans la maille de base

$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ s'apparente à la famille des phases d'Aurivillius (4, 30-32) et se caractérise donc par l'existence de couches $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ entre lesquelles s'intercalent des feuillets $(\text{VO}_{3,5})^{2-}$ parallèlement aux plans (001) (Figure I. 5). Ces feuillets étant lacunaires en Oxygène. D'où la formulation cristalochimique $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}[\text{VO}_{3,5}\square_{0,5}]^{2-}$.

Tableau 2 : Spectre de poudre théorique de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ dans la maille de base

h	k	l	d (Å)	2 θ (°)	INT
0	0	2	7,6575	11,556	25
0	0	4	3,8287	23,231	2
1	1	1	3,8155	23,313	15
1	1	3	3,1190	28,619	100
0	2	0	2,8040	31,915	15
2	0	0	2,7680	32,341	15
0	2	2	2,6330	34,049	3
2	0	2	2,6031	34,452	3
0	0	6	2,5525	35,157	13
1	1	5	2,4182	37,180	10
0	2	4	2,2622	39,847	3
2	0	4	2,2432	40,200	3
2	2	0	1,9699	46,076	14
0	0	8	1,9144	47,492	1
1	1	7	1,9127	47,536	2
2	2	2	1,9078	47,667	4
0	2	6	1,8876	48,210	11
2	0	6	1,8765	48,513	12
1	3	1	1,7594	51,974	2
2	2	4	1,7516	52,220	1
3	1	1	1,7415	52,547	2
1	3	3	1,6733	54,866	11
3	1	3	1,6579	55,419	14
0	2	8	1,5810	58,364	2
2	0	8	1,5745	58,630	2
1	1	9	1,5622	59,138	12
2	2	6	1,5595	59,251	9

Ces résultats nous ont permis de recalculer le spectre de poudre correspondant à la maille de base (Tableau 2). C'est ce spectre qui nous servira de référence pour les études ultérieures.

F. Abraham et al. (7) ont également résolu la structure de la phase $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ par diffraction X sur monocristal à 610°C. L'affinement dans le groupe spatial $I4/mmm$ conduit aux positions atomiques suivantes :

Tableau 3 : Coordonnées des atomes de $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ à 610°C (7)

Atomes	Sites	Taux occup.	x	y	z	B(Å ²)
Bi(1)	16 m	1/8	0,053(2)	0,053	0,1640(6)	3,0(3)
Bi(2)	4 e	1/2	0	0	0,1731(6)	2,1(1)
V	8 h	1/4	0,041(5)	0,041	1/2	3,3(4)
O(1)	4 d	1	0	1/2	1/4	3,1(4)
O(2)	4 e	1	0	0	0,414(5)	14(2)
O(3)	8 g	0,375	0	1/2	0,027(5)	9(3)

En fin d'affinement, les facteurs de reliabilité sont égaux à 4,6 et 5,6 %. Nous remarquons que tous les atomes métalliques sont désordonnés, en particulier ceux de Bismuth qui n'occupent pas un site unique mais sont éclatés suivant deux sites : 16 m et 4e.

Les investigations structurales sur α et $\beta\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ont été jusqu'alors limitées à des études sur poudre puisque tous les essais de cristallisation réalisés au laboratoire ont conduit à des cristaux systématiquement maclés. L'obtention de monocristaux non maclés par P. Strobel du Laboratoire de Cristallographie de Grenoble (10) a permis

d'entreprendre une série de caractérisations physiques (9-13) et structurales plus fines. Aussi, avons nous essayé de résoudre la structure de la phase β $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ par diffraction X sur monocristal à haute température.

De prime abord, en effet une multiplication de la maille de base par deux dans une direction apparaît plus facilement abordable qu'une surstructure $a \times 3$ (Figure I. 4)..! D'autre part, de façon générale, la connaissance précise de la structure d'une phase de haute température permet de limiter le nombre d'hypothèses à envisager pour la résolution de celle de la phase stable à plus basse température. Cette démarche a déjà été utilisée plusieurs fois avec succès au laboratoire, en particulier pour l'étude de la première transition ordre-désordre de $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ (33).

Un premier monocristal de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ a donc été chauffé au delà de la première transition et les intensités diffractées ont été enregistrées à une température de 540°C , puisque les transitions $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \gamma$, d'après les premières mesures de DSC, étaient situées respectivement vers 445 et 565°C . Malheureusement ce premier jeu de données s'est rapidement avéré inexploitable et nous sommes arrivés à la conclusion que la température de mesure avait été trop élevée puisqu'on constatait une décroissance continue des intensités des trois réflexions de référence tout au long de l'expérience, ce qui tendait à prouver que la seconde transition $\beta \rightarrow \gamma$ s'amorçait avec une vitesse très lente dès 540°C .

La nécessité de réétudier avec le maximum de précautions expérimentales le comportement thermique de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, en particulier la première transition $\alpha \rightarrow \beta$, s'imposait donc avant d'entreprendre l'étude de la phase β sur monocristal.

D'autre part l'acquisition par le laboratoire d'un diffractomètre D5000 Siemens, et la réalisation d'un logiciel de traitement des données de DSC nous donnaient des outils beaucoup plus performants, nous permettant d'affiner les caractérisations de cette famille de matériaux : $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et sa solution solide $2\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0,86 \leq x \leq 1$).

Nous avons donc préparés les échantillons correspondants suivant la méthode décrite en préliminaire, la température de synthèse étant de 780°C .

I. 2. TRANSITIONS DE PHASE DE $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

I. 2. a. $\alpha \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

La connaissance des angles de Bragg de 17 réflexions relevées sur le diffractogramme de poudre conduit aux résultats suivants :

$$a = 5,532(2)\text{Å} \quad b = 5,611(2)\text{Å} \quad c = 15,284(5)\text{Å}$$

Deux faibles raies situées à des angles 2θ égaux à $24,16$ et $33,76^\circ$ impliquent une multiplication du paramètre a par 3. Ces deux raies de surstructure, que nous appellerons par la suite de type α s'indexent alors respectivement 113 et 220. Par ailleurs sur les clichés de diffraction X obtenus sur chambre de Guinier De Wolf, nous remarquons, en plus de la raie 013 signalée par M.F. Debrenille, deux raies de faible intensité pour des valeurs de 4θ égales à $71,8$ et $72,4^\circ$ d'indexation 320 et 610 dans la maille α , qui remettent en cause le réseau de Bravais F.

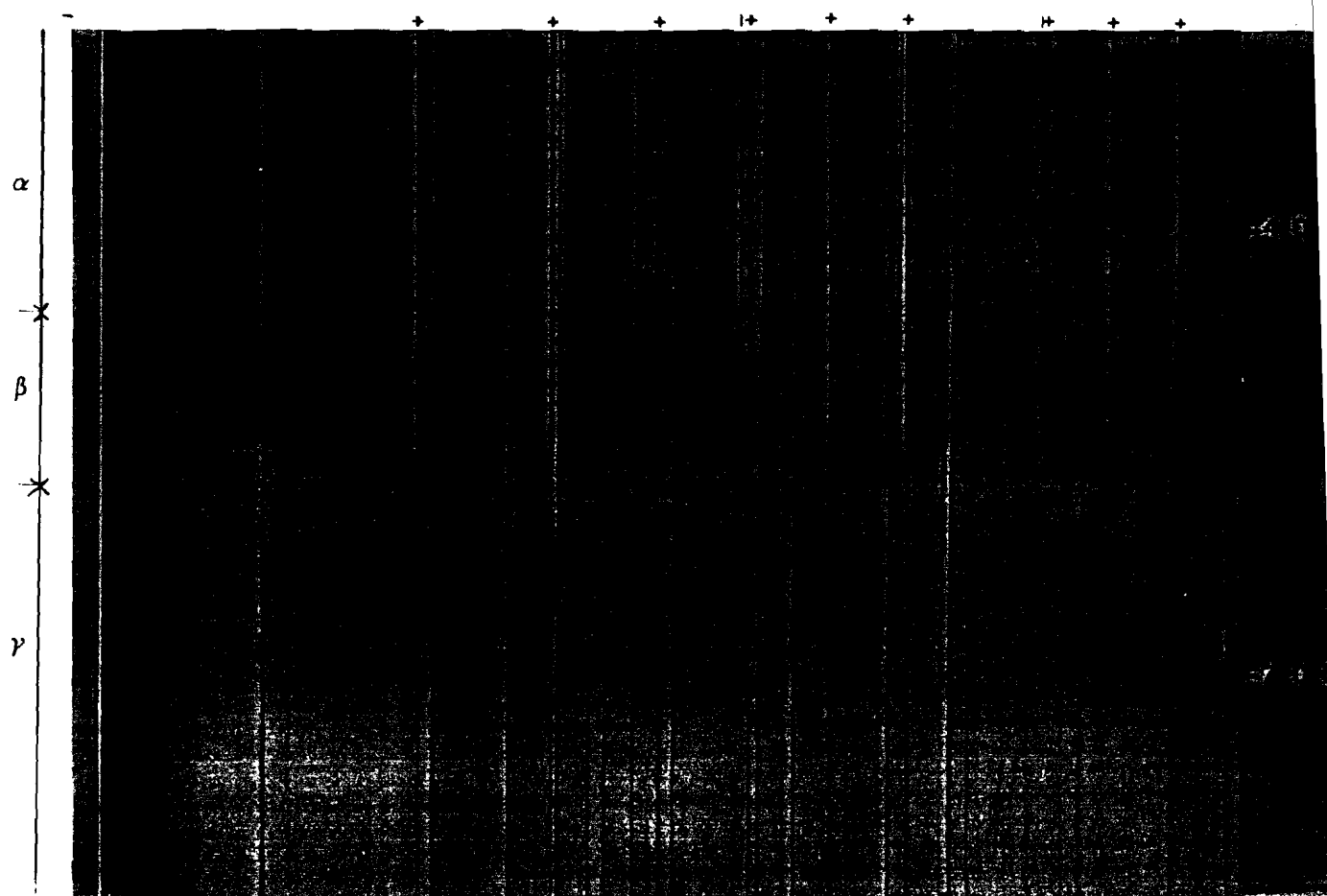
Les paramètres de maille de $\alpha \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ sont finalement égaux à :

$$a = 16,596(5)\text{Å} \quad b = 5,611(2)\text{Å} \quad c = 15,284(5)\text{Å}$$

I. 2. b. Diffraction X à haute température sur poudre (DXHT)

L'analyse par DXHT (Figure I. 6) sur poudre réalisée à l'aide d'une chambre de Guinier Lenné (entre 265 et 860°C à $10^\circ\text{C}/\text{h}$) met nettement en évidence deux transitions et confirme l'existence des phases α , β et γ .

La phase de type $\alpha \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ est stable jusque environ 465°C . A cette température les raies de surstructure évoquées précédemment, ainsi que le doublet de faible intensité 320/610 disparaissent, tandis que les raies khl se rapprochent sensiblement des raies hkl pour donner $\beta \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. La maille demeure orthorhombique, de faibles raies situées à des angles 4θ égaux à $49,3$ - $65,2$ - $67,07$ - $69,47$ et $79,49^\circ$ apparaissent et s'indexent respectivement 113, 120, 313, 122, 320 dans une maille avec a (de base) multiplié par 2. A 550°C nous obtenons pour la phase $\beta \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, les paramètres : $a = 11,269(2)\text{Å}$ $b = 5,657(1)\text{Å}$ $c = 15,399(3)\text{Å}$



| raies de la grille d'or
 + spectre de NH_4Br

Figure I. 6. Cliché de DXHT de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ réalisé entre 265 et 860°C à 10°C/h

Les doublets hkl/khl de la maille de base se resserrent progressivement jusque 585°C environ, température à laquelle ils se confondent. Les raies de surstructure précédentes disparaissent alors. La maille devient donc quadratique, de mode de réseau de Bravais I. Nous obtenons à 700°C pour ν Bi₄V₂O₁₁ les paramètres suivants :

$$a = 4,002(2)\text{Å} \quad c = 15,474(4)\text{Å}$$

L'indexation du cliché précédent (dont l'étalonnage est assuré par surimpression du spectre de NH₄Br à température ambiante), permet l'affinement (dans la maille de base) des paramètres en fonction de la température.

Tableau 4 : Paramètres de Bi₄V₂O₁₁ dans la maille de base, en fonction de la température, obtenus par étude sur poudre

t(°C)	a(Å)	b(Å)	c(Å)
300	5,576(2)	5,647(2)	15,355(6)
350	5,583(1)	5,652(2)	15,373(3)
400	5,589(2)	5,652(2)	15,375(4)
450	5,594(2)	5,655(2)	15,385(4)
475	5,627(3)	5,655(3)	15,405(7)
500	5,632(2)	5,655(2)	15,414(6)
525	5,635(2)	5,658(2)	15,405(5)
550	5,635(1)	5,658(1)	15,399(3)
575	5,640(3)	5,652(3)	15,402(6)
600	5,649(1)	5,649	15,456(3)
650	5,651(2)	5,651	15,470(3)
700	5,660(2)	5,660	15,474(4)
800	5,666(3)	5,666	15,487(6)

La figure I. 7 montre l'évolution de ces paramètres.

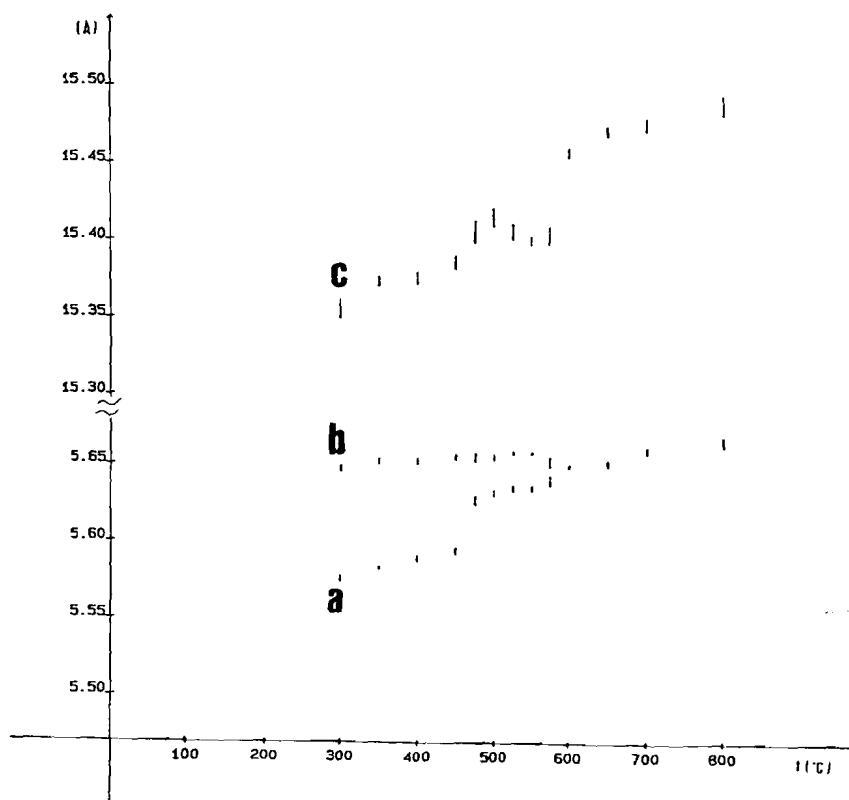


Figure I. 7. Evolution des paramètres de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ dans la maille de base en fonction de la température, obtenue par étude sur poudre

Le comportement de a est assez intéressant : nous notons une dilatation importante de ce dernier au niveau de la transition $\alpha \rightarrow \beta$, puis il se rapproche progressivement de b pour devenir identique vers 585°C , ceci donnant une phase quadratique.

Cette étude précise donc que la phase β est bien orthorhombique et élimine l'ambiguïté qui subsistait (orthorhombique ou quadratique) à l'issue des premières investigations (5-6).

I. 2. c. Analyses thermiques par DSC

La figure I. 8 montre les courbes d'analyse calorimétrique obtenues entre 25 et 570°C à deux vitesses de chauffe : $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ et $2^\circ\text{C}/\text{mn}$. (Les courbes ont été ramenées à

la même échelle, le signal correspondant à 2°C/mn étant à l'origine cinq fois plus faible que celui obtenu à 10°C/mn).



Figure I. 8. Courbes de DSC obtenues entre 25 et 570°C sur $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$
à 10°C/mn (à gauche) et 2°C/mn (à droite)

Au chauffage nous obtenons deux pics endothermiques correspondant respectivement aux transitions $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \gamma$.

Au refroidissement, la transition $\gamma \rightarrow \beta$ se produit pratiquement sans hystérèse, alors que l'autre apparaît beaucoup plus complexe. Non seulement elle a lieu à plus basse température que celle observée au chauffage mais elle s'accompagne également d'un petit changement capacitif vers 425°C.

La figure I. 9 représente les courbes obtenues lors des mesures effectuées jusque 500°C maximum, soit avant la deuxième transition. Le pic obtenu en descente apparaît double quelle que soit la vitesse de chauffe. Dans tous les cas, il est assez large et s'étend entre 380 et 300°C.

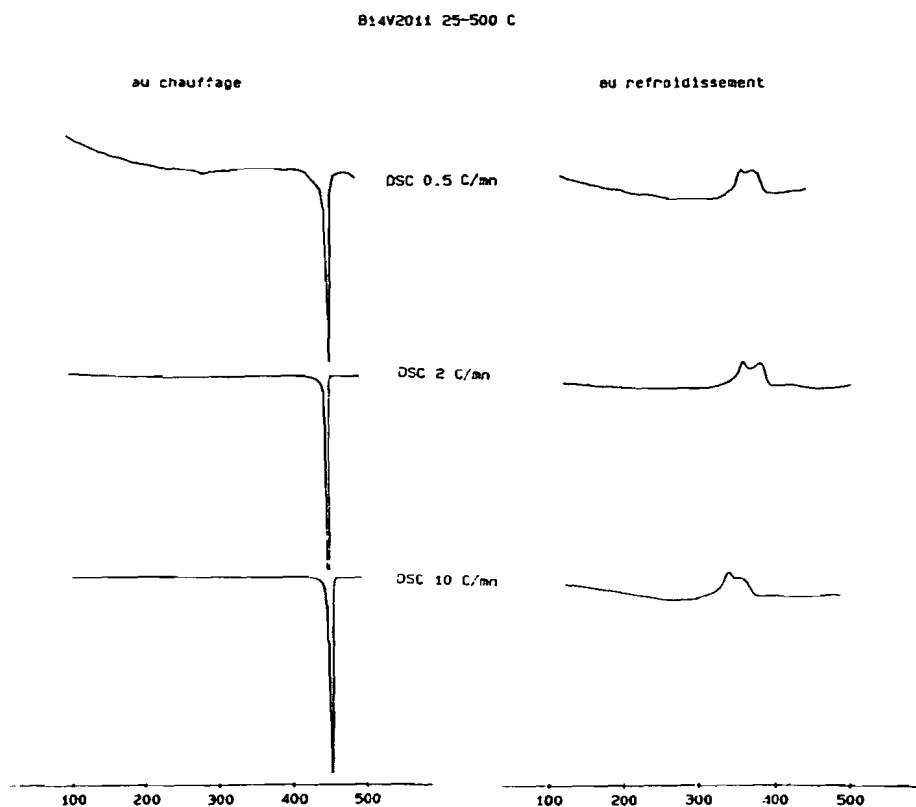


Figure I. 9. Courbes de DSC obtenues entre 25 et 500°C sur Bi₄V₂O₁₁ à différentes vitesses de chauffe (10 °C/mn, 2°C/mn et 0,5 °C/mn)

Pour justifier l'allure de ces courbes de DSC, nous pouvons imaginer que le passage d'une maille de surstructure $a \times 3$ à une maille de surstructure $a \times 2$ nécessite le passage par un état intermédiaire caractérisé par une maille de paramètre a multiplié par un nombre qui soit un commun multiple de 3 et 2 soit $a \times 6$!

Cette étude indique également que la seconde transition ($\beta \rightarrow \gamma$) commence à s'effectuer pratiquement dès la fin de la première transition ($\alpha \rightarrow \beta$) puisque la courbe de DSC dérive de la ligne de base dès la fin du premier pic (figure I. 8). Ce comportement explique l'insuccès de notre première détermination structurale de la phase β et suggère que l'on a intérêt à enregistrer les données de diffraction relatives à β à une température aussi proche que possible de celle de la première transition.

I. 2. d. Diffraction X à haute température sur monocristal

La complexité de cette transition $\alpha \rightarrow \beta$ a été corroborée par son étude sur monocristal.

A partir de monocristaux non maclés, un enregistrement des intensités diffractées à température ambiante permet de repérer que les raies de surstructure les plus intenses de la phase α $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ sont localisées suivant la rangée réciproque $[\text{h}33]$ de la maille de base.

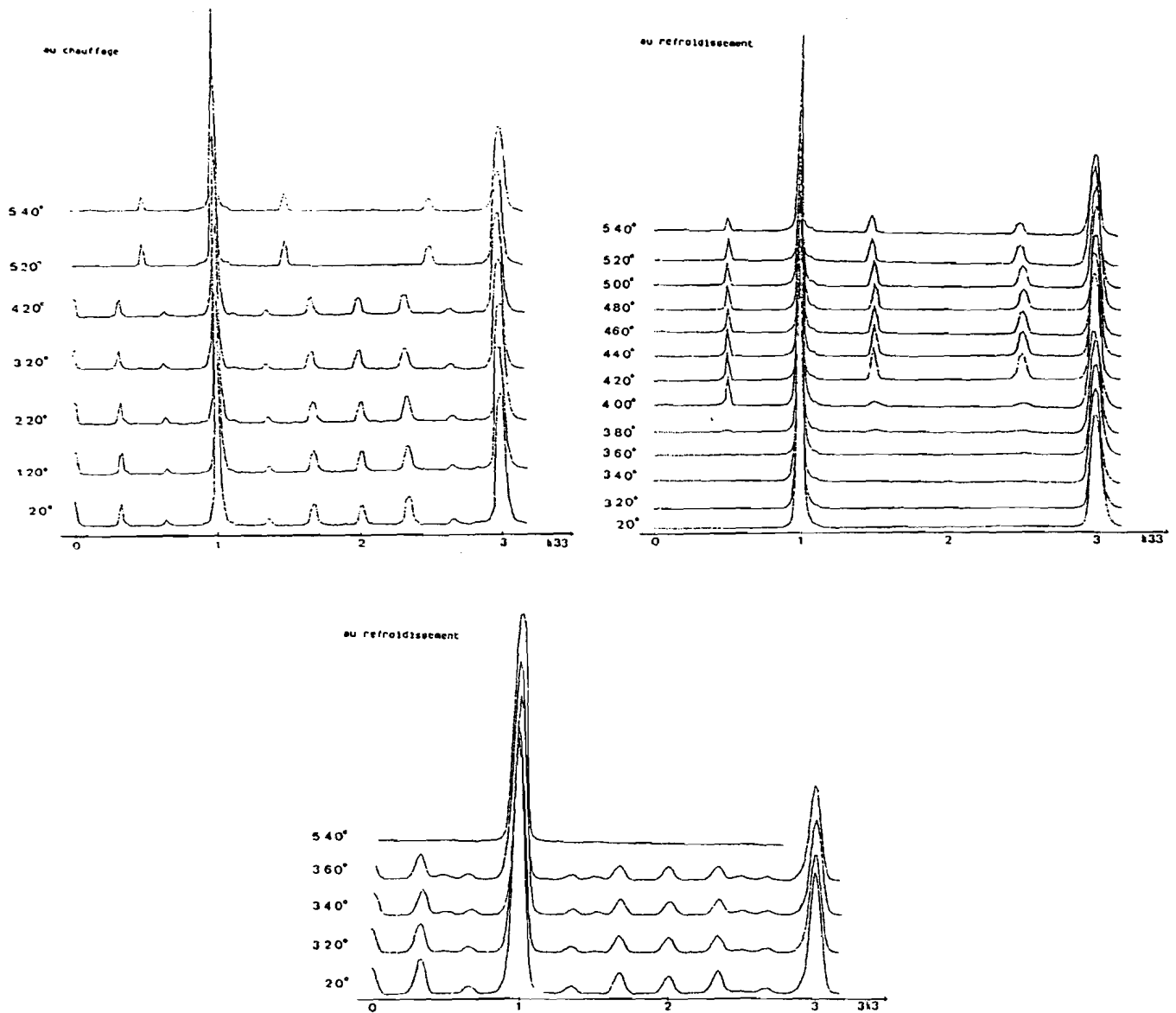


Figure I. 10. Rangées réciproques $[\text{h}33]$ et $[3\text{k}3]$ dans la maille de base à différentes températures, obtenues sur monocristal de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ non maclé

La multiplication arbitraire du paramètre a de la maille de base (par 60) permet alors d'effectuer un balayage pratiquement en continu de la direction réciproque repérée précédemment et de déceler ainsi l'apparition (ou la disparition) des taches de surstructure caractéristiques des phases α et β .

Nous avons procédé à des balayages systématiques à chaque palier isotherme (Figure I. 10).

Au chauffage, nous voyons nettement qu'au delà de 420°C, la surstructure de type α ($a \times 3$) fait place à celle de type β ($a \times 2$).

Sur les courbes obtenues au refroidissement, nous observons un affaiblissement des raies de surstructure à 400°C et surtout à 380°C, et leur disparition à 360°C. Mais nous constatons également à cette température que les paramètres a et b sont inversés ! Les raies de surstructure se retrouvent suivant la direction $[3k3]$, indiquant une multiplication de b par 6 pouvant s'expliquer, soit par la coexistence de domaines de type α et β , soit par un état intermédiaire figé. Par refroidissement nous tendons progressivement, mais difficilement vers une phase de type α pure, ce qui est en faveur de la première hypothèse.

Nous avons pensé que le caractère ferroélastique de la transition $\beta \leftrightarrow \alpha$ pouvait être induit par les contraintes mécaniques subies par le cristal coincé dans le capillaire de silice. Pour éclaircir ce phénomène nous avons renouvelé cette expérience en utilisant un autre monocristal, en procédant à des paliers de température plus rapprochés dans la zone de la transition (de 10 en 10°C) et en franchissant 4 fois la transition $\alpha \rightarrow \beta$ au chauffage et au refroidissement. Nous avons ainsi vérifié que non seulement l'inversion des paramètres a et b se renouvelait dans le sens $\beta \rightarrow \alpha$ lors de la première descente, mais qu'elle pouvait également se produire dans le sens $\alpha \rightarrow \beta$. Au total, sur 8 transitions provoquées, 6 ont entraîné une inversion $a \leftrightarrow b$: 4 au refroidissement et 2 au chauffage. Ce phénomène n'est donc pas induit par le dispositif expérimental et cette transition s'accompagne bien d'un passage par un état intermédiaire complexe (ou plusieurs états successifs dans un domaine de température restreint) permettant d'interpréter aussi bien le caractère ferroélastique que les

changements de surstructure.

Il faut signaler également qu'en dépit du caractère "spectaculaire" de cette transition $\alpha \leftrightarrow \beta$ le cristal est toujours demeuré monocristallin malgré les changements structuraux suivant des directions perpendiculaires...

Ces observations permettent de comprendre que lors de certaines préparations l'on obtienne des cristaux maclés avec multiplication simultanée des paramètres a et b par 3 (6), ou que par diffraction électronique surtout, certains cristaux présentent une multiplication par 6 de a (26). La figure I. 11 représente l'évolution des paramètres déterminés sur monocristal dans la gamme de température 20 - 560°C (juste avant la transition $\beta \rightarrow \gamma$). Elle est tout à fait comparable à celle obtenue sur poudre (Figure I. 7) et confirme donc :

- l'augmentation brutale de a lors de la première transition $\alpha \rightarrow \beta$.
- le rapprochement ensuite très progressif des paramètres a et b conduisant à la seconde transition $\beta \rightarrow \gamma$.

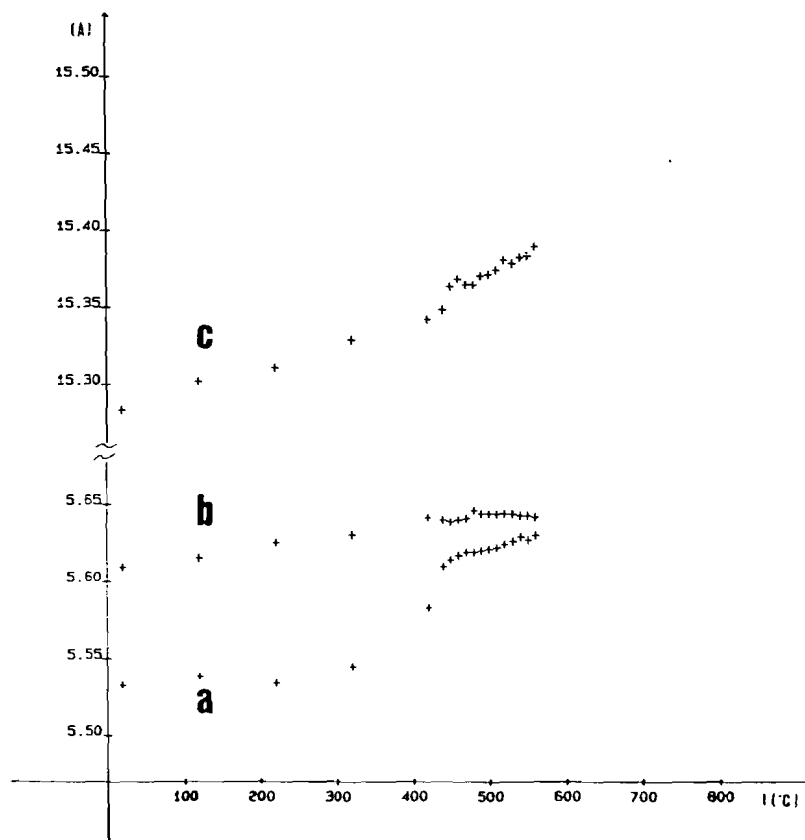


Figure I. 11. Evolution des paramètres de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ dans la maille de base en fonction de la température, obtenue par étude sur monocristal

Au vu de toutes ces données expérimentales (DSC et diffraction X en fonction de la température) nous avons enregistré les données de diffraction de la phase β à 440°C, immédiatement après la première transition. La résolution structurale est en cours au moment de cette rédaction et nous pouvons d'ores et déjà indiquer que les données sont de bonne qualité ($r_{\text{int}} = \Sigma |I_{\text{obs}} - I_{\text{moy}}| / \Sigma I_{\text{obs}} = 4 \%$ pour les réflexions équivalentes après correction d'absorption.).

I. 3. LA SOLUTION SOLIDE $2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-xV}_2\text{O}_5$

I. 3. a. Analyse par diffraction X

L'identification des phases obtenues par diffraction X, sur chambre de Guinier De Wolf montre que :

. pour $0,92 \leq x \leq 1$, la maille est orthorhombique, très proche de $\alpha\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Nous observons un léger resserrement des doublets hkl/khl, notamment 0kl/k0l.

. pour $0,88 \leq x \leq 0,92$, en plus des raies de surstructure 113 et 220 de la maille α , nous observons également la 113 de la maille β . Les raies hkl/khl sont très proches l'une de l'autre mais la maille reste de symétrie orthorhombique.

. pour $x < 0,88$ les raies 020/202, très faibles, et 133/313 évoluent jusque $x = 0,84$ mais de nouvelles raies apparaissent, en particulier aux angles 4θ égaux à 21,74 - 25,19 - 56,18 et 63,85°.

Nous disposons également des clichés correspondant aux phases 2,7/1 ($x = 0,74$), 3/1 ($x = 0,67$), 3,35/1 ($x = 0,60$), 3,76/1 ($x = 0,53$) et 4/1 ($x = 0,50$). Les deux premières raies supplémentaires observées situées à $4\theta = 21,74$ et $25,19^\circ$ sont présentes dans les phases 2,7/1 ($x = 0,74$) et 3/1 ($x = 0,67$) mais disparaissent pour des taux plus faibles en V_2O_5 . Les raies situées à $4\theta = 56,18$ et $63,85^\circ$ sont également présentes mais évoluent pour disparaître respectivement pour les compositions 3,35/1 ($x = 0,60$) et 3,76/1 ($x = 0,53$). L'évolution de ces raies confirme l'existence d'une solution solide présumée par W. Zhou au delà de 7/2, ($x = 0,57$) appelons la de type III,

intermédiaire entre celle de type II et celle de type $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (dont la limite inférieure serait donc $x \neq 0,88$).

Un diffractogramme relatif à chaque composition ($x = 0,84 - 0,86 - 0,88 - 0,90 - 0,92 - 0,94 - 0,96 - 0,98$ et 1) a été enregistré. L'indexation des angles de Bragg 2θ dans la maille de base conduit après affinement, aux paramètres suivants en fonction de la composition :

Tableau 5 : Paramètres de la solution solide $2\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$, affinés dans la maille de base

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)
1	5,532(2)	5,611(2)	15,284(5)
0,98	5,533(1)	5,607(1)	15,314(3)
0,96	5,537(1)	5,606(1)	15,314(3)
0,94	5,538(1)	5,605(1)	15,319(2)
0,92	5,542(2)	5,602(1)	15,333(3)
0,90	5,555(2)	5,601(2)	15,364(5)
0,88	5,568(1)	5,603(1)	15,440(2)
0,86	5,573(2)	5,599(2)	15,447(3)
0,84	5,572(2)	5,599(2)	15,445(6)

Si b augmente légèrement (Figure I. 12) avec x , a et c pratiquement constants pour x inférieur à 0,86, décroissent fortement entre 0,88 et 0,92, domaine où nous observons les raies de surstructure α et β . Ils évoluent ensuite lentement pour $x \geq 0,92$, domaine de solution solide de type α .

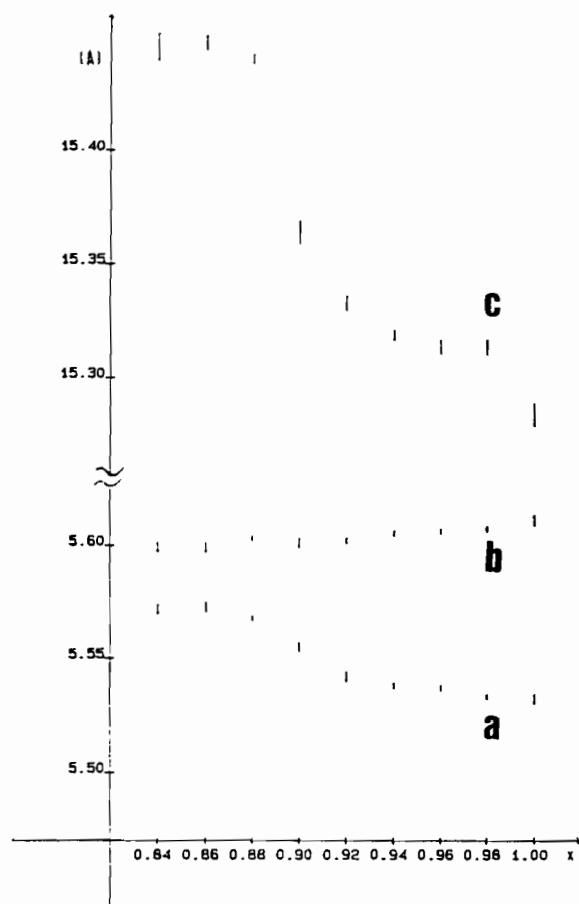


Figure I. 12. Evolution des paramètres de la solution solide $2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-xV}_2\text{O}_5$ dans la maille de base en fonction de x

Si les raies de surstructure sont nettes sur les clichés obtenus sur chambre de Guinier de Wolf avec des temps de pose de quatre heures, on ne les distingue du bruit de fond sur les diffractogrammes enregistrés, que pour $x \geq 0,92$. De plus ces raies s'affinent mal avec une maille de paramètre $a \times 3$. Les écarts 2θ calculé/ 2θ mesuré pour les raies 113 et 220 sont élevés et de signes opposés. Si nous calculons l'indice "h" correspondant à ces raies dans la maille de base nous obtenons 0,32 et 0,68 ce qui est effectivement proche mais pas égal à 0,33 et 0,66. Ces résultats nous rappellent les taches incommensurables observées sur BICUVOX.10 (7). Les phases obtenues sont vraisemblablement incommensurables, aussi nous mettrons l'indice "h" de ces raies supplémentaires entre guillemets dans la suite de ce mémoire afin d'indiquer ainsi qu'il peut s'agir de raies de surstructure ou de modulation : "1"13, "2" 2 0.

I. 3. b. Analyses thermiques par DSC et DXHT

α) DSC

Les analyses calorimétriques ont été effectuées sur les phases $x = 0,98 - 0,96 - 0,94 - 0,92$ et $0,88$ à $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ entre 25 et 570°C (Figure I. 13)

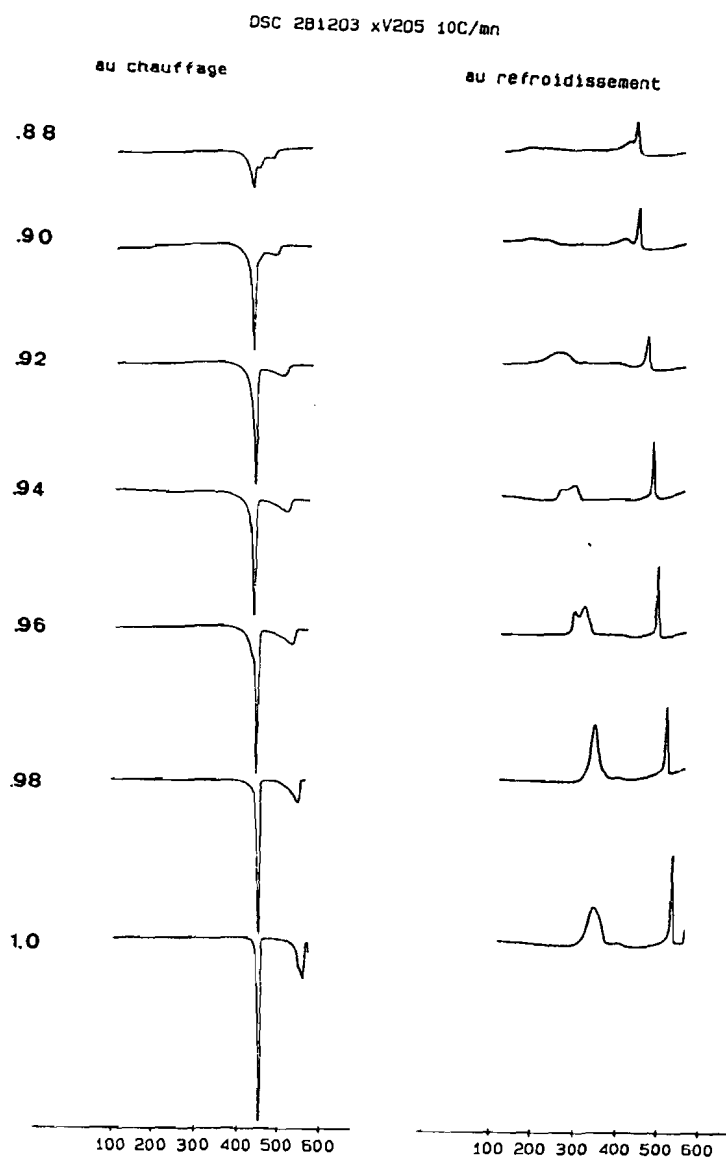


Figure I. 13. Courbes de DSC obtenues entre 25 et 570°C à $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ sur les phases $2\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$

Nous remarquons au chauffage, que si la première transition semble se produire sensiblement aux mêmes températures, la seconde se rapproche de la première lorsque le taux de Vanadium diminue.

Pour $x = 0,88$, les deux phénomènes sont très rapprochés mais néanmoins distincts. L'intensité du premier a fortement diminué.

Le comportement en descente, comme pour $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, est plus complexe.

La courbe obtenue pour $x = 0,98$ est assez proche de celle de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

Pour 0,96 et 0,94, nous obtenons, en plus du décrochement capacitif vers 425°C déjà existant dans $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, un double pic, du même type que celui observé pour les analyses à vitesses plus faibles sur ce même composé. Ces remarques ne font que confirmer la complexité de la transition $\alpha \rightarrow \beta$.

Pour 0,90, le décrochement capacitif précédent donne nettement un pic à 425°C alors que le double pic $\beta \rightarrow \alpha$ n'est observé qu'à 260°C.

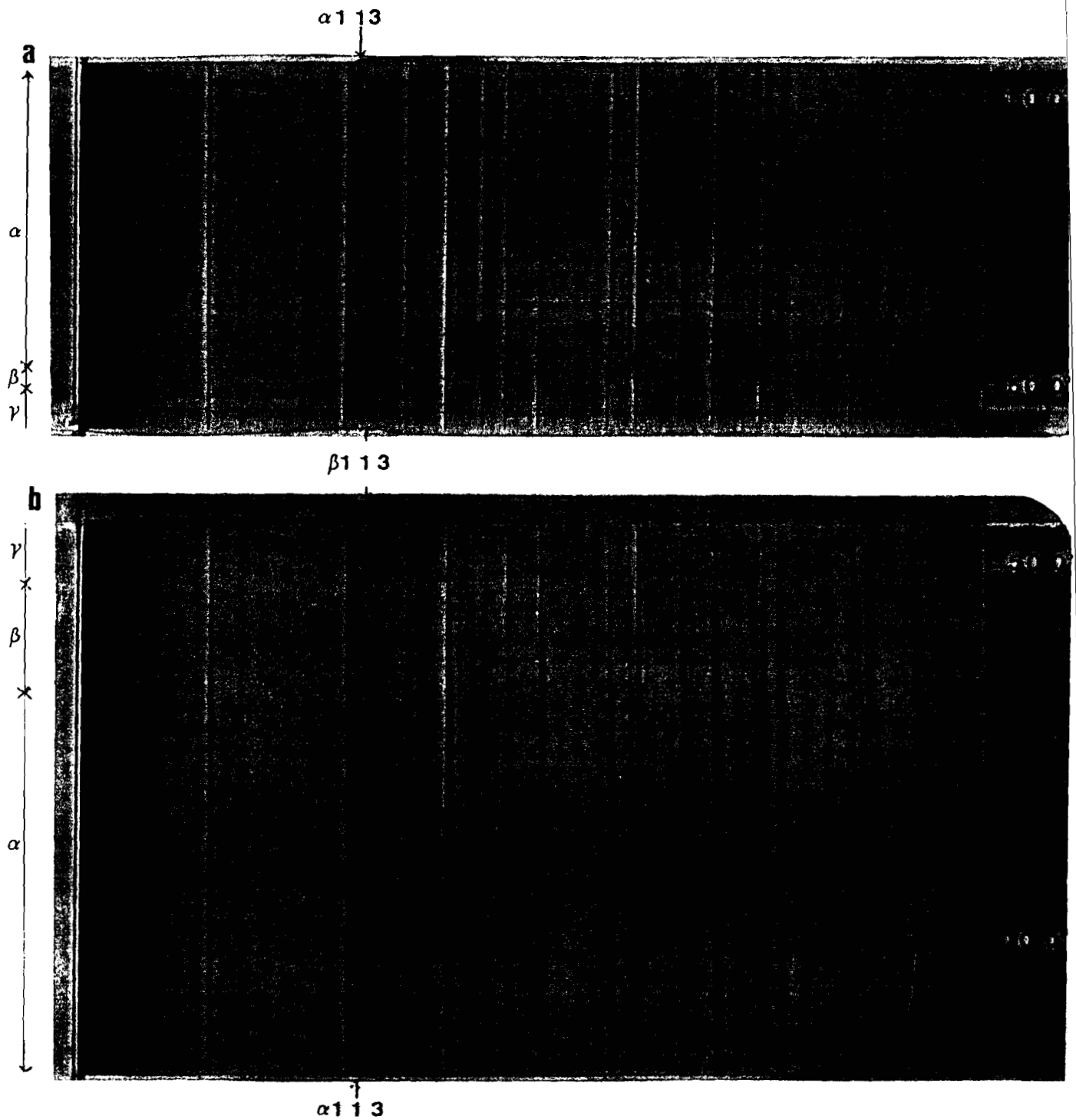
Alors qu'avant les mesures de DSC, par diffraction X pour $x = 0,88$ et $x = 0,90$ nous distinguons nettement les raies de surstructure α et β , après DSC nous notons un léger écartement de certains doublets pour donner une phase purement de type α $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Nous pouvons interpréter cette modification de la manière suivante ; la transition $\beta \rightarrow \alpha$ a lieu pour ces compositions à basse température ; par trempe à l'air cette transition ne se fait pas complètement pour des raisons de cinétique et on obtient finalement une phase dans un état intermédiaire en cours de transformation. Un cliché DXHT sur la composition 0,90 confirme ces résultats.

β) DXHT

Un cliché de diffraction X à haute température a été effectué entre 45 et 545°C en 30h au chauffage et entre 545°C et 40°C en 40h au refroidissement (Figure I. 14).

Figure I. 14. Cliché de DXHT de $2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0,90\text{ V}_2\text{O}_5$

a) au chauffage b) au refroidissement



A température ambiante, le cliché est caractéristique de celui d'une phase de type α , mais nous pouvons également identifier des traces de phase β . Au moment de la première transition nous observons la disparition de la raie de surstructure "1"13 de α au profit de la "1"13 de β . Cette phase β n'existe que dans un domaine de température très restreint (entre 475 et 500°C environ) puisque dès 510°C les doublets hkl/khl caractéristiques de la maille de base orthorhombique disparaissent, ainsi que toutes les raies de surstructure, conduisant à la phase γ quadratique. De plus dans tout ce domaine intermédiaire d'existence de la phase β pure, toutes les raies sont floues.

Au refroidissement, effectué à vitesse plus lente, le domaine de la phase β est beaucoup plus important et nous voyons, à partir d'une raie unique en phase γ , se constituer un doublet s'écartant progressivement au fur et à mesure de l'abaissement de température. Cet écartement est pratiquement stabilisé au moment de la seconde transition $\beta \rightarrow \alpha$ qui se caractérise par la disparition des raies de surstructure β au profit de celles de surstructure α .

Un examen attentif des clichés à température ambiante au début et en fin de ce cycle thermique permet de constater que les écartements des doublets hkl/khl ne sont pas rigoureusement identiques. Nous pouvons interpréter ce phénomène en observant que l'importance de l'écartement dépend de l'étendue du domaine d'existence de β au refroidissement, donc de la cinétique utilisée.

Plus la vitesse de refroidissement est lente, plus la transformation a le temps de se réaliser totalement. La transition $\beta \rightarrow \alpha$ effectuée trop rapidement conduit à figer des domaines de type β jusqu'à température ambiante. Le paramètre a de la maille de base (dans la direction duquel sont observées les raies de surstructure) étant plus grand dans le domaine β que dans α , ceci entraîne une valeur de a (moyenne de a_α et a_β) supérieure à celle d'une phase de type α pure.

Cette interprétation est corroborée par l'étude en fonction de la température du monocristal de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ qui a mis en évidence la difficulté d'éliminer totalement les raies de surstructure β à basse température.

I. 3. c. Mesures de conductivité

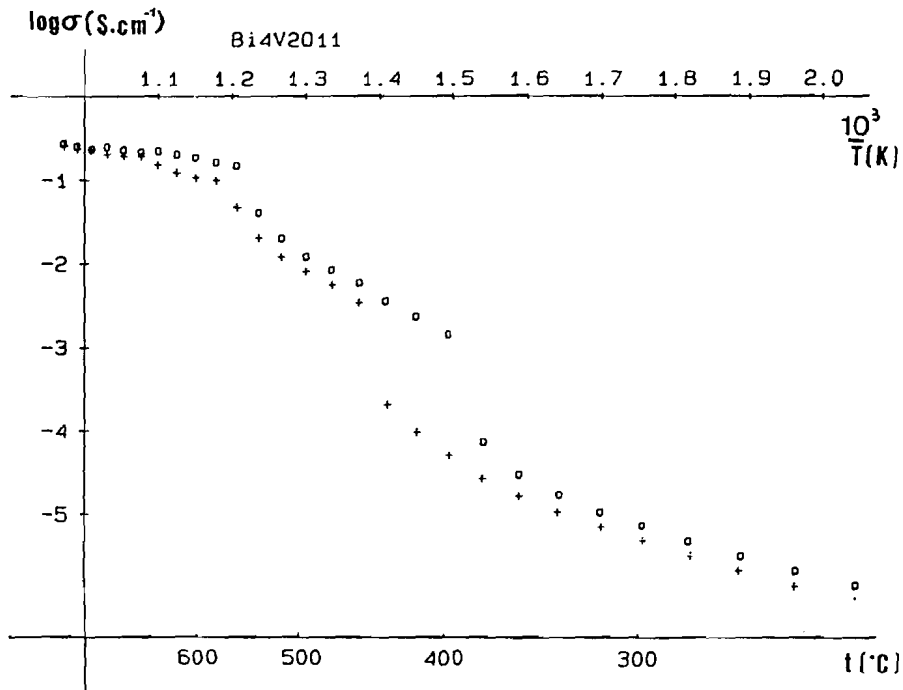


Figure I. 15. Mesures de conductivité sur Bi₄V₂O₁₁
 ("+" au chauffage, "o" au refroidissement)

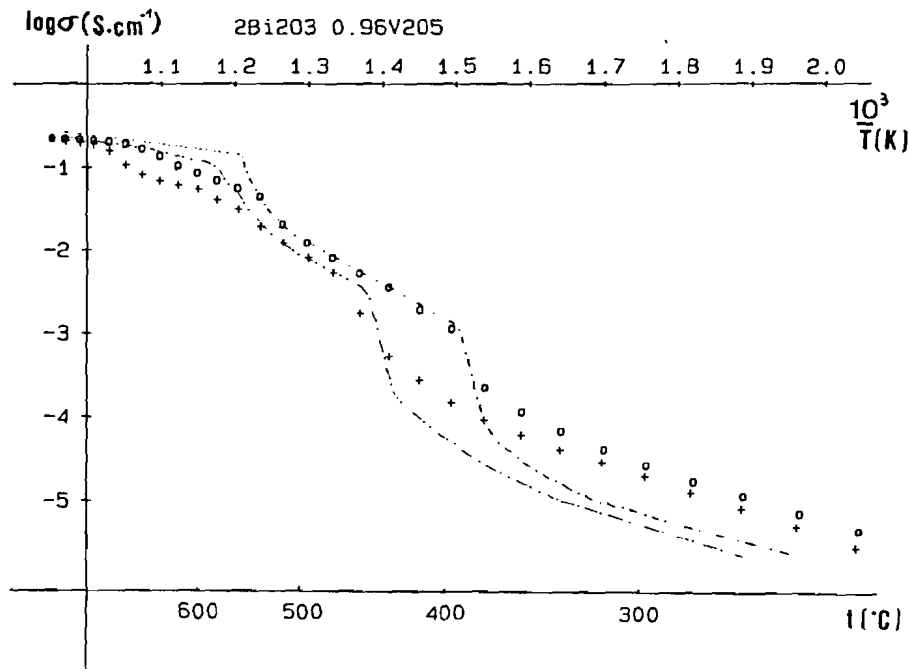


Figure I. 16. Mesures de conductivité sur 2 Bi₂O₃-0,96 V₂O₅
 ("+" au chauffage, "o" au refroidissement)

Des mesures de conductivité ont été effectuées pour les phases $x = 0,90$ - $x = 0,96$ et $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ dans les conditions décrites en préliminaire.

Pour $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (Figure I. 15), les transitions observées en DSC et DXHT sont confirmées avec les phénomènes d'hystérèses caractéristiques de la transition $\alpha \leftrightarrow \beta$.

La courbe obtenue pour $x = 0,96$ (Figure I. 16) est assez proche de celle de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (en pointillés), les transitions sont toutefois beaucoup moins franches.

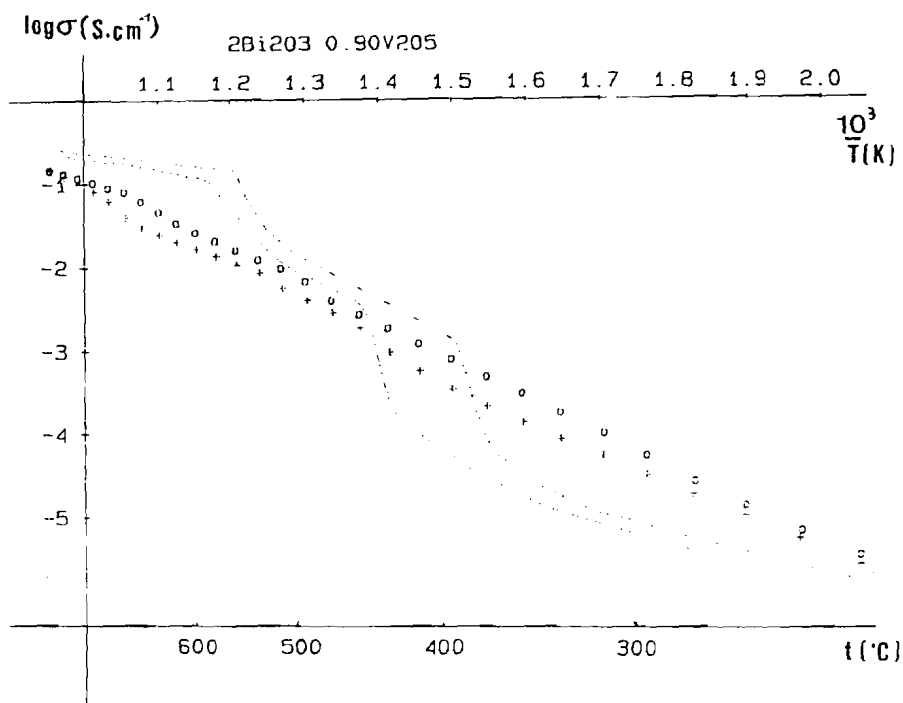


Figure I. 17: Mesures de conductivité sur $2\text{Bi}_2\text{O}_3-0,90 \text{V}_2\text{O}_5$
 ("+" au chauffage, "o" au refroidissement)

Pour $x = 0,90$, (Figure I. 17) nous ne distinguons pratiquement plus aucune transition. Tout se passe comme si nous n'avions qu'une seule phase avec une énergie d'activation égale à $0,9\text{eV}$.

Les clichés de diffraction X des échantillons utilisés après les mesures (d'une durée voisine de la semaine rappelons le) révèlent de plus, que si $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ apparaît inchangé, les composés $0,90$ et $0,96$ sont modifiés. Quelques raies supplémentaires très faibles apparaissent au voisinage immédiat des raies fondamentales les plus intenses de

la maille de base, en particulier la 113 (la plus intense). Après recuit des échantillons à la température de synthèse (780°C) et trempe à l'air, ces raies supplémentaires disparaissent et on retrouve les clichés des phases après synthèse. Il est donc difficile de préciser le domaine de stabilité thermodynamique de la solution solide orthorhombique à cause des cinétiques très lentes des transformations. Les limites indiquées dans ce chapitre sont celles relatives aux conditions expérimentales.

CHAPITRE II

SUBSTITUTION PAR LE PLOMB DANS $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

La conductivité de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ est particulièrement élevée à haute température, mais à cause de la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ elle chute rapidement dès 550°C (5-6) (Figure I. 15). Il nous a donc paru intéressant de stabiliser à basse température cette phase quadratique $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, par introduction de dopants.

De nombreux essais de substitution du Vanadium par d'autres métaux entrepris au laboratoire ont permis cette stabilisation en particulier par Cu et Ni (7-8).

La substitution du Bismuth n'avait pas encore été envisagée, aussi avons-nous entrepris l'introduction du Plomb dans ces phases.

Les seuls essais de substitution du Bismuth des couches (Bi_2O_2) des phases d'Aurivillius semblent avoir été ceux de Watanabe et al. (34-37) qui indiquent l'existence de deux solutions solides $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{WO}_6$ pour $0 \leq x \leq 0,2$ et pour $0,4 \leq x \leq 1,1$ constituées de couches $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_2$. Pour la première, comme pour Bi_2WO_6 (38) des feuillets d'octaèdres WO_6 s'intercalent entre ces couches, alors que pour la seconde une étude Raman montre la présence de tétraèdres WO_4 libres.

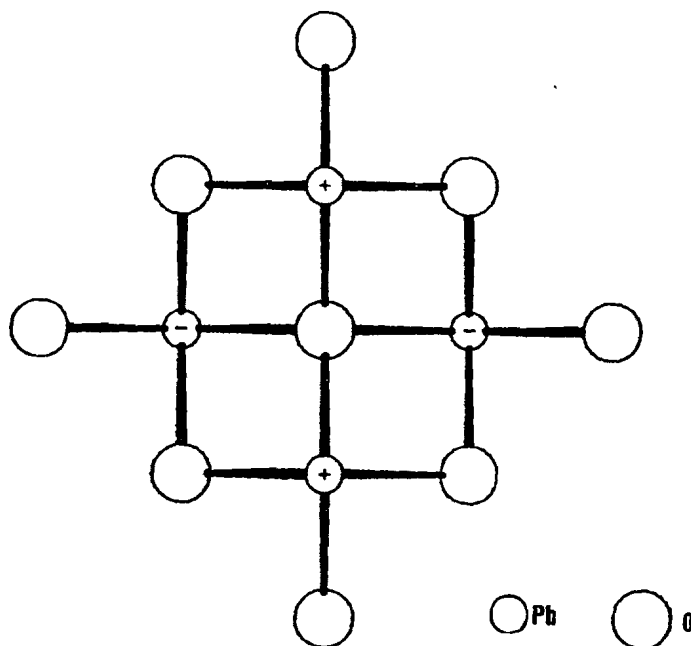


Figure II. 1. Couches " Pb_2O_2 " dans $\text{PbO } \alpha$

("+" pour les atomes situés au dessus,

"-" pour ceux situés en dessous du plan de la feuille)

Il nous a paru intéressant d'essayer de substituer Bi par Pb étant donné les nombreuses similitudes des ions Bi^{3+} et Pb^{2+} : ce sont deux cations isoélectroniques, de taille voisine, présentant une paire libre $6s^2$ stéréochimiquement active. De plus l'une des formes cristallines de PbO, la variété α , rouge, présente certaines analogies avec les couches $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ dans la disposition relative des atomes métalliques et des Oxygène : les O sont disposés en plan carré constituant des couches bidimensionnelles et les atomes de Pb sont disposés à la verticale des centres des carrés d'Oxygène ainsi constitués, alternativement de part et d'autre de ces couches (Figure II. 1)(39).

Ces raisons aussi bien structurales que chimiques nous ont conduit à envisager ce type de substitution Bi/Pb.

Les nombreuses possibilités de substitution des atomes de Vanadium dans $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (par des métaux de transition, métaux alcalins, alcalino-terreux,...) (7-8, 40) nous ont également incité à essayer de substituer V par Pb.

La réussite de ces deux tentatives, nous a alors permis de synthétiser des composés dans lesquels Bi et V étaient simultanément substitués par Pb. Cette double substitution a été confirmée par la détermination structurale d'un monocristal de ce type.

Enfin ce chapitre sera complété par une contribution à l'étude structurale de BiPbVO_5 (41-42).

II. 1. SUBSTITUTION DU BISMUTH PAR LE PLOMB DANS $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

Les compositions de départ correspondant à la formulation globale $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{VO}_{(11-y)/2}$ ont été préparées à partir des oxydes purs Bi_2O_3 , PbO et V_2O_5 . La température de réaction a été portée à 780°C . Le détail du processus réactionnel est donné en préliminaire. Les différents échantillons correspondaient aux valeurs de y suivantes : 0,06 - 0,10 - 0,125 - 0,150 - 0,175 - 0,200 - 0,250 - 0,275 - 0,5 et 1, ce qui situe tous ces points sur une ligne du diagramme ternaire représentée sur la figure II.2.

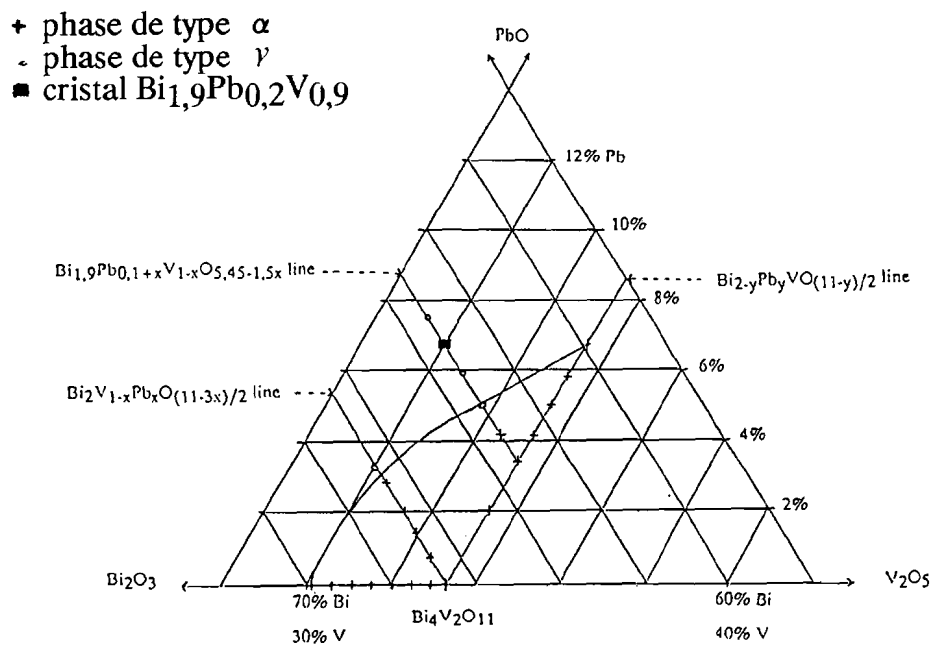


Figure II. 2. Fragment du diagramme ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-V}_2\text{O}_5$

Dans ces conditions de stoechiométrie, nous gardons un rapport [atomes en site Bi] / [atomes en site V] = 2. L'éventualité que certains atomes de Pb aillent se disposer en site V apparaît peu probable puisque le rapport ci-dessus [Bi]/[V] serait inférieur à 2. Or, comme nous l'avons indiqué dans l'étude du binaire $2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-xV}_2\text{O}_5$, dans ce dernier cas nous voyons apparaître la phase BiVO_4 .

II. 1. a. Analyse par diffraction X

Une solution solide pure de type α $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ se forme jusque $y \approx 0,20$. Elle se caractérise par un resserrement progressif des doublets hkl et khl (en particulier 200 et 020) de la maille orthorhombique de base ($a \approx 5,55$ et $b \approx 5,60\text{\AA}$) lorsque y augmente.

. Pour $0 \leq y < 0,15$ nous observons également les raies de surstructure "1"13 et "2"20 caractéristiques de la multiplication par 3 du paramètre de base a dans les phases de type α .

. Pour $0,15 \leq y < 0,20$ la maille reste orthorhombique mais les raies de surstructure α ne sont plus observées.

. Pour $y \geq 0,20$ de nouvelles raies apparaissent et se renforcent avec l'augmentation de la teneur en Pb.

L'indexation des raies de la maille de base conduit à l'affinement de ses paramètres :

Tableau 6 : Paramètres de la solution solide $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{VO}_{(11-y)/2}$, dans la maille de base

y	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
0,060	5,534(2)	5,608(1)	15,340(3)
0,100	5,535(2)	5,610(2)	15,361(3)
0,125	5,537(2)	5,609(2)	15,367(4)
0,150	5,548(2)	5,603(2)	15,376(4)
0,175	5,549(2)	5,605(2)	15,384(4)
0,200	5,547(2)	5,602(2)	15,390(4)
0,225	5,551(3)	5,600(2)	15,392(5)
0,250	5,559(1)	5,601(1)	15,390(2)

Les courbes de variation de ces paramètres en fonction de y (Figure II. 3) révèlent, pour a et b , une cassure entre $y = 0,125$ et $0,15$ - valeur qui correspond à la limite d'observation des raies de surstructure de type α .

L'essai d'introduction de ces raies de surstructure dans l'affinement des paramètres de maille diminue la qualité de celui-ci et les écarts entre 2θ observés et 2θ calculés s'avèrent trop importants, comme nous l'avions déjà observé dans le cas de la solution solide $2\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ (Ch. I).

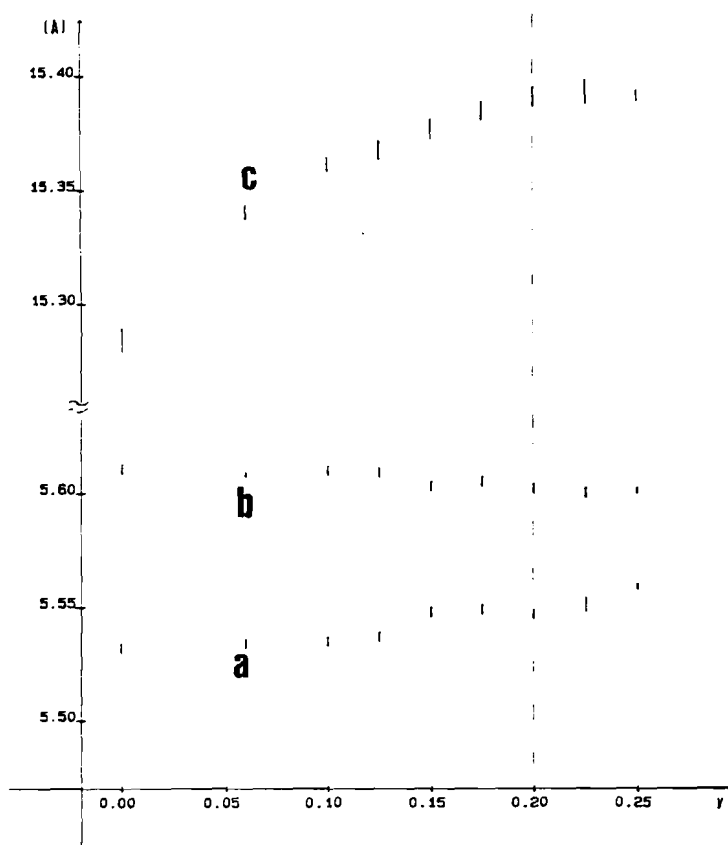


Figure II. 3. Evolution des paramètres de la maille de base de la solution solide $\text{Bi}_{(2-y)}\text{Pb}_y\text{VO}_{(11-y)/2}$ en fonction du taux de substitution y

Si inversement, à partir des paramètres affinés de la maille de base, nous calculons l'indice de Miller "h" de ces raies de surstructure, nous obtenons les valeurs suivantes :

Tableau 7 : Indice de Miller "h" des raies de surstructure, calculé dans la maille de base

y	"h" 1 3	"h" 2 0
0,06	0,30	0,70
0,10	0,28	0,72
0,125	0,28	0,72

S'il s'agissait effectivement de raies de surstructure nous devrions obtenir respectivement 0,33 et 0,66. Ce calcul indique plutôt qu'il faut les qualifier de raies de modulation incommensurable de type α .

Nous pouvons remarquer que l'écart par rapport à la surstructure $a \times 3$ est beaucoup plus important pour ces phases que pour la solution solide $2\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ (Ch. I).

II. 1. b. Analyses thermiques par DSC et DXHT

α) La figure II. 4 représente l'évolution des courbes de DSC, enregistrées à $10^\circ\text{C}/\text{mn}$, dans l'intervalle $25-570^\circ\text{C}$, pour les composés $y = 0 - 0,06 - 0,10$ et $0,125$.

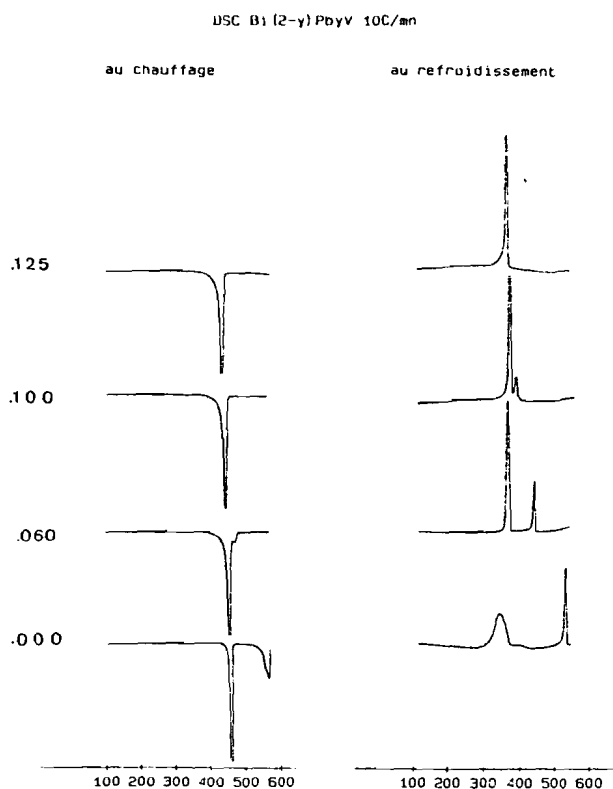


Figure II. 4. Courbes de DSC sur les phases $\text{Bi}_{(2-y)}\text{Pb}_y\text{VO}_{(11-y)}/2$

En montée nous pouvons remarquer une diminution très rapide du domaine de stabilité thermique de la phase de type β lorsque y augmente. Ce phénomène est dû essentiellement à un abaissement de la température de la seconde transition $\beta \rightarrow \gamma$. Dès $y = 0,10$ seule la transition $\alpha \rightarrow \gamma$ est observable.

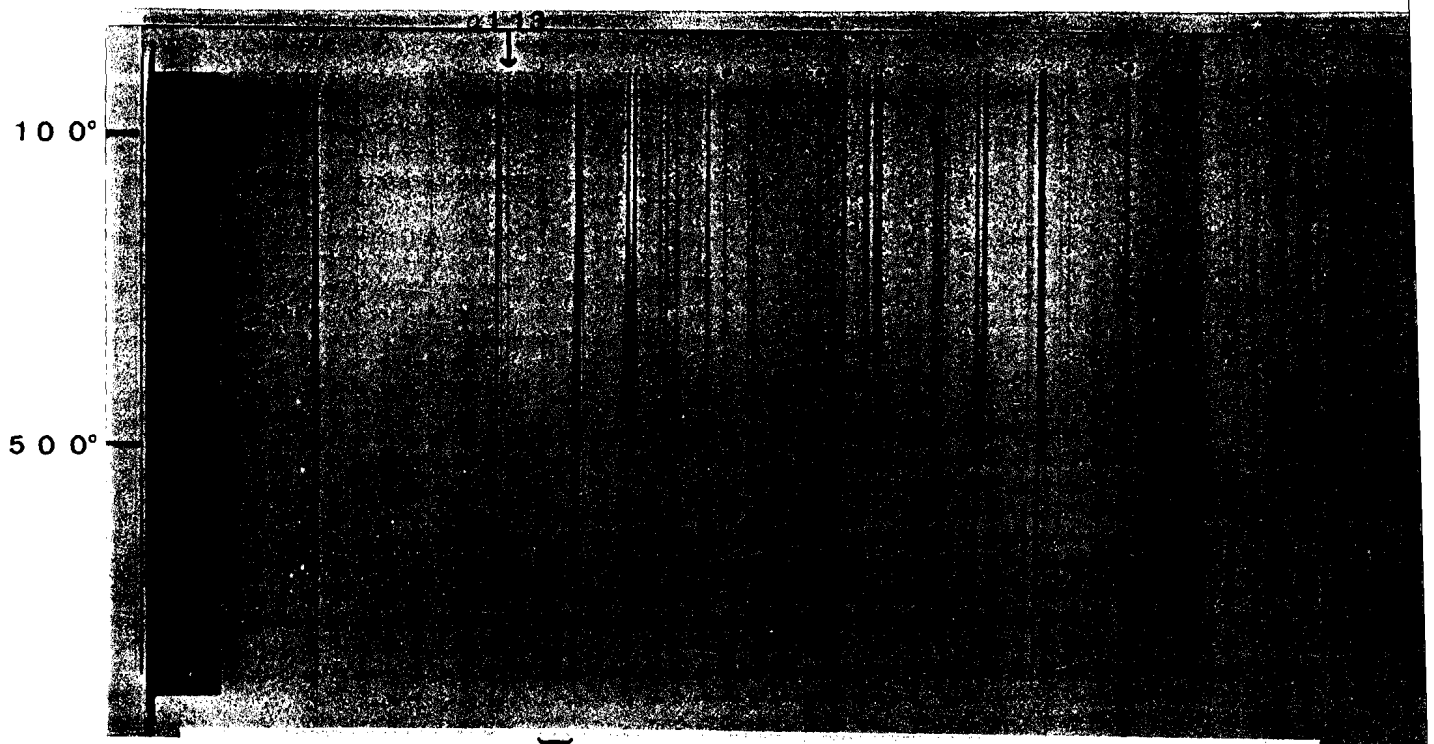
En descente, le domaine de stabilité thermique de la phase β ne disparaît que pour $y = 0,125$.

β) Un cliché DXHT (figure II. 5) a été réalisé sur un échantillon $y = 0,10$ dans la gamme 25-805°C. Il permet d'observer la transition très nette vers 500°C correspondant à la transformation de la maille orthorhombique en une maille quadratique. Ceci est en accord avec la transition observée en DSC vers 440°C.

De plus nous voyons apparaître vers 630°C des raies faibles supplémentaires, semblables à celles observées après synthèse pour $y \geq 0,20$. Ces raies red disparaissent vers 760°C. Il semble donc qu'il existe un domaine biphasé entre 630 et 760°C qui, pour des raisons de cinétique, ne provoque pas de démixtion lorsque l'on trempe les composés à l'air en les sortant du four à la température de préparation de 780°C.

En dépit de la dégradation de la qualité du cliché avec l'élévation de température due à la germination cristalline, nous avons réussi à affiner les paramètres de la maille de base en utilisant les raies de la grille d'or comme étalon.

Sur la figure II. 6 nous constatons que la transition orthorhombique \rightarrow quadratique se manifeste par une augmentation importante de a , couplée à une faible diminution de b . Cette même transition se traduit également par une cassure dans la courbe d'évolution du paramètre c .



raies supplémentaires

- raies de la grille d'or

Figure II. 5. Cliché de DXHT de $\text{Bi}_{(2-y)}\text{Pb}_y\text{VO}_{(11-y)/2}$, $y = 0,10$ entre 25 et 805°C
obtenu en 40 heures

Tableau 8 : paramètres de $\text{Bi}_{(2-y)}\text{Pb}_y\text{VO}_{(11-y)/2}$, $y = 0,10$, en fonction de la température, dans la maille de base

$t(^{\circ}\text{C})$	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
100	5,544(1)	5,618(1)	15,386(4)
200	5,553(1)	5,627(1)	15,404(4)
300	5,565(1)	5,635(1)	15,418(3)
400	5,576(2)	5,646(2)	15,420(7)
450	5,591(2)	5,656(2)	15,432(5)
500	5,636(3)	5,636	15,443(9)
600	5,650(1)	5,650	15,508(4)

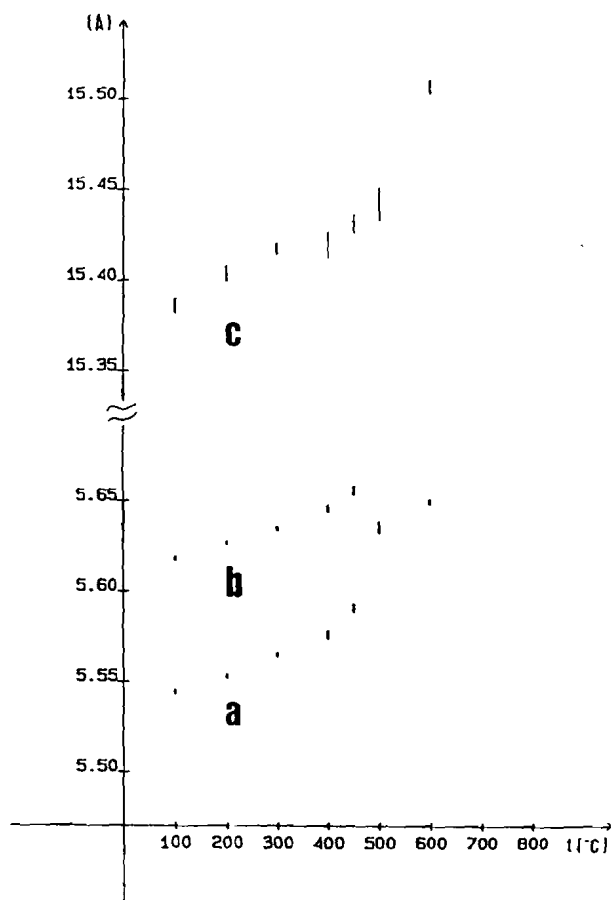


Figure II. 6. Evolution des paramètres dans la maille de base, en fonction de la température pour $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{VO}_{(11-y)/2}$, $y = 0,10$

Sur le cliché DXHT (figure II. 5), nous constatons également lors de la transition, la disparition des raies de modulation de la phase α .

Il s'est avéré difficile de mesurer l'angle de diffraction de la raie de modulation "2" 20, car trop proche de celui de la raie fondamentale 022 mais nous avons pu suivre la position de la "1"13 :

Tableau 9 : Indice de Miller "h" de la raie de surstructure "1"13, recalculé dans la maille de base en fonction de la température pour $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{VO}_{(11-y)/2}$, $y = 0.10$

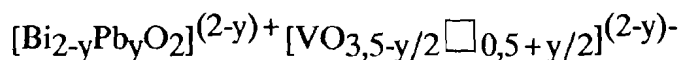
t°C	"h"13
100	0,30
200	0,31
300	0,29
400	0,30
450	0,29
500	0,29

Il n'y a donc pas d'évolution sensible de cette raie dans la gamme de température où elle est observable.

II. 1. c. Mesures de conductivité

La substitution de Bi par Pb doit s'accompagner de l'augmentation du nombre de lacunes oxygénées si on suppose que les éléments métalliques gardent leur degré d'oxydation normal (+3 pour Bi et +2 pour Pb). Il est peu vraisemblable que ces lacunes affectent les atomes O des couches (Bi_2O_2) puisque toutes les observations structurales indiquent que ce sont ces O qui constituent le squelette de ces phases (5-7).

Nous pouvons donc raisonnablement penser que les lacunes supplémentaires se localisent entre les feuillets $[(\text{Bi,Pb})_2\text{O}_2]$, c'est-à-dire dans l'environnement des Vanadium, ce qui nous conduit à une formulation du type :



Les mesures de conductivité vont nous permettre d'observer l'effet de cette augmentation de lacunes (Figure II.7).

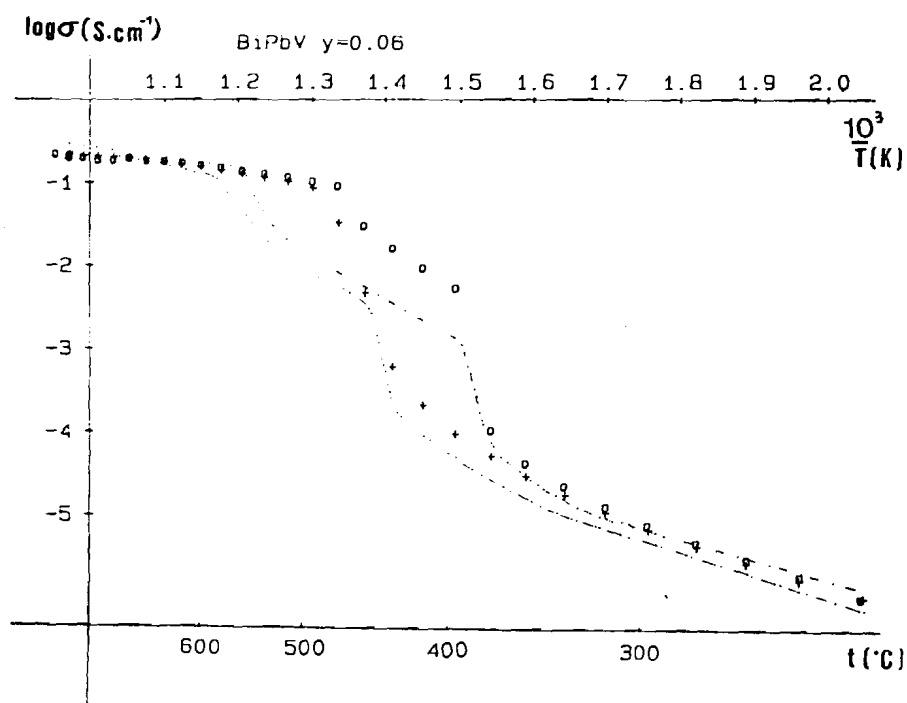


Figure II.7. Mesures de conductivité sur $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{VO}_{(11-y)/2}$, $y=0,06$
 ("+" au chauffage, "o" au refroidissement)

. pour $y = 0,06$, en montée le domaine β n'est pratiquement plus observé, en accord avec les indications de la DSC. Par contre, il est encore visible en descente à cause de l'hystérèse de la transition $\beta \rightarrow \alpha$.

. pour $y = 0,10$, une seule transition de type $\alpha \rightarrow \nu$ est observée vers $10^3/T \approx 1,4$ soit 440°C en montée et $10^3/T \approx 1,5$ soit 390°C en descente, données en bon accord avec la DSC.

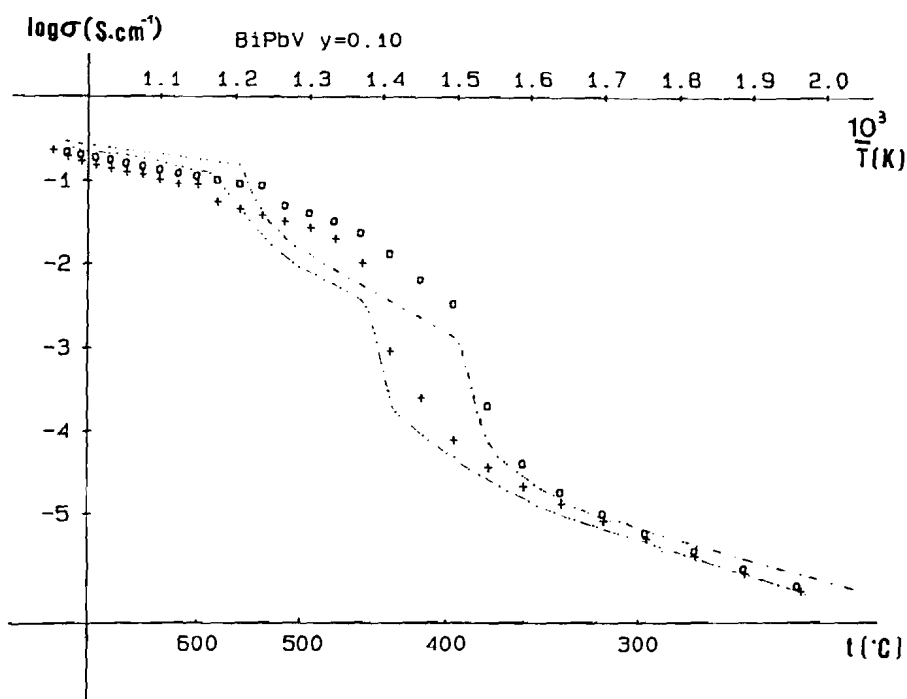


Figure II.8. Mesures de conductivité sur $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{VO}_{(11-y)/2}$, $y = 0,10$
 ("+" au chauffage, "o" au refroidissement)

Afin de nous assurer de la stabilité thermique des phases préparées, nous avons réalisé un cliché de diffraction X après mesures d'impédance. Dans cette expérience les matériaux subissent en effet 4 cycles thermiques entre 200 et 780°C (2 montées - 2 descentes par pas de 20°) avec des paliers isothermes de 60 mn . Les phénomènes à cinétiques lentes peuvent donc se manifester plus aisément durant ce processus que lors d'une analyse thermique par DSC, pour laquelle la vitesse classique de balayage est de 10°C/mn.

Le composé $y = 0,06$ ne présente aucune modification de son cliché X. Par contre celui correspondant à $y = 0,10$ a légèrement évolué : de faibles raies supplémentaires apparaissent, semblables à celles observées en limite supérieure (en y) de solution solide. Ces observations sont en accord avec celles faites sur le cliché DXHT de la même phase et permettent de conclure que la solution solide observée est en fait relative à des phases qui subissent un gradient thermique suffisamment rapide pour éviter la formation de cette phase "parasite".

II. 2. SUBSTITUTION DU VANADIUM PAR LE PLOMB DANS $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (PHASES BIPBVOX)

Comme nous l'indiquions en introduction de ce chapitre les possibilités de substitution du Vanadium apparaissent tellement nombreuses que nous avons également essayé d'introduire du Plomb en site Vanadium dans ces composés, que nous appellerons BIPBVOX. Ils répondent à la formulation $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_{(11-3x)/2}$ si on suppose toujours que les éléments métalliques gardent leur degré d'oxydation normal.

Les compositions correspondant à $x = 0,02 - 0,04 - 0,06 - 0,08 - 0,10 - 0,12 - 0,14 - 0,16 - 0,18$ et $0,20$ ont été synthétisées à 780°C selon la méthode précédemment indiquée.

II. 2. a. Analyse par diffraction X

. pour $0 \leq x < 0,08$ la maille est orthorhombique, les clichés sont semblables à celui de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ mais avec un resserrement des doublets hkl et khl qui est d'autant plus manifeste que x augmente. Les raies "1"13 et "2"20 caractéristiques de la modulation de type α sont présentes mais leur intensité diminue lorsque le taux de substitution augmente.

. pour $x = 0,08$, ces raies de modulation de type α ont disparu pour faire place à une raie floue vers $4\theta \approx 50^\circ$, domaine angulaire caractéristique de la raie de surstructure (ou de modulation) du type β $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (paramètre de base $a \times 2$). La maille demeure orthorhombique puisque l'on distingue clairement les doublets hkl et khl.

. pour $x \geq 0,10$ la maille devient quadratique mais de très faibles raies supplémentaires apparaissent et leur intensité s'amplifie quand x croît. Le domaine devient donc biphasé mais compte-tenu de la complexité des binaires Bi_2O_3 -PbO d'une part (43) (Figure II.9) et Bi_2O_3 - V_2O_5 d'autre part (cf. Ch.I) nous n'avons pas cherché à identifier cette nouvelle phase.

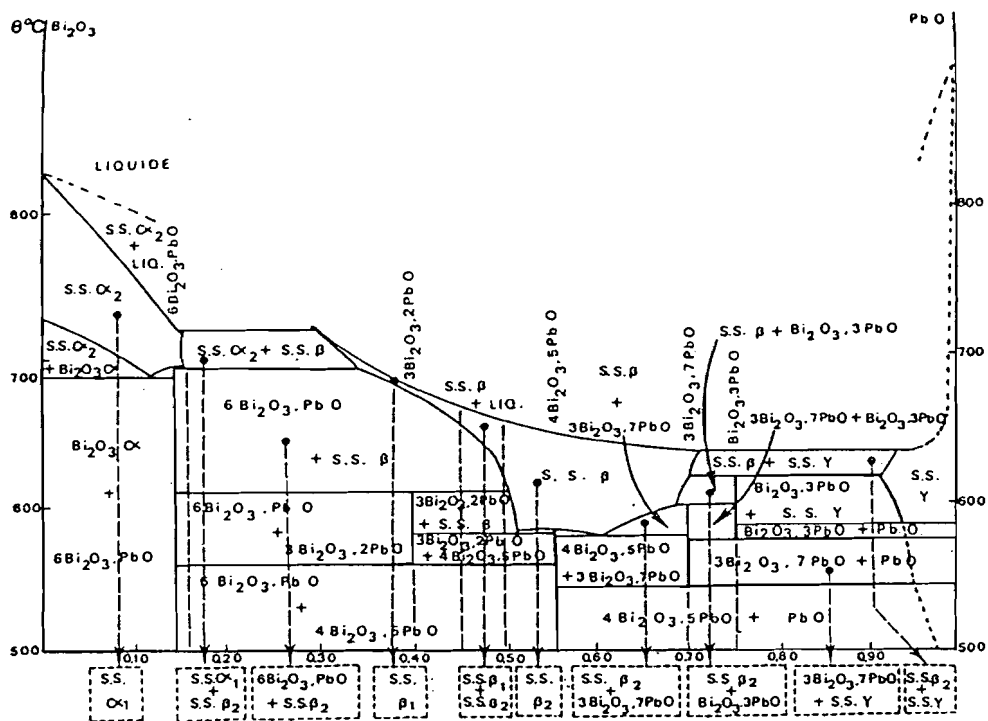


Figure II.9. Diagramme d'équilibre $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ (43)

Etant donné que les raies supplémentaires sont à peine décelables, on peut considérer en première approximation que la solution solide de type $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ reste pratiquement pure sur la ligne du diagramme ternaire correspondant à un rapport $[\text{Bi}]/[\text{V} + \text{Pb}] = 2$, jusqu'à la valeur $x = 0,16$.

Le tableau 10 donne l'évolution des paramètres de la maille de base, en fonction de x .

Tableau 10 : Paramètres de maille des phases BIPBVOX affinés dans la maille de base

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)
0	5,532(2)	5,611(2)	15,284(5)
0,02	5,533(2)	5,612(2)	15,305(5)
0,04	5,541(2)	5,606(2)	15,330(4)
0,06	5,544(2)	5,606(2)	15,360(4)
0,08	5,566(2)	5,597(2)	15,401(4)
0,10	5,587(1)	5,587	15,408(2)
0,12	5,593(1)	5,593	15,416(2)
0,14	5,595(1)	5,595	15,425(2)
0,16	5,597(1)	5,597	15,431(2)
0,18	5,600(1)	5,600	15,432(3)
0,20	5,596(2)	5,596	15,436(4)

La figure II. 10 permet de visualiser le passage d'une maille orthorhombique à une maille quadratique se réalisant principalement grâce à une augmentation progressive sensible de a , accompagnée d'une faible diminution de b . Les deux paramètres deviennent identiques vers $x = 0,09$. Le paramètre a de la maille quadratique évolue ensuite jusque $x \approx 0,16$.

Le changement de maille se manifeste également par une cassure vers $x = 0,09$ dans la courbe de variation de c en fonction de x . c atteint également une valeur constante vers $x \approx 0,16$, mais en toute rigueur la limite supérieure de cette solution solide sur la ligne $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Pb}_x$ doit être $x = 0,10$ dans les conditions expérimentales.

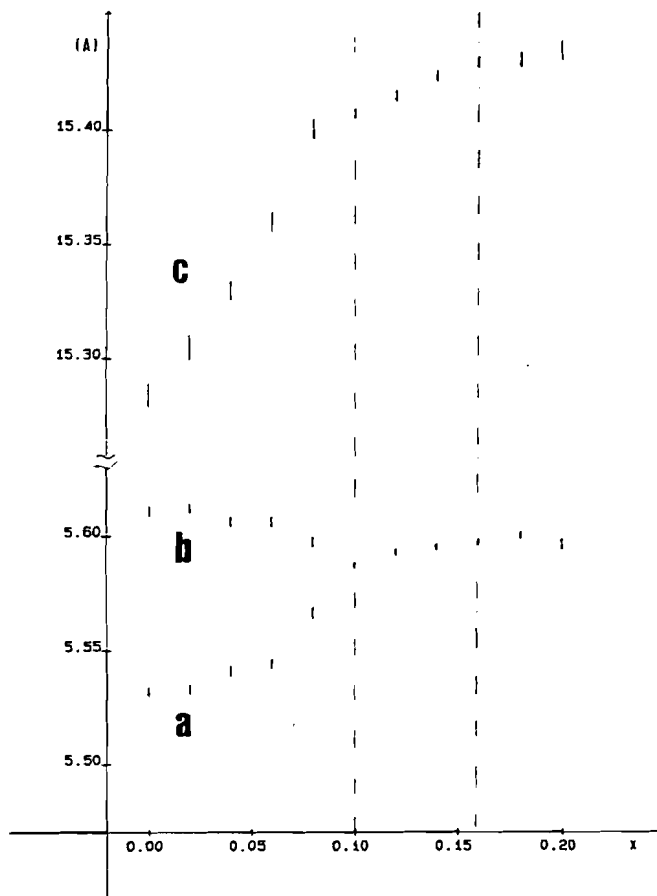


Figure II. 10. Evolution des paramètres de la maille de base des phases BIPBVOX en fonction du taux de substitution

II. 2. b. Analyses thermiques par DSC et DXHT

α) DSC :

Deux vitesses de balayage ont été utilisées : $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ et $2^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ dans la gamme $25\text{-}570^{\circ}\text{C}$.

La figure II.11 regroupe les courbes obtenues.

A $10^{\circ}\text{C} / \text{mn}$, nous observons le même comportement que celui de BICUVOX (1). En montée, le pic correspondant à la première transition reste vers 450°C mais est rejoint, dès 0,06, par le pic correspondant à la deuxième transition : $\beta \rightarrow \gamma$, pour donner un pic unique pour $x = 0,08$, d'intensité faible et qui disparaît pour $x = 0,10$.

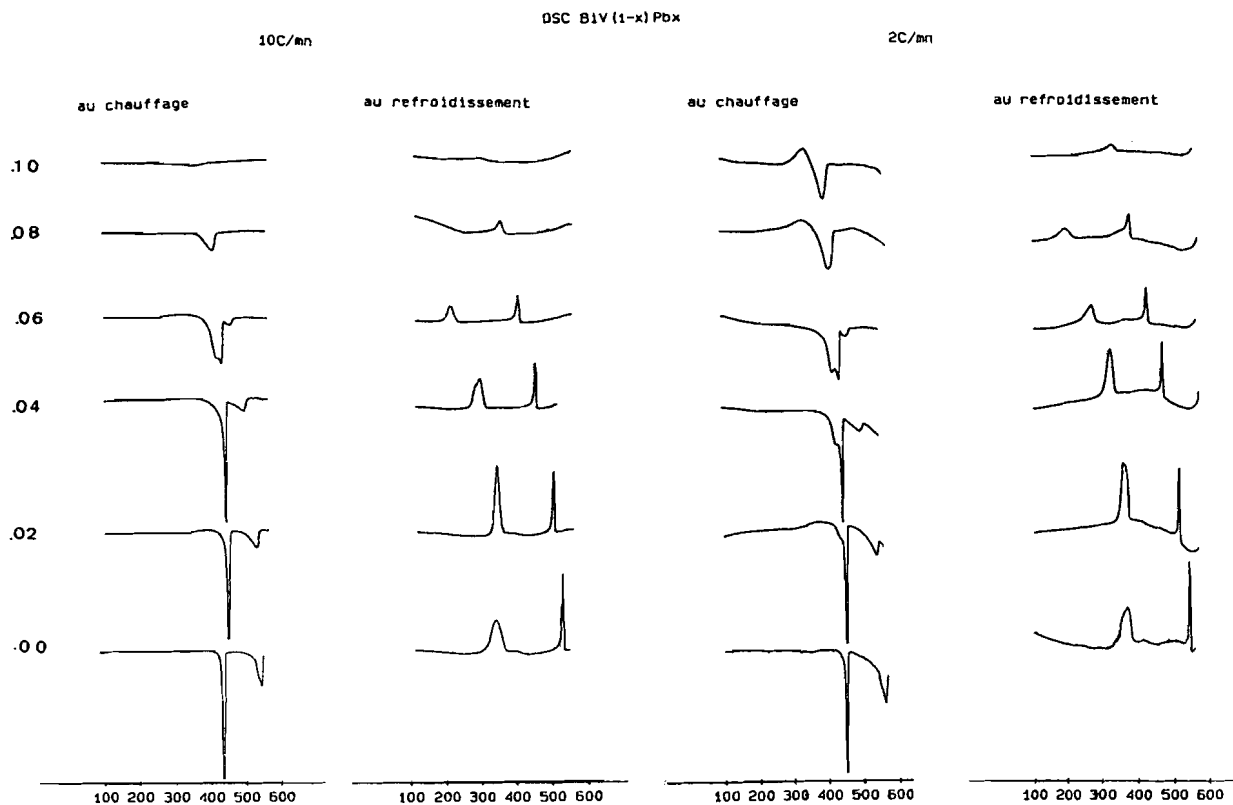


Figure II.11. Courbes de DSC obtenues entre 25 et 570°C sur les phases BIPBVOX à 10°C/mn (à gauche) et 2°C/mn (à droite)

En descente, comme pour $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, la transition $\beta \rightarrow \alpha$ présente une hystérèse importante qui augmente avec le taux de substitution. Ce pic déplacé vers les basses températures disparaît pour $x = 0,08$.

Le pic $\nu \rightarrow \beta$ présente également une hystérèse par rapport au pic en montée mais beaucoup moins importante. Son intensité décroît avec x et ce pic disparaît finalement pour $x = 0,10$.

Cependant nous notons pour $x = 0,06$ en montée et $x = 0,04$ en descente, une

certaine complexité du pic à basse température. Le changement de capacité calorifique observé au refroidissement pour $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ($x = 0$) à 425°C et à 415°C pour $x = 0,02$ a disparu pour $x = 0,04$, mais le pic correspondant à la transition suivante est alors double. Dans le cas de la solution solide $2\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$, cette transition ne disparaissait pas et avait lieu à la même température dans tout le domaine de composition.

L'enregistrement à $2^\circ\text{C}/\text{mn}$ révèle un pic double pour $x = 0,02$ en descente, pour la transition à basse température. Ce pic est simple pour les taux de substitution supérieurs. Le double pic visible en montée lors de la première transition pour $x = 0,06$ à $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ apparaît également pour $x = 0,02$ et $x = 0,04$ à $2^\circ\text{C}/\text{mn}$.

Ces observations ne font que confirmer la complexité de la première transition de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

Pour $x = 0,08$, un seul pic est décelé au refroidissement à $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ contre deux pics à $2^\circ\text{C}/\text{mn}$, le deuxième n'apparaissant qu'à 225°C . Il est vraisemblable qu'à $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ la vitesse de refroidissement soit trop rapide pour que l'appareil puisse suivre, ce qui explique l'absence de la deuxième transition. Par contre en montée à $2^\circ\text{C}/\text{mn}$ le phénomène semble plus complexe qu'à $10^\circ\text{C}/\text{mn}$: un pic endothermique dès 285°C est immédiatement suivi d'un autre, exothermique, plus important.

Le même phénomène se produit pour $x = 0,10$, avec un pic endothermique dès 275°C , d'enthalpie voisine de celle du pic exothermique, alors qu'un faible changement calorifique était observé à $10^\circ\text{C}/\text{mn}$. Le phénomène est nettement visible à 350°C au refroidissement à $2^\circ\text{C}/\text{mn}$.

β) DXHT :

Les figures II.12 et II.13 montrent les clichés DXHT obtenus sur chambre de Guinier Lenné pour les phases $x = 0,02$ et $x = 0,06$.

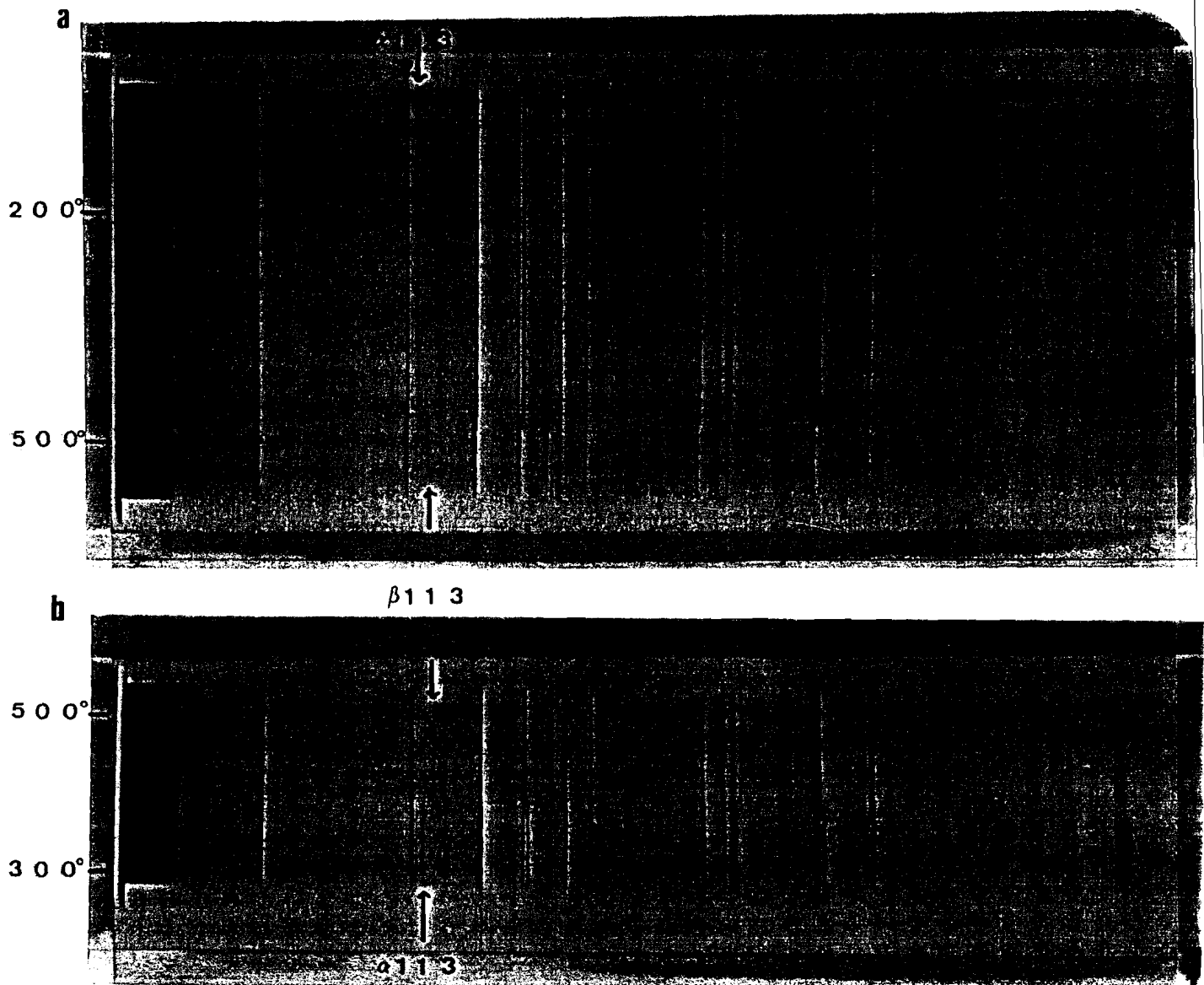


Figure II.12. Cliché DXHT de BIPBVOX.02 ($x = 0,02$)

a) au chauffage de 35 à 540°C en 30 heures

b) au refroidissement de 540 à 250°C en 17 heures

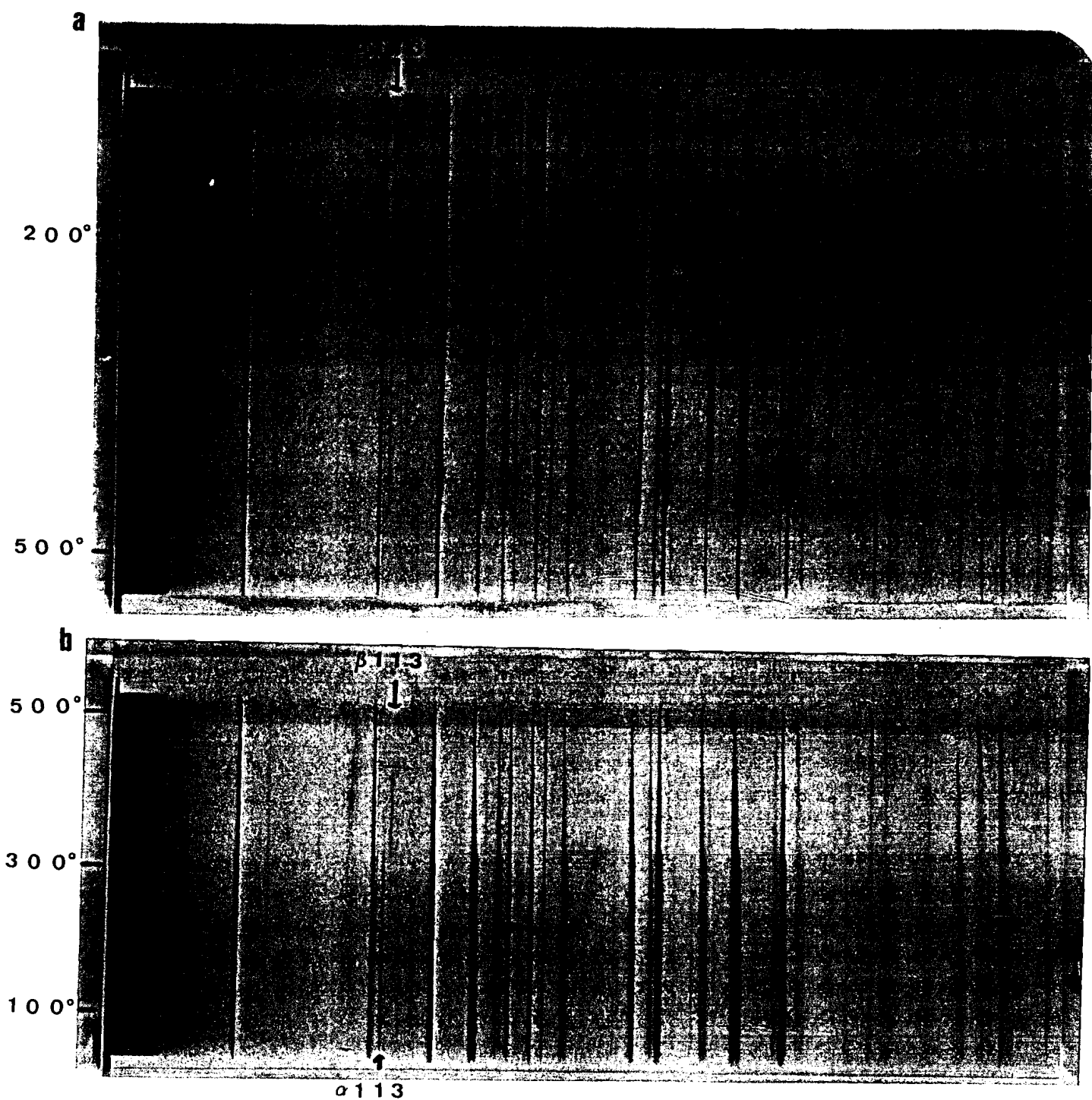


Figure II.13. Cliché DXHT de BIPBVOX.06 ($x = 0,06$)

a) au chauffage de 60 à 500°C en 40 heures.

b) au refroidissement de 530 à 60°C en 30 heures.

Pour $x = 0,02$, nous n'observons que la première transition vers 475°C en montée et 400°C en descente.

Les raies hkl/khl sont très proches l'une de l'autre mais la phase reste cependant orthorhombique. Les raies de surstructure 113 de type α et β situées respectivement à $4\theta \approx 48^{\circ}$ et $4\theta \approx 50^{\circ}$ confirment le passage lors de cette transition d'une phase α à une phase β . Nous ne notons aucune modification structurale en descente pouvant correspondre à la transition du 2^e ordre observée par DSC.

Pour $x = 0,06$, en montée la phase β n'apparaît pas. Les raies deviennent floues au niveau de la transition vers 440°C ; nous passons d'une phase α à une phase quadratique confirmant ainsi la transition $\alpha \rightarrow \gamma$ observée en DSC.

Par contre en descente, comme en DSC, nous remarquons nettement les deux transitions, la première s'effectuant vers 445°C . L'apparition de la raie de surstructure 113 située à $4\theta \approx 50^{\circ}$ nous indique le passage de la phase quadratique de haute température à une phase de type β $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. La seconde transition a lieu vers 330°C . La disparition de la raie de surstructure précédente et l'apparition d'une raie vers $4\theta \approx 48^{\circ}$ confirme le passage d'une phase β à une phase α $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

II. 2. c. Mesures de conductivité

Des mesures de conductivité ont été effectuées sur les phases $x = 0,02 - 0,04 - 0,06 - 0,08$ et $0,10$ (Figure II.14 à II.18).

Les courbes obtenues pour $x = 0,02$ sont très proches de celles de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

Dès $x = 0,04$, le domaine β est beaucoup moins net : en montée nous n'observons qu'une seule transition pour $10^3/T \approx 1,45$ soit environ 410°C . Néanmoins en descente, un domaine d'énergie d'activation de $1,03\text{eV}$ existant entre 465°C et 350°C traduit bien la présence de cette phase intermédiaire. Une deuxième transition, beaucoup plus nette apparaît pour $10^3/T \approx 1,65$ (soit 330°C) correspondant à $\beta \rightarrow \alpha$.

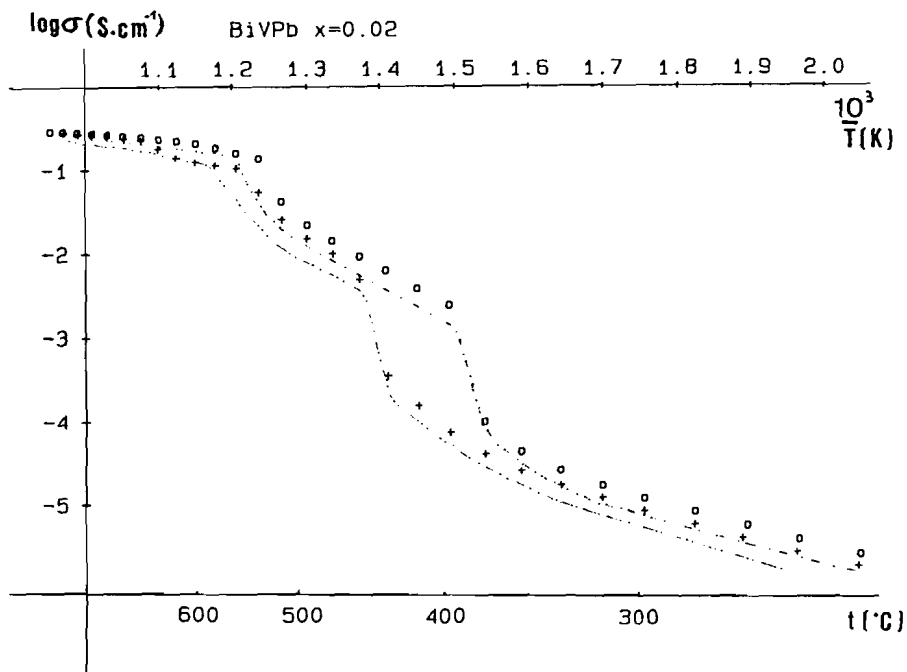


Figure II. 14. Mesures de conductivité sur BIPBVOX.02 ($x = 0,02$)
 ("+" au chauffage, "o" au refroidissement)

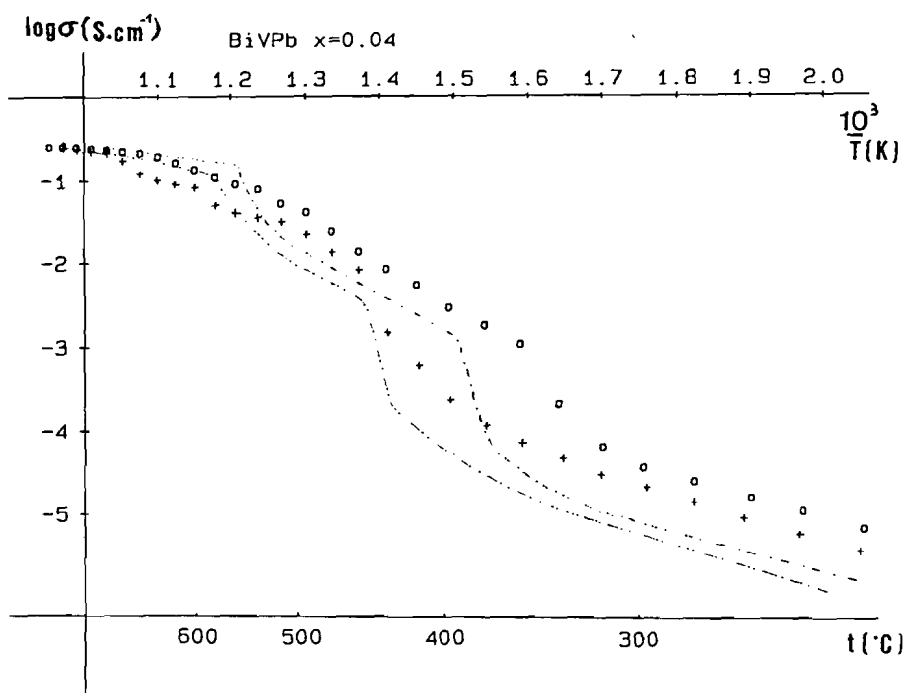


Figure II. 15. Mesures de conductivité sur BIPBVOX.04 ($x = 0,04$)
 ("+" au chauffage, "o" au refroidissement)

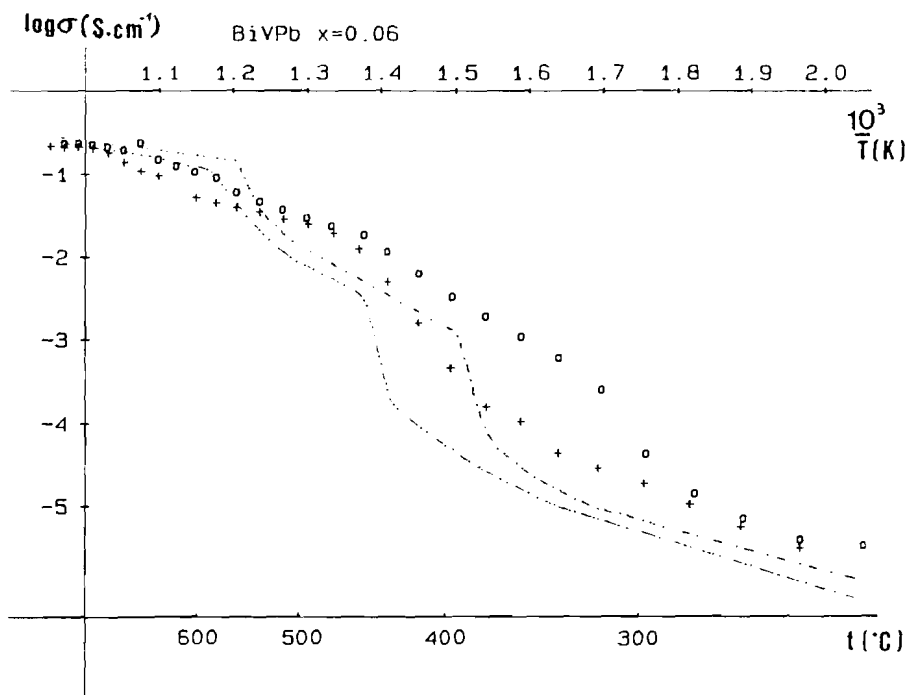


Figure II. 16. Mesures de conductivité sur BIPBVOX.06 ($x = 0,06$)
 ("+" au chauffage, "o" au refroidissement)

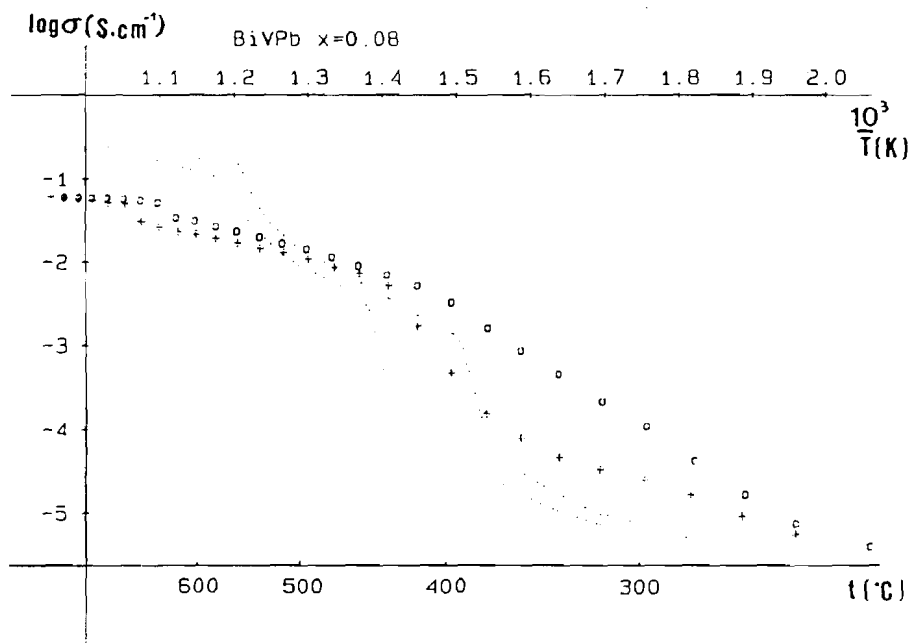


Figure II. 17. Mesures de conductivité sur BIPBVOX.08 ($x = 0,08$)
 ("+" au chauffage, "o" au refroidissement)

Les courbes obtenues pour $x = 0,06$ sont assez voisines de $x = 0,04$ avec des températures de transition légèrement plus basses : 395°C en montée, 315°C au refroidissement.

Pour $x = 0,08$, une seule transition est observée, vers 400°C , qui correspond au pic de DSC. Les énergies d'activation : $0,62\text{eV}$ à basse température, $0,18\text{eV}$ à haute température confirment le passage d'une phase α à une phase ν en montée.

En descente, le changement de pente observé correspond vraisemblablement à la transition $\nu \rightarrow \beta$ compte tenu des énergies d'activation. La deuxième transition $\beta \rightarrow \alpha$ n'apparaît pas dans le domaine de température exploré.

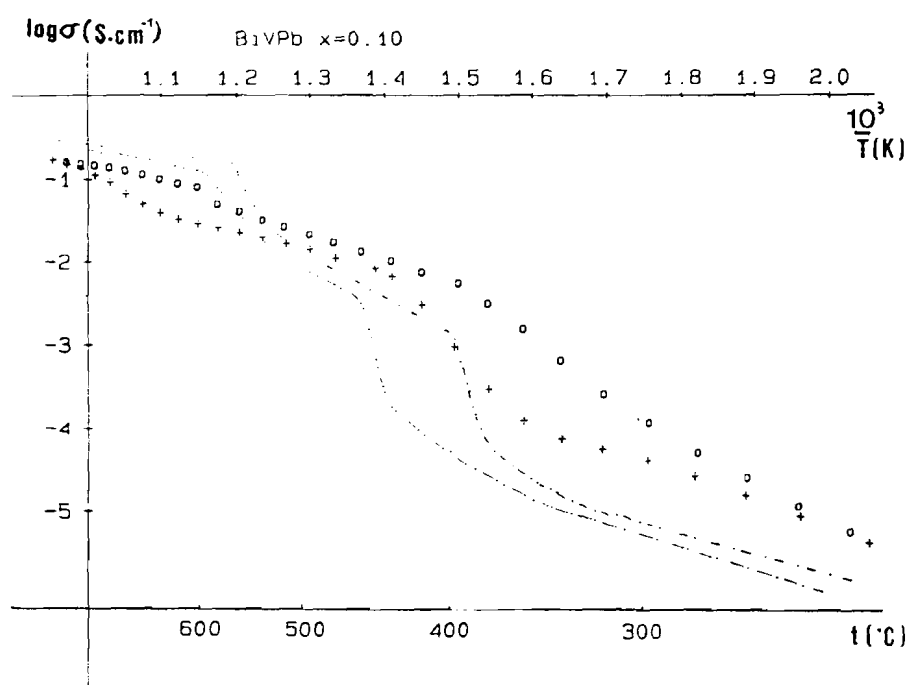


Figure II. 18. Mesures de conductivité sur BIPBVOX.10 ($x = 0,10$)
 ("+" au chauffage, "o" au refroidissement)

Le comportement du composé $x = 0,10$ est assez proche de $x = 0,08$.

Afin de nous assurer là encore de la stabilité thermique de ces phases, nous avons réalisé les clichés de diffraction X des composés ayant subi les cycles thermiques de mesures d'impédance. Nous notons une nette évolution des phases $0,06 - 0,08$ et $0,10$

pour lesquelles de nouvelles raies apparaissent. De plus 0,10, au départ quadratique, est redevenu orthorhombique. Ces modifications disparaissent par recuit à 780°C et trempe à l'air. Ici encore les phases obtenues sont vraisemblablement des phases métastables trempées.

II. 3. SUBSTITUTION MIXTE PAR LE PLOMB DANS $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

Nous nous sommes limités à l'étude de la ligne $\text{Bi}_{1,9}\text{Pb}_{0,1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_{5,45-1,5x}$ (Figure II. 2, p.41). Comme précédemment les synthèses des phases $x = 0,025 - 0,050 - 0,075 - 0,100 - 0,125 - 0,150$ et $0,200$ ont été effectuées.

II. 3. a. Analyse par diffraction X

L'analyse des clichés de diffraction X met en évidence une solution solide jusque $x = 0,125$.

Pour $x = 0,025$, la phase est orthorhombique. Nous pouvons distinguer la raie de surstructure "1"13 bien que d'intensité très faible, caractéristique de la maille $\alpha \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

Pour $0,05 \leq x < 0,125$, la maille est quadratique de type $\beta \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Au delà de 0,125, de nouvelles raies apparaissent appartenant à une autre phase.

Le tableau 11 donne l'évolution des paramètres dans la maille de base en fonction de x à partir des diffractogrammes de poudre en présence de NH_4Br comme étalon.

Comme dans les deux chapitres précédents, nous observons une augmentation du paramètre c avec le taux de Plomb (Figure II. 19). Les paramètres a et b évoluent rapidement pour donner un paramètre équivalent à $x = 0,05$. La maille reste quadratique, de type $\beta \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ jusque $x = 0,125$.

Tableau 11 : Paramètres de maille de la solution solide $\text{Bi}_{1,9}\text{Pb}_{0,1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_{5,45-1,5x}$, dans la maille de base

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)
0,025	5,547(2)	5,604(2)	15,380(4)
0,050	5,578(2)	5,578(2)	15,389(3)
0,075	5,588(1)	5,588(1)	15,402(2)
0,100	5,595(1)	5,595	15,428(2)
0,125	5,598(1)	5,598	15,439(2)
0,150	5,602(1)	5,602	15,445(2)
0,200	5,601(1)	5,600	15,445(4)

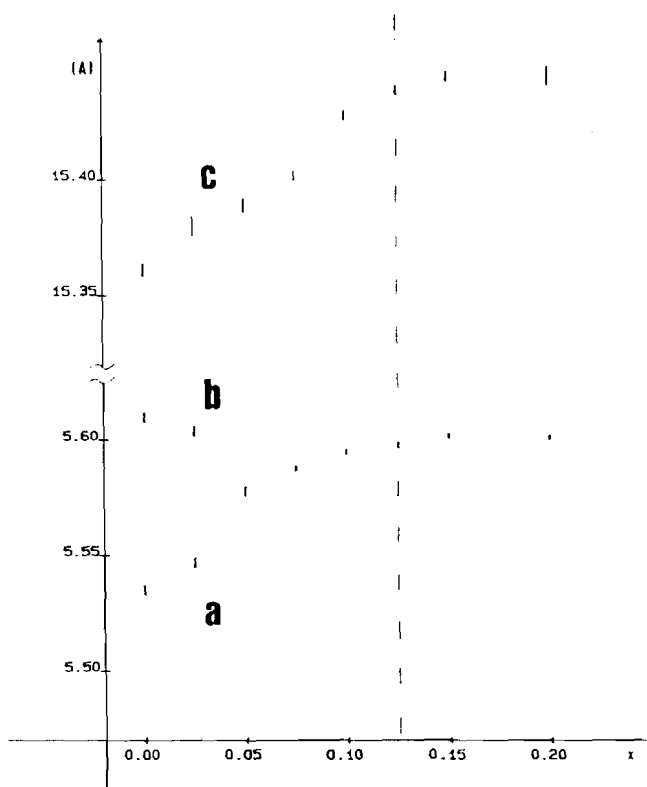


Figure II. 19. Evolution des paramètres de la maille de base, de la solution solide $\text{Bi}_{1,9}\text{Pb}_{0,1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_{5,45-1,5x}$ en fonction du taux de substitution x.

II. 3. b. Analyses thermiques par DSC

Les analyses calorimétriques (Figure II. 20) effectuées sur les phases $x = 0,025$ - $0,05$ - $0,075$ - $0,100$ montrent pour $x = 0,025$ un pic unique réversible du type de ceux observés lors de la substitution du Bismuth par le Plomb dès $y = 0,125$, mais moins effilé. Pour $x = 0,05$, nous observons un petit pic réversible. Si on peut deviner un petit phénomène pour $0,075$, la courbe est plate pour $0,1$.

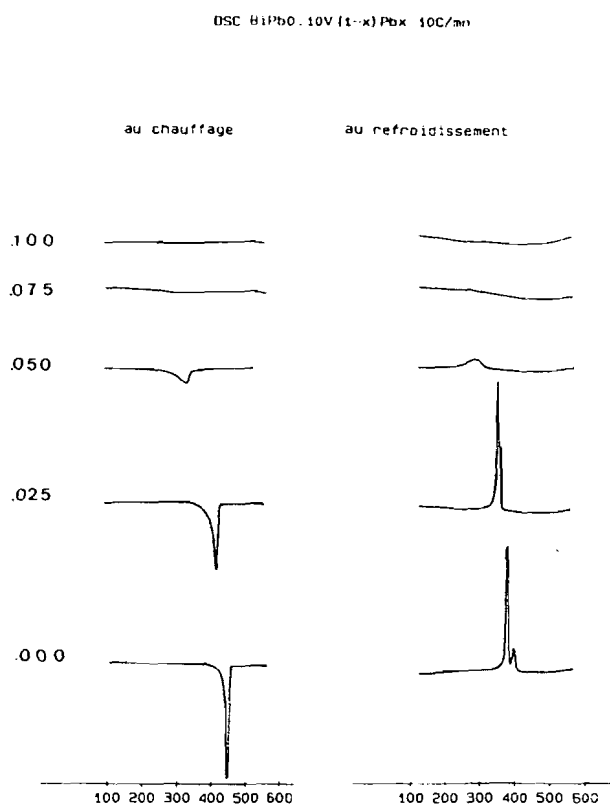


Figure II. 20. Courbes de DSC obtenues entre 25 et 570°C à 10°C/mn sur les phases $\text{Bi}_{1,9}\text{Pb}_{0,1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_{5,45-1,5x}$

II. 3. c. Mesures de conductivité

Des mesures de conductivité ont été effectuées sur les phases $x = 0,075$ et $x = 0,10$ (Figure II. 21 et II. 22).

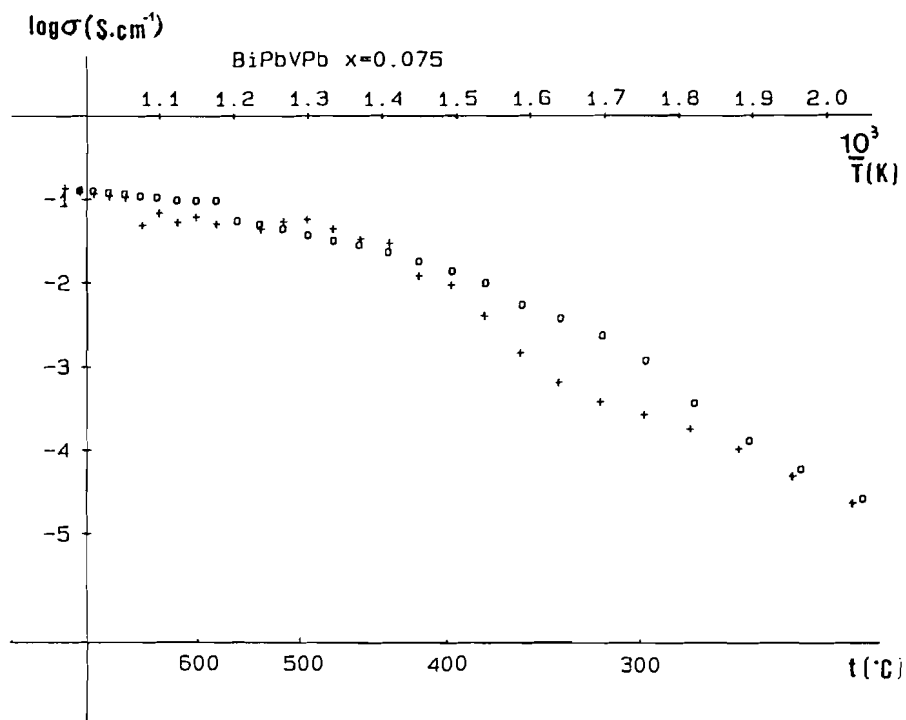


Figure II. 21. Mesures de conductivité
 sur les phases $\text{Bi}_{1,9}\text{Pb}_{0,1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_{5,45-1,5x}$, $x = 0,075$
 ("+" au chauffage, "o" au refroidissement)

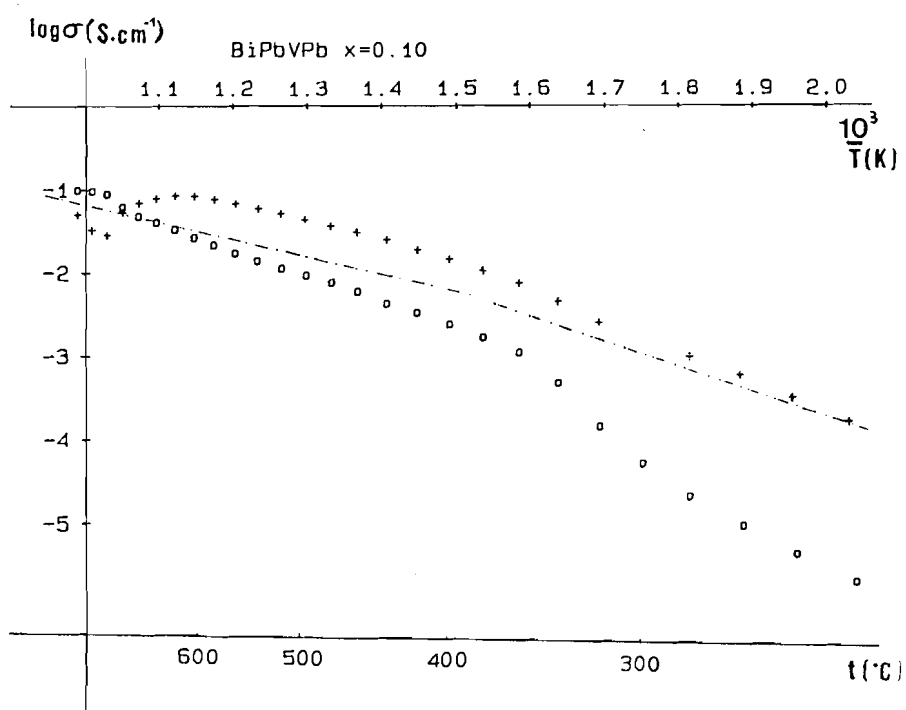


Figure II. 22. Mesures de conductivité
 sur les phases $\text{Bi}_{1,9}\text{Pb}_{0,1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_{5,45-1,5x}$, $x = 0,10$
 ("+" au chauffage, "o" au refroidissement)

Les courbes obtenues pour la première composition présentent une cassure comme pour BICUVOX.10 (7) mais l'énergie d'activation à basse température est plus importante.

Par contre la première montée correspondant à $x = 0,10$, en est très proche ; cependant dès la première descente, les propriétés conductrices de ce composé se dégradent.

Les clichés de diffraction X de ces phases après mesures présentent des raies supplémentaires différentes de celles observées pour tous les taux de substitution supérieurs. Ces raies disparaissent après recuit de ces pastilles à 780°C pendant 12 heures, puis trempe à l'air.

Les phases préparées sont donc vraisemblablement métastables. La limite de solution solide trouvée à $x = 0,125$ n'est valable que dans nos conditions de synthèse, le diagramme d'équilibre à température ambiante du système étudié donnerait vraisemblablement des résultats légèrement différents.

II. 3. d. Mesures du nombre de transport

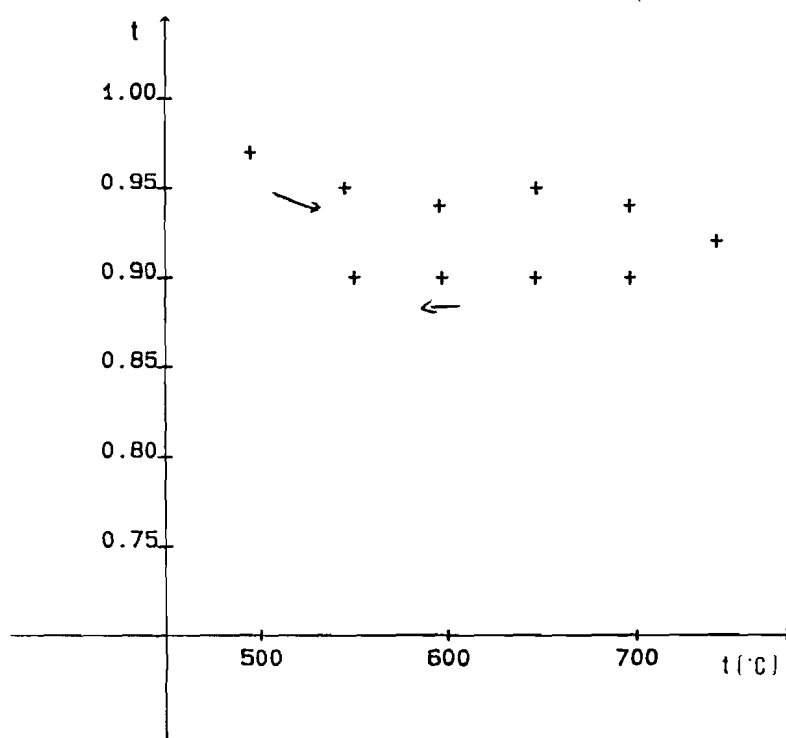


Figure II. 23. Nombre de transport sur $x = 0,075$

Une mesure du nombre de transport entre 500 et 750°C effectuée par la méthode de la f.e.m. pour $x = 0,075$ donne les résultats regroupés sur la figure II. 23.

Egal à 0,97, à 500°C ce nombre passe à 0,95 dès 550°C puis retombe à 0,92 à 750°C pour se stabiliser à 0,90 en descente.

Bien que pour une grande part ionique, la conductivité présente vraisemblablement une contribution électronique non négligeable, supérieure à ce qui a été mis en évidence pour $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, BiCUVOX.10 et BINIVOX.10 par T. Iharada (9-12).

II. 3. e. Détermination structurale

Lors d'un essai de cristallisation de BiPbVO_5 , un mélange (E) de composition suivante : 29% PbO , 43% Bi_2O_3 , 28% V_2O_5 , a été soumis au traitement décrit dans le chapitre II. 4. d. Cette composition globale correspond, dans le diagramme ternaire (Figure II. 33, p.83) à un point représentatif intermédiaire entre $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et BiPbVO_5 .



Figure II. 24. Photo du cristal de composition métallique $\text{Bi}_{1,9}\text{Pb}_{0,2}\text{V}_{0,9}$

Après refroidissement le produit obtenu a l'apparence de la marqueterie. Son examen au microscope optique révèle clairement un enchevêtrement de cristaux rouges et de cristaux jaunes correspondant respectivement à des phases de type ν Bi₄V₂O₁₁ et BiPbVO₅ comme l'indique la diffraction X.

Nous avons réussi à isoler quelques plaquettes de couleur rouge sous microscope et sélectionné l'une d'elle pour une étude structurale (Figure II. 24).

Son analyse par microsonde de Castaing conduit à la composition métallique globale approximative Bi_{1,9}Pb_{0,2}V_{0,9}. Le point représentatif correspondant dans le diagramme ternaire se situe effectivement dans le domaine d'existence de la phase ν (Figure II. 2).

L'étude de ce cristal par les méthodes photographiques classiques (cristal tournant et Weissenberg) confirme que la maille est quadratique I. Aucune tache de surstructure ou de modulation incommensurable n'est visible dans les plans réciproques (\vec{a}^* , \vec{b}^*) contrairement à ce qui a été observé dans le cas de BICUVOX.10 (7). Plus vraisemblablement, l'intensité des taches de modulation dans ce cas est trop faible pour qu'elles soient observables mais cette modulation doit exister puisqu'on observe une cassure dans les diagrammes d'Arrhenius des phases de composition similaire, comme dans le cas de BICUVOX.10 (Figure II. 22).

L'étude de ce même cristal au diffractomètre automatique Philips PW 1100 confirme que la maille est quadratique I, de paramètres $a = 3,965(3)$ et $c = 15,46(1)$ Å. L'enregistrement des intensités a alors été réalisé dans l'intervalle angulaire $2 < \theta \leq 40^\circ$ en utilisant la radiation MoK α monochromatisée par une lame de graphite ($\lambda = 0,7107$ Å).

Une demi-sphère réciproque correspondant à $-7 \leq h \leq 7$, $-7 \leq k \leq 7$ et $0 \leq l \leq 27$ a été explorée en utilisant la technique du balayage $w-2\theta$ ce qui a conduit à 3078 réflexions mesurées. 1620 d'entre elles, telles que $I > 3\sigma(I)$ ont été considérées comme

significatives et conservées pour la détermination structurale après correction de Lorenz-polarisation. Aucune d'entre elles ne remet en cause le mode de réseau de Bravais I et aucune extinction systématique autre que celle due à ce mode de réseau n'apparaît. Par similitude avec γ $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et BICUVOX.10 (7) le groupe spatial $I4/mmm$ a été utilisé par la suite.

Le calcul des intensités moyennes des réflexions équivalentes dans le groupe de Laüe $4/mmm$ conduit à un facteur de reliabilité interne :

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{moyenne}}|}{\sum I_{\text{obs}}} = 22,5 \%$$

Cette mauvaise valeur traduit les effets de l'absorption, importante à cause des éléments lourds Bi et Pb ($\mu = 737 \text{ cm}^{-1}$). A partir de la photographie du cristal et en "linéarisant" ses arêtes, nous avons réussi à définir l'habitus de ce cristal et à indexer ses faces (Figure II. 25).

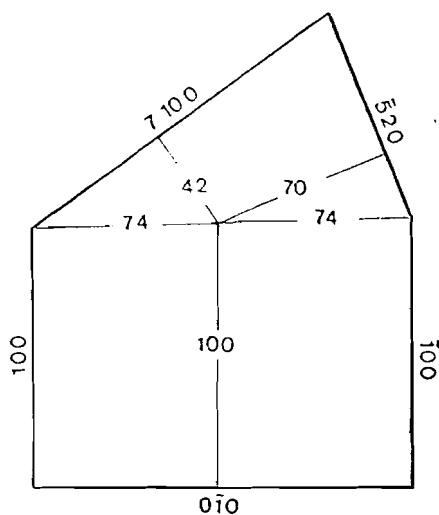


Figure II. 25. Habitus et indexations des faces du cristal

(Le plan de la plaquette est (001), les distances sont données en microns)

La faible épaisseur de la plaquette (environ $10 \mu\text{m}$) rend imprécise sa détermination au microscope optique. Cette valeur a été optimisée en recherchant le

minimum de R_{int} en fonction de la variation de l'épaisseur, ce qui a conduit à une valeur de $11 \mu\text{m}$.

Les corrections d'absorption, réalisées à l'aide de cette définition du cristal, conduisent alors à un facteur R_{int} nettement amélioré : $6,3 \%$ ce qui permet de retenir 215 réflexions indépendantes pour la suite de la résolution.

La déconvolution de la fonction de Patterson nous amène à localiser les atomes de Bi(Pb) en site $4e : 0,0,0,17$. Bi et Pb étant bien sûr indiscernables par diffraction X. Mais la série de Fourier différence réalisée après affinement de cette position révèle, en plus du Vanadium en position $0,0,1/2$ et des O(1) en $0,1/2,1/4$, une forte densité électronique résiduelle autour du Bismuth.

Le dédoublement des Bismuth sur 2 sites $16m$ ($x = y \approx 0,04$ et $z \approx 0,16$) et $4e$ permet à l'affinement de converger rapidement ($R = 6 \%$, $R_w = 8 \%$). On constate à ce stade une forte densité électronique résiduelle autour de la position moyenne du Vanadium en $0,0,1/2$ traduisant un éclatement de cette position en site $16n$ ($x, 0, z$ avec $x \approx 0,06$ et $z \approx 0,51$).

L'introduction de la seule contribution du Vanadium dans ce site s'avère néanmoins insuffisante puisque le facteur de température isotrope s'affine à une valeur négative ($\approx -0,5 \text{ \AA}^2$). En introduisant un peu de Plomb dans ce même site, le facteur de température reprend une valeur positive normale.

L'affinement du rapport Pb/V (en bloquant le facteur de température à sa valeur affinée précédemment $\approx 0,7 \text{ \AA}^2$) donne une valeur voisine de 10% qui sera ensuite gardée constante.

La suite classique de la résolution structurale conduit aux valeurs finales rassemblées dans le tableau ci-après. Les facteurs de reliabilité valent alors $R = 4,2 \%$ et $R_w = 4,6 \%$ (avec $w = 1$ pour toutes les réflexions).

Tableau 12 : Coordonnées des atomes de $\text{Bi}_{1,9}\text{Pb}_{0,2}\text{V}_{0,9}\text{O}_{5,3}$

	sites	taux d'occupation	x	y	z	B(\AA^2)
(Bi,Pb)(1)	16m	0,125	0,037(1)	0,037	0,1634(2)	0,74(9)
(Bi,Pb)(2)	4e	0,5	0	0	0,1763(2)	1,38(6)
V, Pb	16n	0,1125(V) 0,0125(Pb)	0,061(2)	0	0,5109(5)	0,7(2)
O(1)	4d	1	0	0,5	0,25	1,7(3)
O(2)	16n	0,25	0,165(14)	0	0,408(3)	5(2)
O(3)	8i	0,325	0,414(31)	0	0	8(3)

La figure II. 26. permet de visualiser cette structure dans laquelle les sites de tous les atomes (exceptés les O(1)) sont éclatés. Nous n'avons fait figurer, pour des raisons de clarté évidentes, qu'un seul polyèdre d'environnement du Vanadium / Plomb, en traçant en trait plein "l'octaèdre" correspondant à la position idéalisée non éclatée des atomes d'Oxygène O(2) et O(3). Pour les mêmes raisons de clarté, la taille des atomes métalliques a été fortement réduite.

Cette représentation fait clairement apparaître que chaque "octaèdre" moyen entourant chaque V est "encagé" entre les atomes de Bismuth de deux feuillets $[\text{Bi}(\text{Pb})_2\text{O}_2]$ et qu'il est donc vraisemblable qu'il existe une corrélation directe entre l'éclatement des Bi et celui des O(2).

La disposition des atomes et les éclatements de leur site sont tout à fait similaires à ceux observés dans le cas de ${}^{\nu}\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et BICUVOX.10 (7).

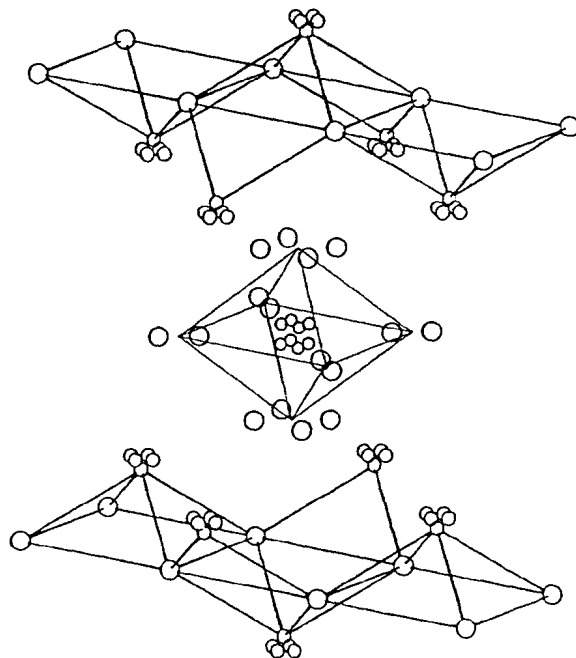


Figure II. 26. fragment de la structure de $\text{Bi}_{1,9}\text{Pb}_{0,2}\text{V}_{0,9}\text{O}_{5,3}$

Une étude récente par RMN de ^{51}V et diffusion Raman effectuée sur $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et quelques phases telles que $1/1 \leq \text{Bi}/\text{V} \leq 60/1$ (44) conduit les auteurs à affirmer que dans $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, le Vanadium a un environnement oxygéné tétraédrique comme dans BiVO_4 . Ce qui ressort actuellement de toutes nos études par diffraction X est un environnement moyen plutôt octaédrique... mais qui ne préjuge pas d'environnements locaux différents. Les études structurales des phases α et β de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ actuellement en cours par diffraction X et neutronique permettront de lever cette apparente ambiguïté.

La détermination de cette structure d'une part, et la connaissance de la formulation métallique globale d'autre part, permettent d'émettre une hypothèse raisonnable sur la distribution des atomes de Plomb dans les deux sites du Bismuth et du Vanadium. Puisque nous avons comme proportions $\text{Bi}_{1,9}\text{Pb}_{0,2}\text{V}_{0,9}$ et qu'en site V nous

avons observé un taux de 10% de Pb, inférieur à la totalité du Pb contenu dans cette phase, l'excédent de Pb a donc substitué le Bi. La formule structurale peut donc s'écrire $[\text{Bi}_{3,8}\text{Pb}_{0,2}\text{O}_x] [\text{V}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{O}_y]$ avec $x + y \neq 10,6$.

En supposant de plus que, très majoritairement tout au moins, les éléments conservent leurs degrés d'oxydation normaux Bi^{3+} , V^{5+} et Pb^{2+} , la formule structurale de ce monocristal s'écrit donc : $[\text{Bi}_{3,8}\text{Pb}_{0,2}\text{O}_4] [\text{V}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{O}_{6,6}]$ ce qui confirme la distribution des atomes de Plomb dans les deux types de site.

II. 4. CONTRIBUTION A L'ETUDE STRUCTURALE DE BiPbVO_5

L'étude de la substitution du Bismuth par le Plomb dans $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ nous ayant amené à identifier la phase BiPbVO_5 , ceci nous a conduit à essayer de préciser la caractérisation de cette phase.

En 1974, Brixner (41) a en effet signalé l'existence de ce nouveau composé : BiPbVO_5 . Ce produit est obtenu par mélange dans les proportions stoechiométriques de PbCO_3 , Bi_2O_3 , V_2O_5 porté 10 à 14 heures à 600 puis 700 et 800°C pendant 2 heures après homogénéisation. La méthode de précession appliquée à un cristal obtenu par la technique de Czochralski révèle une symétrie triclinique. L'affinement du spectre de poudre conduit aux paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 7,108(1) \text{ \AA} & b &= 7,280(1) \text{ \AA} & c &= 5,602(1) \text{ \AA} \\ \alpha &= 111,78(1)^\circ & \beta &= 95,21(1)^\circ & \gamma &= 108,72(1)^\circ \end{aligned}$$

Ce composé fond de façon congruente à 895°C ; aucune transition de phase n'est signalée. Deux groupes spatiaux sont possibles $P1$ ou $P\bar{1}$. Un test de génération de second harmonique (SHG) négatif, conduit Brixner à proposer le groupe centrosymétrique $P\bar{1}$ mais il ne va pas plus loin dans la détermination structurale.

En 1985 Wang Pei-ling et al. reprennent l'étude de ce composé (42). Un monocristal issu d'un mélange stoechiométrique de Bi_2O_3 , PbO , V_2O_5 porté à 1050°C et refroidi à 5°C/h est étudié sur diffractomètre automatique. La distribution acentrique des facteurs de structure normalisés leur fait choisir le groupe $P1$ non

centrosymétrique. La structure est affinée jusqu'à la valeur du facteur de reliabilité $R = 9,8\%$ en prenant des facteurs de température isotropes et $7,9\%$ en introduisant de l'anisotropie.

Ils obtiennent les résultats suivants :

Tableau 13 : Coordonnées des atomes de BiPbVO_5 obtenues par Wang Pei-Ling et al.

	x/a	y/b	z/c	$B(\text{Å}^2)$
Pb(1)	0,6194(5)	0,6654(5)	0,2494(7)	1,09(8)
Pb(2)	0,8529(5)	0,2718(5)	0,6059(7)	1,00(7)
Bi(1)	0,9971(5)	0,9948(4)	0,9946(6)	0,72(7)
Bi(2)	0,4679(5)	0,9286(4)	0,8585(6)	0,71(6)
V(1)	0,0816(19)	0,6136(17)	0,2632(25)	-0,1(3)
V(2)	0,3906(20)	0,3100(20)	0,5927(28)	0,3(3)
O(1)	0,007(7)	0,332(11)	0,103(15)	1,3(18)
O(2)	0,408(8)	0,563(7)	0,779(11)	0,0(12)
O(3)	0,336(11)	0,766(7)	0,348(13)	1,0(17)
O(4)	0,117(12)	0,142(20)	0,490(21)	3,4(32)
O(5)	0,964(5)	0,683(7)	0,067(11)	-0,4(11)
O(6)	0,561(7)	0,250(10)	0,792(11)	0,2(13)
O(7)	0,948(13)	0,629(17)	0,498(21)	2,9(29)
O(8)	0,453(12)	0,260(9)	0,305(13)	1,7(21)
O(9)	0,709(10)	0,956(9)	0,143(13)	1,2(15)
O(10)	0,725(7)	0,932(6)	0,656(8)	-0,7(10)

avec $Z = 1$ $a = 7,084(4) \text{ Å}$ $b = 7,278(3) \text{ Å}$ $c = 5,587(3) \text{ Å}$
 $\alpha = 111,91(5)^\circ$ $\beta = 95,01(6)^\circ$ $\gamma = 108,86(4)^\circ$

La méthode de Pauling d'évaluation des forces de liaison en fonction des longueurs de liaison leur permet de distinguer le Bismuth du Plomb. Néanmoins les facteurs d'agitation thermique obtenus pour certains atomes, notamment le Vanadium et l'Oxygène, sont très faibles, voire parfois négatifs !

Par ailleurs ces coordonnées, en particulier celles des atomes lourds, pourraient se correspondre deux à deux par rapport à un centre de symétrie situé à .23 .46 .43. Le groupe spatial pourrait donc bien être $\overline{P1}$.

II. 4. a. Synthèse - Analyse par diffraction X

BiPbVO_5 a été synthétisé de la même façon que les phases $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{VO}_{(11-y)/2}$. A partir des résultats obtenus par Wang Pei-Ling, nous pouvons reconstruire le spectre de poudre théorique.

La mesure des angles de Bragg 2θ et leur indexation conduit aux résultats suivants :

$$\begin{array}{lll} a = 7,110(1) \text{ \AA} & b = 7,301(2) \text{ \AA} & c = 5,606(1) \text{ \AA} \\ \alpha = 111,84(2)^\circ & \beta = 94,83(2)^\circ & \gamma = 108,99(2)^\circ \end{array}$$

II. 4. b. Analyses thermiques : ATD - DSC

L'analyse thermique différentielle, effectuée à une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ de l'ambiante à 800°C , n'indique aucun phénomène. La fusion est obtenue vers $885\text{-}890^\circ\text{C}$. Mais l'analyse calorimétrique (Figure II. 28) à $2^\circ\text{C}/\text{mn}$ met en évidence un faible décrochement capacitif (une transition du 2^e ordre) à 480°C en montée et 450°C en descente.

Sample: BIPBVOS 12/3/91
Size: 80.8MG
Rate: 2 C/MN

DSC

Date: 11-Jul-91 Time: 10:56:08

Operator: RNV

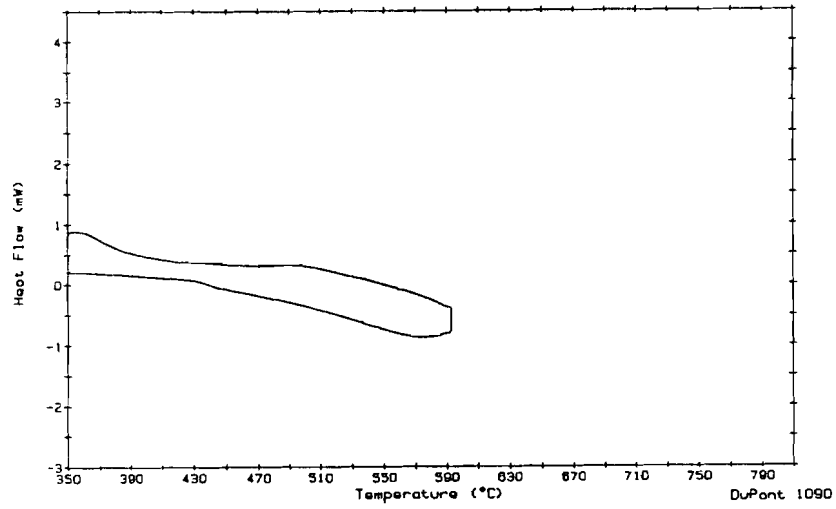


Figure II. 27. Courbe de DSC sur BiPbVO₅ à 2°C/mn

II. 4. c. Mise en évidence d'une transition

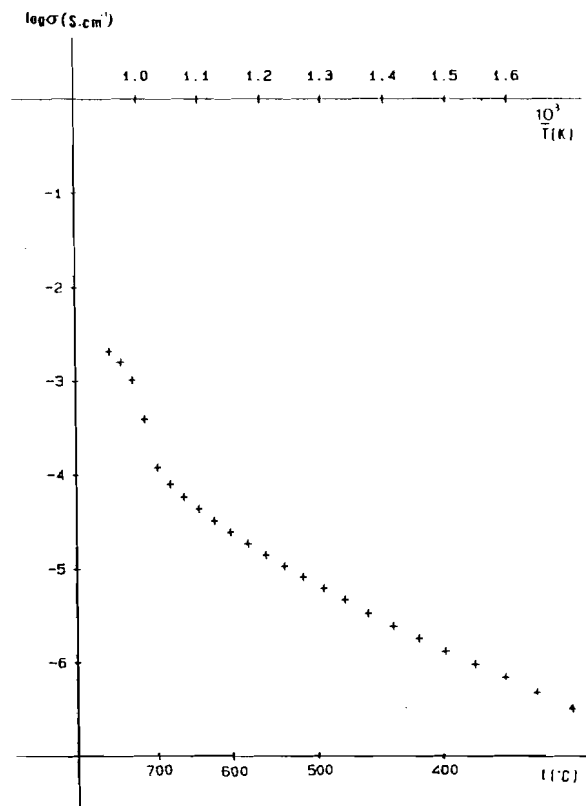


Figure II. 28. Mesures de conductivité sur BiPbVO₅

Des mesures de conductivité effectuées dans les mêmes conditions que $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ substitué, donnent une courbe réversible (Figure II. 28) avec un saut de conductivité à haute température pour $1 \leq 10^3/T \leq 1,2$ soit entre 560 et 725°C.

Cette transition est confirmée par mesures diélectriques (Figure II. 29) effectuées à différentes fréquences à l'aide d'un pont de Schering utilisant une méthode de zéro (pont automatique de capacité vidéo 2110 LRC Electro Scientific Industries). Nous observons un pic très net entre 600 et 650°C.

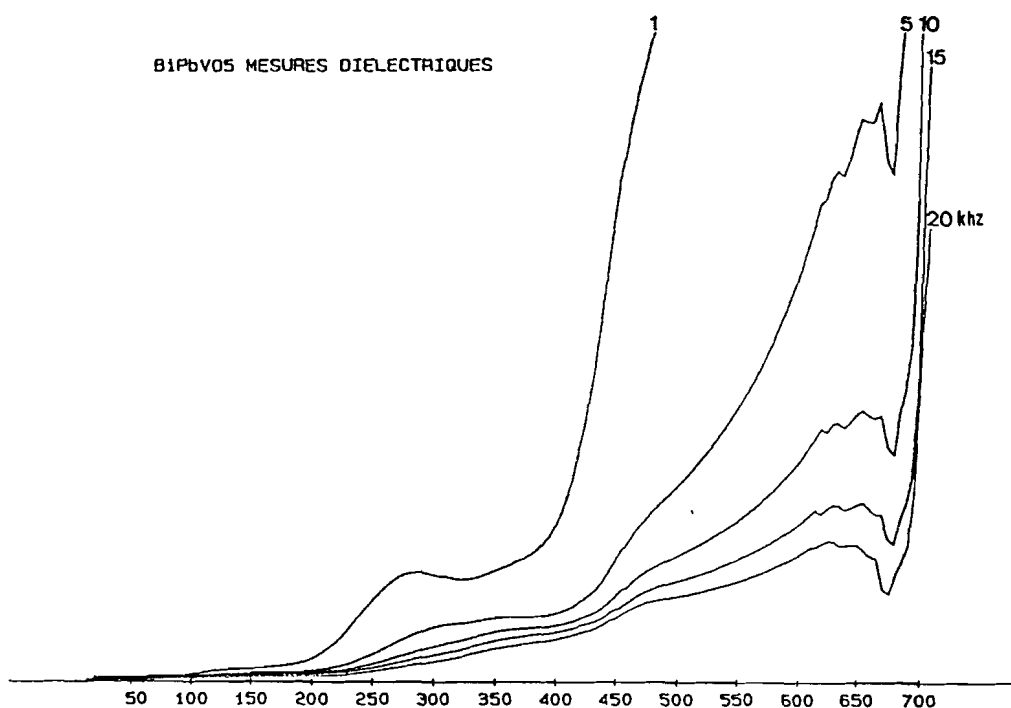


Figure II. 29. Mesures diélectriques sur BiPbVO_5

Un autre phénomène apparaît vers 300°C, mais disparaît à haute fréquence et peut donc être attribué à un phénomène de relaxation diélectrique.

Cette transition est également observée par DXHT vers 550°C. La mesure des angles de Bragg 4θ pour chaque température, en utilisant la grille d'or comme étalon, et leur indexation, permettent l'affinement des paramètres dans la maille triclinique.

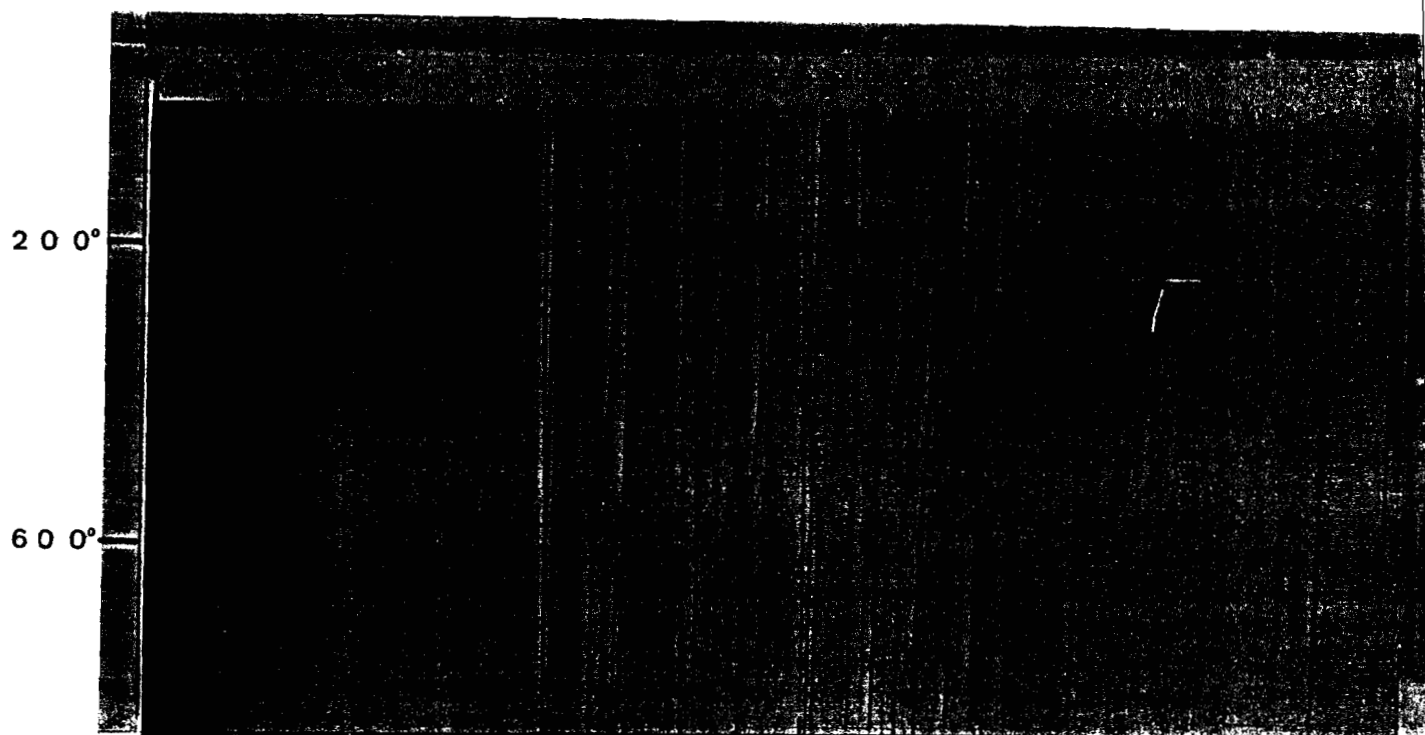


Figure II. 30. Cliché de DXHT de BiPbVO_5 , effectué entre 35 et 825°C en 40 heures

Nous obtenons les résultats suivants :

Tableau 4 : Paramètres de maille de BiPbVO5 en fonction de la température, affinés dans la maille triclinique

t(°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
100	7,113(4)	7,312(3)	5,617(2)	112,03(2)	94,45(4)	109,27(3)
200	7,135(2)	7,323(2)	5,632(2)	111,87(2)	94,54(2)	109,20(2)
300	7,140(3)	7,320(3)	5,633(3)	111,91(2)	94,16(3)	109,48(2)
400	7,183(4)	7,351(3)	5,650(2)	111,96(2)	93,42(3)	110,03(3)
450	7,198(4)	7,352(3)	5,660(3)	111,94(3)	92,97(4)	110,43(3)
500	7,197(3)	7,359(3)	5,657(3)	112,11(3)	92,26(5)	110,76(4)
550	7,191(3)	7,373(2)	5,644(2)	112,51(2)	89,99(3)	111,85(2)
600	7,202(4)	7,384(3)	5,657(2)	112,59(3)	89,96(3)	111,91(2)
650	7,234(5)	7,411(3)	5,680(4)	112,56(4)	89,95(5)	111,96(3)
700	7,243(3)	7,416(2)	5,688(2)	112,59(2)	89,98(3)	112,06(2)
750	7,259(4)	7,427(3)	5,709(4)	112,53(3)	89,94(4)	112,10(2)
800	7,250(6)	7,419(5)	5,701(5)	112,51(6)	89,95(6)	112,16(4)

Si les paramètres de maille a , b , c (Figure II. 31) évoluent linéairement, les angles évoluent plus brutalement, en particulier β qui passe brusquement à 90° vers 550°C.

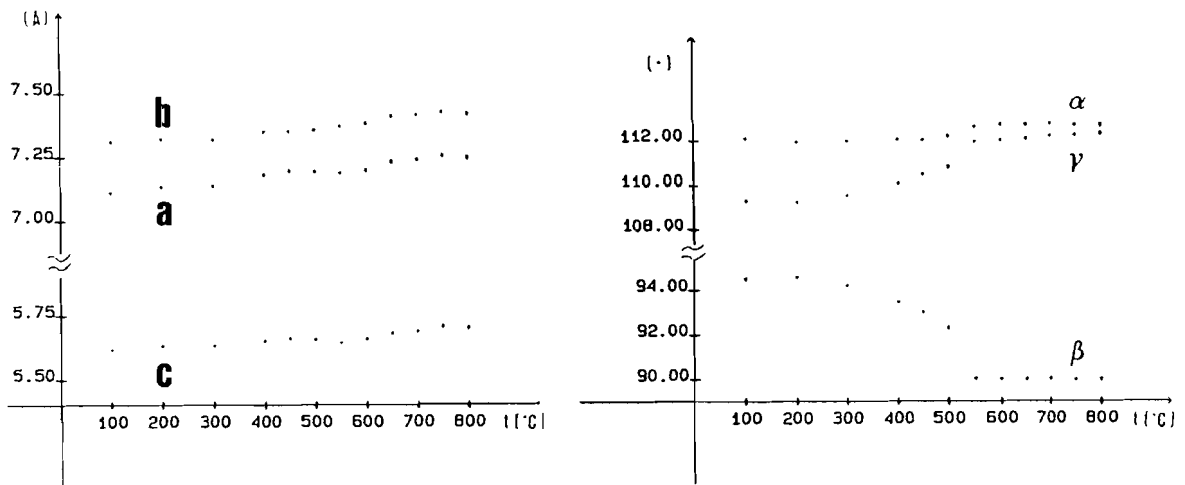


Figure II. 31. Evolution des paramètres de maille de BiPbVO₅

L'application de la transformation de Dirichet à la maille triclinique obtenue à 600°C conduit à une maille monoclinique C de paramètres :

$$a = 13,635 \text{ \AA} \quad b = 5,657 \text{ \AA} \quad c = 7,202 \text{ \AA} \quad \beta = 113,82^\circ$$

Les matrices de transformation pour passer d'une maille à l'autre sont les suivantes :

Triclinique -> monoclinique	monoclinique -> triclinique
$\begin{pmatrix} \vec{a}_m \\ \vec{b}_m \\ \vec{c}_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -2 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_t \\ \vec{b}_t \\ \vec{c}_t \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \vec{a}_t \\ \vec{b}_t \\ \vec{c}_t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_m \\ \vec{b}_m \\ \vec{c}_m \end{pmatrix}$

Le schéma ci-après permet de visualiser cette correspondance entre les deux mailles :

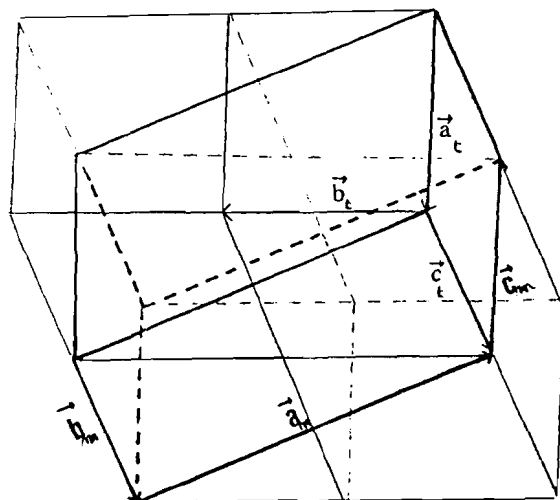


Figure II. 32. Mailles triclinique et monoclinique de BiPbVO_5

II. 4. d. Essais de cristallisation et de détermination structurale

De nombreux essais de cristallisation ont été effectués, les premiers en partant d'un mélange stoechiométrique de Bi_2O_3 , PbO , V_2O_5 fondu à 900°C puis refroidi lentement ($3^\circ\text{C}/\text{h}$) jusqu'à température ambiante. Nous obtenons un amas d'aiguilles enchevêtrées les unes dans les autres. Le cliché RX correspond effectivement à BiPbVO_5 mais nous n'avons pas réussi à isoler un monocristal.

Les essais ont donc été repris en présence de l'eutectique KF-KCl comme fondant, mais nous ne retrouvons pas la phase BiPbVO_5 dans ces conditions.

Nous nous sommes alors placés au voisinage de la stoechiométrie. Les mélanges A, B, C, D, E, F représentés sur le diagramme ci-après (Figure II. 33) ont été fondus à 900°C et refroidis lentement à $1^\circ\text{C}/\text{h}$ jusque à 840°C , température à laquelle le four a été coupé.

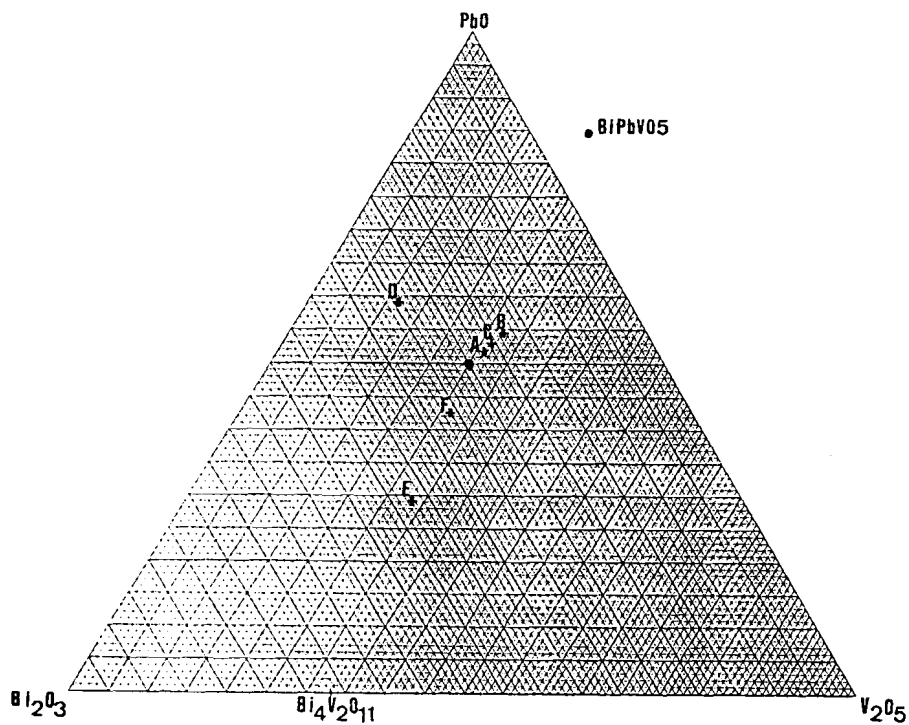


Figure II. 33. Mélanges A, B, C, D, E et F
dans le diagramme ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-V}_2\text{O}_5$

Tous ces mélanges contiennent BiPbVO_5 mais la plupart des cristaux sont malheureusement maclés (photo: figure II. 34).

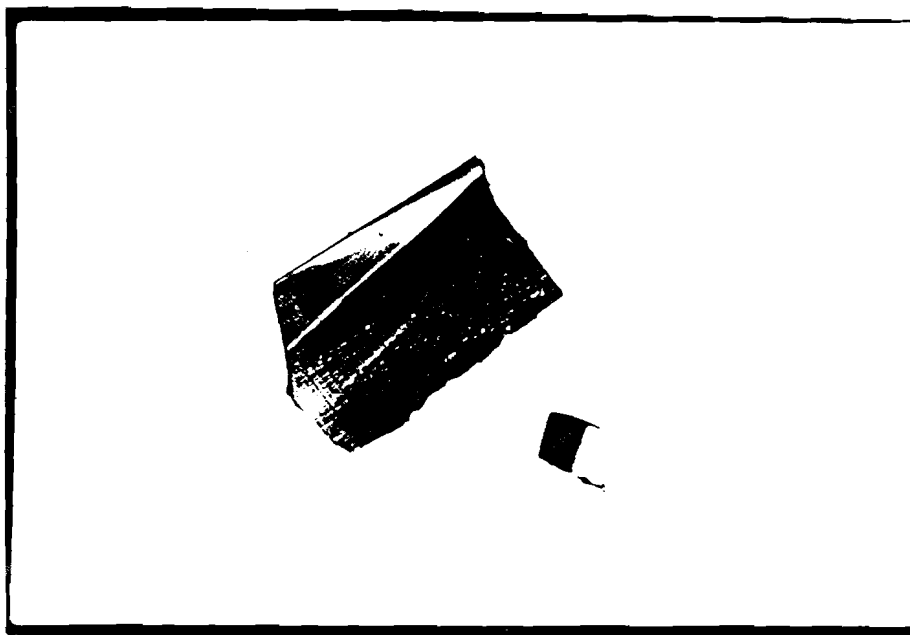


Figure II. 34. Cristaux de BiPbVO_5 issus du mélange F

Du mélange A, nous avons néanmoins isolé une belle aiguille, translucide, de $320 \mu\text{m}$ de longueur, apparemment monocristalline. Un cliché de cristal oscillant autour de son axe d'élongation conduit à un paramètre égal à $5,58 \text{ \AA}$ qui correspond au paramètre c donné par Wang Pei-Ling (42).

La reconstitution de la strate 0 par la méthode de Weissenberg donne l'image suivante du réseau réciproque :

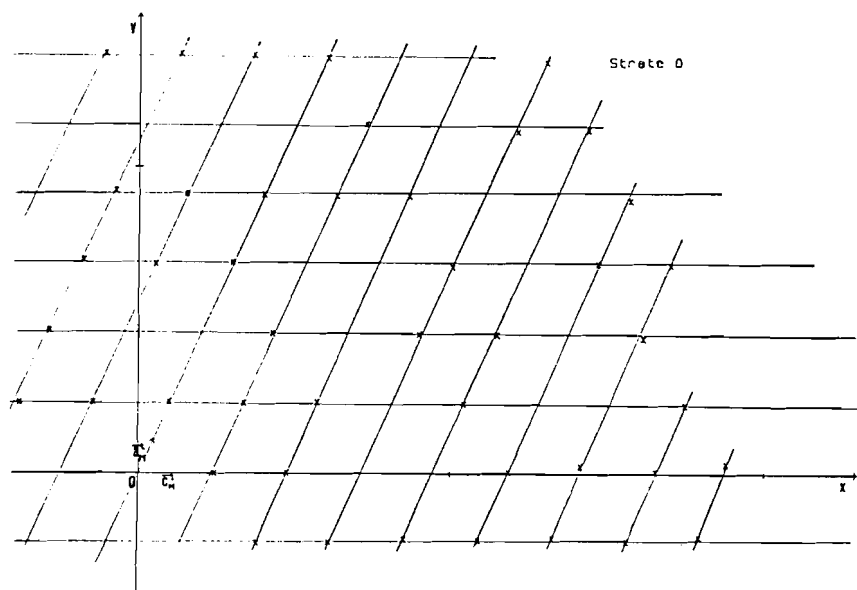


Figure II. 35. Strate $h0l$ du réseau réciproque

Mais dès la strate 1 (Figure II. 36.) un deuxième individu décalé de $0,05$ unité réciproque suivant l'axe ($0x$) par rapport au premier apparaît.

L'écart s'intensifie en strate 2 et passe à $0,1$ unité réciproque.

En fait, ce cristal est donc constitué de deux individus de mailles symétriques par rapport à une nouvelle maille monoclinique C , tracée sur les strates précédentes dont les paramètres sont :

$$a_m = 13,51 \text{ \AA} \quad b_m = 5,58 \text{ \AA} \quad c_m = 7,19 \text{ \AA} \quad \beta = 112,5^\circ$$

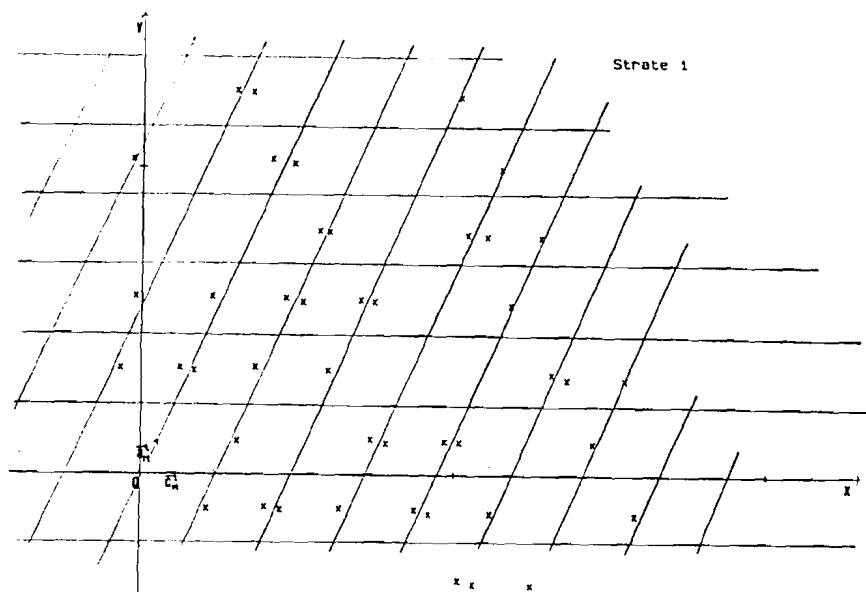


Figure II. 36. Strate h1l dans le réseau réciproque

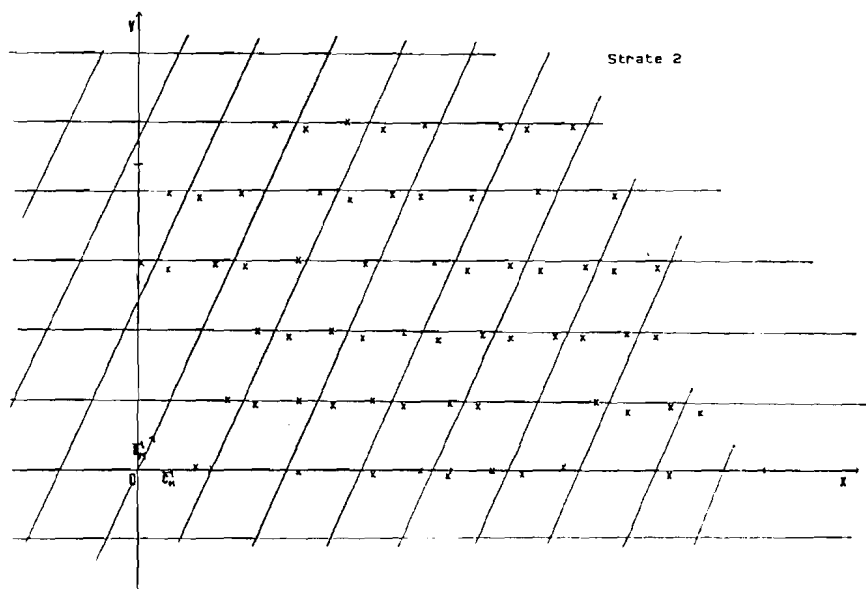
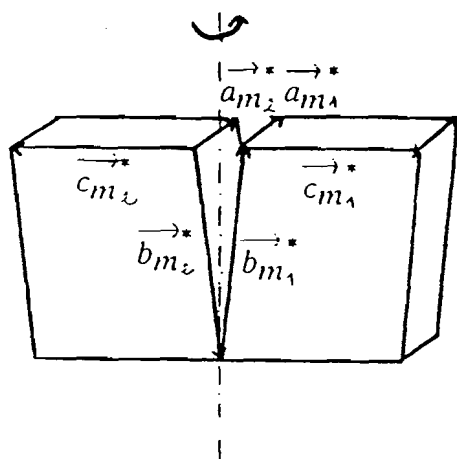


Figure II. 37. Strate h2l dans le réseau réciproque.

Ces deux monocristaux ont dans le réseau réciproque une maille "pseudomonoclinique" C, qui correspond à la maille monoclinique au dessus de 550°C, avec les plans $(\vec{a}_m^*, \vec{c}_m^*)$ communs et des axes \vec{b}_m^* de directions symétriques par rapport à celle du monoclinique défini ci-dessus (c'est-à-dire l'axe du tournant) mais de sens opposé (Figure II. 38).



$$a_m^* = 0,123 \text{ u.r.}$$

$$b_m^* = 0,277 \text{ u.r.}$$

$$c_m^* = 0,232 \text{ u.r.}$$

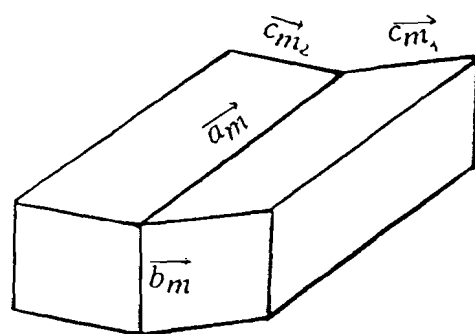
$$\alpha_m^* = 84,8^\circ$$

$$\beta_m^* = 67,5^\circ$$

$$\gamma_m^* = 90^\circ$$

Figure II. 38. Schéma de la macle dans le réseau réciproque

Dans la maille "pseudomonoclinique" C, ils ont des plans (\vec{a}_m, \vec{b}_m) communs et des axes \vec{c}_m divergents (Figure II. 39)



$$a_m = 13,59 \text{ \AA}$$

$$b_m = 5,58 \text{ \AA}$$

$$c_m = 7,22 \text{ \AA}$$

$$\alpha_m = 95,63^\circ$$

$$\beta_m = 112,60^\circ$$

$$\gamma_m = 87,84^\circ$$

Figure II. 39. Schéma de la macle dans le réseau direct

Par chauffage de ce cristal, les angles α_m et γ_m vont tendre vers 90° , les paramètres réciproques vont devenir identiques. On peut donc ainsi espérer démacler ce cristal par chauffage ou tout au moins réaliser son étude structurale au dessus de la transition.

Aussi nous l'avons étudié en fonction de la température sur un diffractomètre

automatique Philips PW 1100. Jaune à température ambiante, nous avons eu la surprise de constater que le cristal devient orange à 530°C. Une recherche de maille à cette température conduit aux paramètres suivants :

$$\begin{array}{lll} a = 7,184 \text{ \AA} & b = 7,369 \text{ \AA} & c = 5,635 \text{ \AA} \\ \alpha = 112,47^\circ & \beta = 90,02^\circ & \gamma = 111,86^\circ \end{array}$$

Après transformation, ceci correspond à une maille monoclinique C de paramètres :

$$a = 13,618 \text{ \AA} \quad b = 5,635 \text{ \AA} \quad c = 7,184 \text{ \AA} \quad \beta = 113,76^\circ$$

Au refroidissement la transition a lieu vers 450°C, mais est de cinétique très lente. La figure II. 40 représente l'évolution de l'intensité de la raie 021 dans la maille triclinique en fonction de la température .

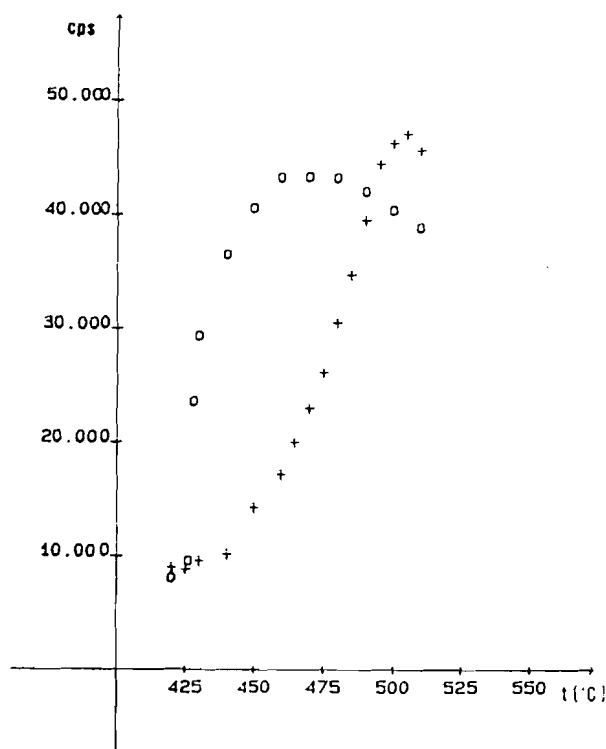


Figure II. 40. Evolution de l'intensité de la raie 021 dans la maille triclinique en fonction de la température ("+" au chauffage, "o" au refroidissement)

Lorsque l'on maintient le cristal à 450°C pendant 2 heures, l'intensité de cette raie passe de 41770 à 14135 cps. Une recherche de maille à cette température montre

clairement que le cristal est toujours maclé.

La détermination de la maille à partir des raies les plus fortes et non doubles conduit aux paramètres suivants :

$$\begin{array}{lll} a = 7,185 \text{ \AA} & b = 7,376 \text{ \AA} & c = 5,634 \text{ \AA} \\ \alpha = 112,84^\circ & \beta = 88,70^\circ & \gamma = 111,92^\circ \end{array}$$

Les intensités des raies doubles sont très voisines, les deux individus sont vraisemblablement de tailles comparables. En dépit de multiples cycles montée/ descente de température, au voisinage de la transition, nous n'avons pas réussi à démacler le cristal à basse température.

Nous avons donc enregistré les données de diffraction à 530°C, mais l'étude structurale n'a pas abouti . Le cristal était vraisemblablement encore légèrement maclé et la transition de phase non encore terminée. Il faut remarquer par ailleurs que si le groupe d'espace n'est pas centrosymétrique, le cristal restera maclé, les paramètres \vec{b}_m étant opposés.

Il faudra reprendre cette étude à une température supérieure en s'assurant que la transformation cinétiquement lente a eu le temps de s'effectuer totalement.

Néanmoins, bien qu'incomplète cette étude confirme les résultats obtenus sur poudre. Une transformation triclinique -> monoclinique C, a lieu vers 500 - 550°C, de plus elle s'accompagne d'un changement de coloration de jaune à orange.

CHAPITRE III

SUBSTITUTION PAR LE MOLYBDENE ET ESSAIS DE SUBSTITUTION MIXTE DANS $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

Toutes les substitutions du Vanadium étudiées précédemment dans le cadre de cette thèse (Ch. II) ou d'autres travaux (7-13, 40) mettaient en jeu des cations de degré d'oxydation inférieur à celui du Vanadium V. Il semblait également intéressant d'étudier l'influence de la substitution du Vanadium par un élément de degré d'oxydation supérieur (tel que W et Mo VI) qui doit s'accompagner de la diminution du taux de lacunes oxygénées.

V.G. Koshelyaeva et al. ont publié dernièrement (45) des travaux portant sur la substitution du Vanadium par le Tungstène indiquant que celle-ci est possible jusqu'à un taux de 20 % (en moles). Par contre, E.G. Avvakumov et al. (46) montrent que l'on peut obtenir une solution solide totale entre $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et Bi_2WO_6 par "activation mécanique" des poudres avant réaction. Dans ces deux publications, les preuves expérimentales, sur lesquelles nous reviendrons, apparaissent peu convaincantes et pour le moins insuffisantes.

Au laboratoire, B. Mbongo avait commencé une étude de la substitution du Vanadium par le Molybdène dans $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (47). Nous avons donc repris cette étude comme exemple de substituant de degré VI, ce qui fera l'objet de la première partie de ce chapitre.

La possibilité de substituer simultanément Bi par Pb dans les couches Bi_2O_2 et V par Mo dans les feuillets V O apparaissait également intéressante puisqu'elle permet, si tous les éléments métalliques gardent leur degré d'oxydation normal, de garder un nombre d'Oxygène constant par rapport à $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Ceci constituera la deuxième partie de ce chapitre.

Ce chapitre sera également complété par l'étude d'une autre substitution mixte, Bi par Pb et V par Cu, et l'étude de composés $2\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x < 1$) substitués par le Cuivre.

III. 1. SUBSTITUTION DU VANADIUM PAR LE MOLYBDENE DANS $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (PHASES BIMOVOX)

III. 1. a. Analyse par diffraction X

Les phases correspondant à la formulation globale $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{(11+x)/2}$ ont été préparées de façon classique à partir des composés purs de départ Bi_2O_3 , V_2O_5 et MoO_3 . Néanmoins, par rapport aux substitutions précédentes, nous avons dû porter les mélanges à 820°C (au lieu de 780°C habituellement) pour faire disparaître toute trace de BiVO_4 . Les compositions allant jusque $x = 0,275$ ont été synthétisées en procédant par variations en x de $0,025$.

L'analyse des phases obtenues par diffraction X révèle une évolution nette des clichés avec le taux de substitution, caractérisée par le resserrement de l'écart angulaire des doublets $020/200$ (dans la maille base) jusqu'à $x = 0,20$, la maille restant toutefois orthorhombique.

De façon plus détaillée,

- pour $0 \leq x < 0,05$ les raies de surstructure "1"13 et "2"20 de la phase α restent présentes.

- pour $0,05 < x < 0,225$ les raies de surstructure précédentes ont disparu mais une autre raie apparaît vers $4\theta \approx 50^\circ$, qui pourrait correspondre à la raie "1"13 de "surstructure" de la phase β $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ entraînant le doublement du paramètre a . Nous pouvons également observer, bien qu'elles soient d'intensités très faibles, les raies "1"20, "3"13 et "1"26 de cette même "surstructure".

- pour $x \geq 0,225$ nous voyons apparaître des raies supplémentaires dont l'intensité croît avec x et qui semblent donc appartenir à une nouvelle phase non encore identifiée.

La limite de la solution solide de type $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ se situerait donc entre $x = 0,200$ et $x = 0,225$ selon les limites de détection de la diffraction X sur poudre.

Les diffractogrammes indexés et affinés selon la technique précédemment décrite, conduisent aux valeurs suivantes des paramètres de la maille de base.

Tableau 15 : Paramètres de maille des phases BIMOVOX, affinés dans la maille de base

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)
0	5,532(2)	5,611(1)	15,284(5)
0,025	5,537(2)	5,603(1)	15,314(4)
0,050	5,539(2)	5,605(2)	15,330(5)
0,075	5,550(1)	5,603(1)	15,438(3)
0,100	5,555(1)	5,600(1)	15,452(4)
0,125	5,556(1)	5,597(1)	15,462(2)
0,150	5,556(1)	5,598(1)	15,465(3)
0,175	5,558(1)	5,596(1)	15,476(2)
0,200	5,560(1)	5,593(1)	15,490(3)
0,225	5,558(2)	5,588(1)	15,507(4)
0,250	5,559(2)	5,590(2)	15,521(3)
0,275	5,561(1)	5,591(1)	15,512(2)

Sur les graphiques correspondants (Figure III. 1) nous constatons :

- . un rapprochement progressif des paramètres a et b avec le taux de substitution, se réalisant par augmentation de a et diminution de b , avec une légère cassure vers $x = 0,05$.
- . une évolution plus marquée de c avec une augmentation brutale de ce paramètre pour $x = 0,05$, ce qui correspond à la composition limite entre les phases de type α ($x < 0,05$) et β $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ($x > 0,05$).

Pour cette même composition $x = 0,05$, il est intéressant de remarquer l'évolution des clichés de diffraction X avec la température de synthèse.

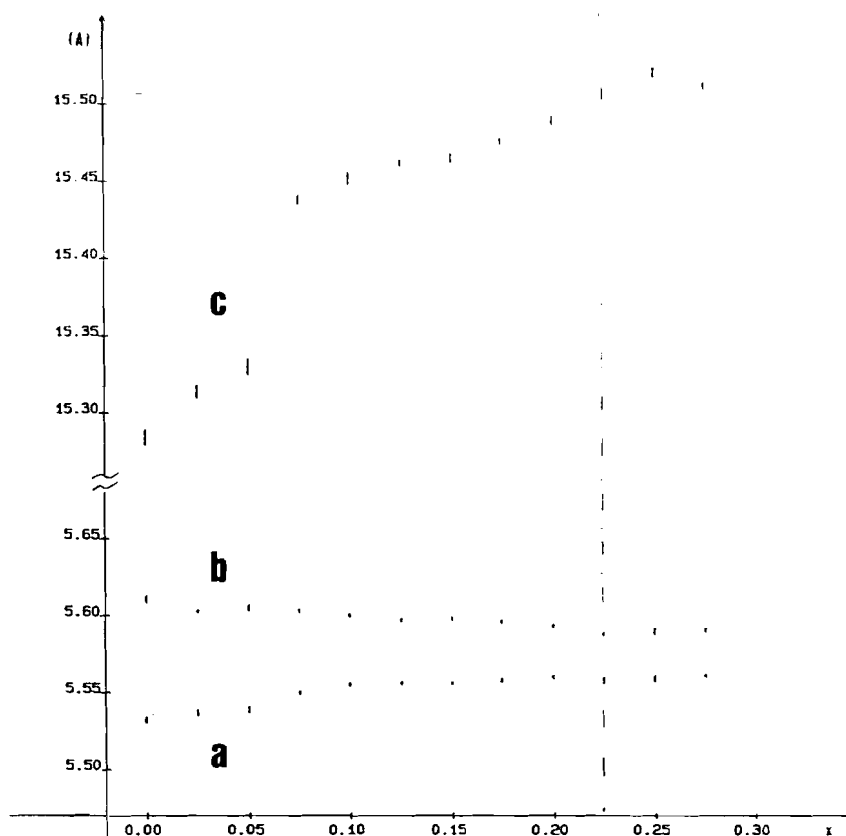


Figure III. 1. Evolution des paramètres dans la maille de base des phases BIMOVOX en fonction du taux de substitution x

A 795°C la phase β est prédominante mais la raie 006 apparait légèrement dédoublée, ce qui peut s'interpréter par l'existence simultanée des 2 phases α et β ayant chacune un paramètre c différent.

A 815°C les raies de surstructure "1"13 de type α $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et "1"13 de type β $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ sont d'intensité comparable. Les raies fondamentales 006 et 115 sont doubles et le groupe 026/206 apparaît triple.

A 820°C la phase α est prédominante et les raies 006 et 115 sont encore doubles.

Il y a donc bien, pour $x = 0,05$, équilibre entre les phases de type α et β , et cette composition correspond bien à la limite des deux types de domaine de solution solide.

Si on examine attentivement les clichés correspondant aux phases de type β , on constate de plus que la position de la raie "1"13 de la maille $a \times 2$ évolue nettement

avec le taux de substitution x . Et de même que dans le cas de la substitution de V par Pb (Ch.II), l'écart entre 2θ calculé (avec $a \times 2$) et 2θ observé est important.

En se basant sur les paramètres de la maille de base, obtenus en affinant les raies fondamentales, nous pouvons calculer la valeur non entière de l'indice "h" de cette raie (dans cette maille de base) pour chaque composition.

Tableau 16 : Indice de Miller "h" de la raie de surstructure "1"13, recalculé dans la maille de base pour les phases BIMOVOX

x	2θ (°)	"h"
0,075	25,000	0,536
0,100	25,063	0,549
0,125	25,154	0,565
0,150	25,248	0,582
0,175	25,369	0,603
0,200	25,390	0,607
0,225	25,493	0,624
0,250	25,500	0,627
0,275	25,495	0,626

L'importance du domaine de solution solide de type β dans ce cas de la substitution V/Mo ($0,05 < x < 0,225$) nous permet, contrairement au cas de la substitution V/Pb où ce domaine était trop restreint, de visualiser graphiquement l'évolution de "h" (Figure III. 2) en fonction de x .

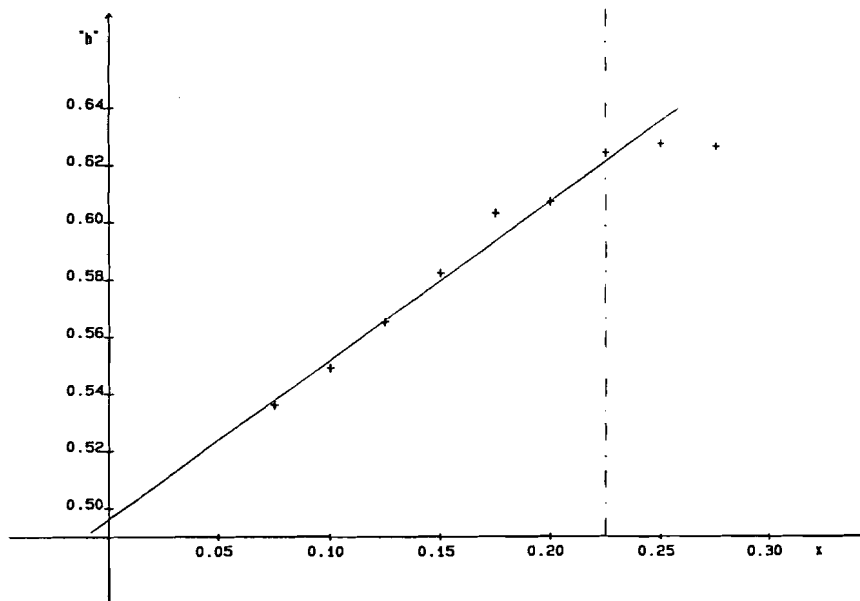


Figure III. 2. Evolution de l'indice de Miller "h", correspondant à la raie de surstructure "h"13 de la maille β dans les phases BIMOVOX, en fonction du taux de substitution x

Il est remarquable de constater l'évolution linéaire de "h" dans tout le domaine d'existence de la phase β jusqu'à la valeur limite 0,625 atteinte pour $x \neq 0,225$. Cette composition se traduirait donc par une "surstructure" de la maille de base avec $a \times 8$. Cette valeur de x est d'ailleurs proche de 0,25, valeur pour laquelle nous aurions 1 Mo pour 3V donc quatre possibilités de substitution, ce qui est en accord avec la multiplication par 4 du paramètre a_β de la phase $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (a de base $\times 2$)....

De même l'extrapolation de cette droite vers $x = 0$ conduit à une intersection avec l'axe des ordonnées très voisine de $h = 0,5$, ce qui correspond bien à un doublement exact du paramètre a de la maille de base de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ non substitué.

Toutes ces observations tendent à démontrer que les atomes de Mo substituant ceux de V s'ordonnent en provoquant une modulation du paramètre a de la maille de β $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

Cette modulation est incommensurable puisque le rapport stoechiométrique V/Mo ne correspond généralement pas à des valeurs entières dans le domaine d'existence de la solution solide de type β .

Ces résultats sont corroborés par l'étude par diffraction X d'un monocristal

obtenu à partir d'un mélange de composition initiale BIMOVOX.10 ($x = 0,10$) fondu et refroidi lentement selon le processus détaillé précédemment. Un cliché de poudre, réalisé à partir de quelques cristaux broyés, révèle qu'il s'agit bien d'une phase de type β $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et qu'elle est voisine de la composition nominale de départ.

Le cliché de cristal oscillant obtenu par rotation autour d'un paramètre voisin de $5,5 \text{ \AA}$ révèle, de part et d'autre des strates fondamentales, l'existence de strates de faible intensité symétriques par rapport aux fondamentales. Par contre les clichés de Weissenberg de ces mêmes strates fondamentales ne révèlent aucune tache de modulation. Le paramètre de rotation était donc bien a , direction suivant laquelle s'effectue la modulation que l'on peut, avec la précision limitée de cette méthode, écrire sous la forme d'une onde de modulation $\vec{q} = 0,57 \vec{a}^*$. D'après les résultats des clichés de poudre, cette valeur de $0,57$ correspondrait à une composition voisine de $0,125$, en très bon accord avec le formulation de départ ($x = 0,10$).

L'absence de taches de modulation dans les strates $0kl$, $1kl$ et $2kl$ confirme également le caractère monodimensionnel (suivant \vec{a}^*) du phénomène.

III 1. b Analyses thermiques par DSC

Ces analyses ont été réalisées sur les phases correspondant aux valeurs de $x = 0,025 - 0,05 - 0,075 - 0,100 - 0,175$ dans l'intervalle $25 - 570^\circ\text{C}$ à la vitesse de balayage de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ (Figure III. 3).

. Pour $0 \leq x \leq 0,05$ nous obtenons le comportement typique des phases de type α déjà décrit pour plusieurs BIMEVOX (ME = Cu (1) ou Pb (Ch.II)).

Au chauffage on met en évidence une diminution du domaine d'existence de la phase β résultant d'une élévation de la température de première transition $\alpha \rightarrow \beta$ et d'une diminution de celle de la seconde $\beta \rightarrow \gamma$.

Au refroidissement si les transitions $\gamma \rightarrow \beta$ s'effectuent avec une légère hystérésis, ce phénomène est beaucoup plus important pour les transitions $\beta \rightarrow \alpha$ (environ 200°C pour $x = 0,05$!).

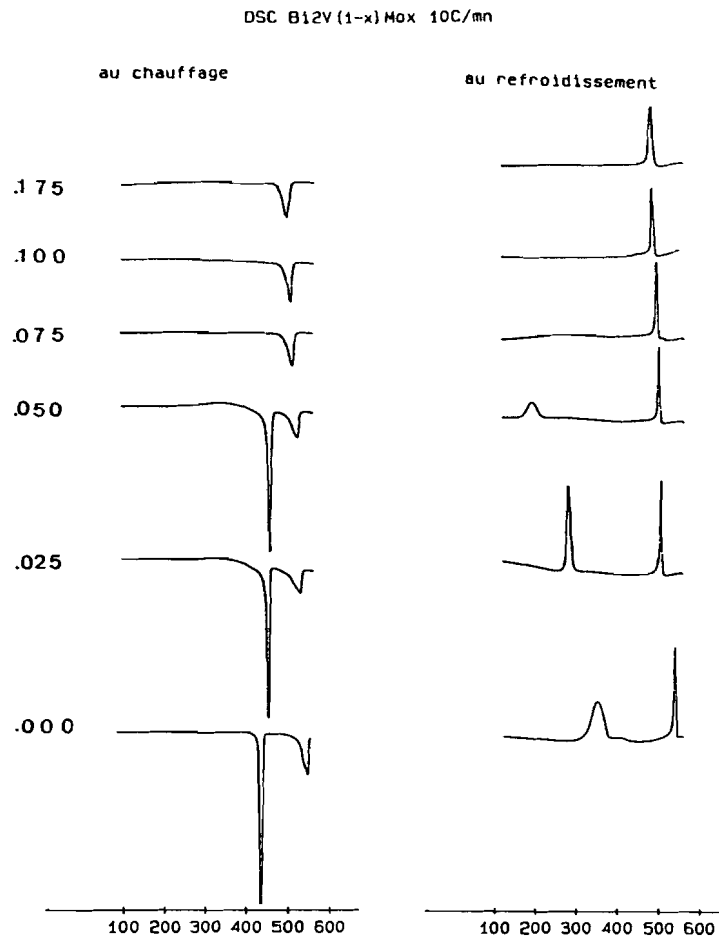


Figure III. 3. DSC obtenues entre 25 et 570°C sur les phases BIMOVOX à 10°C/mn

. Pour $x > 0,05$ un seul pic réversible est observable en montée comme en descente, caractéristique de la transition $\beta \leftrightarrow \gamma$.

Ces observations sont en accord avec les caractérisations des deux domaines de solution solide de types α et β mises en évidence par diffraction X.

III 1. c Mesures de conductivité

Ces mesures ont été effectuées sur des pastilles de trois compositions : $x = 0,025$ (phase α) - $0,075$ et $0,175$ (phase β).

. pour $x = 0,025$ l'allure générale de la courbe (Figure III. 4) est caractéristique de celle d'une phase α Bi₄V₂O₁₁ (tracée en pointillés). En montée nous reconnaissons les trois domaines de types α , β et γ . En descente nous retrouvons la très importante hystérèse de la transition $\beta \rightarrow \alpha$ observée en DSC : le domaine de la phase β s'étend

pratiquement entre $10^3/T \# 1,25$ et $1,9$ soit entre 525 et 255°C environ.

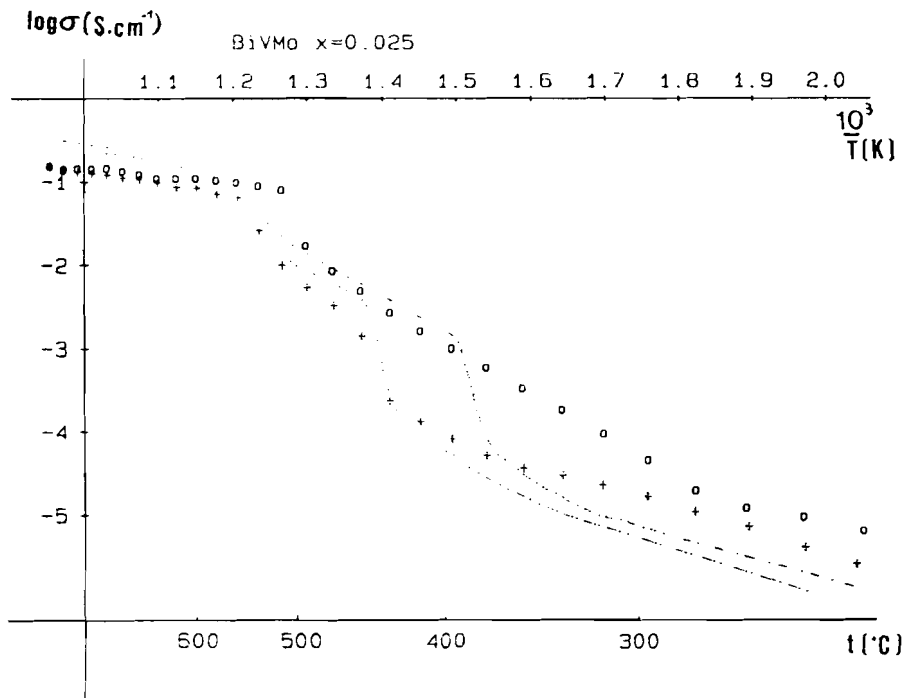


Figure III. 4. Mesures de conductivité sur BIMOVOX.025 ($x = 0,025$)
 ("+" au chauffage, "o" au refroidissement)

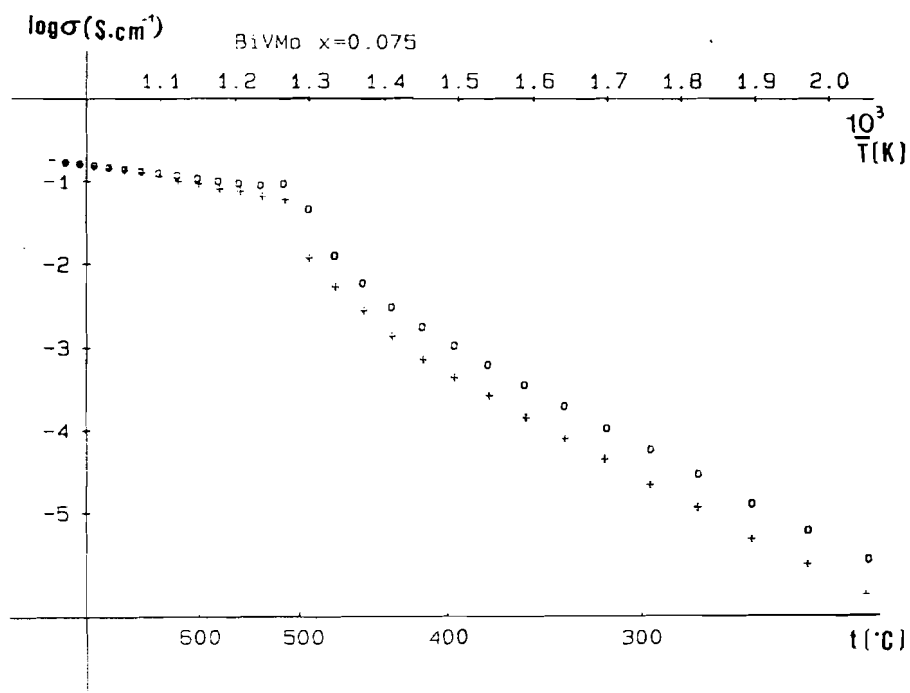


Figure III. 5. Mesures de conductivité sur BIMOVOX.075 ($x = 0,075$)
 ("+" au chauffage "o" au refroidissement)

. pour $x = 0,075$ et $x = 0,175$ l'allure des courbes (Figure III. 5 et III. 6) est caractéristique de celle d'une phase β $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$: une seule transition $\beta \rightarrow \gamma$ est observée (sans importante hystérèse - comme en DSC) et les courbes en montée et en descente sont pratiquement identiques.

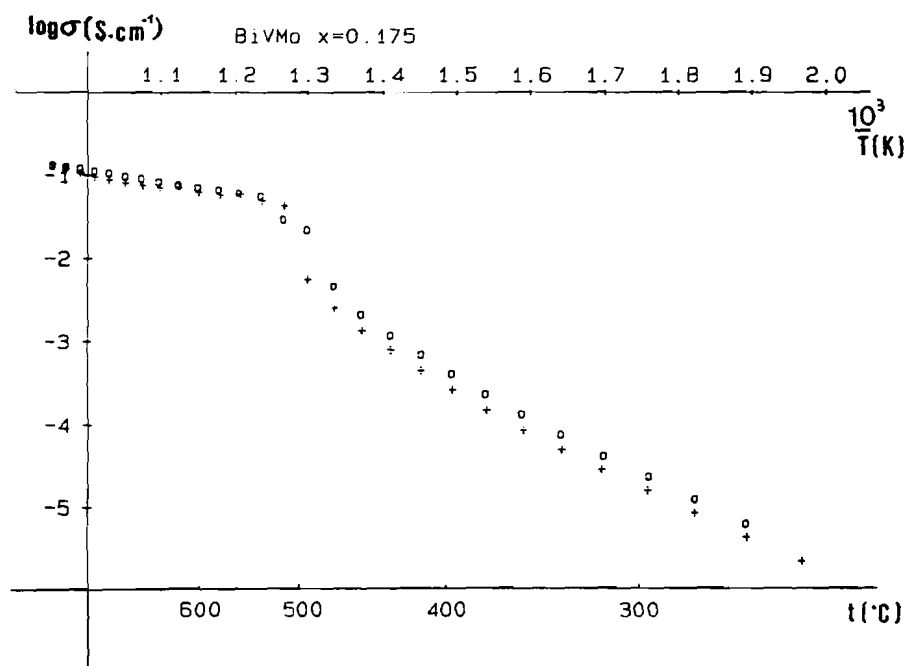


Figure III. 6. Mesures de conductivité sur BIMVOX.175 ($x = 0,175$)

("+" au chauffage, "o" au refroidissement)

Nous pouvons aussi remarquer que pour ces deux compositions les courbes de conductivité sont pratiquement superposables. La diminution du nombre de lacunes oxygénées avec l'augmentation du taux de Mo ne semble donc pas être le paramètre prépondérant : c'est l'arrangement structural de type β $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ qui détermine les performances de ces phases substituées.

Pour être tout à fait complet nous avons contrôlé la stabilité de ces phases en refaisant un cliché de diffraction X après chaque série de mesures physiques (DSC et conductimétrie).

Aucune modification n'apparaît après DSC. Après mesures d'impédance les

phases $x = 0,025$ et $0,075$ sont inchangées. Pour $x = 0,175$ quelques faibles raies supplémentaires sont décelables, semblables à celles identifiées quand $x \geq 0,225$. Il semble donc ici encore, qu'entre la température de synthèse de cette phase (820°C) et la température ambiante, existe un petit domaine biphasé entre la solution solide limite de type β et une autre phase.

Nous avons donc réexaminé la synthèse de BIMOVOX.175 à une température légèrement inférieure : 780°C . Nous pouvons observer effectivement, en plus des raies caractéristiques de la phase β , très majoritaire, les quelques raies faibles supplémentaires déjà indiquées, révélant la présence en très faible quantité d'une autre phase.

En portant ensuite le même mélange à 820°C , ces raies supplémentaires disparaissent et nous ne les retrouvons que pour des phases plus riches en Mo ($x \approx 0,225$). Les limites de la solution solide β indiquées ci-dessus sont donc vraisemblablement relatives à des phases trempées à l'air.

En conclusion de cette étude des phases BIMOVOX, le résultat le plus intéressant apparaît être la stabilisation à température ambiante d'une phase de type β $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ s'étendant sur un domaine de composition assez important et dont le caractère incommensurable suivant la direction a est directement lié au rapport Mo/V. Il ne semble donc pas possible avec Mo de stabiliser une phase de type ν quadratique.

Nous pouvons comparer ces résultats avec ceux de Koshelyaeva (45) à propos de la substitution V/W. Ces auteurs affirment obtenir une phase de symétrie quadratique pour $x = 0,2...$ mais leur conclusion n'est basée que sur l'affinement de trois raies ! Ils signalent également une évolution importante du paramètre c avec x mais cette observation ne s'appuie que sur deux compositions $x = 0,1$ et $x = 0,2....!$

Nous avons l'intention de reprendre cette étude des phases substituées au Tungstène de façon plus détaillée afin de préciser les similitudes et les différences avec nos résultats relatifs à Mo.

III. 2 SUBSTITUTION SIMULTANEE DU VANADIUM PAR LE MOLYBDENE ET DU BISMUTH PAR LE PLOMB DANS $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

La possibilité de substituer une partie du Bismuth par le Plomb d'une part et du Vanadium par le Molybdène d'autre part, nous a incité à réaliser cette double substitution en utilisant des quantités équivalentes de substituants. En effet ceci permet de conserver un nombre d'atomes d'Oxygène constant par rapport à $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, si on suppose toujours que les atomes métalliques gardent leur degré d'oxydation "normal".

La synthèse des phases $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11}$ a été effectuée à 780°C pour x variant de 0 à 0,3. Les composés ainsi préparés ont été caractérisés par diffraction X et DSC, et l'influence de ces substitutions sur les propriétés de conduction a été étudiée.

III. 2. a. Analyse par diffraction X

Les compositions correspondant à $x = 0,04 - 0,08 - 0,10 - 0,125 - 0,150 - 0,175 - 0,20 - 0,225 - 0,250 - 0,275$ et $0,30$ ont été caractérisées. Les clichés de poudre de ces différentes phases révèlent que ce type de substitution est possible jusque $x = 0,25$. Au delà, des raies supplémentaires, semblables à celles observées lors de la substitution V/Mo apparaissent, traduisant un domaine biphasé.

. pour $x = 0,04$ nous obtenons une maille orthorhombique de type α avec la présence caractéristique des raies de surstructure "1"13 et "2"20.

. pour $0,08 \leq x < 0,150$ la maille de ces phases demeure orthorhombique avec un resserrement très net des doublets 020/200 et 022/202 traduisant un rapprochement des valeurs des paramètres de la maille de base a et b . De plus, les raies de surstructure de la phase α $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ont disparu pour laisser place, dès $x = 0,08$ et $x = 0,10$, à une raie floue située vers $4\theta \approx 50^\circ$, correspondant vraisemblablement à une surstructure (ou

une modulation incommensurable) de type β $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

. pour $0,15 \leq x < 0,25$ les composés obtenus ont une maille quadratique.

L'indexation des raies fondamentales permet d'affiner les paramètres de la maille de base, ce qui conduit aux résultats suivants :

Tableau 17 : Paramètres de maille des phases $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{5,5}$, affinés dans la maille de base

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)
0,040	5,537(1)	5,601(1)	15,359(3)
0,080	5,558(2)	5,598(3)	15,461(6)
0,100	5,561(2)	5,590(2)	15,467(5)
0,125	5,567(2)	5,577(2)	15,465(4)
0,150	5,572(2)	5,572	15,486(4)
0,175	5,572(1)	5,572	15,506(3)
0,225	5,578(1)	5,578	15,530(2)
0,250	5,577(1)	5,577	15,536(2)
0,275	5,580(1)	5,580	15,548(2)

Ceci se traduit graphiquement par les courbes de la figure III. 7, qui mettent en évidence les domaines d'existence des phases de types α , β et γ .

Rappelons que la substitution de Bi par Pb entraînait la formation de phases de type α avec disparition progressive du domaine β conduisant à une transition directe $\alpha \rightarrow \gamma$; alors que la substitution de V par Mo permettait de stabiliser des phases incommensurables de type β $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

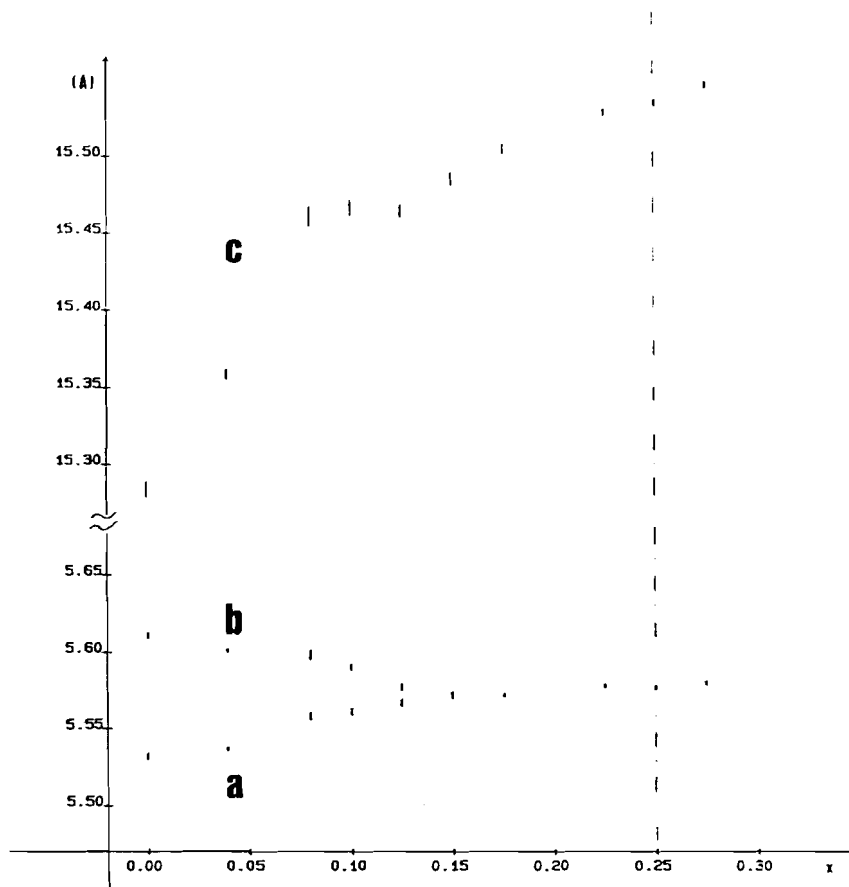


Figure III. 7. Evolution des paramètres dans la maille de base, des phases $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{5,5}$ en fonction du taux de substitution x

III. 2. b. Analyses thermiques par DSC

La figure III. 8 représente les courbes d'analyses calorimétriques obtenues sur les phases $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{5,5}$.

. pour $x = 0,04$, nous observons, par comparaison avec $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, un rapprochement des températures des transitions $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \gamma$ en montée, et leur éloignement en descente - comportement voisin de celui des phases BIMOVOX de type α .

. pour $x = 0,10$, une seule transition $\beta \rightarrow \gamma$ est observable mais le pic obtenu en montée est complexe puisque formé d'une composante exothermique suivie immédiatement d'une autre endothermique.

. pour $x = 0,225$, aucun phénomène thermique n'est observé, ce qui est caractéristique du comportement d'une phase de type γ .

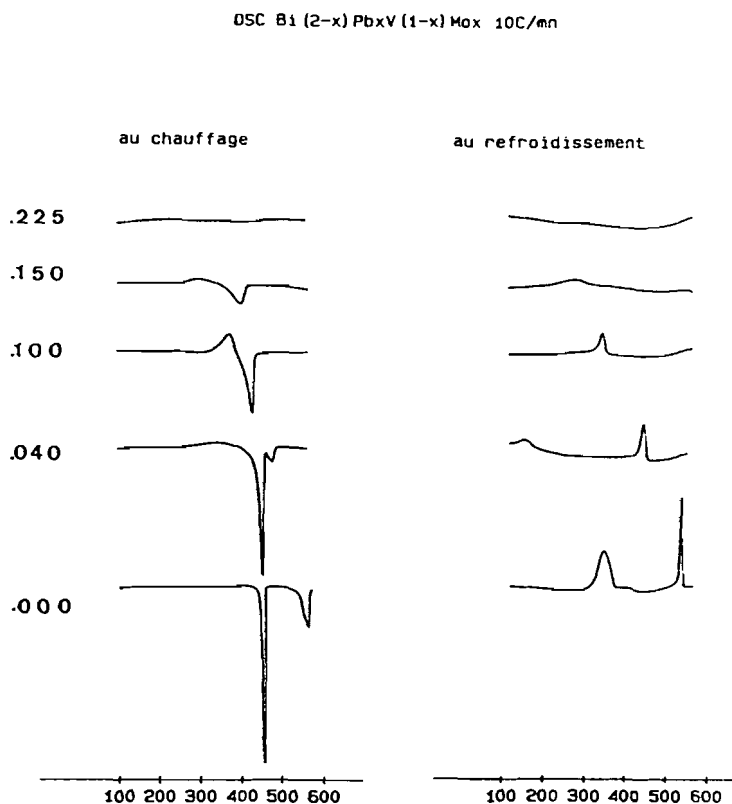


Figure III. 8. Courbes de DSC obtenues entre 25 et 570°C sur les phases $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{5,5}$ à 10°C/mn

III. 2. c Mesures de conductivité

Les mesures de conductivité ont été réalisées sur des pastilles correspondant aux compositions $x = 0,04$ (phase α), $x = 0,10$ (phase β) et $x = 0,175$ (phase γ).

. pour $x = 0,04$ (figure III. 9) en montée le domaine β n'apparaît pas. Il semble que l'on passe pratiquement directement de α à γ , en accord avec les observations de DSC qui indiquaient une forte diminution du domaine β .

En descente par contre, nous observons l'existence d'un domaine de type β

s'étendant de $10^3/T \# 1,35$ à $2,1$ soit de 470 à 205°C , température limite inférieure de mesure d'impédance.

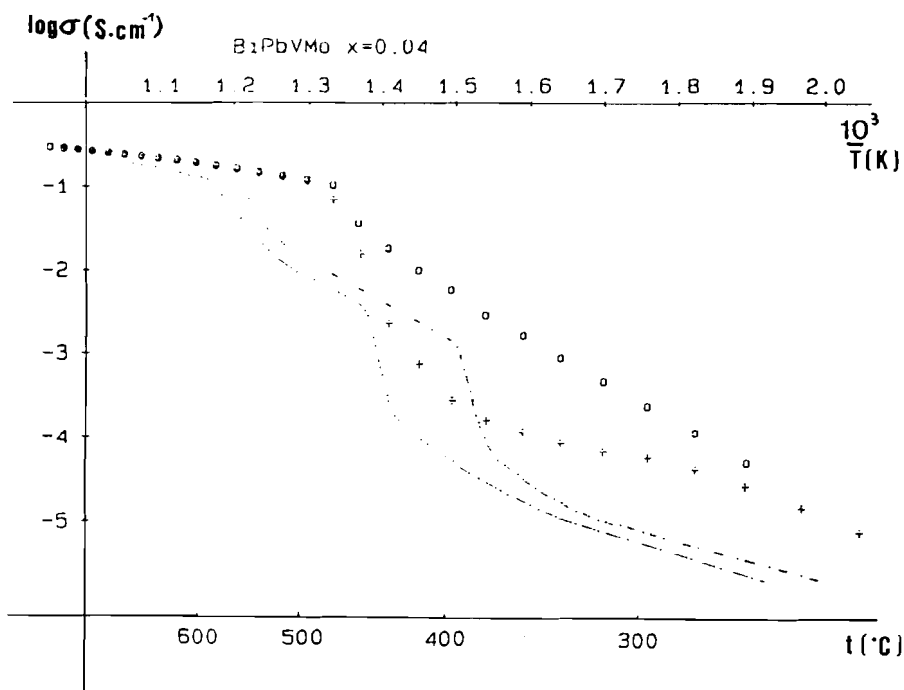


Figure III. 9. Mesures de conductivité sur $x = 0,04$
 ("+" au chauffage, "o" au refroidissement)

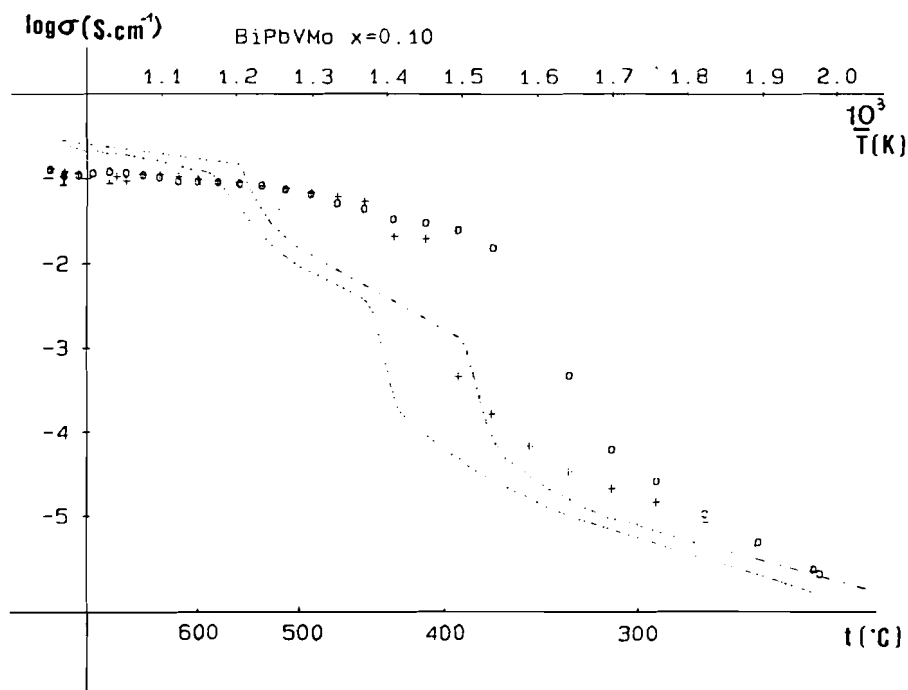


Figure III. 10. Mesures de conductivité sur $x = 0,10$
 ("+" au chauffage, "o" au refroidissement)

. pour $x = 0,10$ (figure III. 10) l'allure des courbes en montée et en descente est caractéristique d'un comportement de type α subissant une seule transition $\alpha \rightarrow \gamma$.

Ceci apparaît contradictoire avec l'analyse par diffraction X et la DSC qui nous ferait attendre un comportement à basse température de type β avec une transition unique $\beta \rightarrow \gamma$.

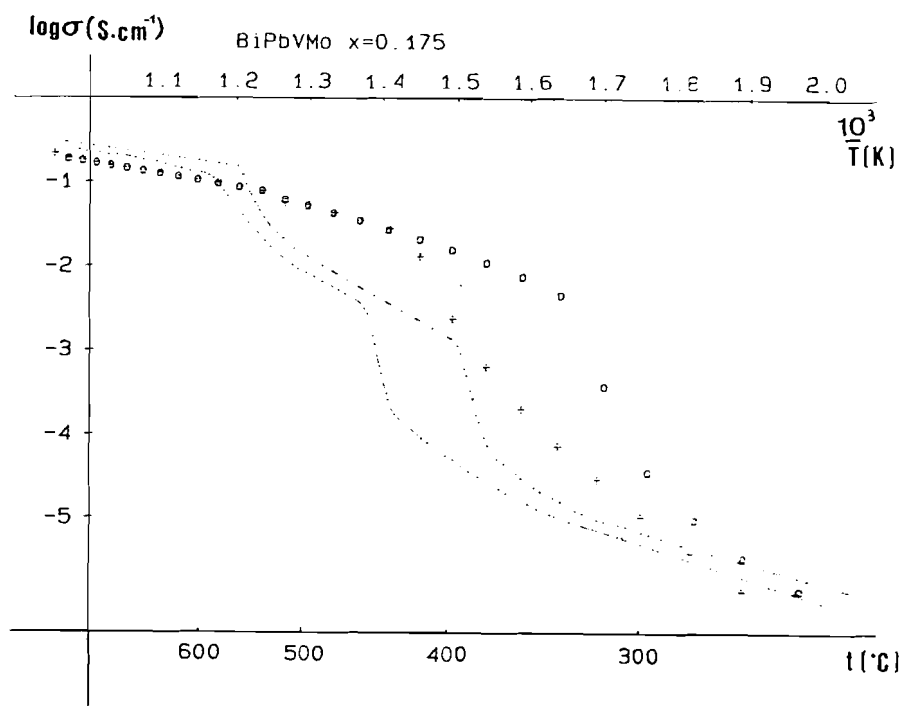


Figure III. 11. Mesures de conductivité sur $x = 0,175$
 ("+" au chauffage, "o" au refroidissement)

. pour $x = 0,175$ (figure III. 11), l'allure des courbes est également caractéristique d'un comportement de type α alors qu'il apparaissait que nous avions stabilisé une phase γ .

Un cliché de diffraction X réalisé après le cycle thermique des mesures de conductivité indique que cette phase, au départ quadratique, est devenue orthorhombique.

Il est certain que nous cumulons, dans ces phases bisubstituées, tous les

phénomènes de métastabilité, de cinétique très lente des transitions de phase mettant en jeu des modulations incommensurables.... Il n'est donc pas surprenant que l'étude en température de ces phases conduise à des résultats différents suivant les techniques utilisées puisque les programmations en température sont différentes par nature.

Il semble qu'en fait, les phases thermodynamiquement stables à température ambiante, dans tout le domaine de composition, soient du type α d'après l'allure des courbes de conductivité, et que les phases de type β ou γ observées soient des phases trempées métastables.

III. 3. SUBSTITUTION DU BISMUTH PAR LE PLOMB DANS LES PHASES γ BICUVOX

La substitution du Vanadium par le Cuivre dans $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ conduit à une solution solide de type γ incommensurable pour $0,08 \leq x \leq 0,125$ (1, 7). Dans le cadre des investigations sur les phases bisubstituées, il nous a paru intéressant d'étudier quelques composés du type $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{V}_{1-x}\text{Cu}_x$. Nous avons fixé les valeurs de x à 0,10 et 0,125 et synthétisé les phases correspondant à la formulation globale ci-dessus en faisant varier y .

Il apparaît que dans les deux séries ($x = 0,10$ et $0,125$), la substitution du Bismuth par le Plomb soit possible jusque $y \approx 0,15$ dans la limite de détection par diffraction X. Au-delà, de faibles raies semblables à celles observées lors de la substitution Bi/Pb dans $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, apparaissent.

Dans tout le domaine monophasé, les composés bisubstitués sont de type $\gamma\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, comme les BICUVOX correspondants.

Les Figures III. 12 et III. 13 montrent la variation de conductivité en fonction de la température de deux composés : $y = 0,03$ et $x = 0,10$ d'une part, $y = 0,10$ et $x = 0,10$ d'autre part. Les valeurs obtenues sont dans les deux cas très voisines de celles de BICUVOX.10 (en pointillés). Les clichés de diffraction X des pastilles utilisées pour les

mesures d'impédance sont identiques après les cycles thermiques à ceux des phases de départ ce qui confirme la stabilité de ces composés.

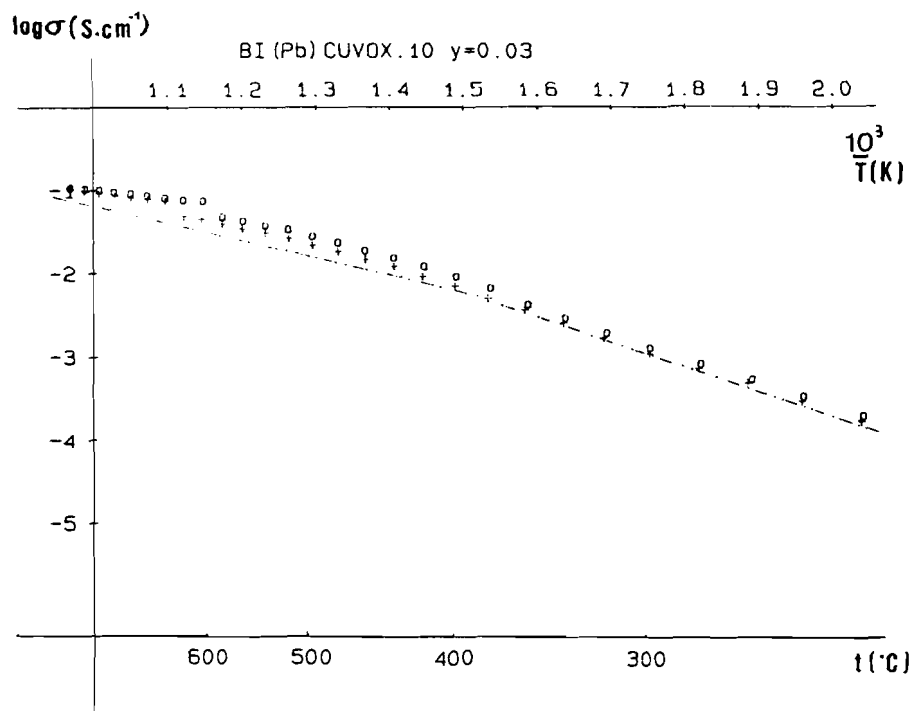


Figure III. 12. Mesures de conductivité sur BI(PB)CUVOX.10 ($y = 0,03$; $x = 0,10$)
 ("+" au chauffage, "o" au refroidissement)

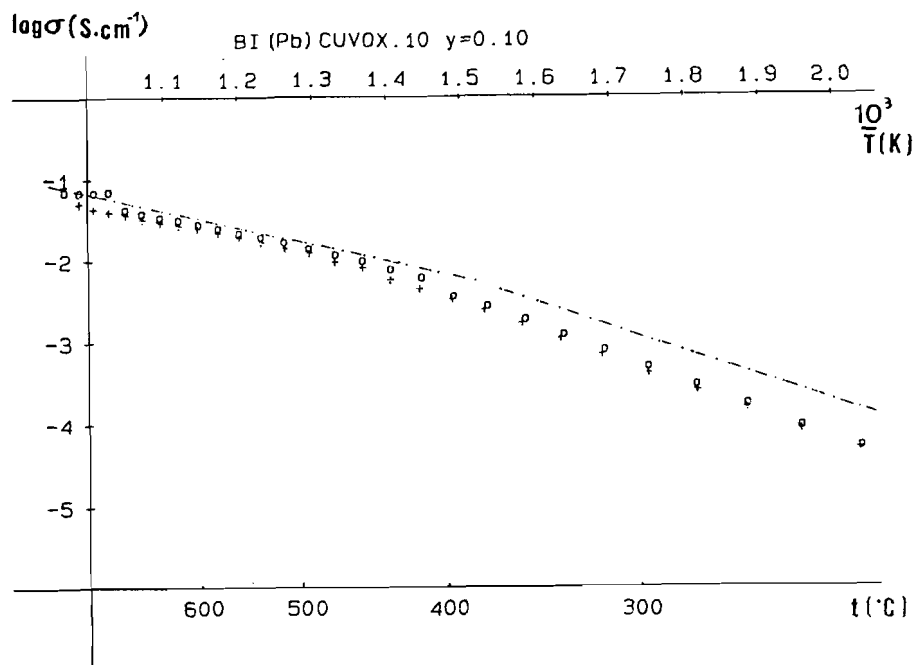


Figure III. 13. Mesures de conductivité sur BI(PB)CUVOX.10 ($y = 0,10$; $x = 0,10$)
 ("+" au chauffage, "o" au refroidissement)

L'augmentation du nombre de lacunes oxygénées liée à l'introduction du Plomb dans les couches (Bi_2O_2) ne semble pas avoir d'influence significative sur les propriétés électriques.

III 4. CONDUCTIVITE DES PHASES $2\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5-0,10\text{CuO}$

Dans le même ordre d'idée, nous avons cherché à étudier, la possibilité de substitution du Vanadium par le Cuivre dans des phases déficitaires en Vanadium (domaine de solution solide $2\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ (Ch.I)) et à comparer leur conductivité avec celle de BICUVOX.10. Nous ne nous sommes attachés qu'à la préparation et la caractérisation de phases de type $\gamma \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ sans entreprendre d'étude systématique plus générale.

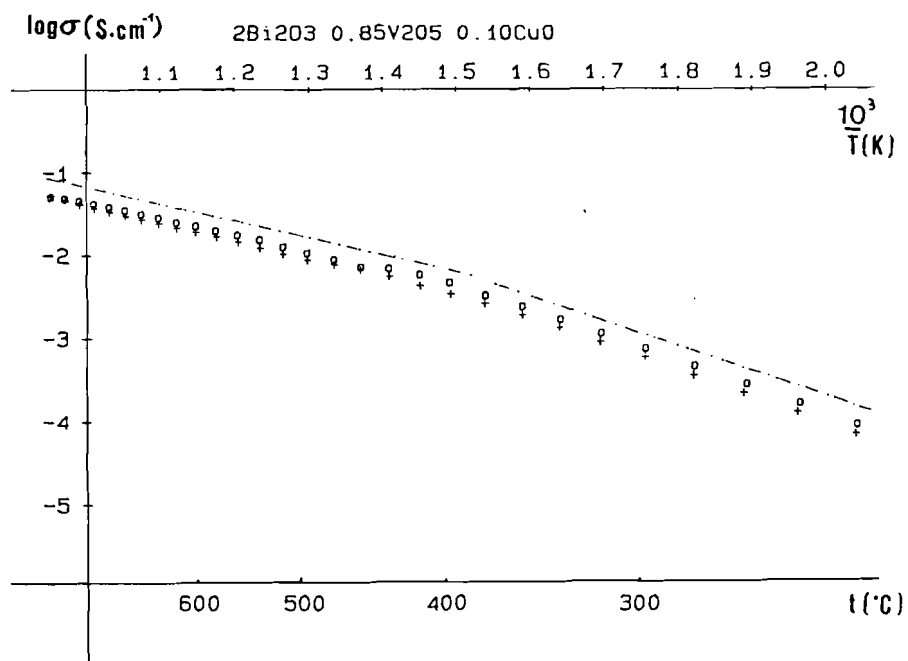


Figure III. 14. Mesures de conductivité sur $2\text{Bi}_2\text{O}_3-0,85\text{V}_2\text{O}_5-0,10\text{CuO}$
 ("+" au chauffage, "o" au refroidissement)

Les figures III. 14 et III. 15 représentent les diagrammes d'Arrhénius de deux compositions caractéristiques: $2\text{Bi}_2\text{O}_3-0,85\text{V}_2\text{O}_5-0,10\text{CuO}$ d'une part et

2Bi₂O₃-0,80V₂O₅-0,10CuO d'autre part. En pointillés sur ces diagrammes figure également BICUVOX.10 pour faciliter la comparaison.

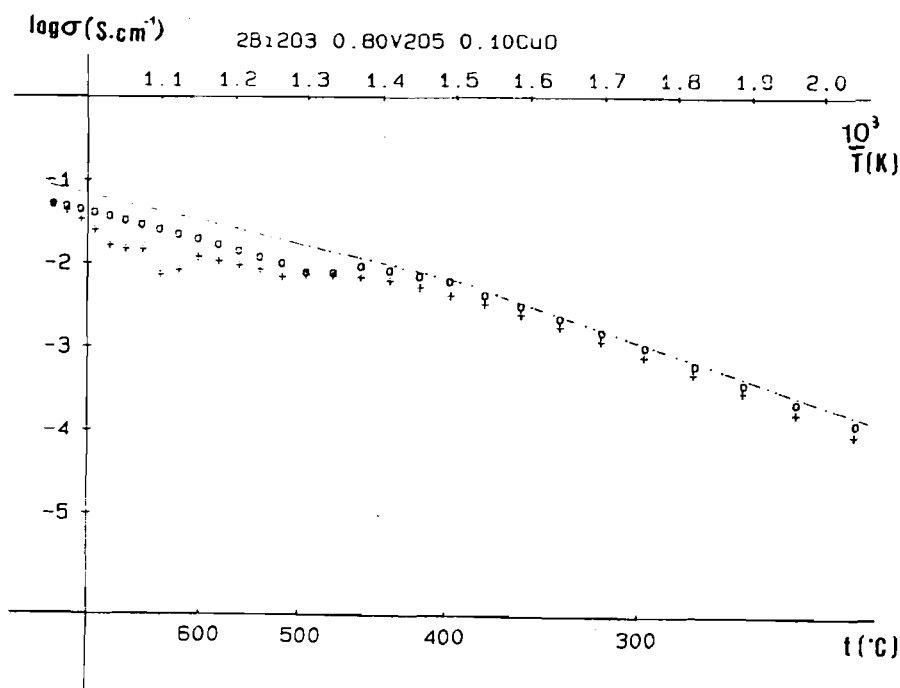


Figure III. 15. Mesures de conductivité sur 2Bi₂O₃-0,80V₂O₅-0,10CuO
 ("+" au chauffage, "o" au refroidissement)

Dans les deux cas nous obtenons des performances très voisines...mais pas supérieures à BICUVOX.10.

Nous pouvons remarquer que pour la deuxième composition (0,80 V₂O₅) les points représentant les valeurs de la conductivité sont assez dispersés pour des températures supérieures à 450°C, essentiellement au chauffage.

Ceci traduit vraisemblablement l'existence de phénomènes de réarrangements structuraux relativement importants dans ce domaine de température. Par contre en dessous de 400°C, les segments correspondant aux mesures au chauffage ou au refroidissement sont pratiquement superposés ce qui est indicatif de la stabilité du matériau.

Un cliché de diffraction X réalisé sur les pastilles de ces deux compositions après mesures d'impédance ne révèle aucune évolution par rapport aux phases initiales.

Dans ce cas encore, c'est le type structural du matériau ($\nu\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$) qui semble déterminant pour les propriétés de conduction, plus que la composition chimique exacte.

CONCLUSION

Cette étude de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, de sa solution solide $2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-xV}_2\text{O}_5$, des phases monosubstituées Bi/Pb, V/Pb, V/Mo, des phases bisubstituées Bi/Pb-V/Pb, Bi/Pb-V/Mo, Bi/Pb-V/Cu confirme qu'il est possible, par des substitutions chimiques appropriées, de stabiliser à température ambiante des phases de symétrie plus élevée (types β et γ) que celle de α . Ceci améliore les propriétés de conduction par anion oxyde à basse température dans le cas de la stabilisation de γ . Néanmoins aucune des substitutions simples ou doubles décrites précédemment ne se traduit par une amélioration des performances obtenues avec les phases dérivant de la substitution du Vanadium par le Cuivre (ou le Nickel). Nous n'avons observé au mieux que des performances équivalentes lorsque nous arrivions à stabiliser des phases de type γ $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (chap. III. 3).

De même que dans les autres familles de conducteurs oxygénés (ZrO_2 stabilisé ou Bi_2O_3 stabilisé par exemple) c'est donc l'arrangement structural qui s'avère prépondérant pour les propriétés de conduction. Le rapport nombre de porteurs O^{2-} /nombre de lacunes, qui est déterminé par la composition chimique du matériau, n'intervient en quelque sorte qu'au second ordre.

Les résultats les plus intéressants de notre travail nous semblent être :

- une meilleure connaissance phénoménologique de la transition $\alpha \leftrightarrow \beta$ de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ qui a permis de mettre en évidence son caractère ferroélastique et a conduit à la définition des conditions expérimentales optimales pour l'enregistrement des intensités diffractées de la phase β .
- la stabilisation d'une phase de type β incommensurable par substitution du Vanadium par le Molybdène, qui devrait permettre une comparaison structurale intéressante avec la surstructure β $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.
- la substitution partielle du Bismuth par le Plomb dans les couches $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ de phases de type Aurivillius et toutes les possibilités de substitution mixte de Bi et de V qui en découlent. Ceci peut s'avérer intéressant pour moduler de façon fine les propriétés de ces matériaux.

De façon générale il demeure que lorsque l'on arrive à stabiliser une phase de

type γ , les limites de la solution solide possédant ce type structural sont toujours très restreintes en composition, ce qui rend délicate l'étude de l'évolution des propriétés en fonction de la formulation chimique. Nous avons signalé de plus la difficulté expérimentale d'obtention des phases thermodynamiquement stables à température ambiante, difficulté mise en évidence par les différences observées sur les clichés de diffraction X de certains échantillons avant et après mesures d'impédance.

On pourrait objecter qu'il "suffit" de procéder à un refroidissement contrôlé des phases lors de la synthèse pour éliminer cette difficulté. Dans la réalité, les cinétiques des transformations et des transitions sont tellement lentes que ceci n'apporte pas d'amélioration notable. Sur certaines compositions nous avons mis en évidence que les temps de stabilisation d'une grandeur physique comme la résistance du matériau à une température donnée pouvaient nécessiter plusieurs semaines (9,12)....

Nous pensons que ces phénomènes sont inhérents au caractère incommensurable de la quasi-totalité des phases préparées. On sait en effet qu'une onde de modulation incommensurable, qu'elle soit de nature displacive (modulation du déplacement atomique), de composition (modulation de la nature chimique d'une site atomique), de densité de charges ou de défauts, génère des phénomènes physiques complexes d'hystérèse, d'effet mémoire, de piégeage ou d'ancrage de discommensurations, fortement dépendants de l'histoire thermique du matériau (48-49).

A l'énoncé de ces observations on ne peut éviter d'évoquer les similitudes existant entre nos matériaux et les supraconducteurs de la famille $(\text{BiO})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ (en particulier $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($n = 2$)). Ces derniers se caractérisent également d'un point de vue structural par des modulations incommensurables d'une sous maille de base orthorhombique de paramètres $a \approx b \approx 5,4 \text{ \AA}$ et possédant aussi des couches (BiO) mais de géométrie pratiquement plane, donc différente de celle, pyramidale, des couches (Bi_2O_2) des phases d'Aurivillius (50-53). La substitution partielle de Bi par Pb provoque également l'apparition de nouvelles modulations (54-55).

De la même manière que les propriétés supraconductrices sont étroitement

corrélées aux états de valence mixte des éléments métalliques (en particulier du Cuivre) eux-mêmes contrôlés par la stoechiométrie en oxygène de ces phases (56), le nombre de transport électronique des BIMEVOX doit dépendre des états de valence mixte ($\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$, $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$, $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$, etc...) et donc de la stoechiométrie en Oxygène.

Le développement de cette étude passe donc par la détermination de la structure "fine" de ces matériaux de façon à atteindre l'environnement oxygéné "réel" et non pas seulement moyen des ions métalliques. Ceci fait appel en plus de la diffraction X, à la diffraction neutronique sur poudre et sur monocristal, à la microscopie et la microdiffraction électronique et à l'EXAFS.

Ces travaux sont engagés en collaboration avec le Laboratoire de Cristallographie du CNRS de Grenoble et devraient permettre d'établir les relations entre les caractéristiques structurales et les propriétés de conduction anionique et électronique de ces matériaux de façon à optimiser leurs performances.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) B.SERIEN-VERDONCK, *Thèse*, Lille (1991).
- (2) C. MICHEL, M. HERVIEU, M.M. BOREL, A. GRANDIN, F. DESLANDES, J. PROVOST and B. RAVEAU, *Z. Phys.*, **B68**, 421 (1987).
- (3) E.C. SUBBARAO, *Physical Review*, **122**(3), 804-807 (1961).
- (4) P.H. FANG, C.R. ROBBINS and B. AURIVILLIUS, *ibid*, **126**(3), 892 (1962).
- (5) M.F. DEBREUILLE-GRESSE, *thèse de Docteur-Ingénieur*, Lille (1986).
- (6) F. ABRAHAM, M.F. DEBREUILLE-GRESSE, G. MAIRESSE and G. NOWOGROCKI, *Solid State Ionics*, **28-30**, 529-532 (1988).
- (7) F. ABRAHAM, J.C. BOIVIN, G. MAIRESSE and G. NOWOGROCKI, *ibid*, **40-41**, 934-937 (1990).
- (8) F. ABRAHAM, J.C. BOIVIN, G. MAIRESSE and G. NOWOGROCKI, *Brevet n° 8909649* (1989).
- (9) T. IHARADA, A. HAMMOUCHE, J. FOULETIER, M. KLEITZ, J.C. BOIVIN and G. MAIRESSE, *Solid State Ionics*, **48**(3-4), 257-265 (1991).
- (10) P. STROBEL, E. PERNOT, M. ANNE, M. BACMANN, J. FOULETIER, T. IHARADA, G. MAIRESSE and F. ABRAHAM, *Int. Conf. on Adv. Materials, ICAM 91, EMRS, Strasbourg 28-31 mai 1991*
- (11) M. ANNE, M. BACMANN, E. PERNOT, F. ABRAHAM, G. MAIRESSE and P. STROBEL, *Int. Conf. on Neutron Scatt., ICNS'91, Oxford 27-30 August 1991*.
- (12) T. IHARADA, *Diplôme Supérieur de Recherche*, Grenoble, (1991).
- (13) R.N. VANNIER, G. MAIRESSE, G. NOWOGROCKI, F. ABRAHAM and J.C. BOIVIN, *Solid State Ionics* **8**, Lake Louise 20-26 October 1991.
- (14) M.J. VERKERK, K. KEISER and A.J. BURGRAAF, *J. Applied Electrochem.*, **10**, 81 (1981)
- (15) N.P. SMOLYANINOV and I.N. BELYAEV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **8**, 632-4 (1963).
- (16) T.V. PANCHENKO, V.F. KATKOV, V.Kh. KOSTYUK, N.A. TRUSEEVA and A.V. SHMAC'KO, *Ukr. Fiz. Zh.*, **28**(7), 1091 (1983).

- (17) Ya.N. BLINOVSKOV and A.A. FOTIEV, *Zh. Neorg. Khim.*, **32**, 254-256 (1987).
- (18) M. TOUBOUL and C. VACHON, *Thermochimica Acta*, **133**, 61-66 (1988).
- (19) W. ZHOU, D.A. JEFFERSON, M. ALARIO-FRANCO and J.M. THOMAS, *J. Phys. Chem.*, **91**, 512-514 (1987).
- (20) W. ZHOU, *J. of Solid State Chemistry*, **76**, 290-300 (1988).
- (21) W. ZHOU, *ibid*, **87**, 44-54 (1990).
- (22) M.F. DEBREUILLE-GRESSE, M. DRACHE and F. ABRAHAM, *ibid*, **62**, 351-359 (1986).
- (23) M.F. DEBREUILLE-GRESSE and F. ABRAHAM, *ibid*, **71**, 466-471 (1987).
- (24) A.A. BUSH, V.G. KOSHELAYEVA and Yu.N. VENEVTSEV, *J. of Applied Physics*, **24(2)**, 625-627 (1985).
- (25) A.A. BUSH and Yu.N. VENEVTSEV, *Zh. Neorg. Khim.*, **31**, 1346-1348 (1986).
- (26) K.B.R. VARMA, G.N. SUBBANA, T.N. GURU ROW and C.N.R. RAO, *J. Mater. Res.*, **5(11)** (1990).
- (27) K.V.R. PRASAD, K.B.R. VARMA, *J. of Physics D. Applied Physics*, **24(10)**, 1858-1860 (1991).
- (28) V.N. BORISOV, Yu.M. POPLAVKO, P.B. AVAKYAN and V.G. OSIPYAN, *Sov. Phys. Solid State*, **30(5)** (1988).
- (29) V.G. OSIPYAN, L.M. SAVCHENKO, V.L. ELBAKYAN and P.B. AVAKYAN, *Izv. Akad., Nauk SSSR, Neorg. Mat.*, **23(3)**, 523-525 (1987).
- (30) B. AURIVILLIUS, *Arkiv för kemi*, 1949 (Band 1 Nr 54).
- (31) B. AURIVILLIUS, *ibid*, 1949 (Band 1 Nr 58).
- (32) B. AURIVILLIUS, *ibid*, 1950 (Band 2 Nr 37).
- (33) G. MAIRESSE, M. DRACHE, G. NOWOGROCKI and F. ABRAHAM, *Phase transitions*, **27**, 91-105 (1990).
- (34) A. WATANABE, Z. INOUIE and T. OHSAKA, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 397-404 (1980).
- (35) Z. INOUIE and A. WATANABE, *J. Mat. Sci.*, **15**, 2669-2673 (1980).
- (36) A. WATANABE, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 1473-1477 (1980).

- (37) A. WATANABE, Y. SEKIKAWA and F. IZUMI, *J. of Solid State Chemistry*, **41**, 138-142, (1982).
- (38) A. WATANABE, *ibid*, **41**, 160-165, (1982).
- (39) SWANSON, FUYAT, *Natl. bur. stand. (U.S.), Circ*, 539,2222 II **30** (1953)
- (40) G. MAIRESSE, résultats non publiés.
- (41) L.H. BRIXNER and C.M. FORIS, *Mat. Res. Bull.*, **9**, 273-276 (1974).
- (42) WANG PEI-LING and Li DE-YU, *Acta Physica Sinica*, **34**(2), 234-240 (1985).
- (43) J.C. BOIVIN, *Thèse d'état*, Lille (1975).
- (44) F.D. HARDCASTLE, I.E. WACHS, H. ECKERT and D.A. JEFFERSON, *J. of Solid State Chemistry*, **90**, 194-210 (1991).
- (45) V.G. KOSHELYAEVA, A.A. BUSH, Yu.V. TITOV and Yu.N. VENEVTSEV, *Zh. Neorg. Khim.*, **33**, 3143-3146 (1988).
- (46) E.G. AVVAKUMOV, V.G. OSIPYAN, A.I. RYKOV, M.I. TARANTSOVA, L.M. SAVCHENKO and V.F. SYSOEV, *Izv. Akad., Nauk SSSR, Neorg. Mat.*, **26**(8), 1748-1751 (1990).
- (47) B. MBONGO, *DEA*, Lille (1988).
- (48) H. CAILLEAU, *Galerie 1989 "Transitions de phase dans les solides"* (F1-25).
- (49) C. ROUCAU, *ibid*, (G1-9).
- (50) S.A. SUNSHINE, T. SIEGRIST, L.F. SCHNEEMEYER, D.W. MURPHY, R.J. CAVA, B. BATLOGG, R.B. VAN DOVER, R.M. FLEMING, S.H. GLARUM, S. NAKAHARA, R. FARROW, J.J. KRAJEWSKI, S.M. ZAHURAK, J.V. WASZCZAK, J.H. MARSHALL, P. MARSH, L.W. RUPP, Jr and W.F. PECK, *Physical Review*, **B38**(1), 893-6 (1988).
- (51) C.H. CHEN, D.J. WERDER, S.H. LIOU, H.S. CHEN and M. HONG, *ibid*, **B37**, 9834-6 (1988).
- (52) Y. LEPAGE, W.R. Mc.KINNON, J.M. TARASCON and P. BARDOUX, *ibid*, **B40**, 6810-16 (1989).
- (53) Y. SHEN, D.R. RICHARDS, D.H. HINKS and A.W. MITCHELL, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(13), 1559-61 (1991).

- (54) C.H. CHEN, D.J. WERDER, G.P. ESPINOSA and A.S. COOPER,
Physical Review, **B39**, 4686-9 (1989).
- (55) J. SCHNECK and L. PIERRE, *Phase transitions*, **30**, 139-45 (1991).
- (56) M. MAREZIO, *Acta. Cryst.*, **A47**, 640-654 (1991).



$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, composé à couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ récemment mis en évidence au laboratoire, fait partie de la famille des phases d'Aurivilius. Il présente en fonction de la température trois formes cristallines : α stable à température ambiante, β stable au dessus de 450°C et γ stable de 580°C jusqu'à la fusion, pour laquelle la symétrie cristalline est la plus élevée. La forme γ constitue le premier exemple d'électrolyte solide de haute performance adoptant ce type structural.

Des essais de stabilisation de cette forme à température ambiante par substitution chimique ont été réalisés. L'introduction de Molybdène en site [V] permet de stabiliser une phase de type β , incommensurable. La substitution partielle de Bi et/ou V par du Plomb conduit à des solutions solides de formules $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{VO}_z$, $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Pb}_x\text{VO}_z$ et $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{V}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_z$. La possibilité de substitution sur les deux sites simultanément est confirmée par l'étude structurale par diffraction X d'un monocristal de formule $\text{Bi}_{1,9}\text{Pb}_{0,2}\text{V}_{0,9}\text{O}_z$. Seule la substitution en site [V] conduit toutefois à la stabilisation de la phase γ .

Les propriétés de conduction par ion O^{2-} sont équivalentes à celles obtenues pour les phases BIMEVOX (ME = Ni, Cu, Zn...).

Au cours de ce travail nous avons également étudié de façon détaillée (par analyses thermiques : DSC, diffraction X à haute température sur poudre et monocristal, mesure d'impédance...) la transition $\alpha \leftrightarrow \beta$ de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et mis en évidence son caractère ferroélastique.

Une transition de phase pour BiPbVO_5 , composé du ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-V}_2\text{O}_5$ a également été mise en évidence lors de cette étude.

- Mots clefs :**
- conductivité ionique
 - transition de phases
 - structure cristalline
 - oxyde de Bismuth et de Vanadium
 - oxyde de Bismuth de Plomb et de Vanadium
 - oxyde de Bismuth de Molybdène et de Vanadium

