

N° d'ordre : 1435

50376

1994

379

THESE

présentée

à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

Françoise DESANGLOIS

Ingénieur E.N.S.C.L.

SYNTHESES ET PROPRIETES ELECTRIQUES DE NOUVELLES PHASES CRISTALLISEES OU VITREUSES A BASE DE BISMUTH, CADMIUM ET PLOMB

soutenue le 15 Décembre 1994 devant la commission d'examen

J.C. BOIVIN

Président

J.C. CHAMPARNAUD-MESJARD

Rapporteur

M. DUCLOT

Rapporteur

P. CONFLANT

Examineur

C. FOLLET-HOUTTEMANE

Examineur

A. LORRIAUX-RUBBENS

Examineur

*" On trouve toujours ce qu'on ne cherche pas.
Cette phrase est trop souvent vraie pour ne
pas se changer un jour en proverbe."*

Balzac

A mes parents

A mon frère

A mon parrain

A Christophe

A tous ceux que j'aime

Les travaux qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide (L.C.P.S.) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

Avant d'aborder ce mémoire, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur J.C. BOIVIN, Professeur à l'E.N.S.C.L. , qui m'a accueillie au sein de son laboratoire. Qu'il soit remercié pour la bienveillante sollicitude qu'il a manifestée à mon égard et pour avoir accepté aujourd'hui la présidence de ce jury.

Qu'il me soit permis d'adresser mes plus vifs remerciements à Madame C. FOLLET-HOUTTEMANE, Professeur à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, qui m'a encadrée durant ces trois années de thèse et avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler. Sa gentillesse, son efficacité et son expérience ont été d'une aide précieuse et m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je suis très sensible à l'honneur que me font :

*Monsieur J.C. CHAMPARNAUD-MESJARD, Professeur à l'Université de
Limoges*

Monsieur M. DUCLOT, Professeur à l'Université de Grenoble

d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury.

Je suis très reconnaissante et je remercie tout particulièrement :

Monsieur P. CONFLANT, Professeur à l'E.N.S.C.L. , à qui je dois mes clichés de diffraction X ; qu'il me permette de lui faire part de mon admiration pour sa grande compétence et son talent à manipuler l'or,

Madame A. LORRIAUX-RUBBENS, Ingénieur de recherche au C.N.R.S., qui m'a initiée à la Spectrométrie de diffusion Raman et à qui je dois tous mes spectres, pour leur disponibilité à mon égard et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de faire partie de ce jury.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres du Laboratoire et en particulier à :

Monsieur G. NOWOGROCKI, Professeur à l'Université de Picardie, pour ses conseils judicieux en matière d'informatique, sa gentillesse et sa grande disponibilité,

Mademoiselle R.N. VANNIER, Maître de Conférences à l'E.N.S.C.L., qui a su m'initier à un certain nombre de techniques, grâce à ses connaissances dans de nombreux domaines,

Que tous mes camarades de Laboratoire soient ici remerciés. Grâce à leurs compétences, leur enthousiasme et leur soutien, ils m'ont beaucoup aidée tout au long de ce travail. Le climat amical qu'ils ont su entretenir m'a été d'un grand réconfort.

Je remercie enfin très sincèrement :

Sébastien HACQUARD, Benoît PORTRON et Christophe SOICHET pour leur soutien constant, leur disponibilité et leur efficacité pour la réalisation pratique de ce mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	p.5
CHAPITRE I : Synthèse et caractérisations du système Bi₂O₃-CdO-PbF₂ en tubes d'or scellés.....	p.9
I.1. Rappels bibliographiques.....	p.10
I.1.1. Le système Bi ₂ O ₃ -CdO-CdF ₂	p.10
I.1.2. Le système Bi ₂ O ₃ -PbO- PbF ₂	p.13
I.2. Produits de départ.....	p.15
I.2.1. Bi ₂ O ₃	p.15
I.2.2. CdO.....	p.17
I.2.3. PbF ₂	p.17
I.3. Etude du système Bi₂O₃-CdO-PbF₂.....	p.18
I.3.1. Synthèse en tubes d'or.....	p.18
I.3.2. Caractérisation des phases.....	p.19
I.4. Résultats de l'étude.....	p.20
I.4.1. Phase I.....	p.21
I.4.1.1. Domaine de trempe.....	p.21
I.4.1.2. Etude de l'évolution du paramètre de la maille cubique.....	p.23
I.4.1.3. Stabilité thermique à l'air.....	p.26
I.4.2. Phase H.....	p.28
I.4.2.1. Domaine de trempe.....	p.28
I.4.2.2. Etude de l'évolution des paramètres de maille.....	p.29
I.4.2.3. Etude de la stabilité thermique à l'air.....	p.32
I.4.3. Phase G.....	p.34

I.4.3.1. Domaine de trempe.....	p.34
I.4.3.2. Caractéristiques thermiques à l'air.....	p.34
I.5. Conclusion.....	p.39
CHAPITRE II : Mesures de conductivité.....	p.41
II.1. Elaboration des échantillons.....	p.42
II.1.1. Les blocs fondus.....	p.42
II.1.2. Les pastilles.....	p.43
II.2. Métallisation des pastilles.....	p.43
II.3. Système de mesure.....	p.44
II.4. Cellule de mesure.....	p.44
II.5. Conductivité de la phase I.....	p.47
II.5.1. Mesures sur blocs fondus.....	p.48
II.5.2. Mesures sur pastilles.....	p.50
II.6. Conductivité de la phase H.....	p.55
II.6.1. Mesures sur blocs fondus.....	p.56
II.6.2. Mesures sur pastilles.....	p.59
II.6.3. Etude à nombre d'ions F^- constant par maille.....	p.66
II.6.4. Etude à nombre d'ions O^{2-} constant par maille.....	p.68
II.7. Conductivité de la phase G.....	p.71
II.7.1. Allure des courbes de conductivité - Mécanismes de conduction.....	p.73
II.7.2. Conductivité de la phase vitreuse en fonction de la composition.....	p.75
II.7.3. Etude à nombre d'ions O^{2-} constant par formule.....	p.80
II.7.4. Etude à nombre d'ions F^- constant par formule.....	p.82
II.8. Conclusion.....	p.84

CHAPITRE III : Etude du système Bi₂O₃-CdO-PbF₂ en tubes de silice.....	p.87
III.1. Rappels bibliographiques.....	p.88
III.2. Synthèse des composés.....	p.91
III.3. Résultats de l'étude.....	p.92
III.3.1. Domaine de trempe.....	p.92
III.3.2. Stabilité thermique à l'air.....	p.94
III.3.2.1. Diffraction X haute température.....	p.94
III.3.2.2. Analyse enthalpique différentielle.....	p.95
III.4. Composition du verre.....	p.98
III.4.1. Le fluor.....	p.98
III.4.1.1. Analyse thermogravimétrique.....	p.98
III.4.1.2. Dosage par électrode spécifique.....	p.100
III.4.2. La silice.....	p.103
III.4.2.1. La pesée.....	p.104
III.4.2.2. Infra-rouge.....	p.104
III.5. Mesures de conductivité.....	p.106
III.5.1. Etude de la conductivité en fonction de la composition.....	p.108
III.5.2. Etude à nombre d'ions O ²⁻ par formule constant.....	p.114
III.5.3. Etude à nombre d'ions F ⁻ par formule constant.....	p.120
III.5.4. Etude du comportement d'une phase vitrocéramique.....	p.122
III.5.4.1. Rappels bibliographiques.....	p.122
III.5.4.2. Comportement électrique d'oxyfluorures vitrocéramiques.....	p.122
III.6. Conclusion	

CHAPITRE IV : Caractérisations structurales.....	p.126
IV.1. Phase hexagonale.....	p.127
IV.1.1. La méthode de Rietveld.....	p.128
IV.1.1.1. Principe de la méthode.....	p.128
IV.1.1.2. Paramètres de l'affinement structural.....	p.129
IV.1.2. Résultats de l'affinement.....	p.130
IV.1.3. Description de la structure.....	p.133
IV.1.3.1. Environnement des anions.....	p.133
IV.1.3.2. Environnement des cations.....	p.137
IV.1.3.3. Enchaînement tridimensionnel.....	p.141
IV.2. Etude des verres par spectrométrie de diffusion Raman.....	p.143
IV.2.1. Produits de départ.....	p.143
IV.2.2. Produits synthétisés en tubes d'or.....	p.145
IV.2.3. Produits synthétisés en tubes de silice.....	p.150
CONCLUSION.....	p.155
ANNEXE.....	p.159

Les électrolytes solides ont fait l'objet, depuis de nombreuses années, de recherches intensives car ils constituent, dans différents domaines, une alternative séduisante aux électrolytes liquides classiques. Ils présentent en effet, par rapport à ces derniers, d'importants avantages dont les plus significatifs sont une moindre corrosivité, une excellente stabilité dimensionnelle, une bonne adaptabilité aux techniques de miniaturisation.

Leurs domaines d'applications sont très variés : générateurs électrochimiques, capteurs et électrodes spécifiques, membranes séparatrices, électrocatalyseurs ... Différents types d'électrolytes existent, qui se différencient par la nature des ions porteurs de charges - conducteurs cationiques, conducteurs anioniques, conducteurs mixtes - ainsi que par leurs caractéristiques chimiques et structurales : électrolytes cristallisés, électrolytes vitreux, électrolytes polymères.

Le laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide (LCPS) s'est intéressé depuis plusieurs années à la synthèse de nouveaux matériaux plus performants, tout particulièrement dans le domaine des conducteurs par ions O^{2-} . Des résultats très importants ont été obtenus, notamment avec la mise en évidence de la famille des BIMEVOX, permettant, pour la première fois, d'envisager le développement d'applications fonctionnant en continu, sous des densités de courant de plusieurs milliers d'ampères par m^2 , à des températures nettement inférieures à $500^\circ C$.

Parallèlement à ces travaux sur les oxydes, des investigations ont été entreprises au laboratoire sur les oxyfluorures. Ces matériaux peuvent en effet, pour certaines applications à moyenne température ($200-300^\circ C$), compléter ou remplacer les électrolytes oxydes. Ainsi, dans le domaine des capteurs, l'utilisation d'un électrolyte oxyfluorure permet de tirer partie de la mobilité élevée de l'ion fluor, d'une bonne sensibilité et d'une meilleure sélectivité aux variations de pression partielle d'oxygène, grâce à la présence de sites cristallographiques

adaptés au sein du matériau. Par rapport aux fluorures, les oxyfluorures sont en général plus simples à synthétiser et à stocker à cause de leur moindre sensibilité à l'humidité.

Alors que de très nombreux travaux ont été réalisés sur les fluorures, peu d'investigations ont porté sur les oxyfluorures. Parmi les études les plus importantes effectuées dans ce domaine, il faut citer le travail réalisé par C. FOLLET-HOUTTEMANE sur les phases du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ [1-2-3] et celui effectué par A. AFTATI au sein du diagramme $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-CdF}_2$ [4]. Ces deux auteurs mettent en évidence des électrolytes solides au sein desquels la conductivité est voisine de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 300°C . Cette convergence sur l'intérêt des phases oxyfluorures à base de bismuth, plomb et cadmium, alliée au très bon comportement des oxydes de ces mêmes cations, nous a conduit à entreprendre une étude systématique du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$.

Le premier chapitre concerne la synthèse et la caractérisation des différentes phases du système. Compte tenu de la présence de fluor dans les matériaux utilisés, les réactions sont réalisées en tube d'or scellé. Après synthèse puis trempe, les produits ont été systématiquement recuits à différentes températures afin de visualiser l'évolution des limites des domaines caractérisés.

Le second chapitre présente les résultats des mesures de conductivité réalisées dans chacun des domaines mis en évidence au premier chapitre. L'évolution y est analysée en fonction des caractéristiques spécifiques des phases et notamment de leur caractère cristallisé ou vitreux.

L'intérêt particulier présenté par la phase vitreuse nous a conduit à étudier des conditions de synthèse tendant à favoriser sa formation. La modification des conditions expérimentales a permis d'agrandir considérablement son domaine de trempe. La technique utilisée, les caractérisations analytiques et les résultats de nouvelles mesures de conductivité sur l'ensemble du domaine vitreux font l'objet du troisième chapitre. Les résultats présentés sont en outre complétés et comparés à ceux obtenus, après recuit, sur une phase intermédiaire de type vitrocéramique ainsi que sur la phase totalement recristallisée.

Les résultats d'une étude structurale par diffraction des rayons X sur poudre réalisée sur la phase cristallisée la plus conductrice, ainsi que ceux de mesures de diffusion Raman sur des échantillons cristallisés et vitreux sont présentés et discutés dans le quatrième chapitre.

Bibliographie

- 1 . C. FOLLET-HOUTTEMANE, Thèse es Sciences Physiques, Lille, 1987
- 2 . C. FOLLET-HOUTTEMANE, J.C. BOIVIN, J.C. CHAMPARNAUD-MESJARD and B. FRIT, *Solid State Ionics*, 57, 265, 1992
- 3 . C. FOLLET-HOUTTEMANE, J. CANONNE, J.C. BOIVIN, J.C. CHAMPARNAUD-MESJARD, D. MERCURIO and B. FRIT, *Solid State Ionics*, 66, 267, 1993
- 4 . A. AFTATI, Thèse de Doctorat, 1987, Limoges

CHAPITRE I

SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DU SYSTEME

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$ EN TUBES D'OR SCELLES

I.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Nous rappellerons ici les différents résultats des études réalisées sur des systèmes binaires et ternaires à base d'oxyfluorures de bismuth, de cadmium et de plomb.

I.1.1. Le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-CdF}_2$

Ce système a été étudié par A. AFTATI [1].

Sur le binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$, deux phases, notées I et γ , et un composé défini Bi_2CdO_4 ont été mis en évidence (figure I.1.). Les synthèses s'effectuent soit en nacelle d'or, soit en tube d'or scellé. Le traitement thermique est suivi d'une trempe à l'eau ou à l'air.

Le composé défini Bi_2CdO_4 est obtenu pur après un chauffage de 24 heures à 630°C , suivi de deux recuits de 10 heures à cette même température, des broyages intermédiaires étant nécessaires afin d'améliorer l'homogénéité du produit. Il est stable de l'ambiante à 650°C et se décompose à cette température en CdO et en phase I. En l'absence de monocristaux, les caractéristiques cristallographiques n'ont pas été déterminées.

La phase I apparaît du côté du binaire riche en Bi_2O_3 . Elle est de symétrie cubique centrée et son domaine d'existence varie considérablement avec la température de trempe (entre 650 et 750°C). Elle est stable de l'ambiante à 330°C .

La phase I a été également étudiée par T. GRAIA [2]. Le domaine de trempe est légèrement différent et dépend fortement des conditions de trempe des échantillons (figure I.2.).

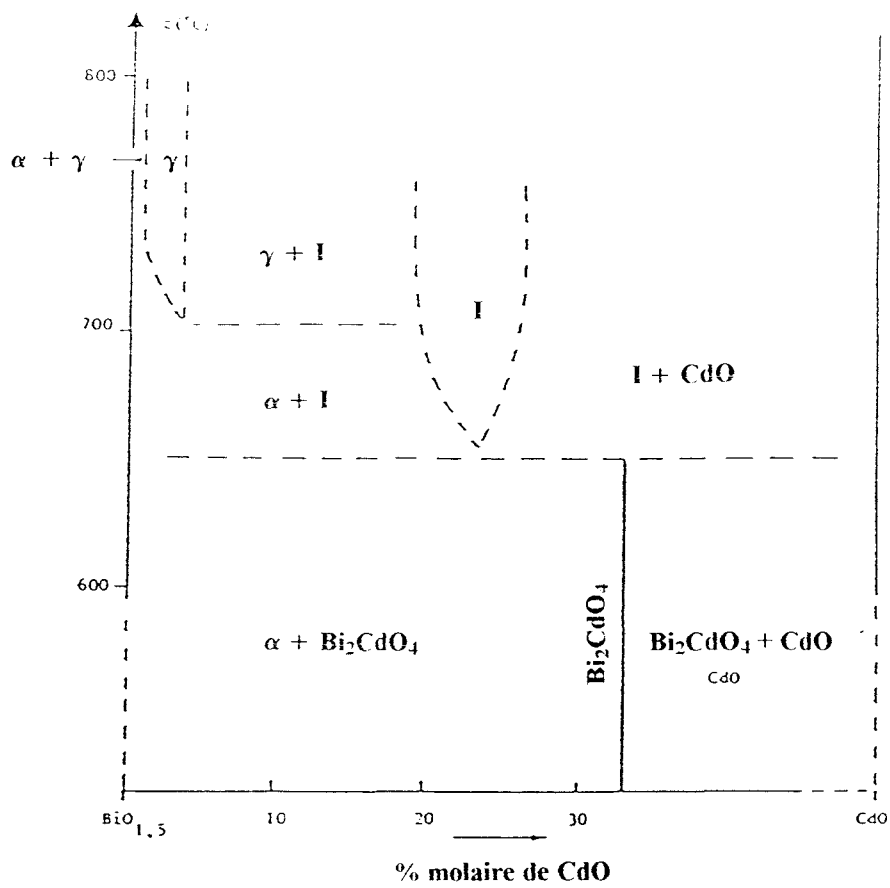


Figure I.1. : Domaine de trempe à l'air des phases I et γ
 du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ d'après A. AFTATI [1]

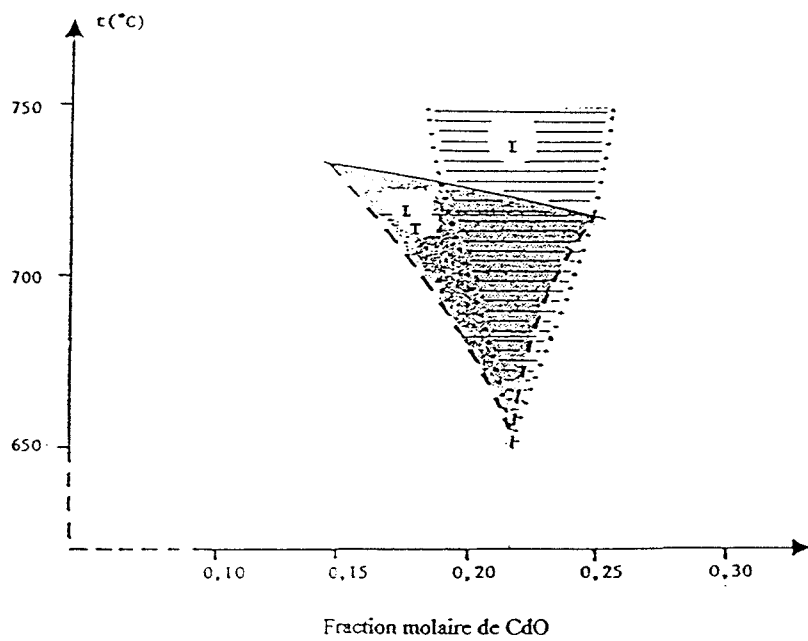


Figure I.2. : Domaine de trempe de la phase I, $\text{Bi}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}_{1,5-0,5x}$
 I_T Domaine obtenu par trempe à l'air (T. GRAIA) [2]
 I Détermination faite par A. AFTATI [1]

Les résultats de l'étude structurale réalisée par T. GRAIA et coll. [3] sur le composé de formule $\text{Bi}_{0,788} \text{Cd}_{0,212} \text{O}_{1,394}$ sont résumés dans le tableau I.1.

Symétrie	Cubique
Groupe d'espace	$\text{Im}3\text{m}$
Paramètre	$a = 4,281 \text{ \AA}$
d calculé	8,936
d observé	8,92
Z	2

Tableau I.1. : Caractéristiques structurales de $\text{Bi}_{0,788} \text{Cd}_{0,212} \text{O}_{1,394}$

Les mesures de conductivité réalisées par T. GRAIA [2] conduisent à des valeurs de σ modestes : $\sigma = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 270°C pour le composé $\text{Bi}_{1,648} \text{Cd}_{0,352} \text{O}_{2,824}$.

La phase γ est de symétrie cubique centrée. Elle existe au dessus de 700°C . Contrairement à la phase I et au composé défini qui peuvent être synthétisés en tubes d'or scellés, sa synthèse n'est réalisable qu'à l'air libre (présence de Bi^{5+} dans la phase). Son domaine d'existence est très restreint et proche de Bi_2O_3 .

Dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-CdF}_2$, trois phases, notées I, H et F ont pu être identifiées. La figure I.3. représente leur domaine de stabilité.

La phase I correspond à l'extension au sein du ternaire de la phase I du binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$. Sa conductivité reste faible, malgré l'introduction de CdF_2 dans le système :

$\sigma (270^\circ\text{C}) = 2,51 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ pour le composé $\text{Bi}_{1,42} \text{Cd}_{0,58} \text{O}_{2,6462} \text{F}_{0,1276}$ [1].

La phase H est isotype de la phase H de symétrie trigonale mise en évidence par C. FOLLET-HOUTTEMANE [4] dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$, système que nous détaillerons ultérieurement. L'étroitesse de son domaine d'existence n'a pas permis de réaliser des mesures de conductivité.

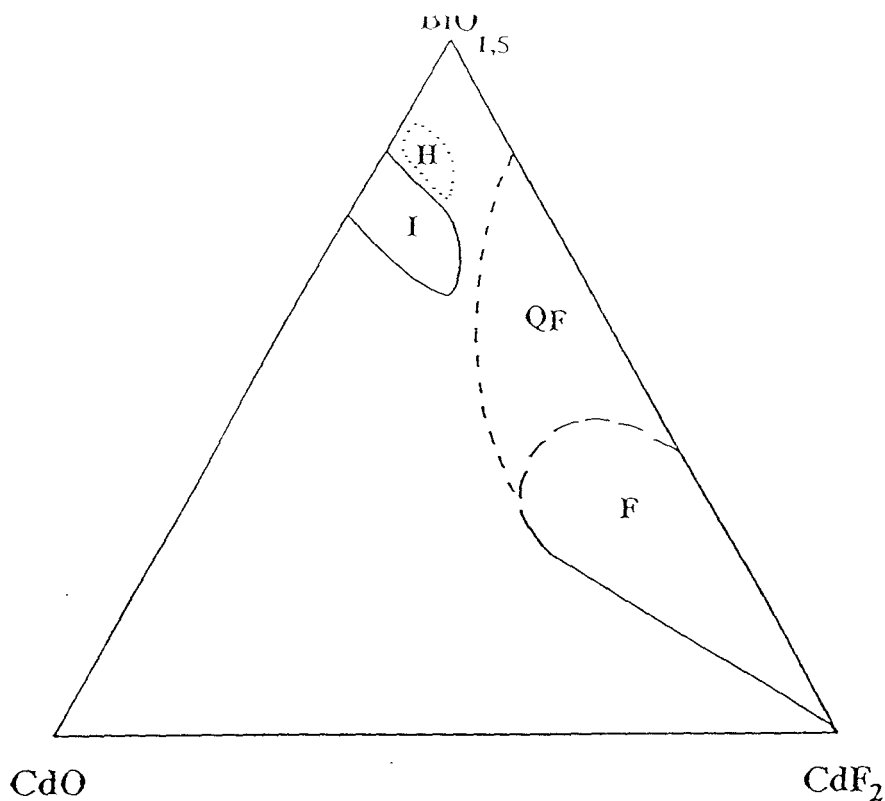


Figure 1.3. : Domaine de trempe des phases I, H, F et Q_F d'après A. AFTATI [1]

La phase F ne se forme qu'au dessus de 650°C . Elle correspond à l'extension de la solution solide (F , Q_F) appartenant au binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdF}_2$, qui comprend deux zones, la première correspondant à une solution solide cubique désordonnée de type fluorine (F), la seconde à une solution solide de symétrie quadratique (Q_F).

Ses propriétés électriques sont intéressantes :

$$\sigma (250^\circ\text{C}) = 1,29 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1} \text{ pour le composé } \text{Bi}_{0,8} \text{ Cd}_{1,2} \text{ O}_{1,2} \text{ F}_{2,4} [1].$$

1.1.2. Le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$

Ce système a été étudié par C. FOLLET-HOUTTEMANE [4]. La figure 1.4. représente les domaines de stabilité des phases de ce système.

Deux solutions solides et un composé défini ont été identifiés.

La première solution solide, notée Q, existe dans la partie riche en Bi_2O_3 . Elle possède une symétrie quadratique de structure apparentée à $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($a = 7,722(3)\text{\AA}$, $c = 5,774(4)\text{\AA}$ pour $\text{Bi}_{1,778} \text{ Pb}_{0,222} \text{ O}_{2,778} \text{ F}_{0,222}$), avec présence de surstructures [5]. Elle se décompose à 400°C . La conductivité de cette phase est faible. La moyenne des valeurs se situe aux environs de $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ à 230°C , $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 400°C .

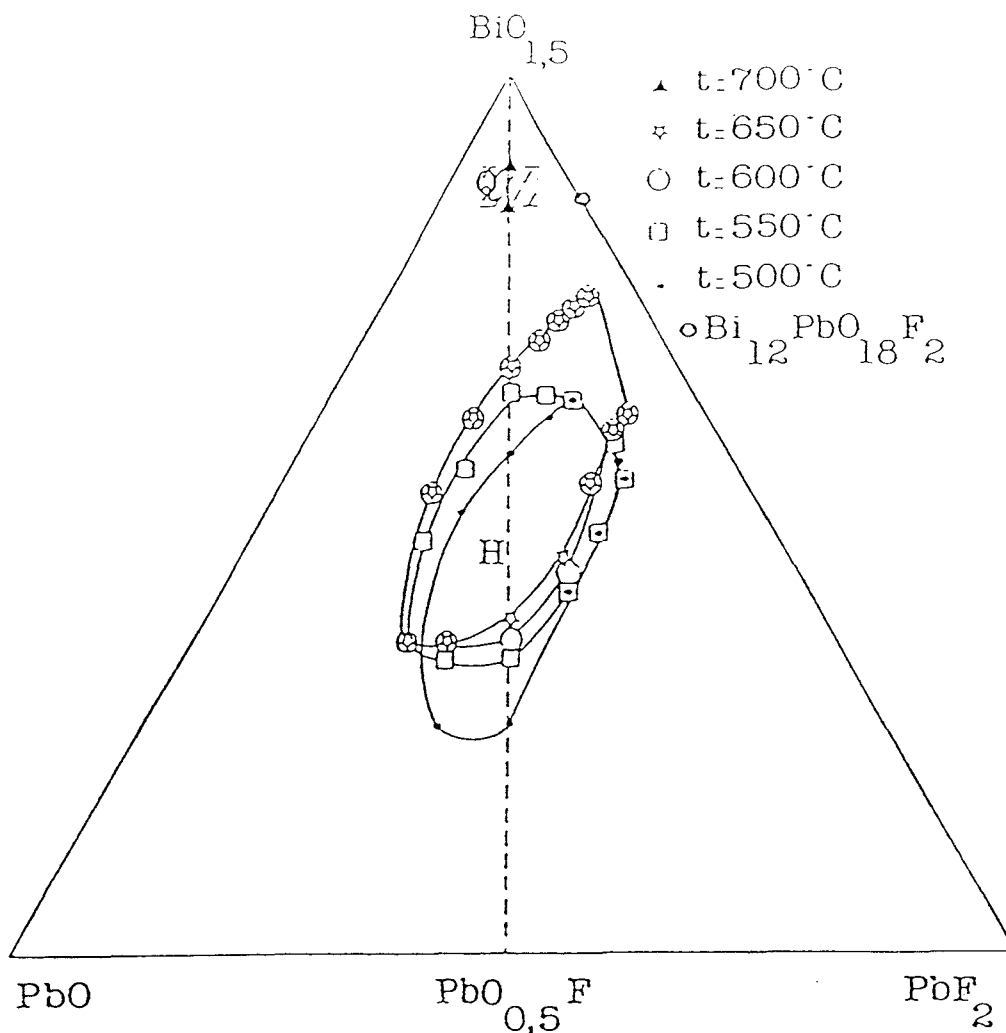


Figure 1.4. : Domaine de trempe des phases H et Q d'après C. FOLLET-HOUTTEMANE [4]

La seconde solution solide, notée H, cristallise avec une maille de symétrie hexagonale, et est isotype de A-La₂O₃ (a = 4,100(1), c = 6,088(2)Å pour BiPbOF ; G.S. P $\bar{3}$ m1). Elle est stable jusqu'à 400°C. Ses propriétés électriques sont intéressantes : pour le composé Bi_{0,52}Pb_{1,48}O_{1,52}F_{1,48}, σ (200°C) = 2,5.10⁻³ S.cm⁻¹ [4].

Le composé défini, Bi₁₂PbO₁₈F₂ est obtenu à 650°C.

Ses paramètres cristallins sont les suivants : a = 7,676(1) Å et c = 17,739(2) Å (G.S. P4₂/nmc)

La synthèse de ces produits a été réalisée en tubes d'or scellés, à des températures comprises entre 500 et 700°C puis trempe à l'eau.

I.2. PRODUITS DE DEPART

I.2.1. Bi₂O₃

Bi₂O₃ est décrit sous quatre formes allotropiques α , β , γ et δ . Les données, proposées par J.W. MEDERNACH et R.L. SYNDER [6], sont les suivantes :

- la forme α est de symétrie monoclinique (G.S. P2₁/c). Elle correspond à la variété stable à température ambiante. Sa structure a été établie par L.G. SILLEN [7] et confirmée par G. MALMROS [8].

Ses paramètres de maille sont : $a = 5,848(1) \text{ \AA}$

$$b = 8,166(1) \text{ \AA} \quad \beta = 113,0(1)^\circ$$

$$c = 7,510(1) \text{ \AA}$$

Son spectre de diffraction X est rappelé dans le tableau I.2.

- la forme δ apparaît en chauffant l'oxyde entre 730 et 825°C. Elle est de symétrie cubique (G.S. Fm3m) [9]. Son paramètre de maille est $a = 5,66 \text{ \AA}$. Sa structure est de type fluorine déficitaire en oxygène.

- la forme β est de symétrie quadratique (G.S. P4₂1c). Elle est métastable et peut être obtenue par trempe de l'oxyde fondu ou par chauffage de la bismuthite (Bi₂O₃-CO₂) [10].

Les paramètres de maille valent : $a = 7,7425 \text{ \AA}$; $c = 5,6313 \text{ \AA}$ [11].

- la forme γ , dont l'existence est très controversée, est isotype des phases sillénites Bi₁₂SiO₂₀ [12]. Elle est métastable et est obtenue par refroidissement lent de δ -Bi₂O₃. Cependant, sa formation semble conditionnée par la présence de traces d'oxydes étrangers. Son paramètre de maille est $a = 10,245 \text{ \AA}$ [13].

L'oxyde que nous avons utilisé, de forme α -Bi₂O₃, est un produit Aldrich à 99,9 % de pureté. Il est décarbonaté par chauffage pendant plusieurs heures à 600°C avant utilisation.

h	k	l	d (Å)
0	1	1	5,276
$\bar{1}$	1	1	4,498
$\bar{1}$	1	0	4,494
1	1	0	4,494
0	2	0	4,083
$\bar{1}$	0	2	3,622
0	2	1	3,516
0	0	2	3,456
$\bar{1}$	1	2	3,311
$\bar{1}$	2	1	3,254
1	2	0	3,253
$\bar{1}$	2	0	3,253
0	1	2	3,184
$\bar{2}$	1	1	2,753
$\bar{1}$	2	2	2,709
$\bar{2}$	0	2	2,694
$\bar{2}$	0	0	2,692
2	0	0	2,692
0	2	2	2,638
$\bar{2}$	1	2	2,559
$\bar{2}$	1	0	2,556
2	1	0	2,556
0	3	1	2,533
1	0	2	2,498
$\bar{1}$	3	1	2,430
$\bar{1}$	3	0	2,429
1	3	0	2,429
$\bar{1}$	1	3	2,392
1	1	2	2,389

Tableau I.2. : Spectre de diffraction X de α -Bi₂O₃

1.2.2. CdO

CdO cristallise dans le système cubique. Sa structure est de type NaCl (G.S. Fm3m). Son paramètre de maille est 4,698 Å. Son spectre de diffraction X est donné dans le tableau I.3..

h	k	l	d (Å)
1	1	1	2,712
2	0	0	2,349
2	2	0	1,661
3	1	1	1,416
2	2	2	1,355

Tableau I.3. : Spectre de diffraction X de CdO

L'oxyde de cadmium utilisé est un produit Alfa Products Ultrapur.

1.2.3. PbF₂

PbF₂ est décrit sous deux formes allotropiques : α et β .

- La forme α est de symétrie orthorhombique (G.S. Pmnb).

Ses paramètres de maille sont les suivants [14] : $a = 7,6357$ Å

$$b = 6,4269 \text{ Å}$$

$$c = 3,891 \text{ Å}$$

Le spectre de diffraction X de α -PbF₂ est rappelé dans le tableau I.4..

- La forme β est de symétrie cubique (G.S. Fm3m). Elle est obtenue par chauffage de α -PbF₂ à 200°C.

Le paramètre de maille a vaut 5,94 Å [15].

Le PbF₂ que nous avons utilisé, de forme α , est un produit Alfa Products de pureté 99,9 %.

h	k	l	d (Å)
2	0	0	3,818
1	0	1	3,467
2	1	0	3,282
0	2	0	3,213
1	1	1	3,051
2	2	0	2,459
1	2	1	2,357
3	0	1	2,130
3	1	1	2,022
0	0	2	1,945
4	0	0	1,909
2	3	0	1,868

Tableau I.4. : Spectre de diffraction X de α -PbF₂

I.3. ETUDE DU SYSTEME Bi₂O₃-CdO-PbF₂

I.3.1. Synthèse en tube d'or

Les produits de départ, Bi₂O₃ décarbonaté, CdO et PbF₂ sont pesés en proportions variables. Ils sont ensuite intimement broyés dans un mortier d'agate. Le mélange homogène est alors introduit dans un tube en or. Le tube scellé est porté à 750°C dans un four horizontal pendant une quinzaine de minutes. Cette température, supérieure à la température de fusion (entre 550 et 600°C suivant la composition) permet d'obtenir très rapidement une réaction complète. Au delà de 750°C, la pression à l'intérieur du tube devient trop importante, le tube se fragilise et des fuites se produisent systématiquement. Ce problème de fuites existe également quand le tube est maintenu trop longtemps à 750°C. Une durée de chauffe limitée est donc nécessaire à la synthèse de nos composés.

Une température de réaction inférieure conduit toujours à un mélange de phases. Ceci est imputable à la faible réactivité de CdO à l'état solide.

Après le traitement thermique, les tubes sont trempés le plus rapidement possible à l'eau. Afin de détecter les fuites éventuelles, les tubes sont systématiquement pesés avant et après le chauffage.

Le système a été étudié à 750°C. Les mélanges ont ensuite été recuits à des températures de 700, 650 et 600°C, puis trempés à l'eau.

I.3.2. Caractérisation des phases

Les différentes phases obtenues sont analysées par diffraction des rayons X à l'aide d'une chambre à focalisation de type Guinier-DeWolff (Enraf-Nonius) utilisant le rayonnement issu d'une anticathode de cuivre, rendu monochromatique par diffraction sur une lame courbe de quartz ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$).

Nous avons affiné les paramètres de maille des phases mises en évidence à l'aide de la méthode des moindres carrés, après étalonnage interne à l'aide de KCl.

Une chambre Guinier-Lenné haute température (Enraf-Nonius) permet de tester la stabilité thermique de nos produits, d'observer les modifications structurales qui peuvent avoir lieu. Pour cela, nous avons utilisé une grille porte-échantillon en or afin d'éviter toute interaction avec les échantillons lors de la montée en température.

L'évolution des composés en fonction de la température a également été étudiée par analyse calorimétrique différentielle (D.S.C.). Ces analyses sont effectuées à l'aide d'un appareillage Dupont Instrument 910 couplé avec un analyseur thermique de type 1090B. Les mesures ont été réalisées avec une vitesse de balayage de 10°C / min. Les valeurs des températures (en °C) et des flux de chaleur (en mV) sont enregistrées grâce à un logiciel "Thermic" élaboré par G. NOWOGROCKI [16]. Dans notre représentation des courbes, les pics dirigés vers le haut traduisent des transitions exothermiques, ceux dirigés vers le bas, des transitions endothermiques.

1.4. RESULTATS DE L'ETUDE

Trois phases notées I, H et G ont été mises en évidence dans le diagramme Bi_2O_3 - CdO - PbF_2 . La figure 1.5. représente leurs domaines d'existence à respectivement 750, 700, 650 et 600°C.

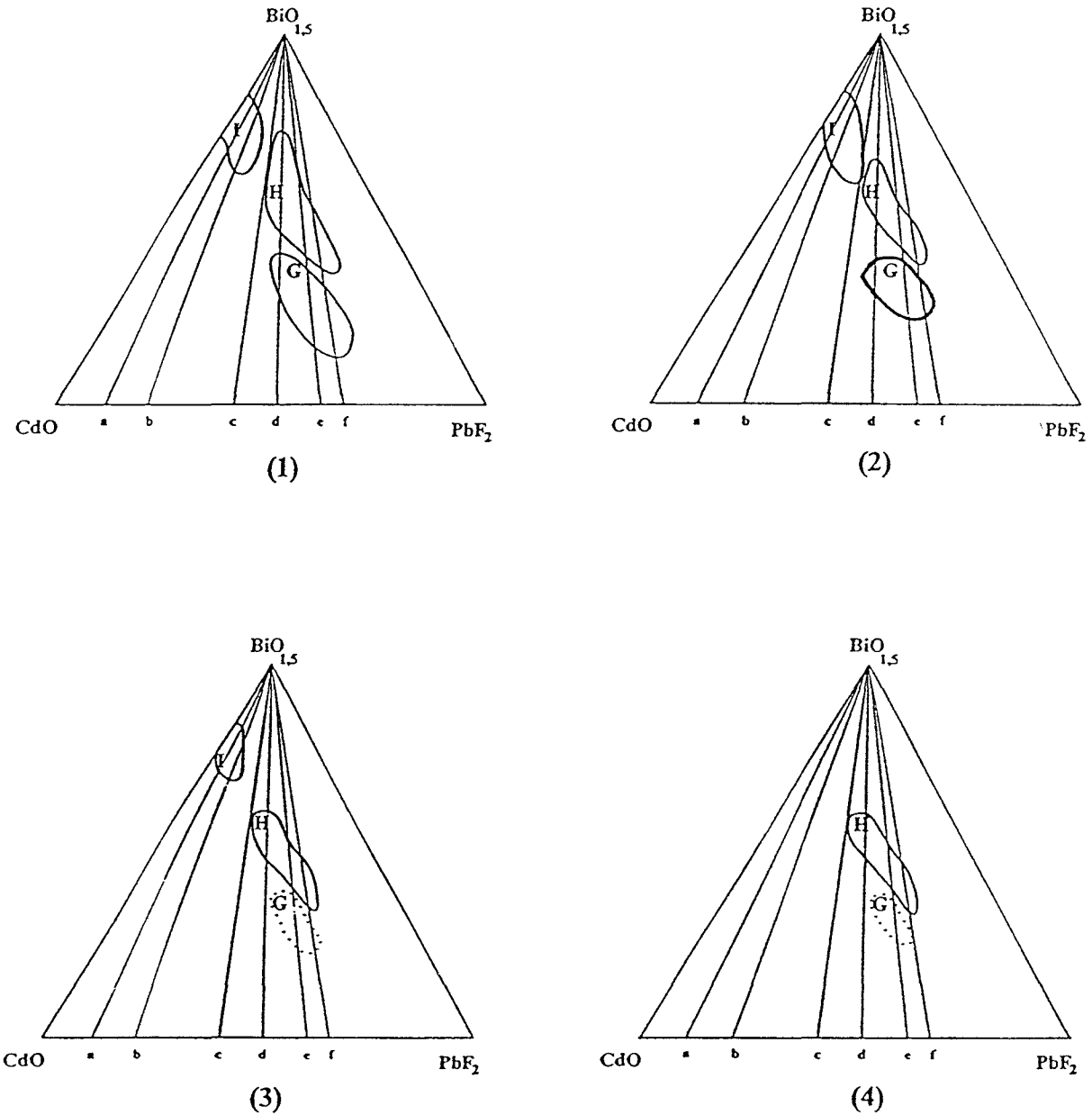


Figure 1.5. : Domaine de trempe des phases I, H et G

à 750°C (1), 700°C (2), 650°C (3) et 600°C (4) et

lignes de pseudo-binaires étudiées

1.4.1. Phase I

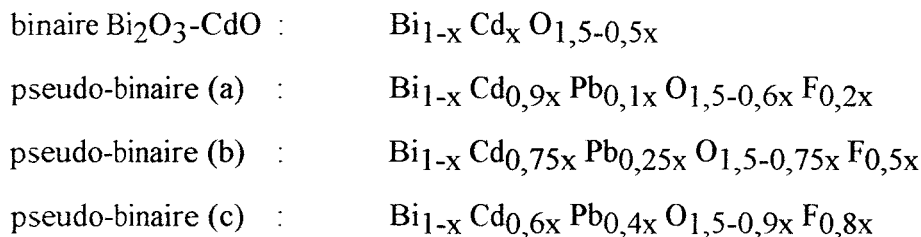
1.4.1.1. Domaine de trempe

Cette première solution solide, notée I est de symétrie cubique centrée et de type anti- α -AgI. Elle existe dans la partie du diagramme riche en Bi_2O_3 . Elle correspond à l'extension au sein du ternaire de la phase I, mise en évidence par A. AFTATI [1] et T. GRAIA [2] lors de l'étude du binaire Bi_2O_3 -CdO.

Elle a été étudiée à quatre températures 750, 700, 650 et 600°C. Son domaine de trempe varie nettement avec la température ; maximal à 750°C, il diminue à 700 et 650°C pour disparaître à 600°C. Il reste toutefois restreint pour toutes les températures étudiées.

Les produits obtenus sont fondus et de couleur jaune.

Nous avons travaillé sur le binaire Bi_2O_3 -CdO et sur trois lignes de pseudo-binaires notées respectivement (a), (b) et (c) pour la suite de notre étude ; par analogie avec AgI, la composition des échantillons est définie par rapport à la stoechiométrie MX. Le long des différents pseudo-binaires, les composés ont pour formule générale :



Les limites de composition de la phase I sont résumées dans le tableau I.5. selon les différentes températures de trempe étudiées.

Température de trempe (°C)	Pseudo-binaire	Limites de composition
750	binaire	$0,15 \leq x \leq 0,25$
	a	$0,17 \leq x \leq 0,32$
	b	$0,19 \leq x \leq 0,38$
700	binaire	$0,16 \leq x \leq 0,24$
	a	$0,17 \leq x \leq 0,30$
	b	$0,21 \leq x \leq 0,38$
	c	$0,34 \leq x \leq 0,41$
650	binaire	$0,17 \leq x \leq 0,23$
	a	$0,17 \leq x \leq 0,27$
	b	$0,24 \leq x \leq 0,32$

Tableau I.5. : Limites de composition obtenues en fonction de la température de trempe en (°C) pour les quatre lignes de pseudo-binaire ou binaire étudiées

Nous pouvons comparer notre domaine de trempe de la phase I sur le binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ avec les domaines déterminés antérieurement. La figure I.6. représente les domaines de trempe de la phase I trouvés par A. AFTATI [1], T. GRAIA [2] et nous-mêmes. Nos limites sont en bon accord avec celles trouvées par T. GRAIA [2]. Quasiment identiques à 700°C , nous avons pu préserver la phase à plus basse température (650°C) dans un plus large domaine de composition. Ceci provient de la différence de trempe : trempe à l'eau dans notre étude, trempe à l'air pour T. GRAIA. Cette différence de technique de trempe, peu significative à l'intérieur du domaine, devient sélective aux limites puisque la trempe à l'eau permet d'élargir considérablement le domaine d'existence.

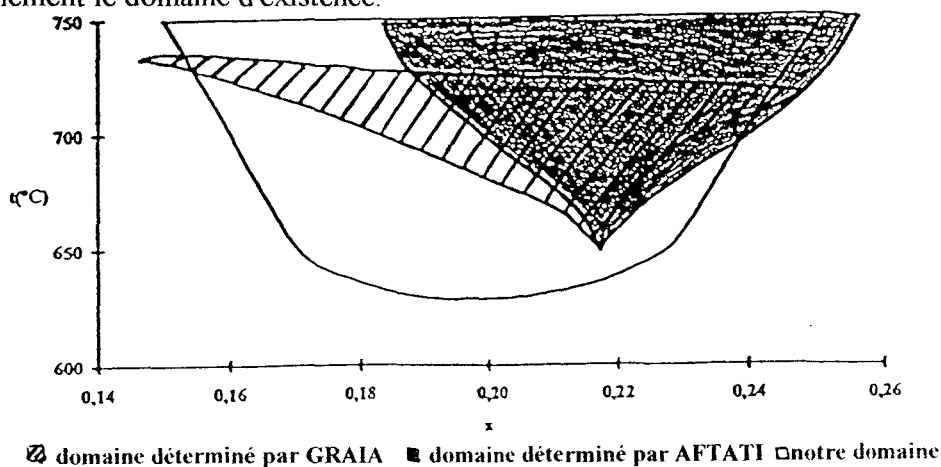


Figure I.6. : Domaines de trempe de la phase I sur le binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$

I.4.1.2. Etude de l'évolution du paramètre de la maille cubique

⇨ Binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$

Nous avons étudié l'évolution du paramètre de maille pour des échantillons trempés à 750°C en fonction de la composition sur le binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$: $\text{Bi}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}_{1,5-0,5x}$.

Le tableau I.6. présente le spectre caractéristique de la phase I pour la composition $x = 0,16$.

h	k	l	d (Å)
1	1	0	3,3718
2	0	0	2,3775
2	1	1	1,9385
2	2	0	1,6750
3	1	0	1,4933
2	2	2	1,3596

Tableau I.6.: Spectre de diffraction X de $\text{Bi}_{0,84}\text{Cd}_{0,16}\text{O}_{1,42}$

L'évolution du paramètre de maille sur le binaire est représentée sur la figure I.7..

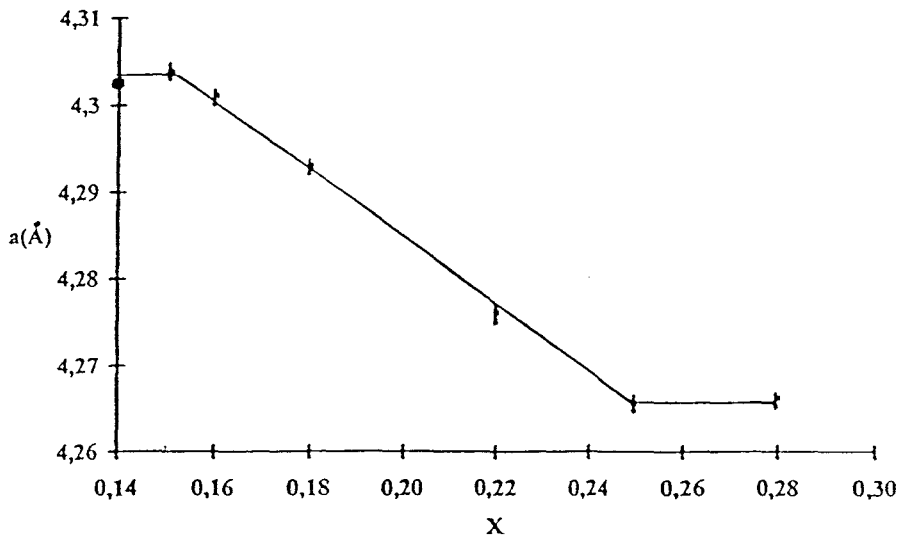


Figure I.7. : Evolution du paramètre a sur le binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ en fonction de la composition

Le paramètre diminue linéairement de 4,30 à 4,26 Å quand x augmente. Cette évolution est en accord avec la substitution progressive du bismuth Bi^{3+} , de rayon 1,02 Å par du cadmium Cd^{2+} , de rayon plus petit 0,95 Å, ainsi qu'avec la diminution du nombre d'oxygène par maille.

Pour le composé $x = 0,28$, seules les raies de la phase I sont visibles.

Cependant, la valeur du paramètre, pour cette composition, identique à celle obtenue pour la composition $x = 0,26$, prouve que nous sommes déjà dans un domaine biphasé. Le cliché de la composition $x = 0,30$, présentant à la fois les raies de CdO et de la phase I, confirme cette hypothèse.

C'est donc l'évolution du paramètre de maille qui permet de délimiter précisément le domaine d'existence de la phase I.

Les paramètres sont en bon accord avec ceux déterminés par A. AFTATI [1] et T. GRAIA [2] sur le binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$.

⇒ **Pseudo-binaires (a) et (b)**

Les figures I.8. et I.9. représentent l'évolution du paramètre a en fonction de la composition pour des échantillons trempés à 750°C respectivement sur les pseudo-binaires (a) et (b).

L'évolution ici n'est plus linéaire, ceci est dû à l'introduction des ions Pb^{2+} dans la maille. Cependant, le paramètre continue de diminuer progressivement quand x augmente. Les ions Pb^{2+} , de plus grosse taille que Bi^{3+} ($r = 1,19$ Å), ne sont pas en quantité suffisante pour inverser l'évolution du paramètre le long des pseudo-binaires. Néanmoins, il faut remarquer que pour une même valeur de x, quand nous passons du pseudo-binaire (a) au pseudo-binaire (b), la valeur du paramètre augmente. Le remplacement de Cd^{2+} par Pb^{2+} dans la maille se caractérise bien par une augmentation du paramètre de maille.

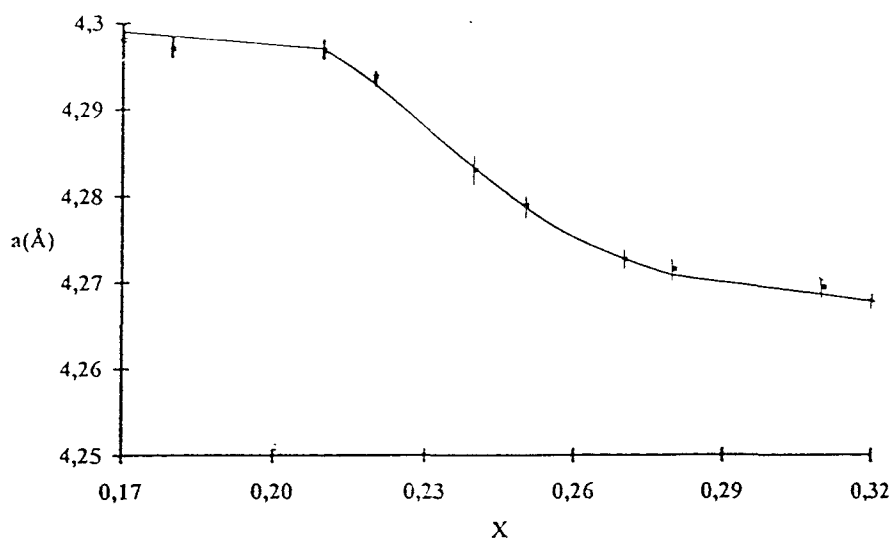


Figure I.8. : Evolution du paramètre a en fonction de la composition le long du pseudo-binaire (a)

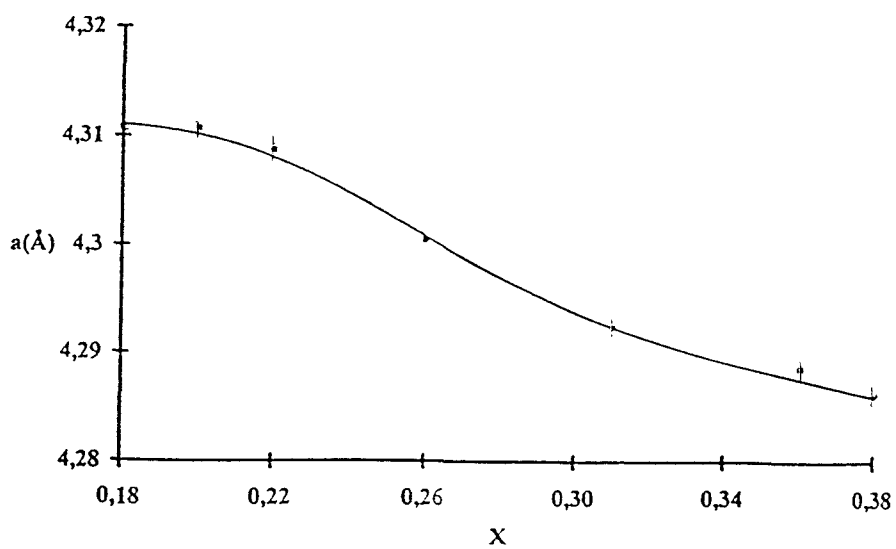


Figure I.9. : Evolution du paramètre a en fonction de la composition le long du pseudo-binaire (b)

I.4.1.3. Stabilité thermique à l'air

⇒ Diffraction X Haute Température (D.X.H.T.)

Un cliché haute température a été réalisé sur un composé du pseudo-binaire (a) : $x = 0,27$, de formule $\text{Bi}_{0,73} \text{Cd}_{0,243} \text{Pb}_{0,027} \text{O}_{1,338} \text{F}_{0,054}$.

La figure I.10. montre l'évolution des raies de diffraction X en fonction de la température. Il y a une transition de phase à partir de 370°C .

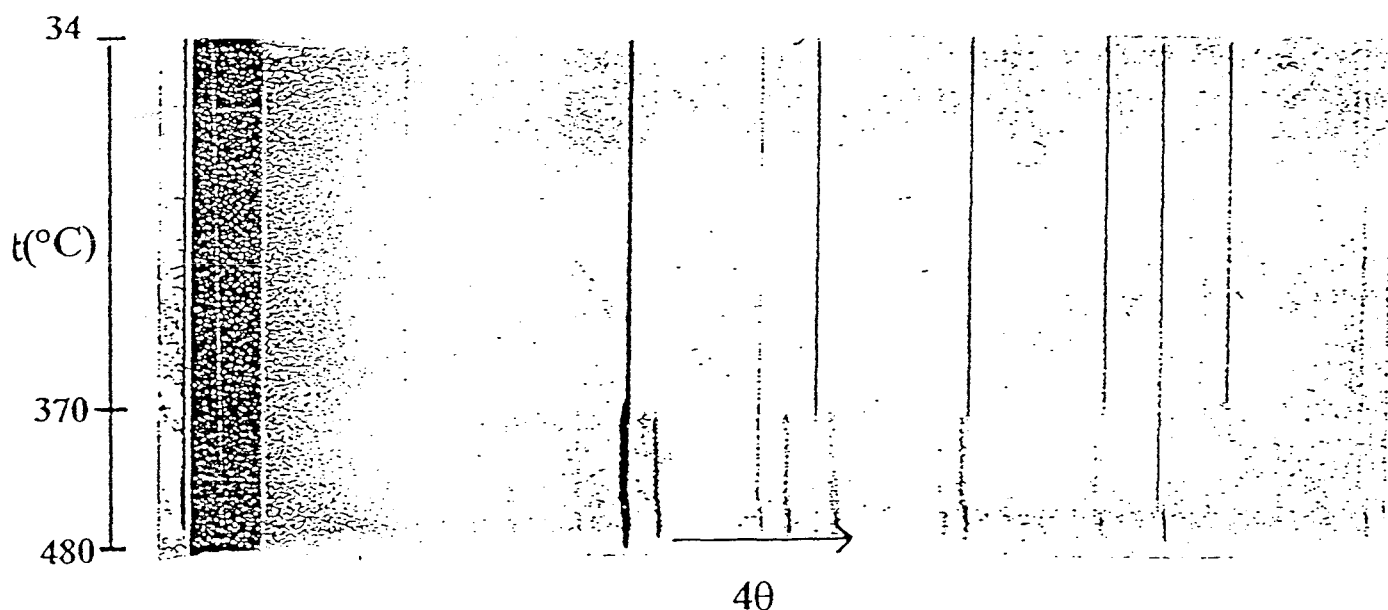


Figure I.10. : Cliché de diffraction X en fonction de la température

de $\text{Bi}_{0,73} \text{Cd}_{0,243} \text{Pb}_{0,027} \text{O}_{1,338} \text{F}_{0,054}$

⇒ Analyse Calorimétrique Différentielle (D.S.C.)

Une analyse calorimétrique différentielle a été réalisée sur le même composé que précédemment, de l'ambiante à 500°C . La figure I.11. représente cette D.S.C. Dans ces conditions la phase est stable jusqu'à 340°C .

⇒ Analyse Thermogravimétrique (A.T.G.)

La figure I.12. représente l'A.T.G. du même composé. Aucune variation de la ligne de base n'est observée. Il n'y a pas de changement de composition lors de la transition de phase de la phase I.

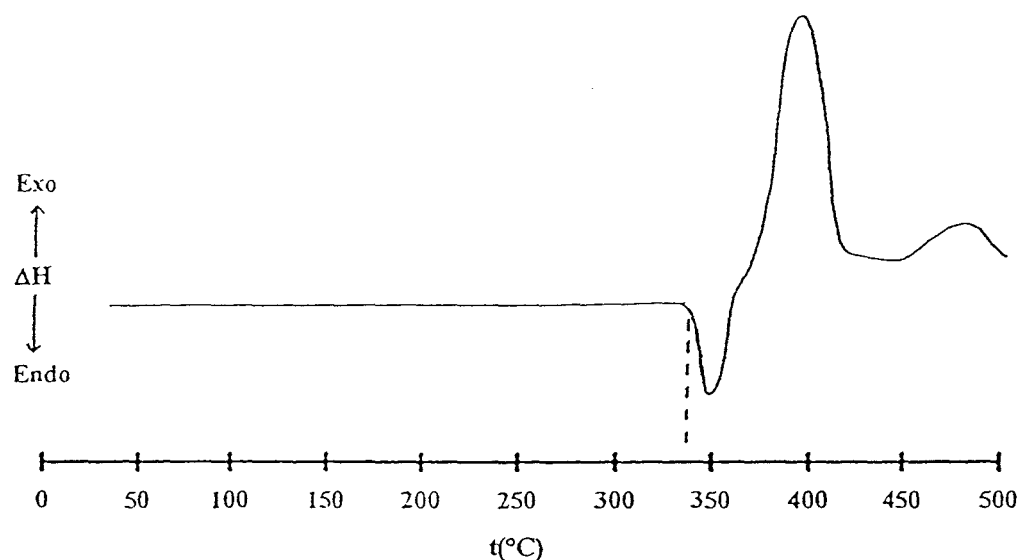


Figure L11. : D.S.C. de $\text{Bi}_{0,73} \text{Cd}_{0,243} \text{Pb}_{0,027} \text{O}_{1,338} \text{F}_{0,054}$

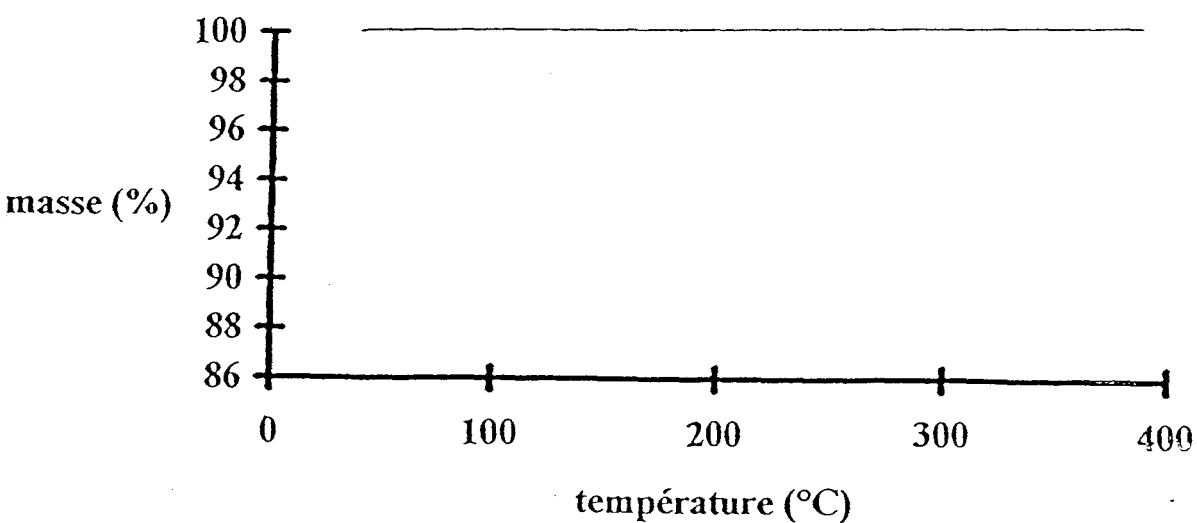


Figure L12. : A.T.G. de $\text{Bi}_{0,73} \text{Cd}_{0,243} \text{Pb}_{0,027} \text{O}_{1,338} \text{F}_{0,054}$

I.4.2. Phase H

I.4.2.1. Domaine de trempe

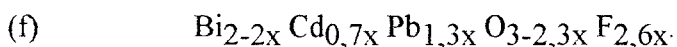
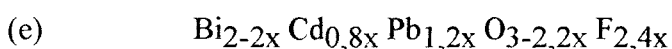
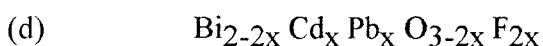
Cette solution solide, notée H, est de symétrie trigonale, isotype de A-La₂O₃. Elle est de même type que la phase H mise en évidence par C. FOLLET-HOUTTEMANE [4] dans le système Bi₂O₃-PbO-PbF₂.

Elle a été étudiée à quatre températures : 750, 700, 650 et 600°C.

Son domaine de trempe, maximal à 750°C, diminue avec la température.

Les produits obtenus sont de couleur jaune dans la partie plus riche en Bi₂O₃, de couleur blanche dans la partie plus riche en PbF₂. Ils ne sont obtenus purs qu'à l'état fondu.

Pour étudier plus précisément cette phase, nous avons travaillé sur la ligne centrale (d) et sur deux pseudo-binaires qui seront notés (e) et (f) dans la suite de notre étude ; par analogie avec la phase H présente dans le diagramme Bi₂O₃-PbO-PbF₂, nous avons défini la composition des échantillons par rapport à la stoechiométrie M₂X₃. Le long des lignes d, e, f, les différents composés ont pour formule générale :



Les limites de composition de la phase H sur chaque ligne de pseudo-binaire étudiée suivant la température de trempe sont résumées dans le tableau I.7. :

Température de trempe (°C)	Pseudo-binaire	Limites de composition
750	d	$0,26 \leq x \leq 0,50$
	e	$0,41 \leq x \leq 0,57$
	f	$0,46 \leq x \leq 0,64$
700	d	$0,34 \leq x \leq 0,50$
	e	$0,46 \leq x \leq 0,58$
	f	$0,50 \leq x \leq 0,62$
650	d	$0,41 \leq x \leq 0,53$
	e	$0,49 \leq x \leq 0,62$
	f	$0,53 \leq x \leq 0,66$
600	d	$0,41 \leq x \leq 0,52$
	e	$0,49 \leq x \leq 0,62$
	f	$0,53 \leq x \leq 0,66$

Tableau I.7: Limites de composition de la phase H en fonction de la température de trempe (°C) pour les trois lignes de pseudo-binaire étudiées

I.4.2.2. Etude de l'évolution des paramètres de maille

⇒ Pseudo-binaire (d)

L'évolution des paramètres de maille le long de la ligne centrale (d) préparée à 750°C est représentée sur la figure I.13. La variation des paramètres a la même allure que celle obtenue dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ [4], le paramètre a étant inférieur dans notre diagramme, le paramètre c restant du même ordre de grandeur. Il existe pour $x \cong 0,42$ un maximum pour a et V et un minimum pour le paramètre c.

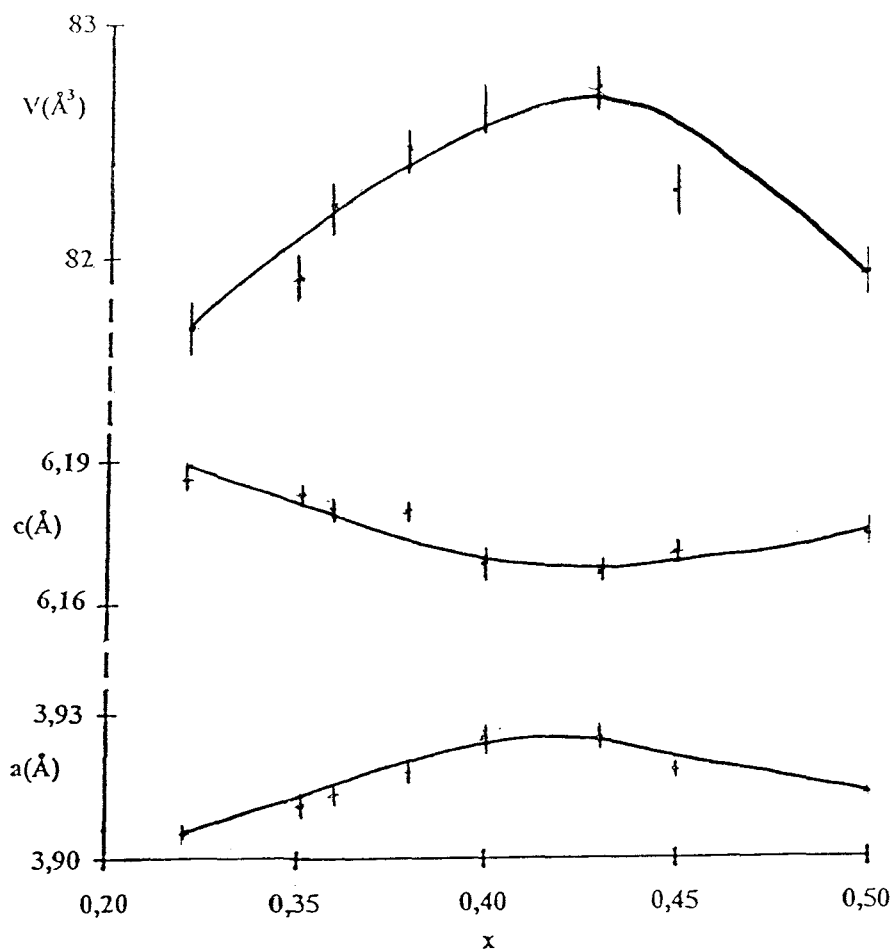


Figure I.13. : Evolution des paramètres et du volume de la maille en fonction de la composition le long du pseudo-binaire (d)

⇒ **Pseudo-binaires (e) et (f)**

Les figures I.14. et I.15. représentent l'évolution des paramètres a et c ainsi que le volume de la maille pour les pseudo-binaires (e) et (f). Nous pouvons observer une évolution nette des paramètres de maille en fonction de la composition. Le paramètre a et le volume de maille diminuent avec x , tandis que le paramètre c augmente.

Il est difficile de comparer l'évolution des paramètres entre les trois lignes étudiées car les domaines sont peu concordants. Néanmoins, le volume de la maille augmente quand nous nous rapprochons du binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$. Ceci s'explique par l'introduction croissante d'ions Pb^{2+} , de rayon plus important dans la maille.

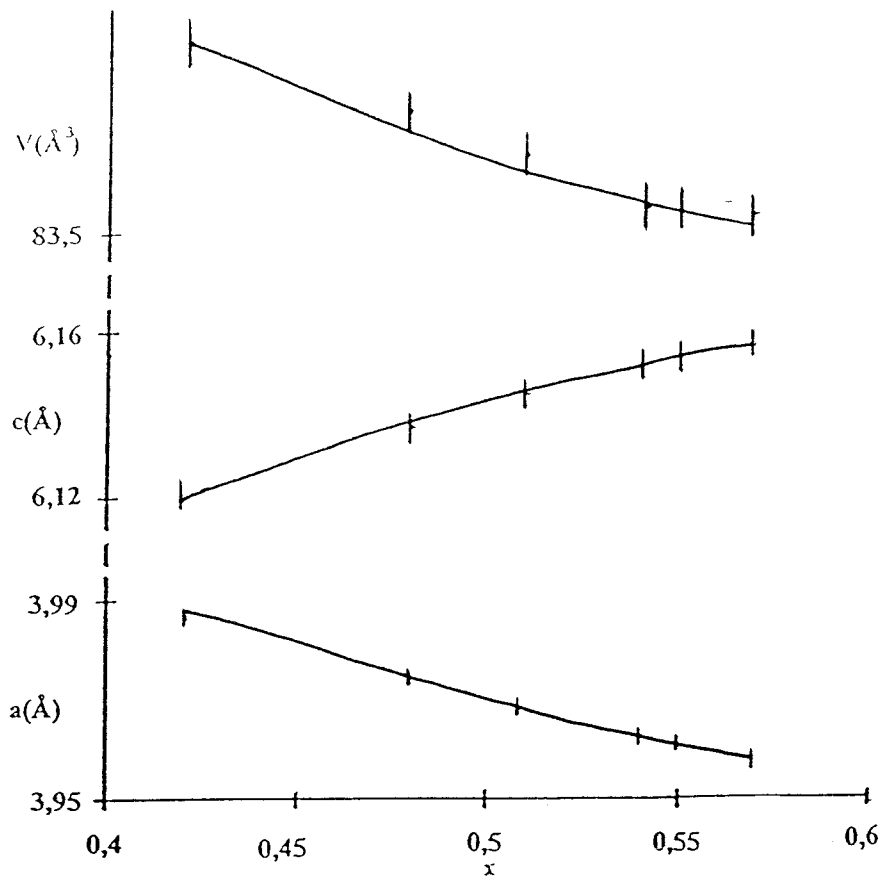


Figure L14. : Evolution des paramètres et du volume de maille en fonction de la composition le long du pseudo-binaire (e)

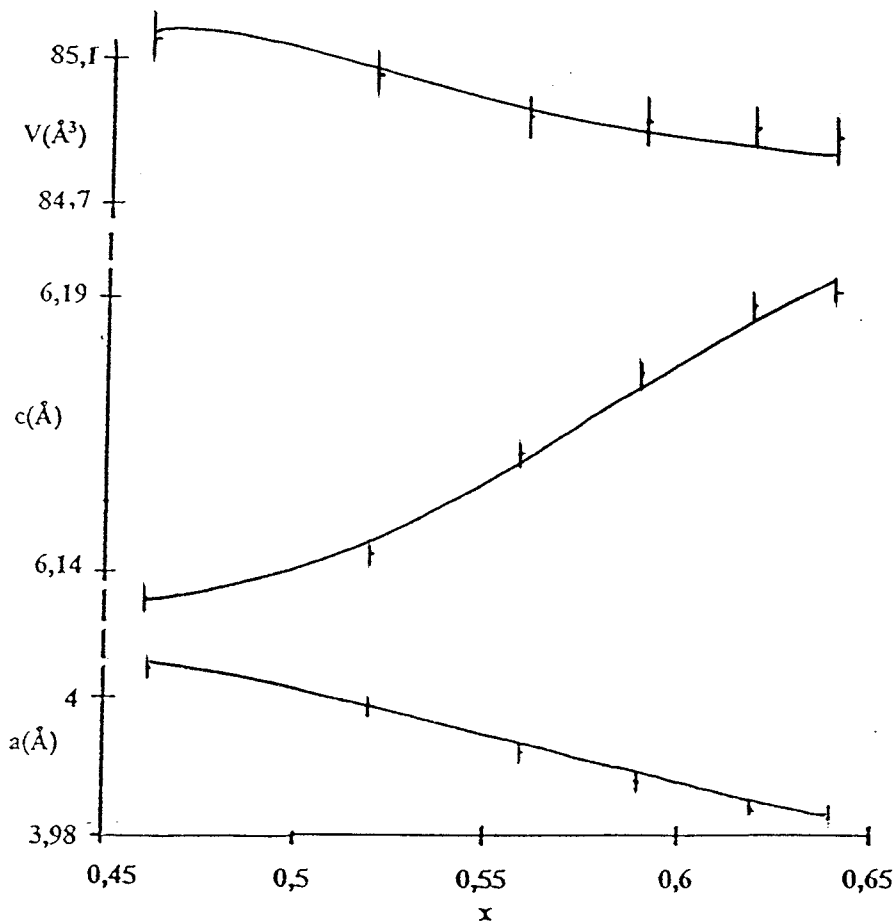


Figure L15. : Evolution des paramètres et du volume de la maille en fonction de la composition le long du pseudo-binaire (f)

I.4.2.3. Etude de la stabilité thermique à l'air

⇒ Diffraction X Haute Température (D.X.H.T.)

La figure I.16. représente l'évolution du cliché de diffraction X en fonction de la température pour un composé du pseudo-binaire (d) :

$x = 0,45$, de formule $\text{Bi}_{1,1} \text{Cd}_{0,45} \text{Pb}_{0,45} \text{O}_{2,1} \text{F}_{0,9}$.

Il y a une transition de phase à 320°C .

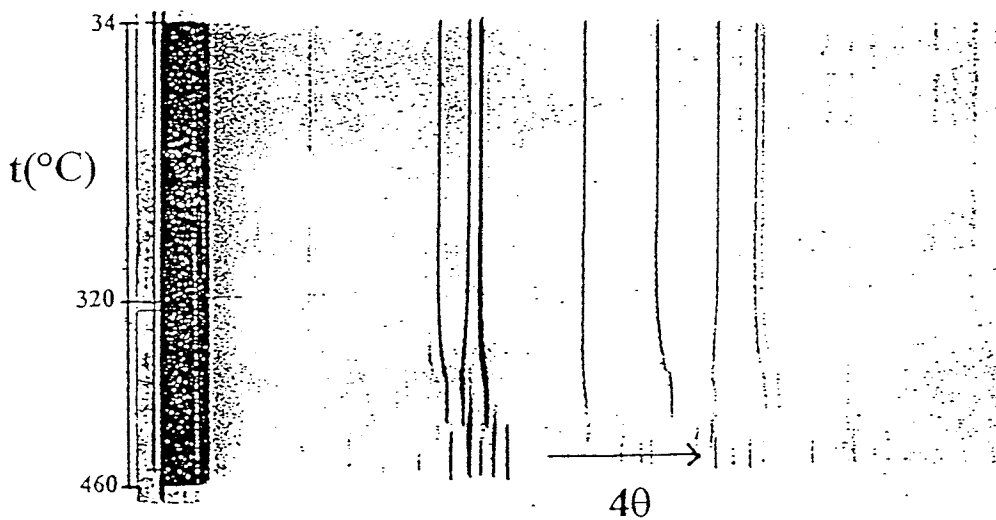


Figure I.16. : Cliché de diffraction X en fonction de la température
de $\text{Bi}_{1,1} \text{Cd}_{0,45} \text{Pb}_{0,45} \text{O}_{2,1} \text{F}_{0,9}$

⇒ Analyse Différentielle Calorimétrique (D.S.C.)

Une analyse enthalpique différentielle a été réalisée de l'ambiante à 400°C sur le même composé que précédemment. La phase est stable jusqu'à 300°C puis un important pic exothermique indique la transition de phase. La figure I.17. représente cette D.S.C..

⇒ Analyse Thermogravimétrique (A.T.G.)

L'analyse thermogravimétrique indique une perte de masse à partir d'environ 300°C, signalant le départ du fluor. La transition de phase correspond donc à une dégradation de la phase H, c'est à dire à un changement de composition du composé. L'A.T.G. est représentée figure I.18..

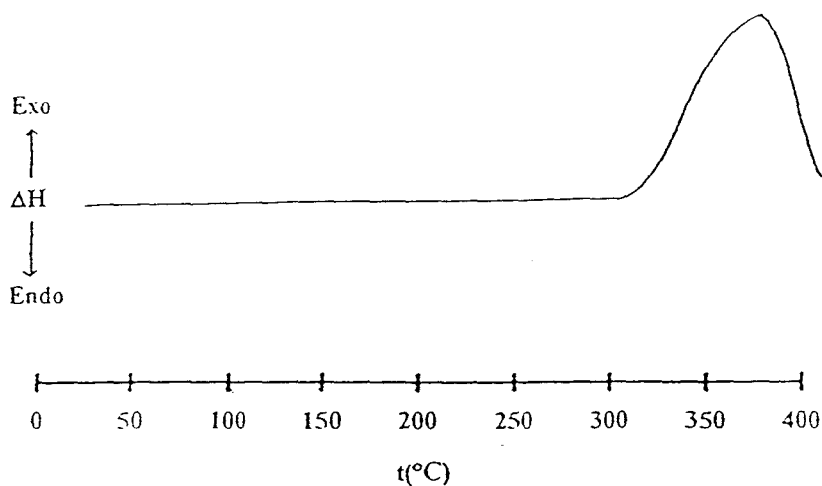


Figure I.17. : D.S.C. de $\text{Bi}_{1,1} \text{Cd}_{0,45} \text{Pb}_{0,45} \text{O}_{2,1} \text{F}_{0,9}$

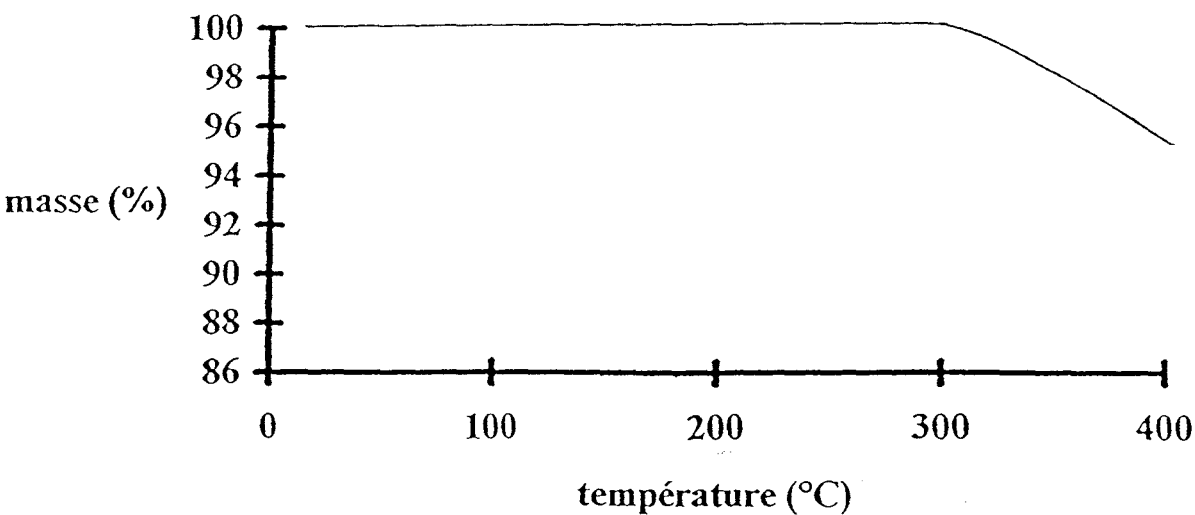


Figure I.18. : A.T.G. de $\text{Bi}_{1,1} \text{Cd}_{0,45} \text{Pb}_{0,45} \text{O}_{2,1} \text{F}_{0,9}$

I.4.3. Phase G

I.4.3.1. Domaine d'existence

Un domaine de phase amorphe aux rayons X a été mis en évidence dans le diagramme. Un certain nombre de caractérisations, développées ultérieurement, permet d'affirmer qu'il s'agit d'une phase vitreuse.

Cette phase vitreuse est notée G. Son domaine a été délimité à 750 et 700°C. Etant donné la restriction du domaine avec la diminution de la température, les limites n'ont pas été précisément étudiées à 650 et 600°C.

Ce domaine se situe juste en dessous de celui de la phase hexagonale. Entre les deux, il existe un intervalle biphasé de phase H et de phase G. Ceci est visible sur les clichés de diffraction X. En effet, dans le domaine de phase hexagonale, les raies sont parfaitement définies. Dans le domaine biphasé, leur intensité s'affaiblit de plus en plus. Elles disparaissent complètement dans le domaine vitreux.

Les produits obtenus sont blancs et fondus.

Comme pour la phase H, les formules des composés ont été écrites par rapport à la stoechiométrie M_2X_3 .

Les limites du domaine à 750°C sont les suivantes : (d) $0,56 \leq x \leq 0,66$

(e) $0,63 \leq x \leq 0,86$

(f) $0,70 \leq x \leq 0,87$

I.4.3.2. Caractéristiques thermiques à l'air

⇒ Diffraction X Haute Température (D.X.H.T.)

Un spectre de diffraction X haute température a été réalisé sur un composé de la ligne centrale, $x = 0,60$ de formule $Bi_{0,8} Cd_{0,6} Pb_{0,6} O_{1,8} F_{1,2}$. Le cliché obtenu est donné par la figure I.19..

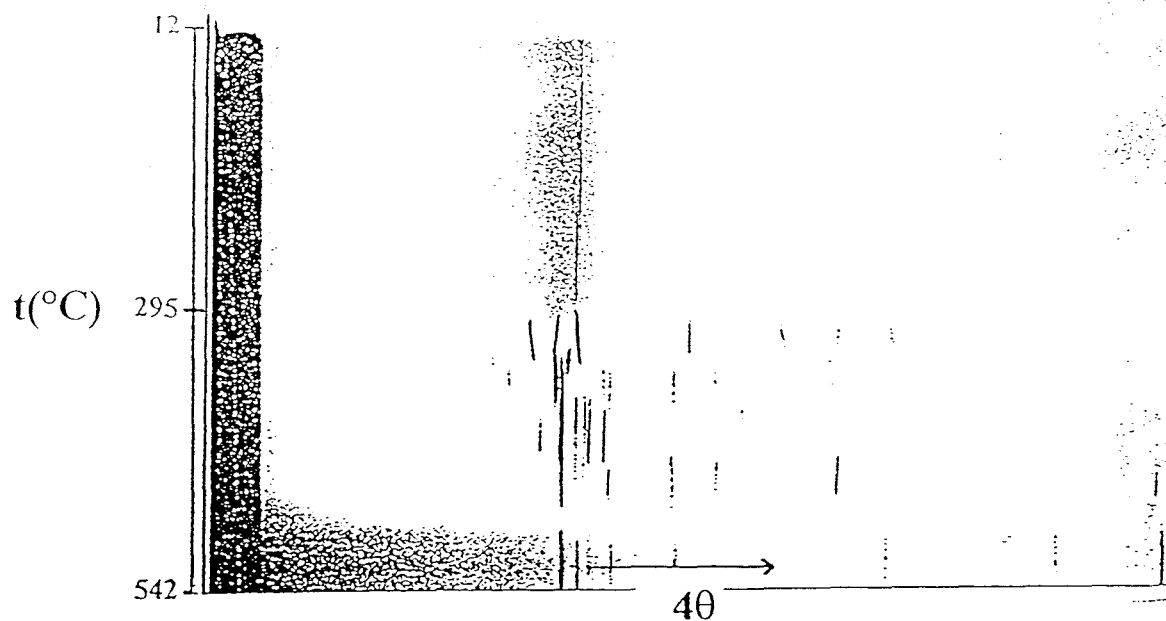


Figure I.19. : Cliché de diffraction X en fonction de la température
de $\text{Bi}_{0,8} \text{Cd}_{0,6} \text{Pb}_{0,6} \text{O}_{1,8} \text{F}_{1,2}$

Nous observons l'apparition de raies aux environs de 295°C . Au delà de cette température, le verre recristallise en une phase hexagonale de type H, signalée précédemment. Cette phase H se dégrade vers 340°C . Ceci correspond au départ du fluor à partir de cette température. Cette température est pratiquement la même que celle obtenue pour la dégradation de la phase H de notre diagramme.

⇒ Analyses thermiques différentielles (D.S.C.)

L'étude par D.S.C. nous permet de déterminer les températures caractéristiques des verres :

- la température de transition vitreuse, T_g , qui correspond au changement de pente de la ligne de base ; l'existence d'une telle transition prouve que nous sommes bien en présence d'un verre,
- la température de recristallisation, T_c , qui correspond au pic exothermique.

Cette méthode ne nous permet pas de déterminer la température de fusion de nos verres. En effet, ces analyses étant réalisées à l'air, il y a départ du fluor (dégradation de la phase H) avant la fusion de l'oxyfluorure.

La figure I.20. représente la D.S.C. du composé $x = 0,60$ du pseudo-binaire (d).

Nous obtenons les températures caractéristiques suivantes :

- $T_g = 262^\circ\text{C}$

- $T_c = 310^\circ\text{C}$.

La valeur de T_c obtenue par D.S.C. est légèrement supérieure à celle obtenue par D.X.H.T. ; ceci provient de la différence d'échantillons entre les deux méthodes, la D.S.C. utilisant un échantillon massif d'une centaine de milligrammes de produit, la D.X.H.T. ne nécessitant que quelques milligrammes de poudre déposés en couche fine sur une grille d'or et du programme de chauffe différent.

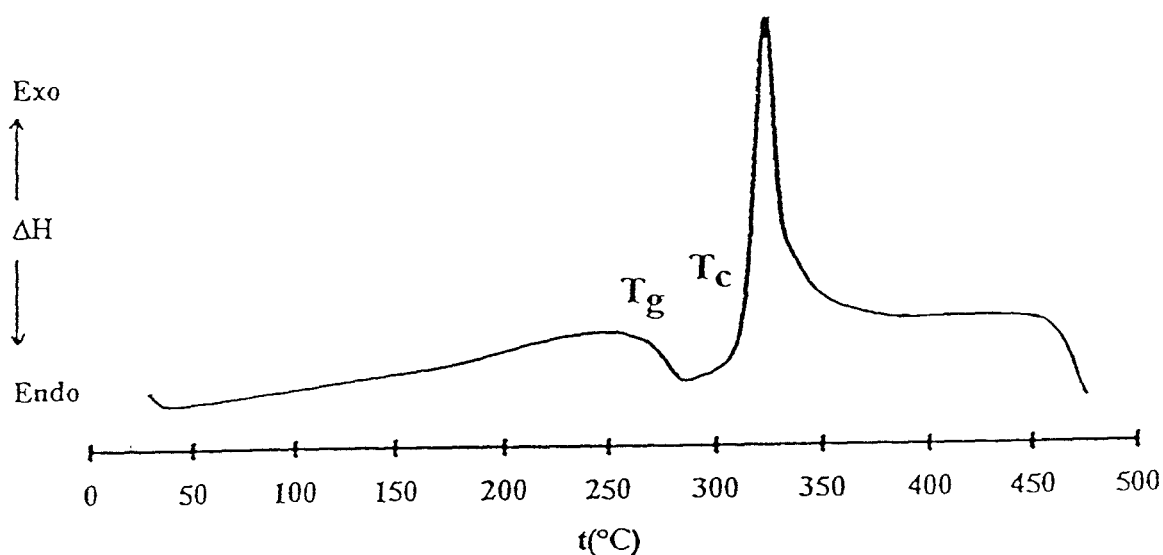


Figure I.20. : D.S.C. de $\text{Bi}_{0,8}\text{Cd}_{0,6}\text{Pb}_{0,6}\text{O}_{1,8}\text{F}_{1,2}$

Nous avons étudié la variation des températures de transition vitreuse et de recristallisation en fonction du rapport fluor / oxygène pour un certain nombre de composés de la phase vitreuse ainsi que les températures de dégradation de la phase recristallisée, notées T_H . Le tableau I.8. regroupe les résultats obtenus.

Compositions	F / O	Tg (°C)	Tc (°C)	T _H (°C)
Bi _{0,45} Cd _{0,3025} Pb _{0,2475} O _{0,9775} F _{0,495}	0,506	276	327	400
Bi _{0,37} Cd _{0,3465} Pb _{0,2835} O _{0,9015} F _{0,567}	0,629	268	313	380
Bi _{0,37} Cd _{0,2835} Pb _{0,3465} O _{0,8385} F _{0,693}	0,826	254	304	355
Bi _{0,27} Cd _{0,3285} Pb _{0,4015} O _{0,7335} F _{0,803}	1,095	231	283	330
Bi _{0,3} Cd _{0,245} Pb _{0,455} O _{0,695} F _{0,91}	1,309	218	277	330
Bi _{0,23} Cd _{0,2695} Pb _{0,5005} O _{0,6145} F _{1,001}	1,629	200	260	310
Bi _{0,38} Cd _{0,567} Pb _{1,053} O _{1,137} F _{2,106}	1,852	191	240	300
Bi _{0,2} Cd _{0,24} Pb _{0,56} O _{0,54} F _{1,12}	2,074	183	229	300

Tableau I.8. : Variation de Tg, Tc et T_H en fonction du rapport F/O pour différents composés de la phase vitreuse

L'analyse du tableau montre que les taux de fluor et d'oxygène ont une réelle influence sur les températures caractéristiques des verres. La courbe représentant les températures Tg et Tc en fonction du rapport F / O est donnée par la figure I.21..

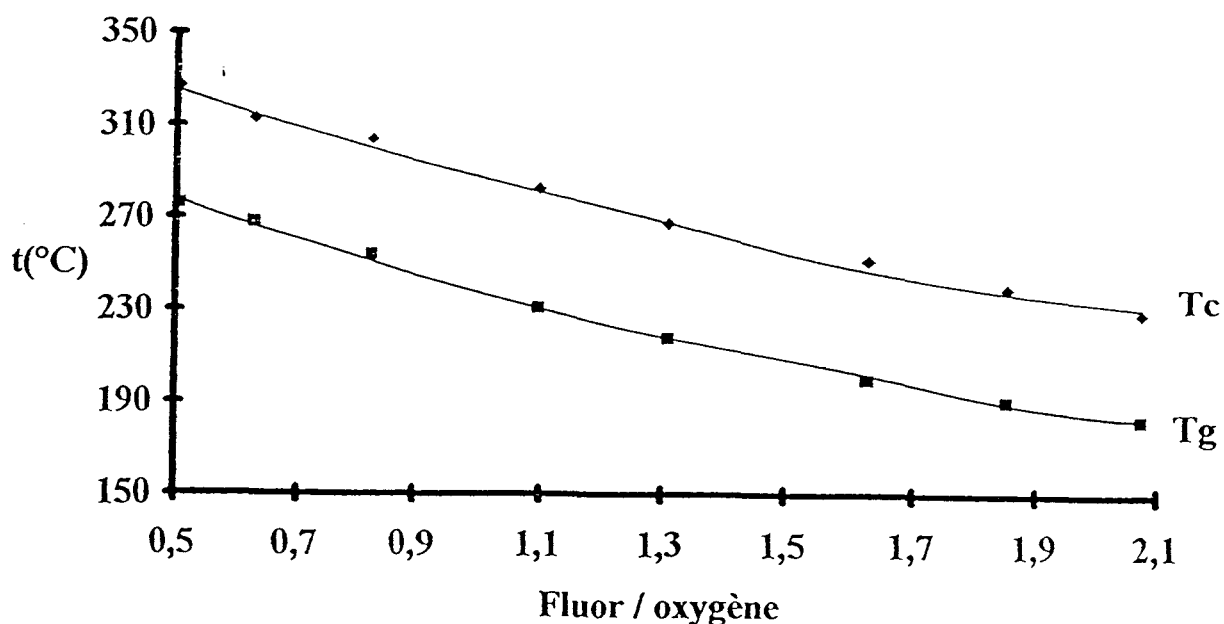


Figure I.21. : Variation de Tg et Tc en fonction du rapport fluor / oxygène

Quand le rapport fluor / oxygène augmente, les températures T_g et T_c diminuent. Ce phénomène a été observé par B. GOVINDA RAO [17] et sera discuté dans la suite de l'étude. Pour l'ensemble du domaine vitreux, les températures de transition vitreuse varient de 180 à 280°C, celles de recristallisation de 230 à 330°C. L'écart entre T_g et T_c est indépendant du rapport fluor / oxygène et reste pratiquement constant dans tout le domaine.

⇒ Analyse thermogravimétrique (A.T.G.)

La figure I.22. représente l'A.T.G. du composé $x = 0,60$ du pseudo-binaire (d). Une perte de masse est observée à partir d'environ 360°C. Le pourcentage de perte de masse indique qu'il s'agit du départ du fluor. La température de dégradation de la phase recristallisée est proche de celle obtenue pour le même composé en D.X.H.T. (340°C).

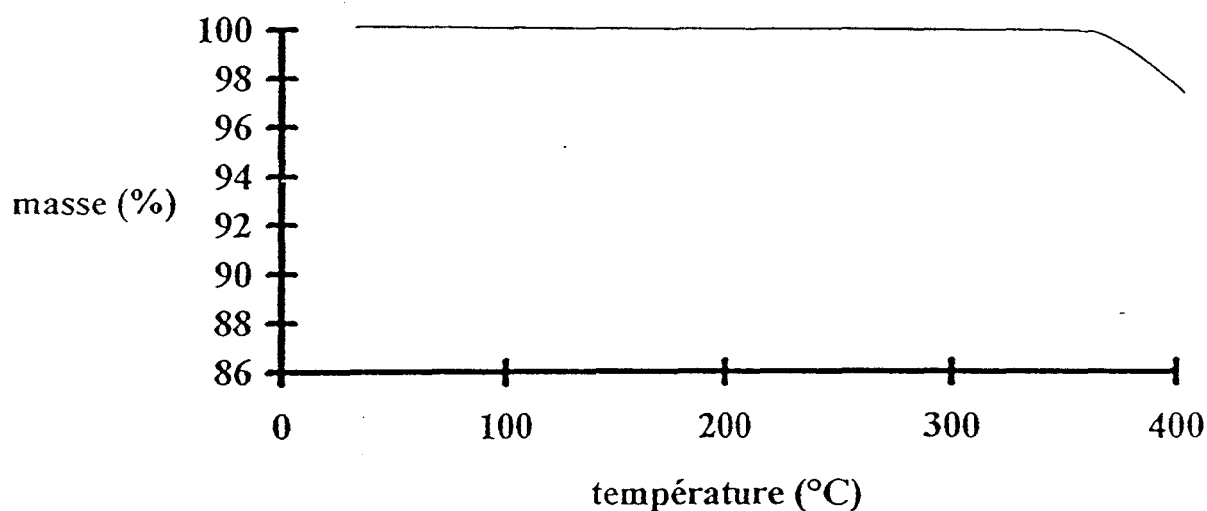


Figure I.22. : A.T.G. de $\text{Bi}_{0,8}\text{Cd}_{0,6}\text{Pb}_{0,6}\text{O}_{1,8}\text{F}_{1,2}$

I.5. CONCLUSION

L'étude du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$, réalisée en tubes d'or scellés à 750°C , a permis de mettre en évidence trois phases, une phase de symétrie cubique centrée, notée I, isotype de celle présente dans les systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ [2] et $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-CdF}_2$ [1], une phase de symétrie trigonale, notée H, isotype de la phase H identifiée dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ [4], et enfin une nouvelle phase vitreuse notée G.

Les mélanges seront, dans la suite de l'étude, uniquement préparés à 750°C , puisque c'est à cette température que les domaines d'existence des différentes phases sont les plus importants.

Les températures limites de stabilité des trois phases ont été déterminées ; elles seront choisies comme limite supérieure pour l'étude de la conductivité.

Bibliographie

1. A. AFTATI, Thèse de doctorat, Limoges, 1987.
2. T. GRAIA, Thèse de doctorat, Lille, 1987.
3. T. GRAIA, P. CONFLANT and J. C. BOIVIN, *Solid State Ionics*, 18-19, 751, 1986.
4. C. FOLLET-HOUTTEMANE, Thèse ès Sciences Physiques, Lille, 1987.
5. A. TAIRI, J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD, D. MERCURIO et B. FRIT,
Rev. Chim. Min. , 21, 680, 1984.
6. J. W. MEDERNACH and R. L. SYNDER, *J. Amer. Ceram. Soc.* , 61, 11, 1978.
7. L. G. SILLEN, *Z. Kristallogr.* , 103, 274-90, 1941.
8. G. MALMROS, *Acta. Chem. Scand.* , 24 [2], 384-96, 1970.
9. G. GATTOW, H. SCHROEDER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* , 318 [3-4], 176-89, 1962.
10. E. M. LEVIN and R. S. ROTH, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* , Sect. A, 68 [2], 189-95, 1964.
11. B. AURIVILLIUS and G. MALMROS, *Trans. R. Inst. Technol.* , Stockolm, N°291,
p 3, 1972.
12. L. G. SILLEN, *Ark. Kemi.* , *Mineral. Geol.* , 12 A [18], 1-15, 1937.
13. W. C. SCHLUMB and E. S. RITTNER, *J. Am. Chem. Soc.* , 65 [6], 1055-60, 1943.
14. R. G. W. WYCKOFF, *Crystal Structures*, vol. 1, Wiley Intersciences, New-York,
134-37, 1963.
15. Y. SAUKA, *Z. Fiz. Khim.* , SSSRR, 25, 41, 1952.
16. G. NOWOGROCKI, programme non publié.
17. B. GOVINDA RAO, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 80, 3491-3501, 1984.

La technique utilisée pour étudier le système électrode - électrolyte solide - électrode est la spectroscopie d'impédance complexe [1]. La méthode est développée en annexe.

II.1. ELABORATION DES ECHANTILLONS

Deux types d'échantillons ont été utilisés : des blocs fondus, des pastilles.

II.1.1. Les blocs fondus

Les phases décrites dans le chapitre précédent ne sont obtenues pures qu'à l'état fondu. Lors de la trempe à l'eau des mélanges en fusion dans des tubes d'or scellés, nous pouvons figer, à l'intérieur des tubes, des blocs de produits relativement gros (plusieurs millimètres d'épaisseur). Ces blocs présentent l'intérêt d'être très compacts. Leur compacité, mesurée pour les trois phases mises en évidence dans le diagramme, est de l'ordre de 90 %.

Cependant, leur forme peu géométrique pose un certain nombre de problèmes. Tout d'abord, il est difficile de calculer précisément leur surface et leur épaisseur, données essentielles au calcul des valeurs de conductivité. En outre, les surfaces peu planes de ces blocs rendent difficile leur positionnement dans la cellule de mesure. Un mauvais positionnement

engendre alors de mauvais contacts électriques entre l'électrolyte solide et les électrodes et les valeurs de conductivité sont alors approximatives.

C'est pourquoi un polissage a été effectué avant de réaliser les mesures de conductivité.

II.1.2. Les pastilles

Pour réaliser les pastilles, les blocs fondus obtenus en tube d'or sont tout d'abord finement broyés en mortier d'agate. La poudre est ensuite introduite dans un moule puis comprimée à l'aide d'une presse hydraulique, afin d'obtenir des pastilles cylindriques de 5 mm de diamètre et de 2 à 5 mm d'épaisseur.

Les compacités des pastilles ainsi préparées sont faibles (de l'ordre de 50 à 60 %) et leur tenue mécanique est généralement insuffisante pour réaliser les mesures dans de bonnes conditions.

Le frittage à l'air et à une température proche de la température de fusion est impossible pour les matériaux étudiés. En effet, les phases se dégradent entre 200 et 300°C. En outre, les phases pures ne sont obtenues à l'état fondu qu'en tubes d'or scellés.

Afin d'améliorer la compacité, nous avons effectué des recuits de plusieurs jours, voire plusieurs semaines suivant la composition, à des températures légèrement inférieures aux températures de dégradation de nos produits. Pour chaque composition étudiée, un échantillon témoin a été recuit en même temps, broyé en fin de recuit et son cliché de diffraction X réalisé afin de vérifier que le produit ne se soit pas altéré.

Ceux-ci ont permis d'améliorer considérablement la compacité (environ 85 %).

II.2. METALLISATION DES ECHANTILLONS

Afin d'assurer de bons contacts électriques entre l'électrolyte solide et les électrodes de la cellule de mesure, il est nécessaire d'effectuer un dépôt métallique sur les faces des échantillons.

Nous avons utilisé, compte tenu de la présence d'oxydes corrosifs, des électrodes d'or, déposées par la technique du "sputtering".

II.3. SYSTEME DE MESURE

Le système de mesure est schématisé sur la figure II.1..

Il comprend :

- un analyseur de fonction de transfert de type Solartron 1170,
- un calculateur Normerel qui permet de piloter le Solartron et grâce auquel les divers paramètres de l'expérience sont introduits. Il permet également d'enregistrer les mesures et de tracer les courbes d'impédance complexe.

Les paramètres de mesures sont analysés et transmis pour exécution, soit au Solartron pour la gamme de fréquence et la tension d'attaque, soit à un micro-ordinateur Tandy modèle 100 pour la régulation de température du four.

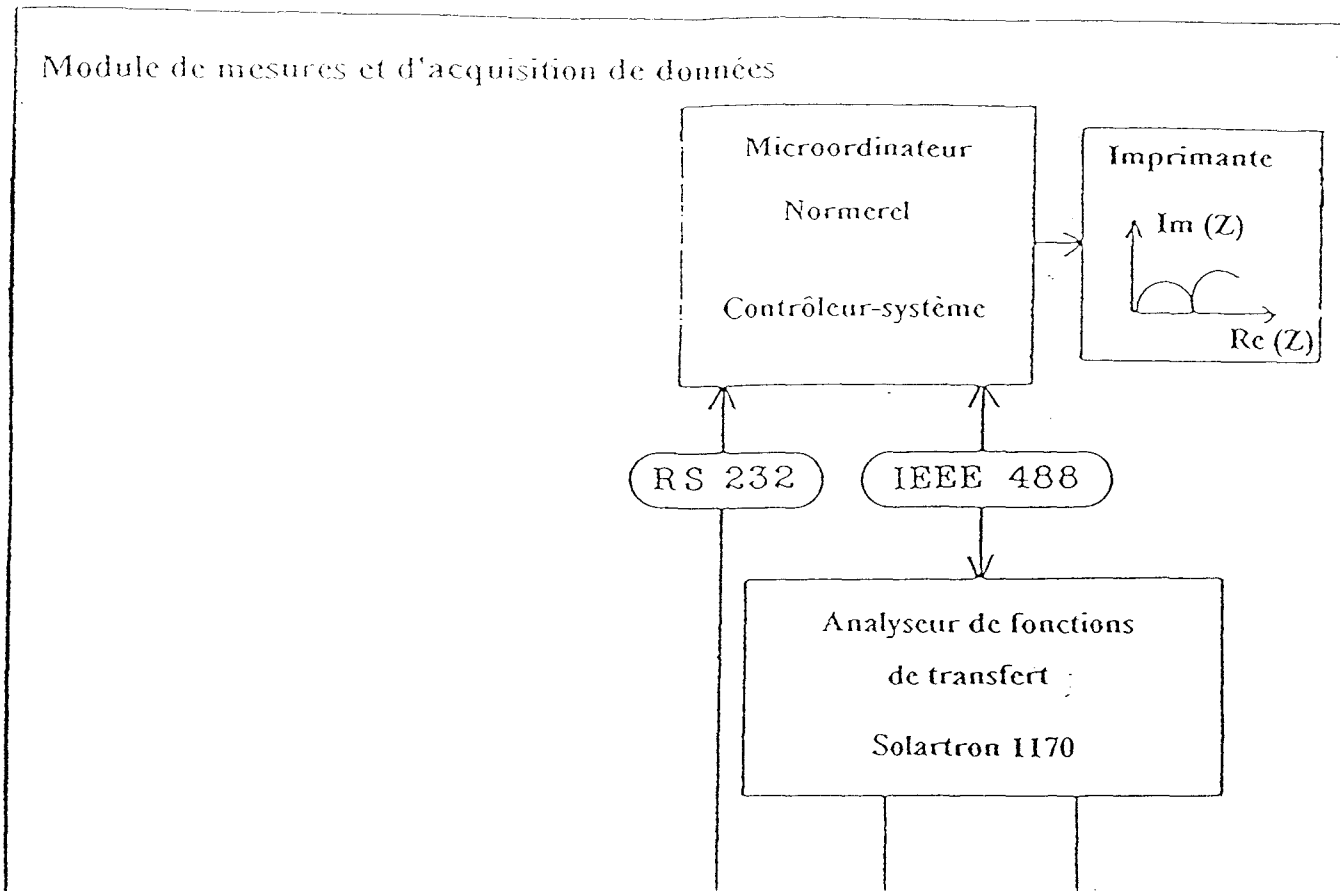
II.4. CELLULE DE MESURE

La figure II.2. décrit cette cellule.

L'enveloppe extérieure (1) et (2) est constituée d'une gaine en pyrex. Elle permet le passage étanche (3) des contacts électriques (4) et du thermocouple (5) (thermocoax).

En outre, deux passages pour gaz munis de robinets à vide (6) et de rodages sphériques permettent de purger l'installation à l'aide d'une pompe à palettes (7) et d'introduire un gaz desséché (8).

Module de mesures et d'acquisition de données



Module de régulation

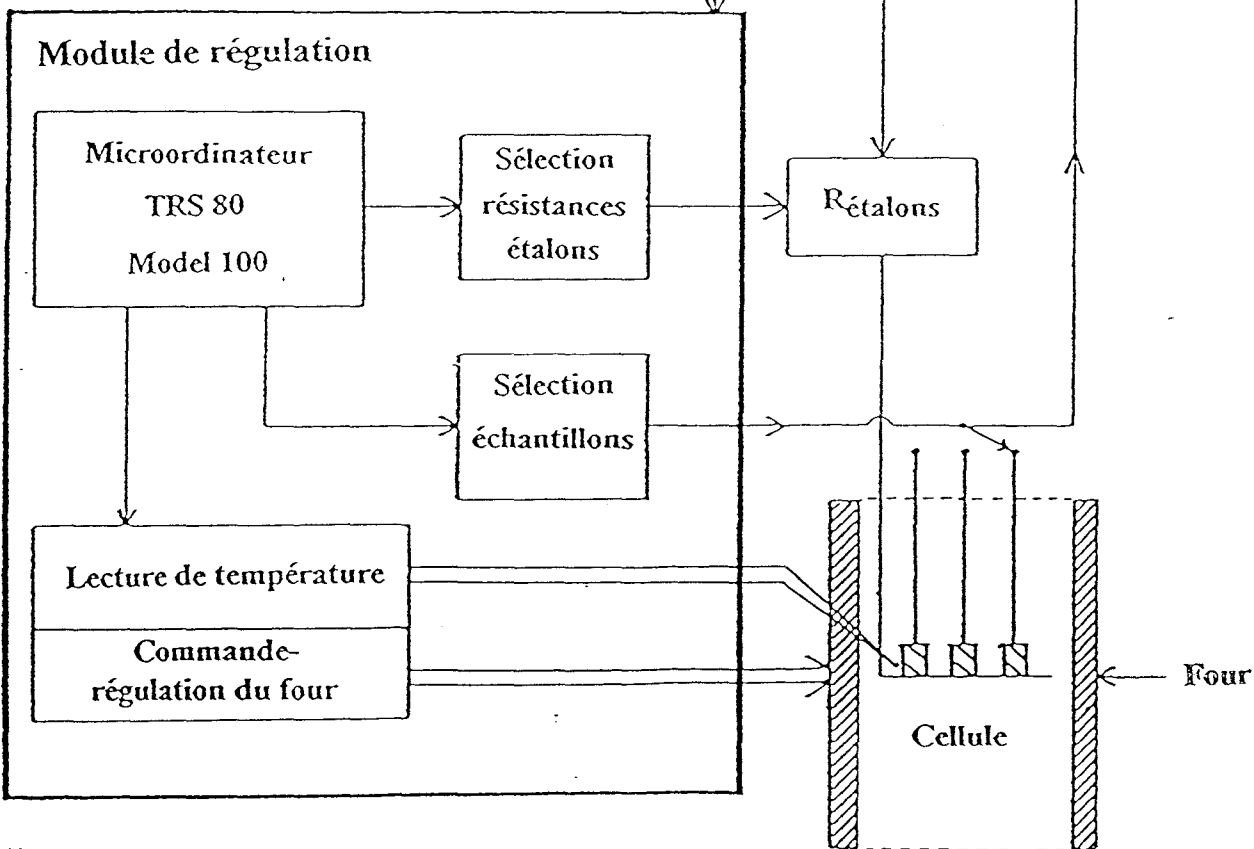


Figure II.1. : Système de mesure

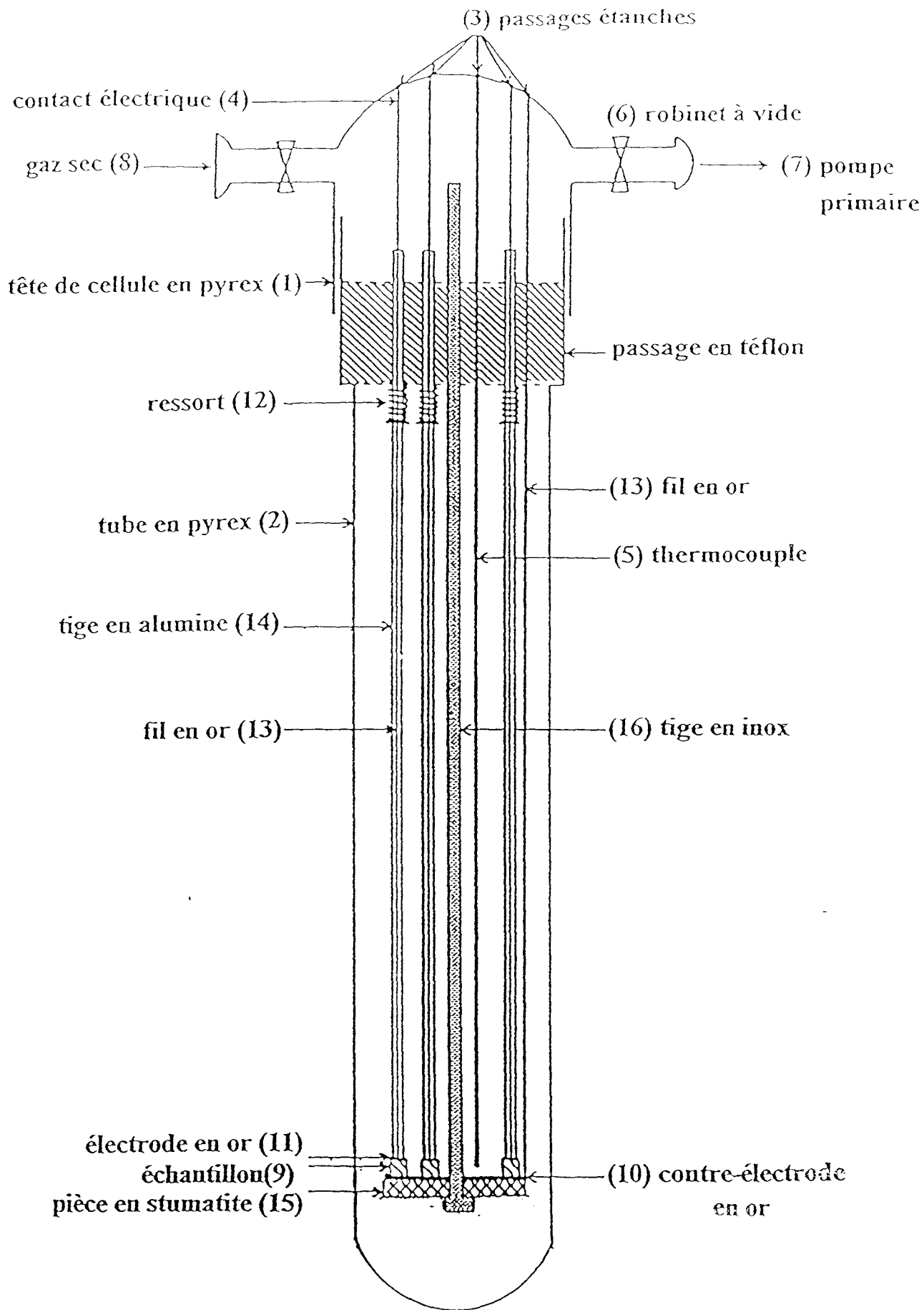


Figure II.2. : Cellule de mesure

La mesure de la température s'effectue à l'aide d'un thermocoax (chromel-alumel) (5).

Les échantillons (9) sont bloqués entre une électrode (11) et une contre-électrode (10) en or. Un bon contact est assuré par la pression d'un ressort (12) dont la tension est réglable.

Les électrodes (11) sont reliées aux contacts électriques (4) par des fils d'or (13) entourés d'une tige en alumine (14). L'ensemble repose sur une pièce de stumatite (15), fixée à l'extrémité d'une tige en inox (16).

La cellule de mesure est disposée dans un four cylindrique horizontal à double enroulement.

Toutes les mesures ont été réalisées sous oxygène sec.

II.5. CONDUCTIVITE DE LA PHASE I

Le domaine d'existence de la phase I, obtenu par trempe à l'eau à partir de 750°C, est rappelé sur la figure II.3..

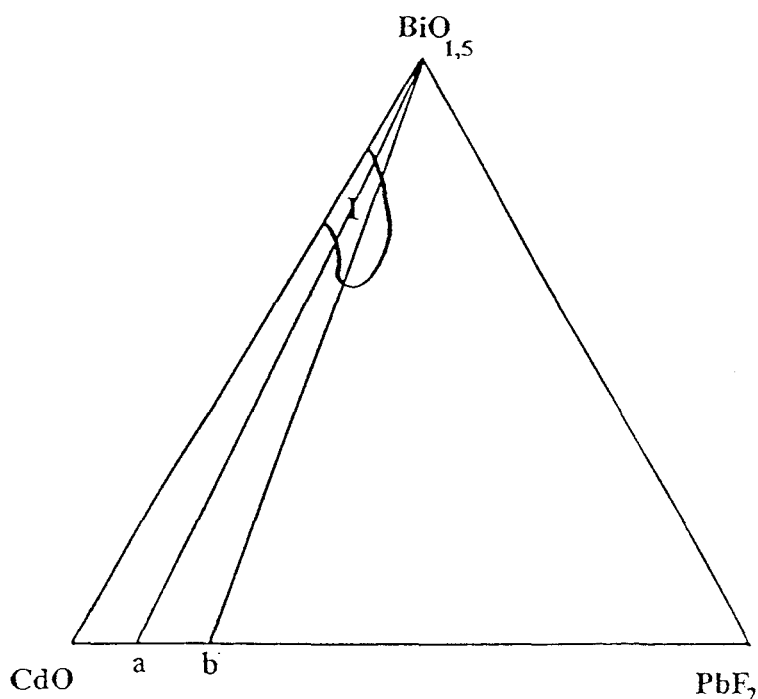
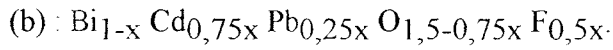
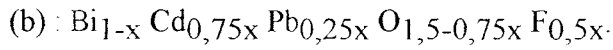


Figure II.3. : Domaine obtenu par trempe à l'eau à partir de 750°C de la phase I dans le diagramme $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$

Nous nous sommes intéressés, pour cette étude, aux pseudo-binaires (a) et (b) de formules :



II.5.1. Mesures sur blocs fondus

Le premier essai a porté sur un composé appartenant au pseudo-binaire (a) et de composition $x = 0,21$ soit $\text{Bi}_{0,79} \text{Cd}_{0,189} \text{Pb}_{0,021} \text{O}_{1,374} \text{F}_{0,042}$. Les mesures de conductivité ont été réalisées entre 150 et 300°C. Deux montées et deux descentes en température ont été effectuées.

La figure II.4. représente les courbes de conductivité en fonction de $10^3 / T(\text{K})$ lors des deux cycles de température.

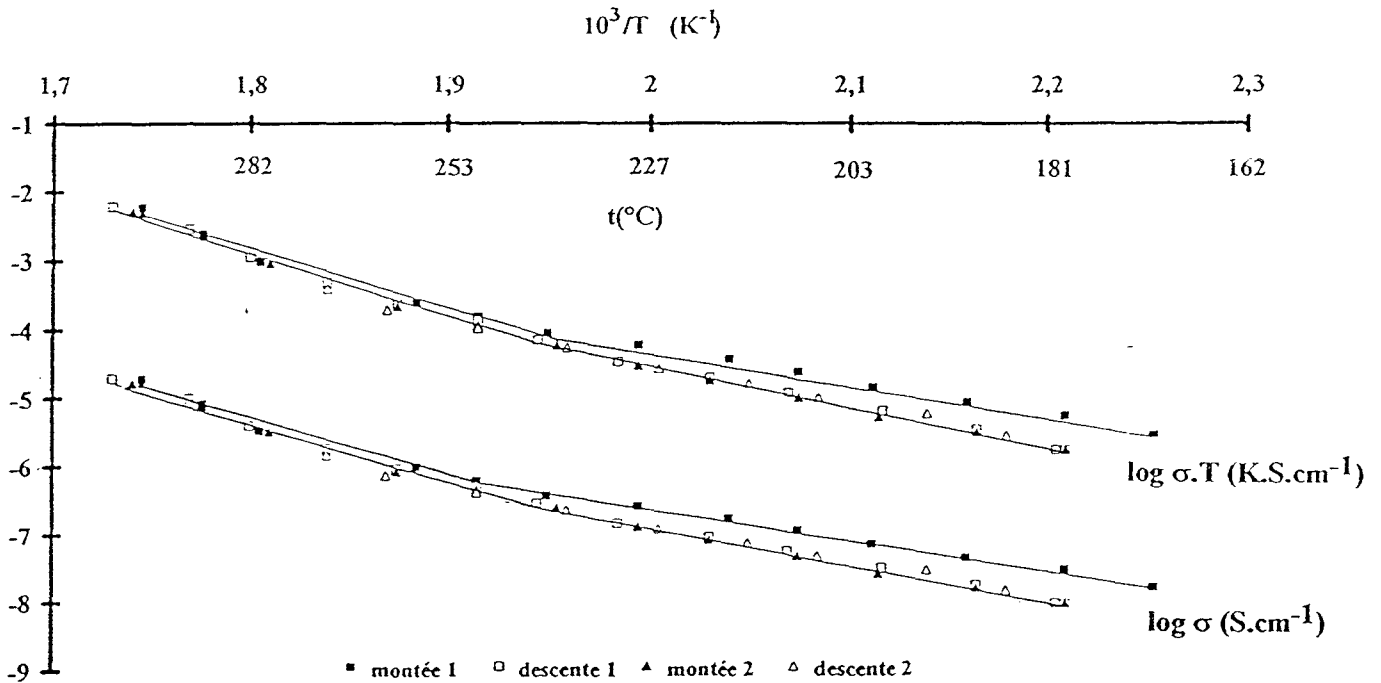


Figure II.4. : Variation de la conductivité en fonction de la température, réalisée sur bloc fondu pour $\text{Bi}_{0,79} \text{Cd}_{0,189} \text{Pb}_{0,021} \text{O}_{1,374} \text{F}_{0,042}$ appartenant à la phase I et au pseudo-binaire (a)

L'analyse de ces courbes montre que la conductivité suit bien une loi de type Arrhénius $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a / kT)$. Le tracé de $\log(\sigma T)$ en fonction de $10^3 / T$ ne permet pas de mieux linéariser la représentation.

Il existe une influence du traitement thermique sur la conductivité. En effet, la courbe obtenue lors de la première montée n'est pas superposable et se trouve au dessus des autres cycles de température. Ce type de comportement est fréquent dans les conducteurs ioniques. Dans les oxyfluorures, il a déjà été signalé par C. FOLLET-HOUTTEMANE [2] lors de l'étude de la conductivité dans $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$. Ce phénomène peut être expliqué par la disparition au cours du premier chauffage des défauts trempés lors de la synthèse.

En outre, la variation de la conductivité n'est pas linéaire dans tout le domaine exploré. En effet, il existe deux valeurs d'énergie d'activation que nous pouvons qualifier de haute et basse température. Ces deux types d'énergie d'activation ont également été mis en évidence dans le diagramme $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ [2], ainsi que dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-CdF}_2$ [3].

L'augmentation de l'énergie d'activation et donc de la conductivité à partir de 250°C peut s'expliquer par la participation de défauts intrinsèques à partir de cette température.

Il faut toutefois remarquer que les valeurs de conductivité restent faibles ($\sigma(270^\circ\text{C}) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$) et les énergies d'activation élevées (E_a basse température = 1,13 eV et E_a haute température = 1,7 eV). Rappelons que dans le binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$, $\sigma(270^\circ\text{C})$ a pour valeur $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ pour le composé $\text{Bi}_{0,84} \text{ Cd}_{0,176} \text{ O}_{0,412}$, l'énergie d'activation étant de 1,15 eV [4].

D'autres échantillons de compositions différentes et appartenant soit au pseudo-binaire (a), soit au pseudo-binaire (b), ont été synthétisés mais la mauvaise qualité des blocs n'a pas permis la réalisation pratique des mesures de conductivité. Compte-tenu des faibles valeurs de conductivité, nous n'avons pas essayé d'autre méthode de préparation des blocs; c'est pourquoi les autres mesures de conductivité ont été réalisées sur pastille et uniquement sur le pseudo-binaire (a).

II.5.2. Mesures sur pastilles

Les mesures de conductivité sur pastilles ont été réalisées sur trois échantillons du pseudo-binaire (a).

Quatre cycles de température ont été effectués : quatre montées et quatre descentes en température entre 150 et 300°C.

Nous avons tout d'abord représenté l'évolution de la conductivité de l'échantillon de composition $x = 0,21$ ($\text{Bi}_{0,79} \text{Cd}_{0,189} \text{Pb}_{0,021} \text{O}_{1,374} \text{F}_{0,042}$) en fonction de $10^3 / T(\text{K})$ (figure II.5.) afin de comparer avec les résultats obtenus sur blocs.

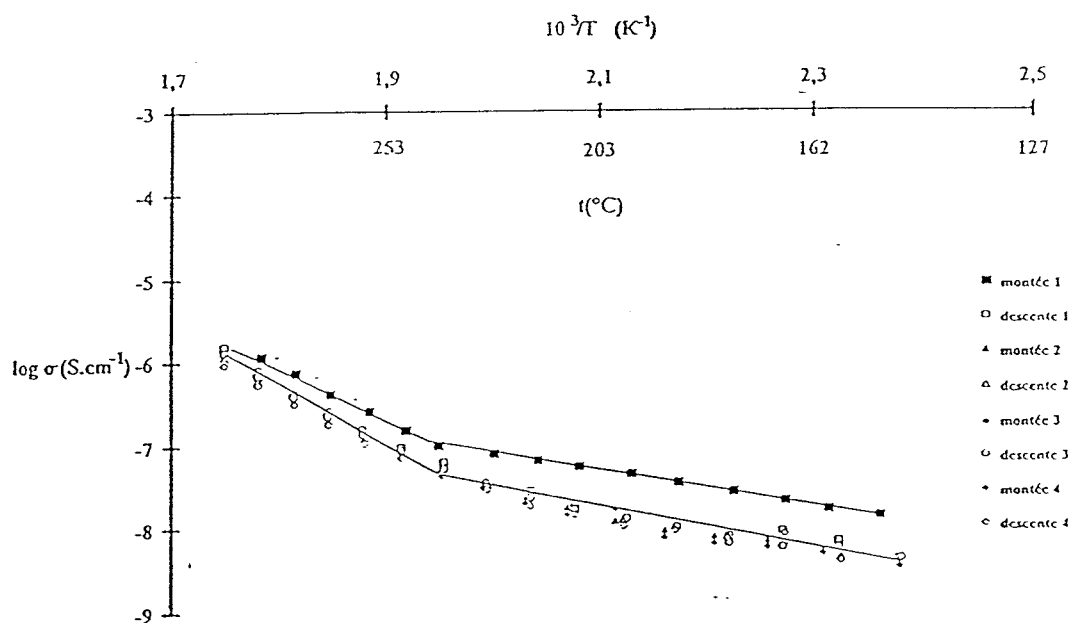


Figure II.5. : Variation de la conductivité en fonction de la température, réalisée sur pastille pour $\text{Bi}_{0,79} \text{Cd}_{0,189} \text{Pb}_{0,021} \text{O}_{1,374} \text{F}_{0,042}$ appartenant à la phase I et au pseudo-binaire (a)

Tout comme pour la mesure sur bloc fondu, nous remarquons que la première montée en température n'est pas superposable et se situe au dessus des autres cycles de température.

Le recuit de la pastille a été réalisé à 200°C. Cette température a été choisie, par sécurité, nettement inférieure à la température de dégradation obtenue par diffraction X haute température pour plusieurs raisons. D'une part, dans ce domaine de température, les résultats de la chambre haute température conduisent à des valeurs supérieures à celles obtenues par les autres techniques. D'autre part, le temps de passage aux environs de la température de

dégradation est beaucoup plus court que celui du temps des recuits, qui peut durer, nous l'avons signalé précédemment, plusieurs semaines. Par référence aux résultats de conductivité obtenus sur blocs, 200°C est une température inférieure à la température de changement d'énergie d'activation. Or C. FOLLET-HOUTTEMANE a montré qu'il était nécessaire de se placer à une température correspondant au domaine intrinsèque afin de détruire les défauts créés par trempe du matériau. C'est pourquoi, nos pastilles étant formées de produits synthétisés par trempe à partir de 750°C et ayant été recuites à une température inférieure au domaine intrinsèque (260-300°C), la première montée, passant dans ce domaine, permet d'éliminer les défauts créés par trempe et leur disparition permet d'expliquer les valeurs inférieures de σ lors des cycles suivants.

Les deux types d'énergie d'activation apparaissent également dans les mesures de conductivité sur pastilles (E_a basse température = 0,54 eV et E_a haute température = 1,38 eV).

Pour calculer l'énergie d'activation basse température, seules les valeurs de conductivité supérieures à 10^{-8} S.cm⁻¹ ont été prises en compte. En effet, au-delà de cette valeur, la pente diminue progressivement pour devenir pratiquement nulle. Ceci s'explique par des conditions limites d'utilisation du Solartren.

Les courbes obtenues à la deuxième montée en température pour le composé $x = 0,21$ sur bloc et sur pastille sont superposées à la figure II.6..

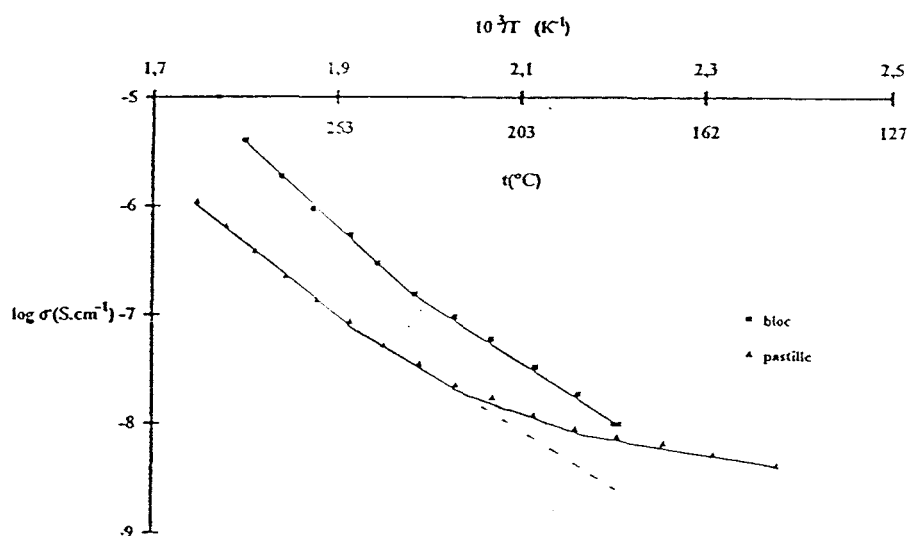


Figure II.6. : Variation de l'évolution de la conductivité en fonction de la température, réalisée sur pastille et sur bloc fondu pour $\text{Bi}_{0,79} \text{Cd}_{0,189} \text{Pb}_{0,021} \text{O}_{1,374} \text{F}_{0,042}$ appartenant à la phase I et au pseudo-binaire (a)

La conductivité est plus faible pour les mesures sur pastille, ce qui peut s'expliquer par la plus faible compacité de cette dernière. Dans son principe, la spectroscopie d'impédance devrait permettre de séparer la contribution due aux joints de grains.

La figure II.7. présente un exemple de diagramme d'impédance complexe pour l'échantillon $\text{Bi}_{0,79} \text{Cd}_{0,189} \text{Pb}_{0,021} \text{O}_{1,374} \text{F}_{0,042}$ à la deuxième montée. L'analyse de ce diagramme montre qu'il n'y a pas de cercle de joints de grains visibles. Cette absence peut se justifier par le fait que, les conductivités étant faibles, nous sommes obligés de choisir une tension d'attaque assez élevée afin de limiter la dispersion des points mais cela engendre une diminution de la résolution et un "écrasement" de toutes les contributions (électrolyte / joints de grains).

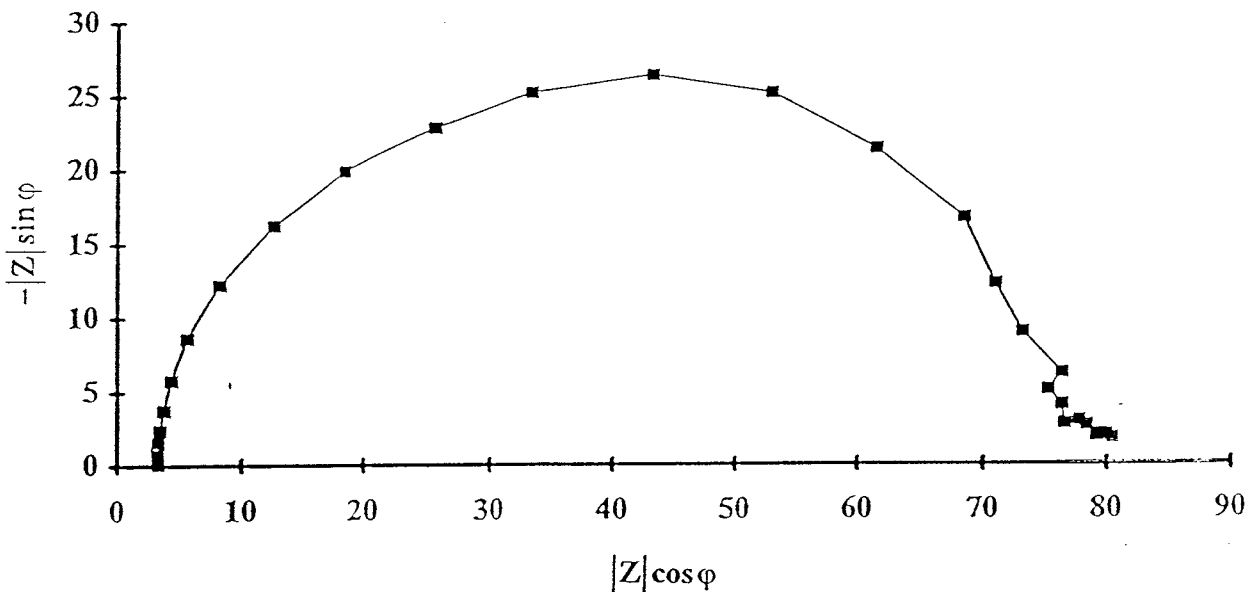
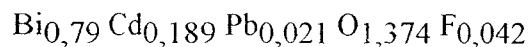


Figure II.7. : Exemple de diagramme d'impédance complexe obtenu pour



L'évolution de la conductivité sur une même ligne de pseudo-binaire est représentée sur la figure II.8..

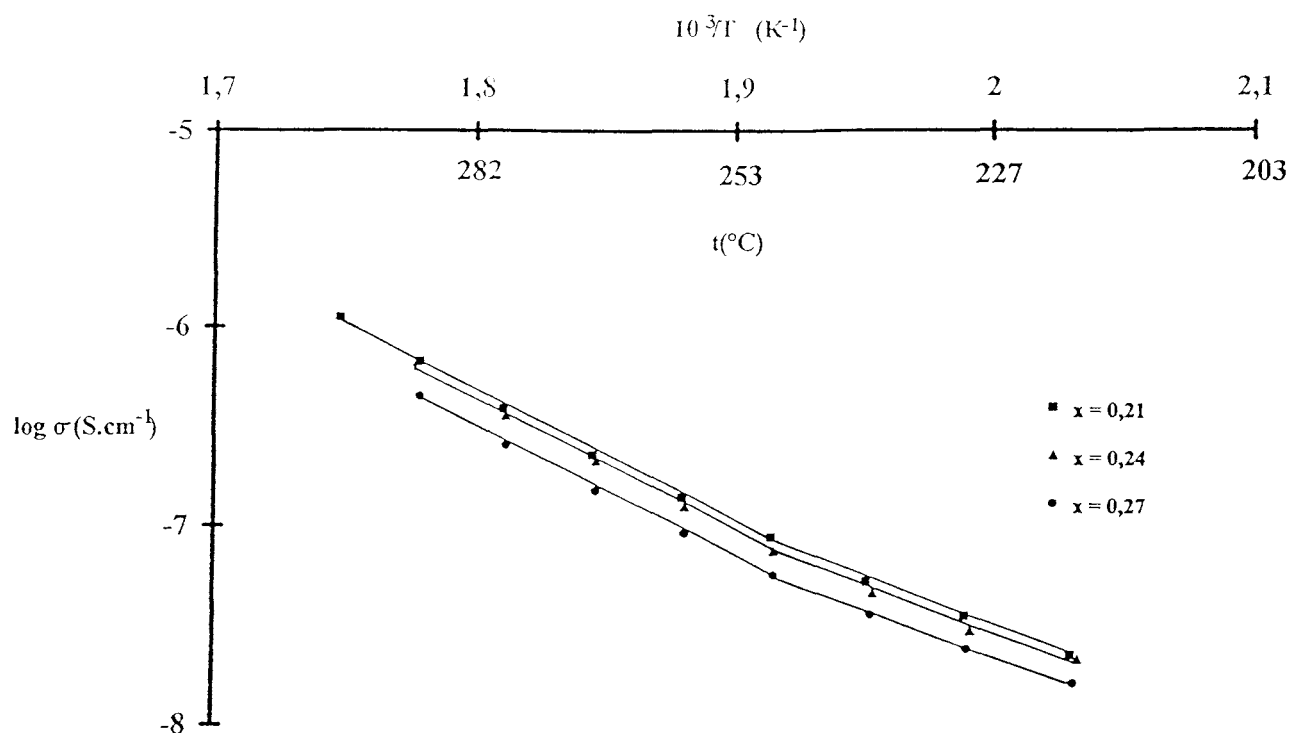


Figure II.8. : Variation de la conductivité en fonction de la température pour les échantillons de la phase I le long du pseudo-binaire (a)

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.1. :

x	σ (250 $^{\circ}\text{C}$) en S.cm^{-1}	Ea haute température en eV	Ea basse température en eV	F	O
0,21	$8,7 \cdot 10^{-8}$	1,24	0,55	0,042	1,374
0,24	$7,2 \cdot 10^{-8}$	1,22	0,54	0,048	1,356
0,27	$5,8 \cdot 10^{-8}$	1,38	0,54	0,054	1,338

Tableau II.1. : Variation de la conductivité isotherme à 250 $^{\circ}\text{C}$ de la phase I et des énergies d'activation en fonction de la composition, du taux d'ions F^- et du taux d'ions O^{2-} par maille le long du pseudo-binaire (a)

L'apport de fluor n'améliore pas les propriétés électriques de la phase I. Ceci n'est pas très surprenant compte-tenu du caractère tridimensionnel de la mobilité ionique dans ces

phases. Par analogie avec les résultats obtenus dans $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ [4] (σ à 270°C est égal à $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ et $E_a = 1,15 \text{ eV}$ pour $\text{Bi}_{0,84} \text{ Cd}_{0,176} \text{ O}_{0,412}$), leur structure appartient au type anti- $\alpha\text{-AgI}$ avec occupation de l'origine et du centre de la maille par les cations (figure II.9). Les anions se répartissent dans les sites tétraédriques situés dans le plan des faces de la maille élémentaire.

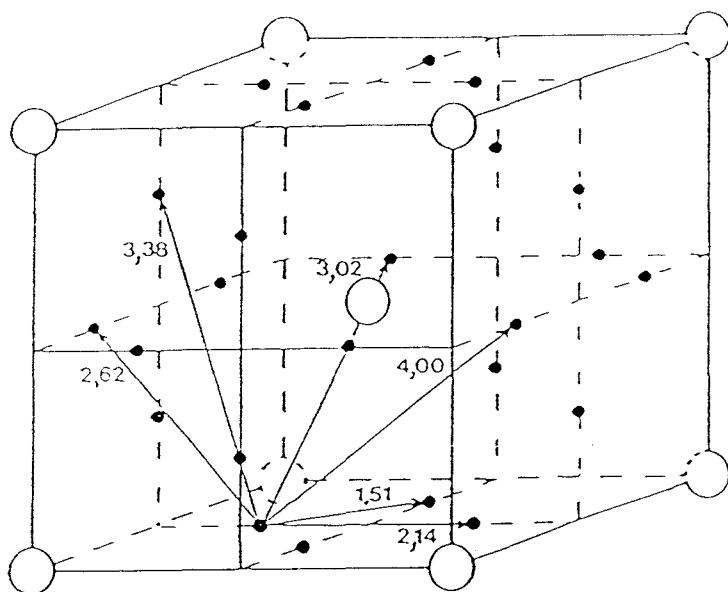


Figure II.9. : Représentation de la structure de $\text{Bi}_{0,84} \text{ Cd}_{0,176} \text{ O}_{0,412}$ [5]

La migration des anions ne peut s'effectuer que dans le plan de ces faces ou en passant d'un site tétraédrique d'une face à un site tétraédrique de la face voisine. Le faible pourcentage d'ions F^- et la répartition statistique probable des ions O^{2-} et des ions F^- dans les sites anioniques ne permet pas d'envisager l'existence du chemin de conduction "tout fluor". Dans ces conditions, la mobilité ionique est limitée par la présence des ions O^{2-} . Les valeurs de σ mesurées sont en bon accord avec celles enregistrées pour les phases purement oxydes.

La conductivité augmente faiblement quand x s'accroît, c'est à dire quand le nombre d'ions O^{2-} augmente et quand le nombre d'ions F^- diminue. Il faut toutefois insister sur le fait que les valeurs de conductivité restent modestes et correspondent au conditions limites d'utilisation du Solartron.

Cette observation conforte cependant les conclusions précédemment décrites. En effet, dans l'hypothèse d'une migration mixte ($O^{2-} + F^-$), la conductivité est limitée par la mobilité des ions O^{2-} , la substitution de certains ions O^{2-} par des ions F^- diminue la charge moyenne des porteurs et doit donc s'accompagner nécessairement d'une décroissance de σ quand le taux d'ions F^- augmente.

II.6. CONDUCTIVITE DE LA PHASE H

Le domaine de trempe, à partir de 750°C , de la phase H dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$ est rappelé sur la figure II.10..

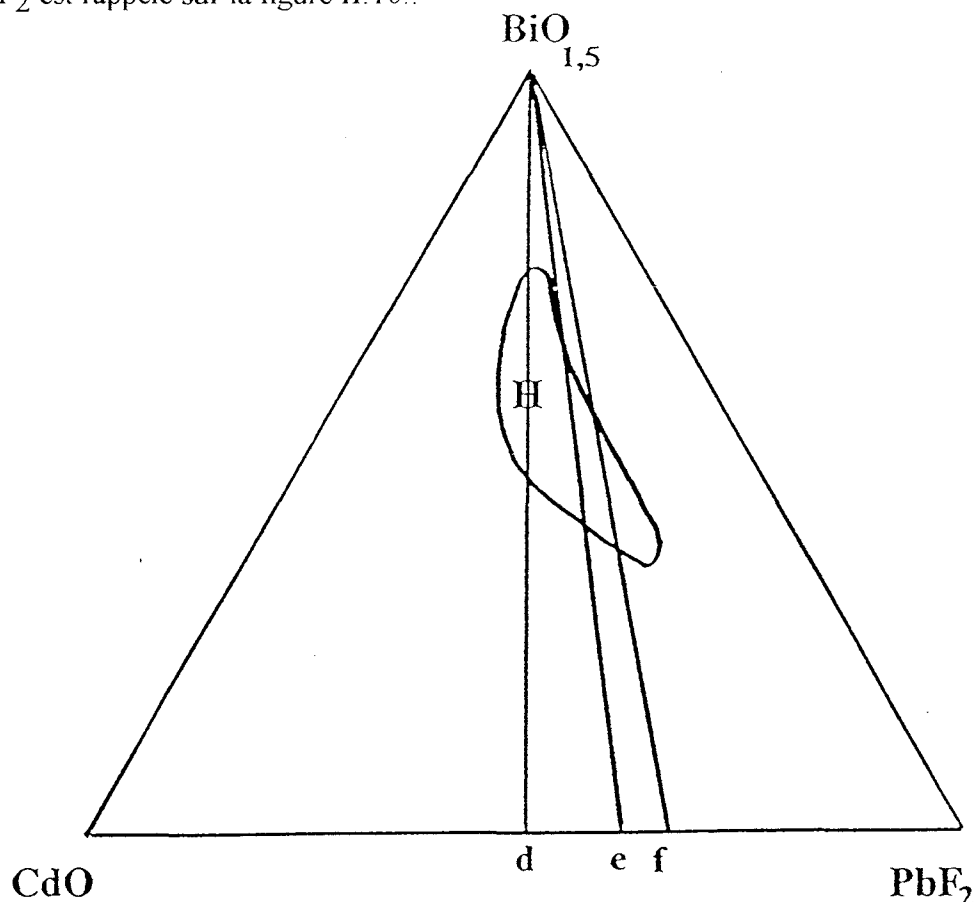


Figure II.10. : Domaine obtenu par trempe à l'eau à partir de 750°C de la phase H dans le diagramme $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$

Pour l'étude de la conductivité de cette phase, les mesures initiales ont été effectuées sur les pseudo-binaires (d), (e) et (f) de formules respectives :

- (d) $\text{Bi}_{2-2x} \text{Cd}_x \text{Pb}_x \text{O}_{3-2x} \text{F}_{2x}$
 (e) $\text{Bi}_{2-2x} \text{Cd}_{0,8x} \text{Pb}_{1,2x} \text{O}_{3-2,2x} \text{F}_{2,4x}$
 (f) $\text{Bi}_{2-2x} \text{Cd}_{0,7x} \text{Pb}_{1,3x} \text{O}_{3-2,3x} \text{F}_{2,6x}$

II.6.1. Mesures sur blocs fondus

Les mesures de conductivité ont été réalisées entre 150 et 300°C, deux montées et deux descentes en température ont été effectuées.

La figure II.11. représente les résultats de conductivité obtenus pour les trois pseudo-binaires étudiés. Nous avons choisi de représenter les courbes obtenues lors de la deuxième montée, qui sont représentatives de l'évolution ultérieure des phases.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.2..

Pseudo-binaire	x	F	O	σ (250°C) (S.cm ⁻¹)	Ea haute température (eV)	Ea basse température (eV)
(d)	0,46	0,92	2,08	$3,5 \cdot 10^{-6}$	1,13	0,94
	0,48	0,96	2,04	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,97	0,88
	0,50	1	2	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,92	0,88
(e)	0,534	1,2816	1,825	$8 \cdot 10^{-6}$	1,05	0,84
	0,565	1,356	1,757	$2,4 \cdot 10^{-5}$	1,06	0,84
(f)	0,565	1,469	1,7005	$8,1 \cdot 10^{-5}$	1,06	0,78
	0,622	1,6172	1,5694	$2 \cdot 10^{-4}$	0,85	0,71
	0,678	1,7628	1,4406	$6 \cdot 10^{-4}$	0,86	0,72

Tableau II.2. : Variation de la conductivité isotherme à 250°C et des énergies d'activation obtenues sur blocs fondus en fonction de la composition, du nombre d'ions F⁻ et du nombre d'ions O²⁻ le long des pseudo-binaires (d), (e) et (f)

Pour les trois pseudo-binaires, nous observons une nette augmentation de la conductivité et une légère diminution des énergies d'activation quand x augmente. Les courbes de la figure II.12. récapitulent ces résultats pour les pseudo-binaires (d) et (f).

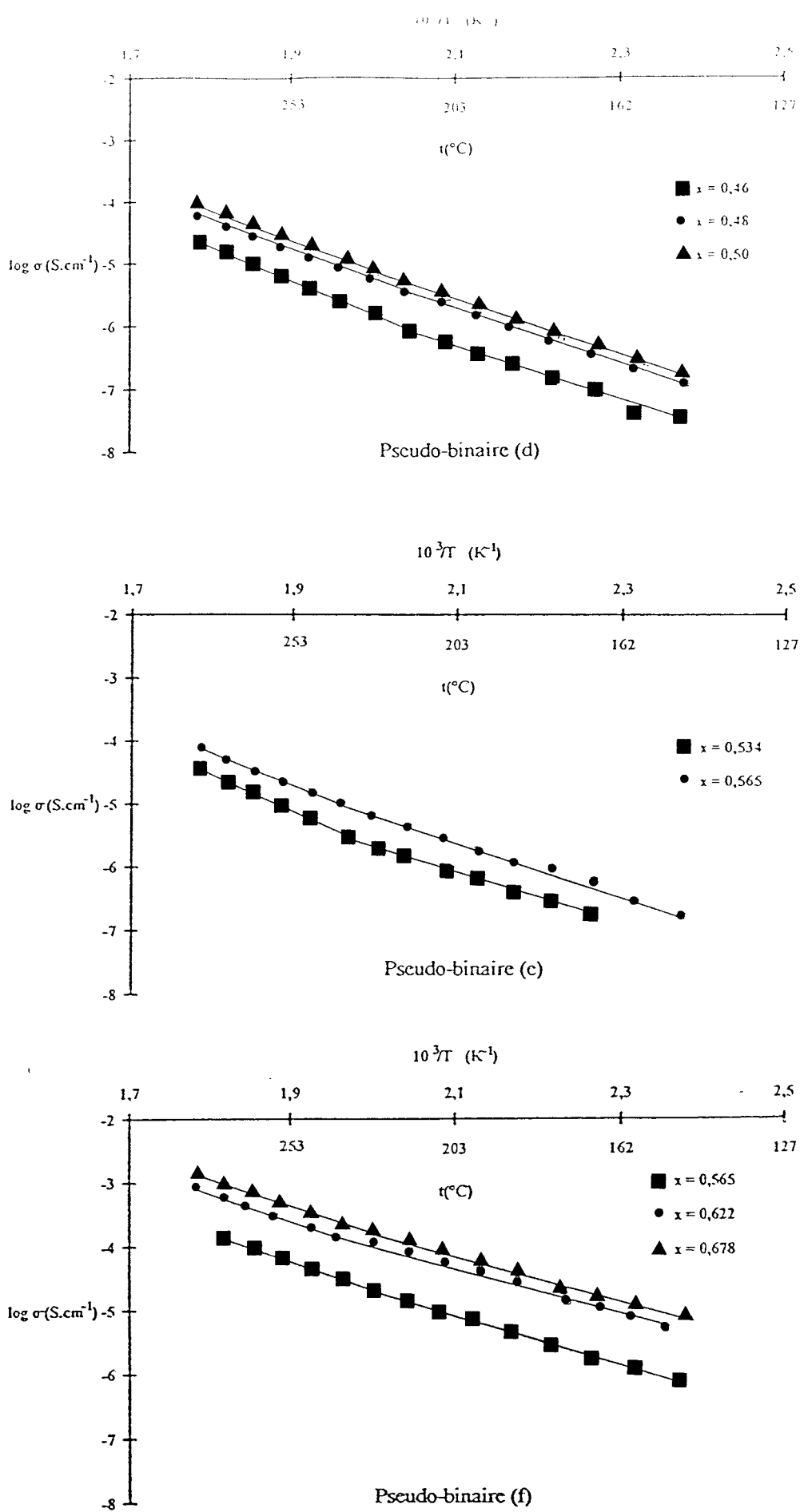


Figure II.11. : Variation de la conductivité en fonction de la température pour les échantillons de la phase H le long des pseudo-binaires (d), (e) et (f)

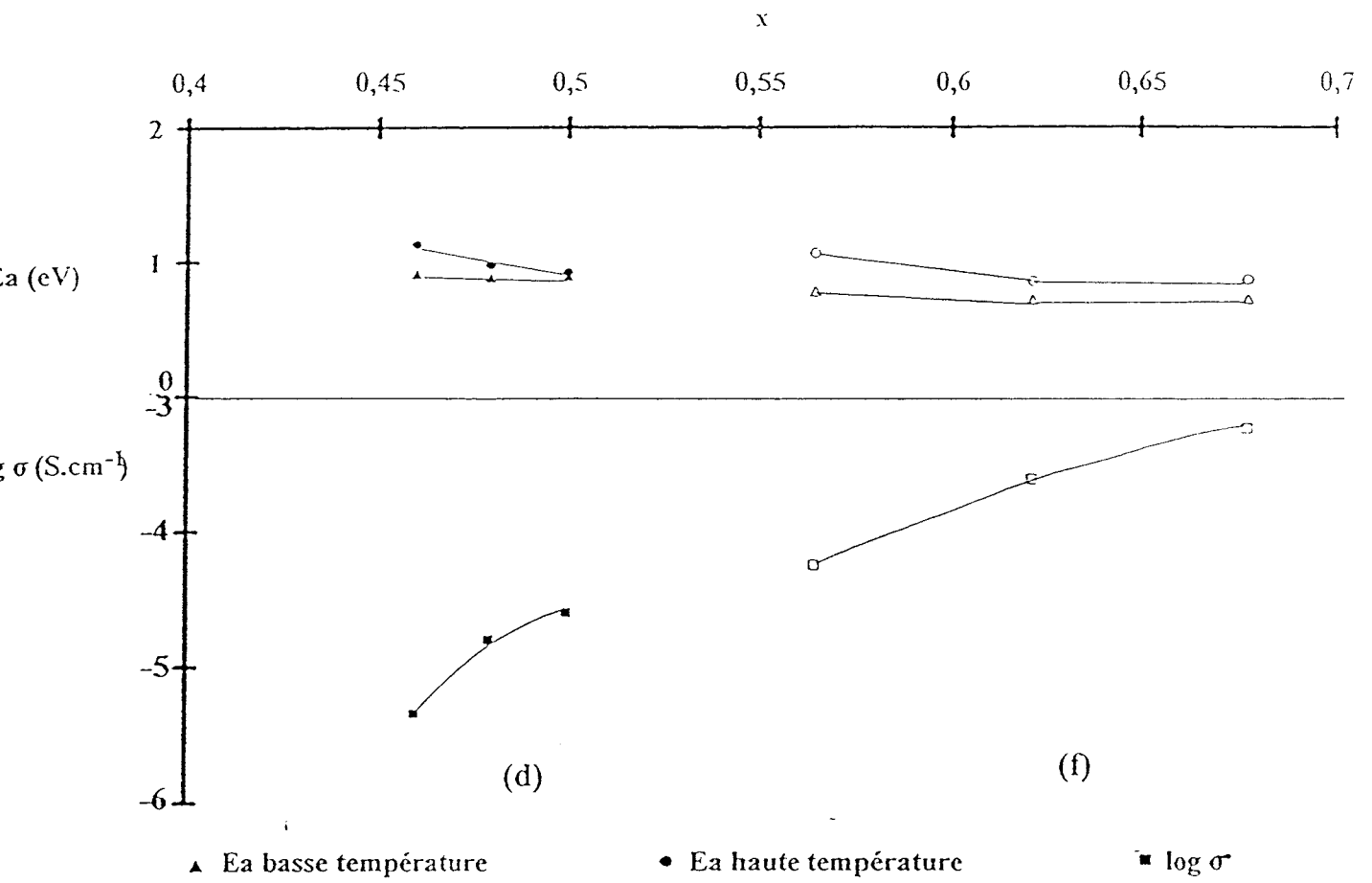


Figure II.12. : Variation de la conductivité isotherme (250°C) et des énergies d'activation avec x pour les pseudo-binaires (d) et (f)

Cette observation est l'indication d'une conduction due aux ions fluorures pour les compositions étudiées. Cependant, nous n'avons pas couvert tout le domaine de la phase hexagonale. Dans la partie du domaine plus riche en oxyde de bismuth, nous n'avons pas réussi à obtenir des blocs convenables pour les mesures de conductivité. L'étude de la conductivité de la phase H a donc été reprise sur des pastilles.

II.6.2. Mesures sur pastilles

Les mesures de conductivité sur pastilles ont été réalisées dans la même gamme de température que précédemment, 150 à 300°C. Nous avons choisi de reprendre l'étude en couvrant tout le domaine de la phase hexagonale le long des pseudo-binaires (d) et (f) afin de vérifier l'influence des ions F^- sur la conductivité.

⇒ Pseudo-binaire (d)

La figure II.13. représente l'évolution de la conductivité en fonction de la température pour les compositions $x = 0,30, 0,36, 0,40, 0,45$ et $0,50$ du pseudo-binaire (d).

Sont également visualisées l'évolution de la conductivité à 250°C (figure II.14.) ainsi que les variations des énergies d'activation haute (figure II.15.) et basse température (figure II.16.) en fonction de la composition.

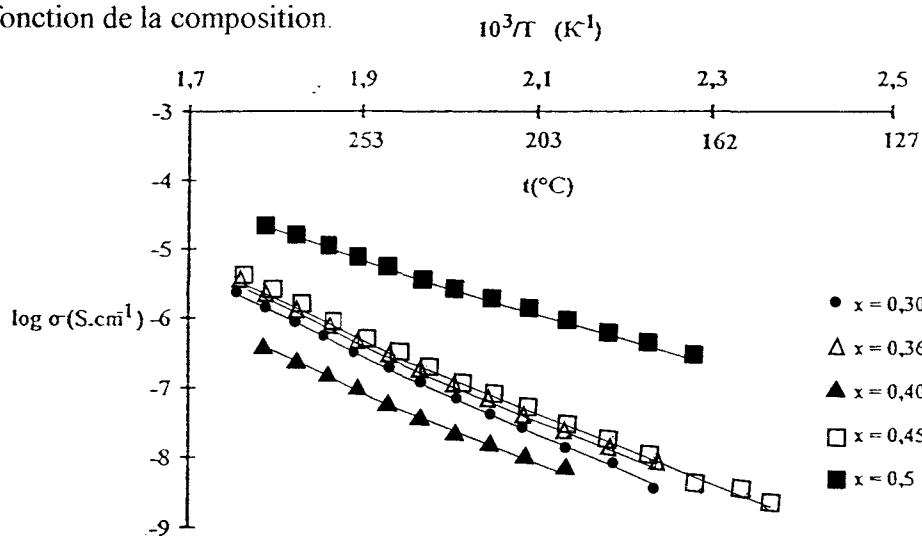


Figure II.13. : Variation de la conductivité en fonction de la température, obtenu sur pastille, pour les échantillons de la phase H le long du pseudo-binaire (d)

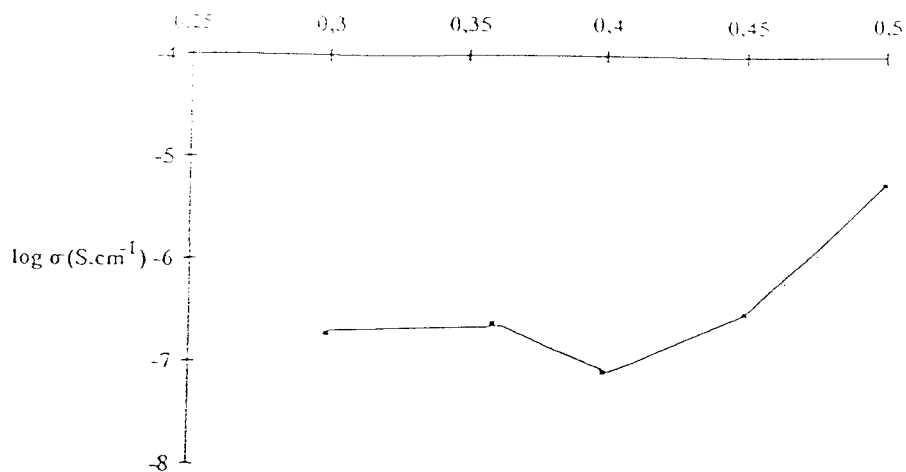


Figure II.14. : Variation de la conductivité isotherme (250°C), obtenue sur pastilles, avec la composition le long du pseudo-binaire (d) ; phase H

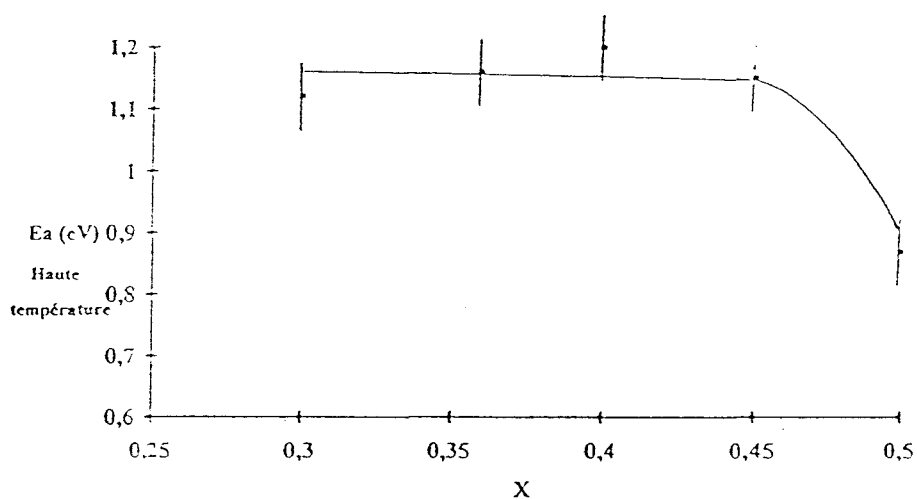


Figure II.15. : Variation de l'énergie d'activation haute température, obtenue sur pastille, avec la composition le long du pseudo-binaire (d) ; phase H

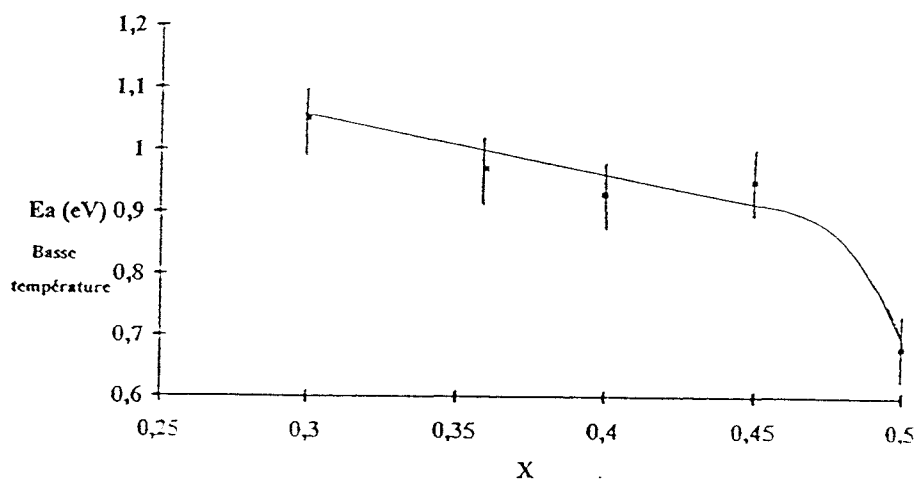


Figure II.16. : Variation de l'énergie d'activation basse température, obtenue sur pastille, avec la composition le long du pseudo-binaire (d) ; phase H

Les résultats sont présentés dans le tableau II.3..

x	F	O	σ (250°C) (S.cm ⁻¹)	Ea haute température (eV)	Ea basse température (eV)
0,30	0,6	2,4	$1,9 \cdot 10^{-7}$	1,12	1,05
0,36	0,72	2,28	$2,4 \cdot 10^{-7}$	1,16	0,97
0,40	0,8	2,2	$8,0 \cdot 10^{-8}$	1,20	0,92
0,45	0,9	2,1	$2,9 \cdot 10^{-7}$	1,15	0,95
0,50	1	2	$5,4 \cdot 10^{-6}$	0,87	0,68

Tableau II.3. : Variation de la conductivité isotherme à 250°C et des énergies d'activation en fonction de la composition, du taux d'ions F⁻ et du taux d'ions O²⁻ par maille le long du pseudo-binaire (d)

Ces résultats montrent l'existence d'une évolution importante de la conductivité en fonction de la composition. Les courbes présentent, comme pour la phase I, deux énergies d'activation différentes. Le changement de pente des courbes se situe aux environs de 240°C pour tous les échantillons. L'énergie d'activation haute température est toujours supérieure à celle basse température.

L'évolution de la conductivité à 250°C montre l'existence d'un léger minimum au voisinage de $x = 0,40$. Il faut toutefois relativiser la signification de ce minimum. En effet, un seul point est vraiment en cause et l'écart de conductivité reste faible ($\cong 0,3$ S.cm⁻¹). Il faut cependant remarquer qu'au voisinage de ce point, la valeur du paramètre a est maximale et celle de c minimale. Par référence aux études faites sur la phase hexagonale du système Bi₂O₃-PbO-PbF₂ [2], la migration doit se faire uniquement le long de z dans ce domaine de composition, le fait que le paramètre c diminue pourrait expliquer la diminution de σ . De plus, la composition correspond à 2,2 ions O²⁻ et à 0,8 ions F⁻ par maille et l'excès d'ions O²⁻ égal à

0,2 devrait se localiser dans les sites fluorés le long de z. Le rapport F^-/O^{2-} est de 4 F^- pour 1 O^{2-} , il est possible qu'il se produise un ordre $O^{2-}-F^-$ qui fait diminuer en ce point la conductivité. L'augmentation de σ aux environs de $x = 0,5$ s'explique par un chemin "tout fluor" le long de z à partir de cette composition. La très grande difficulté de tremper des échantillons du côté plus riche en CdO ne permet cependant pas de confirmer ce phénomène.

La comparaison avec les résultats obtenus par C. FOLLET-HOUTTEMANE [2], lors de l'étude de la phase H du système $Bi_2O_3-PbO-PbF_2$ fait apparaître quelques différences. Dans ce système, le domaine d'existence de la phase H sur la ligne centrale est plus étendu ($0,30 < x < 0,74$). Dans la partie commune du domaine, $0,30 < x < 0,50$, la conductivité à $250^\circ C$ varie de $3,2 \cdot 10^{-6}$ à $4 \cdot 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ pour $Bi_2O_3-PbO-PbF_2$, de $6,3 \cdot 10^{-8}$ à $5,4 \cdot 10^{-6} S \cdot cm^{-1}$ dans $Bi_2O_3-CdO-PbF_2$. Les deux types d'énergie d'activation, présentés dans le tableau II.4., varient pratiquement de la même façon dans les deux systèmes.

Système	Ea haute température (eV)	Ea basse température (eV)
$Bi_2O_3-PbO-PbF_2$	0,87 → 1,21	0,70 → 0,94
$Bi_2O_3-CdO-PbF_2$	0,87 → 1,20	0,68 → 1,05

Tableau II.4. : Comparaison des énergies d'activation haute et basse température obtenues pour des échantillons de la phase H et appartenant aux systèmes $Bi_2O_3-PbO-PbF_2$ et $Bi_2O_3-CdO-PbF_2$ le long du pseudo-binaire (d)

Il existe aussi, dans le système $Bi_2O_3-PbO-PbF_2$, un minimum mais situé à $x = 0,5$ qui s'explique parfaitement par les études structurales.

Il est intéressant de comparer ces systèmes à $\beta-PbF_2$ [6]. Ce matériau présente une variation de la conductivité d'allure similaire, avec deux types d'énergie d'activation dont les valeurs sont proches de celles obtenues dans les deux systèmes (0,73 et 0,95 eV). Ce phénomène conforte la présence de défauts intrinsèques à haute température, comme cela a déjà été signalé pour la phase I.

Dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$, comme pour $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$, la cassure se situe aux environs de 240-250°C, température plus basse que celle observée pour $\beta\text{-PbF}_2$ (340°C).

⇒ **Pseudo-binaire (f)**

La figure II.17. présente l'évolution de la conductivité en fonction de $10^3 / T(\text{K})$ pour les compositions $x = 0,48, 0,52, 0,56, 0,60$ et $0,64$ du pseudo-binaire (f). Les résultats sont donnés dans le tableau II.5..

x	F	O	σ (250°C) (S.cm^{-1})	Ea haute température (eV)	Ea basse température (eV)
0,48	1,248	1,896	$3,13.10^{-6}$	1,04	0,85
0,52	1,352	1,804	$4,61.10^{-6}$	0,95	0,76
0,56	1,456	1,712	$1,11.10^{-5}$	0,85	0,68
0,60	1,56	1,62	$2,87.10^{-5}$	0,80	0,70
0,64	1,664	1,528	$3,01.10^{-5}$	0,80	0,70

Tableau II.5. : Variation de la conductivité isotherme à 250°C et des énergies d'activation en fonction de la composition, du taux d'ions F- et du taux d'ions O2- par maille le long du pseudo-binaire (f)

Comme pour le pseudo-binaire (d), la conductivité augmente avec x et il existe deux types d'énergie d'activation avec une cassure des courbes à 250°C pour tous les échantillons.

La représentation de la conductivité isotherme à 250°C (figure II.18.) avec x confirme l'augmentation continue de σ avec ce dernier. Les figures II.19. et II.20. montrent l'évolution des deux types d'énergie d'activation en fonction de la composition. Les deux types d'énergie d'activation diminuent avec la composition.

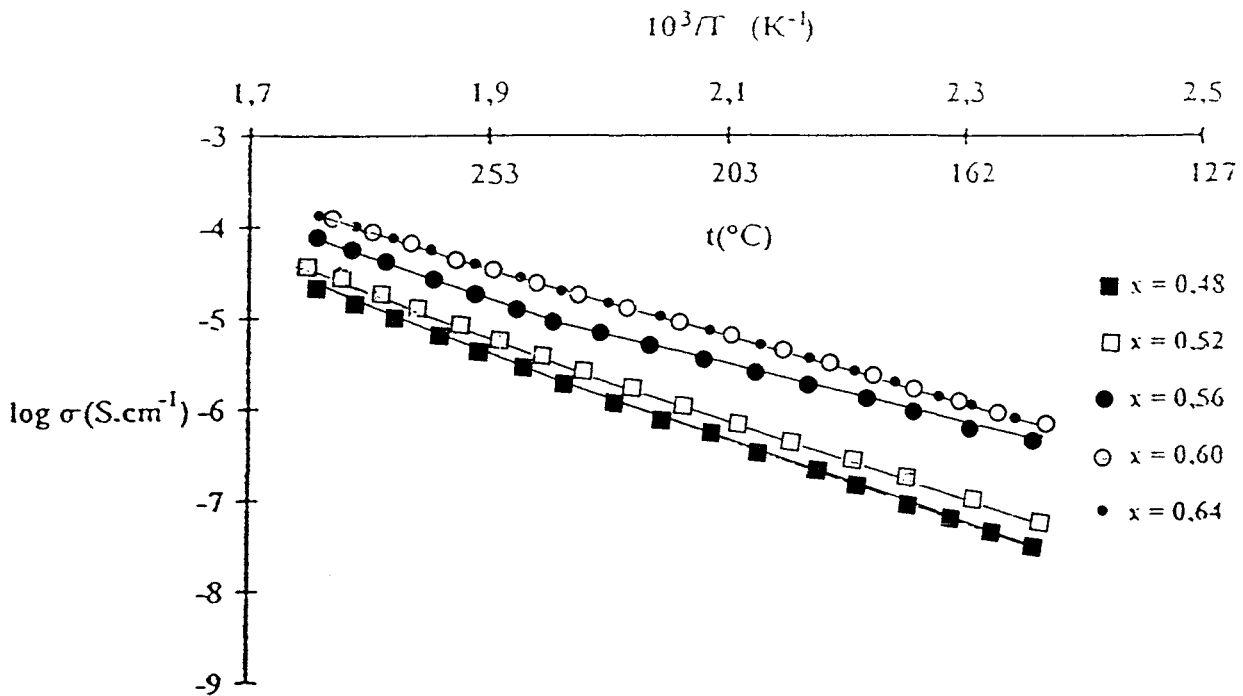


Figure II.17. : Variation de la conductivité en fonction de la température, obtenue sur pastille, pour les échantillons de la phase H le long du pseudo-binaire (f)

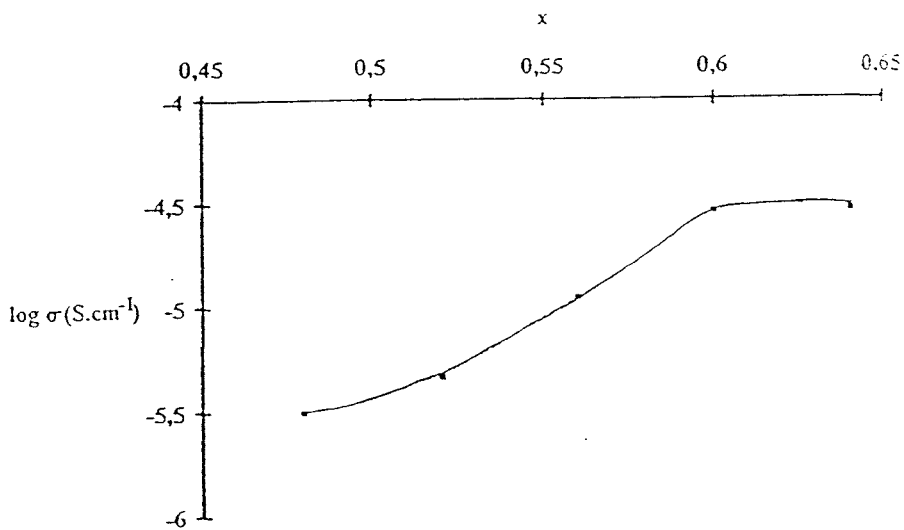


Figure II.18. : Variation de la conductivité isotherme (250°C) obtenue sur pastille, avec la composition le long du pseudo-binaire (f) ; phase H

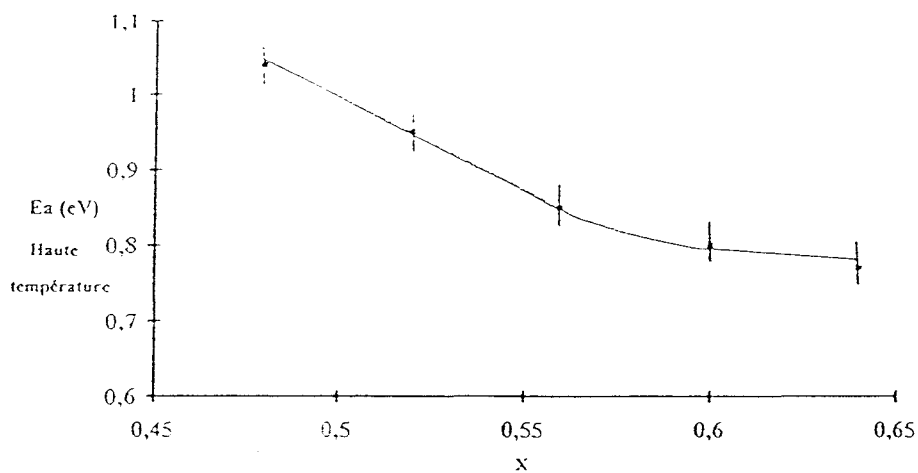


Figure II.19. : Variation de l'énergie d'activation haute température, obtenue sur pastille, avec la composition le long du pseudo-binaire (f) ; phase H

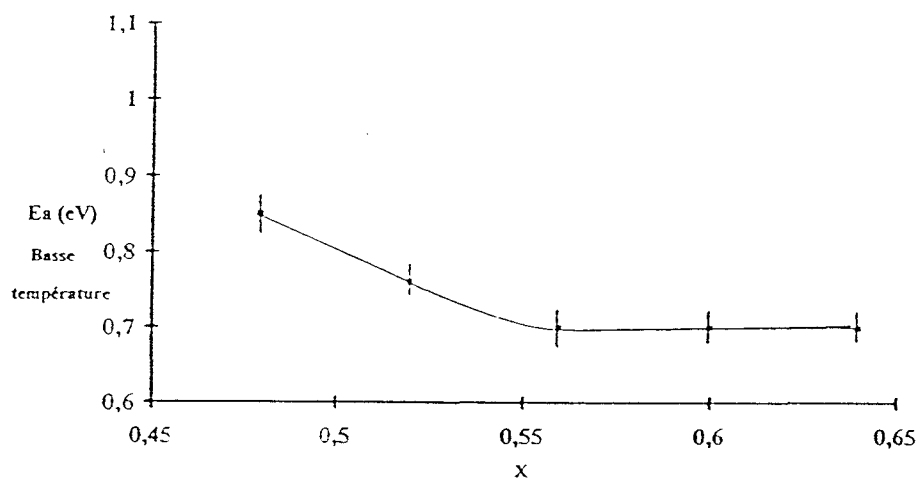


Figure II.20. : Variation de l'énergie d'activation basse température, obtenue sur pastille, avec la composition le long du pseudo-binaire (f) ; phase H

Les évolutions ne peuvent être comparées aisément avec les résultats obtenus pour le pseudo-binaire (d), en effet, le point $x = 0,40$ qui semblait une composition particulière dans le pseudo-binaire (d) n'appartient pas à la phase H dans le pseudo-binaire (f).

Au delà de 0,40 pour le pseudo-binaire (d) et dans tout le domaine de composition étudié dans le pseudo-binaire (f), la conductivité augmente avec x , c'est à dire avec le nombre d'ions F^- par maille. Ceci est un indice important de conduction par ions F^- .

Pour tenter de vérifier cette hypothèse, l'évolution de la conductivité pour des compositions où d'une part le taux de F^- a été fixé tout en faisant varier le taux d'ions O^{2-} et d'autre part le taux d'ions O^{2-} est resté constant tout en faisant varier le taux d'ions F^- , a été étudiée et fait l'objet du paragraphe suivant.

II.7. 3. Etude à nombre d'ions F^- constant par maille

Dans le domaine d'existence de la phase hexagonale, le nombre d'ions F^- varie de 0,52 à 1,89 suivant les composés. Les lignes de compositions correspondantes sont représentées sur la figure II.21..

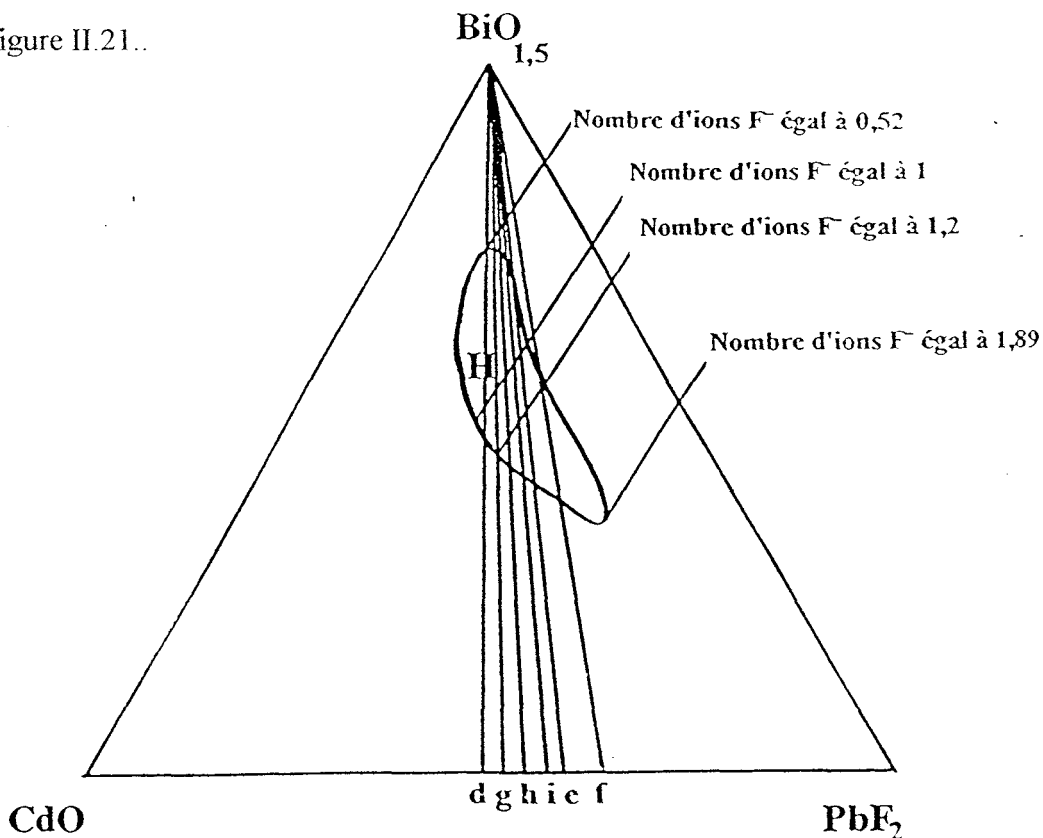
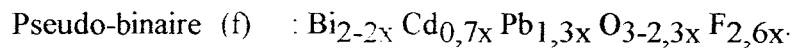
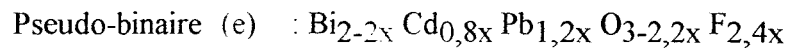
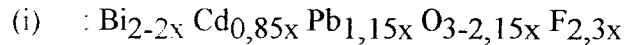
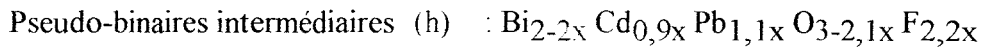
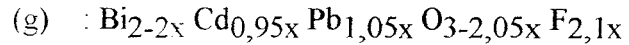
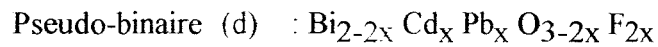


Figure II.21. : Lignes de nombre d'ions F^- constant étudiées : 1 et 1,2

Afin de garder une notation homogène, la composition des échantillons a été définie sur les lignes de pseudo-binaire $\text{BiO}_{1,5}-(\text{CdO},\text{PbF}_2)$. Sous réserve qu'il appartienne bien au domaine H, un échantillon de chaque ligne a été sélectionné pour chaque taux de fluor fixé.

Les formules correspondantes sont les suivants :



Afin d'avoir le plus grand éventail de composition, les taux fixes de 1 et 1,2 F^- par maille ont été choisis.

Le tableau II.6. résume les domaines de composition étudiés et les nombres d'ions O^{2-} par maille correspondant pour un nombre d'ions F^- fixé d'une part à 1, d'autre part à 1,2.

Pseudo-binaire	Nombre d'ions $\text{F}^- = 1$		Nombre d'ions $\text{F}^- = 1,2$	
	x	nombre d'ions O^{2-}	x	nombre d'ions O^{2-}
(d)	0,5	2		
(g)	0,476	2,024	0,571	1,83
(h)	0,4545	2,046	0,545	1,855
(i)	0,4348	2,065	0,522	1,88
(e)	0,417	2,08	0,5	1,9
(f)			0,461	1,94

Tableau II.6. : Compositions étudiées et valeur du nombre d'ions O^{2-} par maille correspondant pour un nombre d'ions F^- par maille égal à 1 et à 1,2 pour chaque pseudo-binaire étudié

La figure II.22. représente l'évolution de la conductivité isotherme à 250°C avec le nombre d'ions O^{2-} ((a) : $n_{F^-} = 1$; (b) : $n_{F^-} = 1,2$).

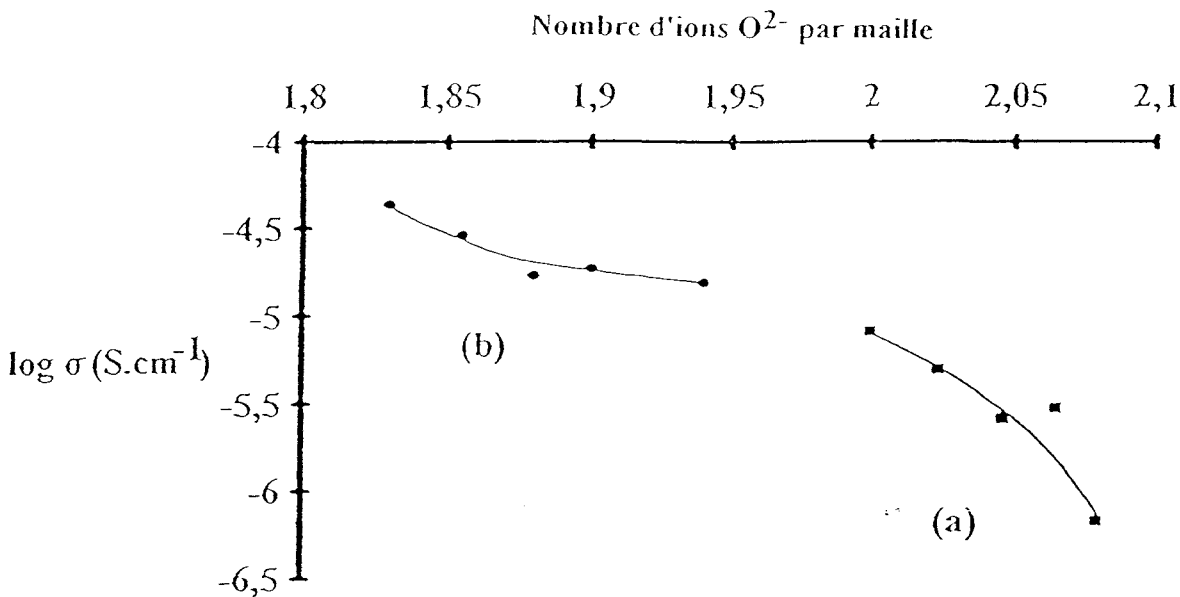


Figure II.22. : Variation de la conductivité isotherme (250°C) avec le nombre d'ions O^{2-} par maille

(a) : $n_{F^-} = 1$

(b) : $n_{F^-} = 1,2$

Pour les deux taux d'ions F^- fixés, la conductivité augmente lorsque le nombre d'ions O^{2-} diminue, c'est-à-dire, dans le cas des composés avec $n_{F^-} = 1$, lorsque le nombre de lacunes oxygénées augmente.

II.6.4. Etude à nombre d'ions O^{2-} constant par maille

Les pseudo-binaires utilisés dans cette étude sont les mêmes que ceux utilisés précédemment. Dans le domaine d'existence de la phase hexagonale, le nombre d'ions O^{2-} par maille varie de 1,4 à 2,5. Les lignes de composition ayant le même nombre d'ions O^{2-} sont représentées sur la figure II.23..

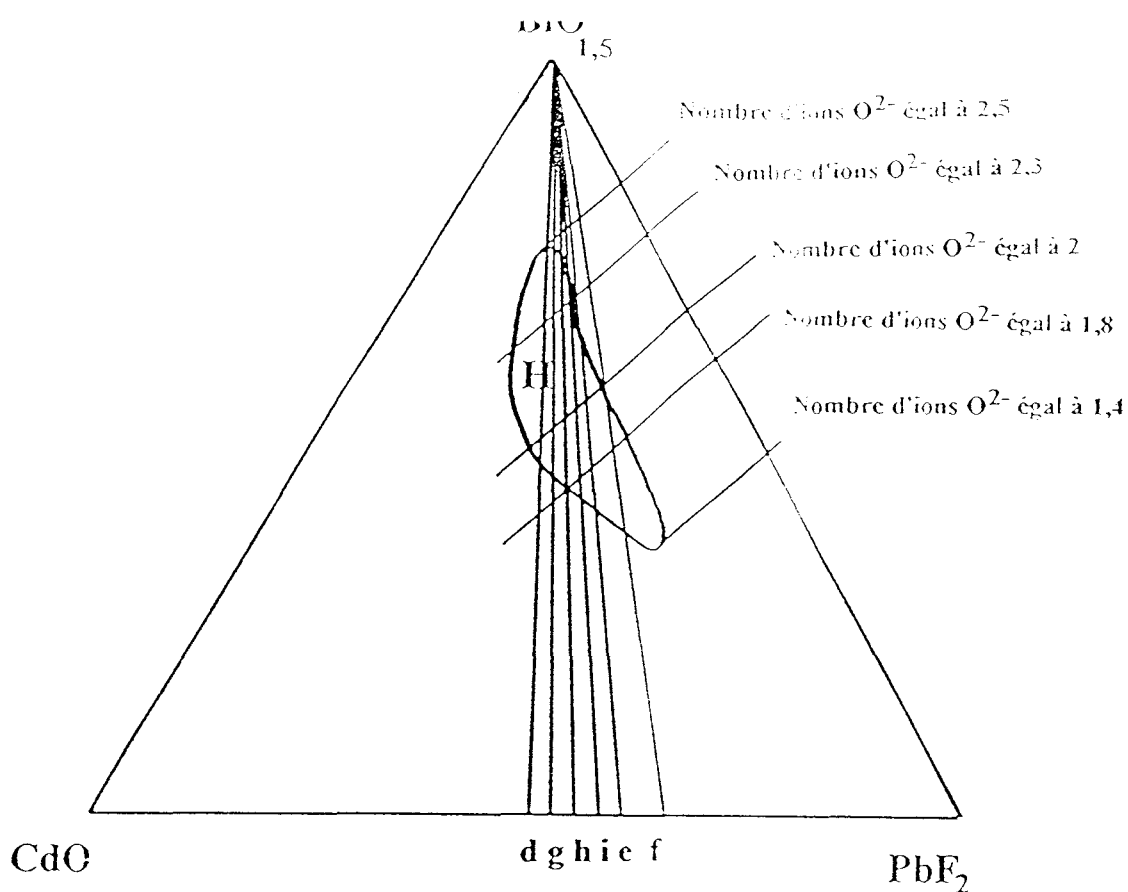


Figure II.23. : Lignes de nombre d'ions O^{2-} constant étudiées : 1,8 ; 2 et 2,3

Afin de balayer le plus large domaine de composition, les taux d'ions O^{2-} par maille choisis sont respectivement égaux à 1,8 , 2 et 2,3.

Le tableau II.7. résume les compositions étudiées et les nombre d'ions F^- correspondants.

Pseudo-binaire	Nombre d'ions $O^{2-} = 1,8$		Nombre d'ions $O^{2-} = 2$		Nombre d'ions $O^{2-} = 2,3$	
	x	Nombre d'ions F^-	x	Nombre d'ions F^-	x	Nombre d'ions F^-
(d)			0,5	1	0,35	0,7
(g)			0,4878	1,024	0,34	0,717
(h)	0,571	1,256	0,476	1,047	0,333	0,733
(i)	0,558	1,28	0,465	1,07	0,325	0,749
(e)	0,5454	1,31	0,4545	1,091		
(f)	0,522	1,36				

Tableau II.7. : Compositions étudiées et valeur de nombre d'ions F^- correspondant pour un nombre d'ions O^{2-} par maille égal à 1,8 ; 2 et 2,3 pour chaque pseudo-binaire étudié

La figure II.24. représente l'évolution de la conductivité isotherme en fonction du nombre d'ions F^- pour un taux d'ions O^{2-} égal à 1,8 (a), à 2 (b) et à 2,3 (c).

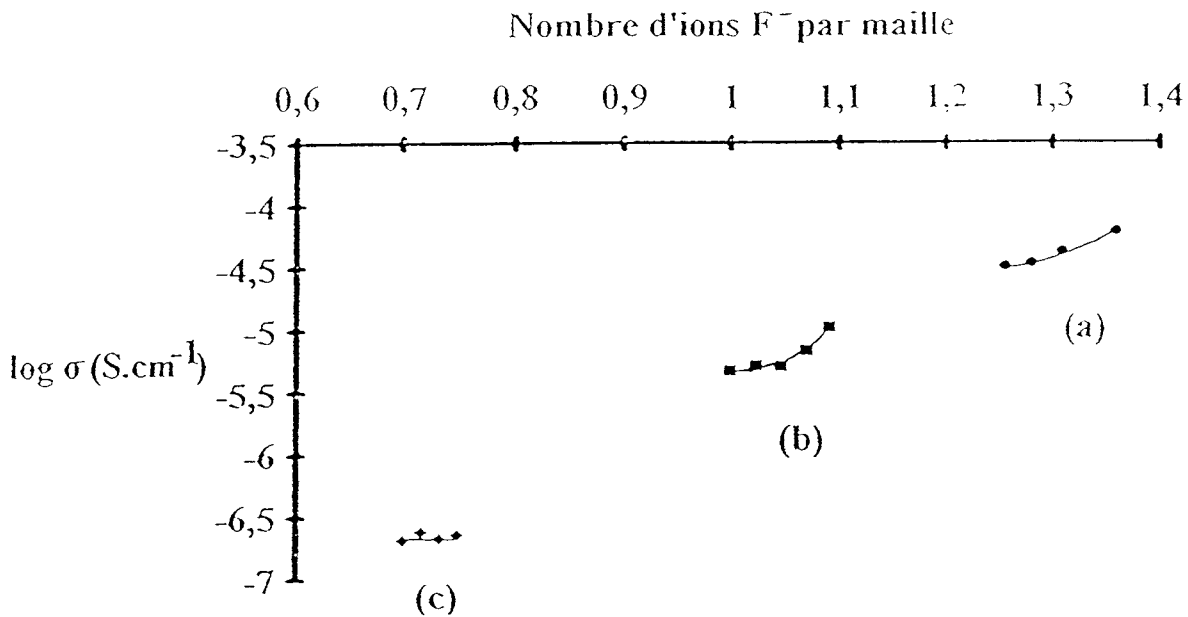


Figure II.24. : Variation de la conductivité isotherme (250°C) avec le nombre d'ions F^- par maille

(a) : $n_{O^{2-}} = 1,8$

(b) : $n_{O^{2-}} = 2$

(c) : $n_{O^{2-}} = 2,3$

Compte-tenu de l'étroitesse du domaine d'existence de la phase H, les compositions choisies sont relativement proches et les variations de la conductivité limitées. Cependant, la conductivité augmente avec le nombre d'ions F^- pour un nombre d'ions O^{2-} constant, lorsque le nombre d'ions O^{2-} par maille reste inférieur ou égal à 2. Pour un nombre d'ions O^{2-} supérieur à 2, la conductivité n'évolue plus, quelque soit le taux de F^- . Ce phénomène confirme les hypothèses faites dans le paragraphe précédent, c'est à dire que l'excès des ions O^{2-} , se plaçant le long du chemin de migration des ions F^- , gêne la mobilité de ces derniers quelque soit le nombre d'ions F^- présents.

Globalement, nous avons observé que la conductivité augmente lorsque le nombre d'ions O^{2-} par maille diminue, le nombre d'ions fluorure par maille étant fixé. La conductivité est d'autant plus importante que le nombre de lacunes du réseau oxygéné est grand. La

variation du nombre d'ions fluorure par maille, quand le nombre d'ions O^{2-} est fixé, n'a que peu d'influence sur l'évolution de la conductivité. Il est nécessaire de rappeler que le domaine restreint de la phase hexagonale ne permet de comparer la conductivité que d'un petit nombre de compositions.

Nous avons pu observer en étudiant la conductivité le long des pseudo-binaires que la conductivité augmente avec x . En outre, nous venons de voir que pour un nombre d'ions F^- fixé, la conductivité augmente quand le nombre d'ions O^{2-} diminue. Nous pouvons conclure que la conduction dans ce domaine de la phase hexagonale se fait par migration des ions fluorures mais que des lacunes oxygénées sont nécessaires pour permettre cette migration.

II. 7. CONDUCTIVITE DE LA PHASE G

Les mesures de conductivité réalisées pour l'étude de la phase vitreuse ont été effectuées sur pastilles. Les mesures de conductivité n'ont pas été effectuées sur des blocs fondus. En effet, les blocs de verre obtenus se cassent facilement, il est donc impossible de les travailler afin de leur donner une épaisseur et une surface bien définies. Faire les mesures directement sur les blocs fondus conduit à de trop grandes incertitudes sur la valeur de e / s .

Les pastilles sont recuites de quelques jours à plusieurs semaines, à des températures légèrement inférieures aux températures de transition vitreuse. Elles possèdent une bonne compacité (supérieure à 88%).

Les valeurs de T_g et T_c , utilisées pour définir le programme thermique pour les mesures de conductivité, sont celles déterminées par D.S.C.. En effet, celle-ci permet l'utilisation d'échantillons massifs, de taille proche de celles des pastilles, contrairement à la D.X.H.T. qui impose une très petite quantité de poudre dispersée sur un support.

Au moins trois cycles de température ont été effectués :

- un premier, de l'ambiante à une température inférieure à la température de transition vitreuse,
- un deuxième, de l'ambiante à une température comprise entre la température de transition vitreuse et la température de recristallisation,
- un troisième, de l'ambiante à une température supérieure à la température de recristallisation.

Comme l'ont montré les clichés de diffraction X haute température, les composés recristallisent en phase hexagonale, analogue à la phase H précédemment citée.

II.7. 1. Allure des courbes de conductivité - Mécanismes de conduction

Toutes les compositions étudiées présentent des allures de courbe $\log \sigma = f(10^3/T)$ de même nature. Afin de préciser les différents comportements observés, nous avons choisi de présenter en détail les résultats correspondant à un échantillon appartenant au pseudo-binaire (f), ayant une valeur de x égale à 0,82, de formule $\text{Bi}_{0,36} \text{Cd}_{0,574} \text{Pb}_{1,066} \text{O}_{1,114} \text{F}_{2,132}$.

L'analyse de la courbe de D.S.C. de ce composé (figure II.25.) nous permet de déterminer les températures caractéristiques du verre : $T_g \cong 190^\circ\text{C}$ et $T_c \cong 250^\circ\text{C}$.

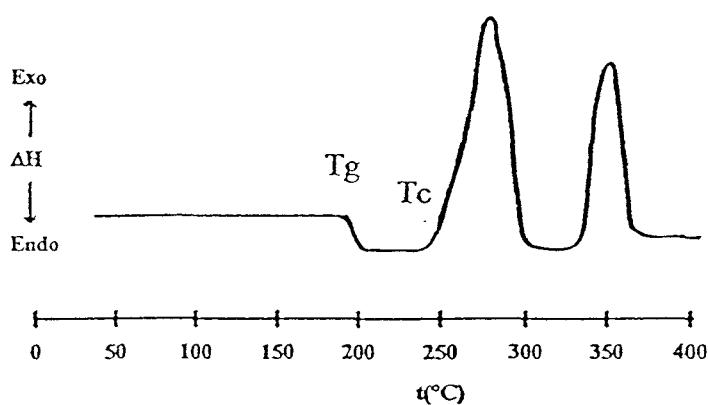


Figure II.25. : D.S.C. du composé $\text{Bi}_{0,36} \text{Cd}_{0,574} \text{Pb}_{1,066} \text{O}_{1,114} \text{F}_{2,132}$

L'évolution de la conductivité en fonction de $10^3 / T(K)$ est donnée par la figure II.26.

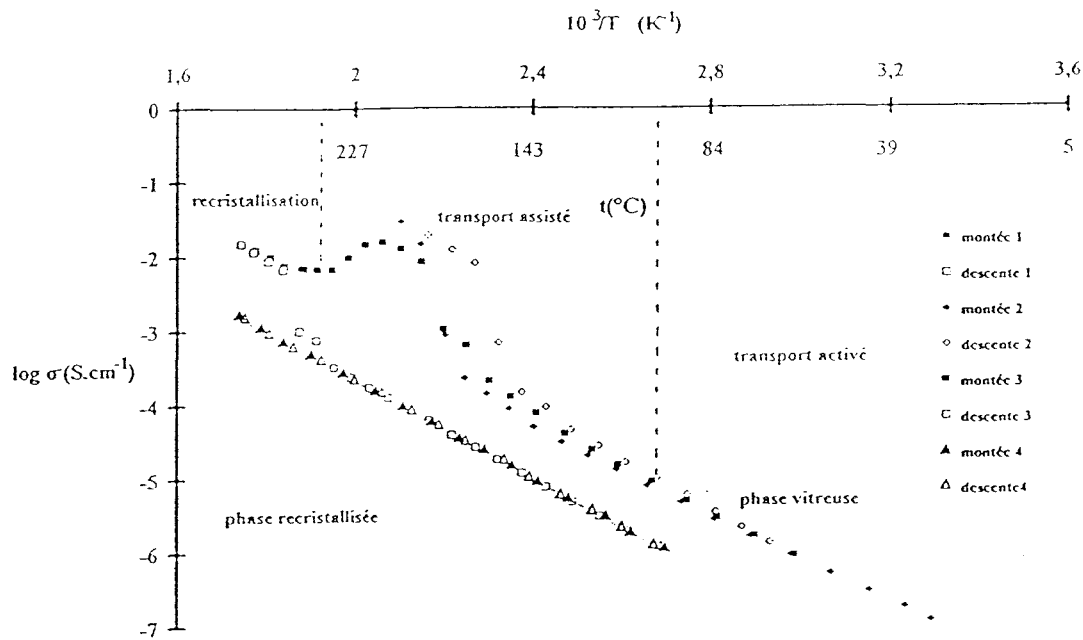


Figure II.26. : Variation de $\log \sigma$ en fonction de la température pour le composé $\text{Bi}_{0,36} \text{Cd}_{0,574} \text{Pb}_{1,066} \text{O}_{1,114} \text{F}_{2,132}$ appartenant à la phase G et au pseudo-binaire f

Le comportement observé est caractéristique de celui observé généralement dans un verre. Il existe deux types principaux de mécanismes de conductivité dans les verres [7].

Le premier, appelé transport activé, correspond à un déplacement des ions porteurs analogue à celui existant dans les phases cristallisées. Les porteurs de charge se déplacent dans un réseau qui peut être considéré comme immobile à l'échelle de temps d'un déplacement élémentaire.

Le second s'observe lorsque le temps de déplacement élémentaire est voisin de celui des déformations locales de la matrice du verre. Dans ce cas, les déformations facilitent le déplacement des porteurs de charge, ce mécanisme est désigné par le terme "transport assisté".

Les variations de la conductivité avec la température suivent des lois différentes pour chacun des mécanismes.

Le premier cycle de température a été effectué dans l'intervalle de température ambiante à 100°C. Les courbes obtenues pour la montée et la descente sont superposables et linéaires. Cette linéarité est caractéristique du transport activé.

La conductivité suit une loi d'Arrhénius de type $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a / kT)$. Cette loi, qui est vérifiée pour la conductivité de la phase I et H, caractérise la présence d'un réseau fixe. La conductivité vaut $7,7 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 95°C . L'énergie d'activation s'établit à $0,66 \text{ eV}$.

Lors du deuxième cycle de température, la température de transition vitreuse du composé a été franchie. L'étude de la conductivité permet d'observer les deux types de mécanismes de conductivité. Lors du chauffage, le premier mécanisme, c'est à dire le transport activé, se manifeste jusqu'à 100°C . Vers 150°C , un décrochement et une brusque augmentation de la conductivité apparaissent. La courbe de conductivité prend une allure incurvée caractéristique d'un mécanisme de transport assisté. La conductivité suit maintenant une loi du type $\sigma = \sigma_0' \cdot \exp(-E_a / k(T-T_0))$. Cette loi caractérise les systèmes mobiles. Ce paramètre T_0 est une donnée caractéristique d'un conducteur ionique donné [8].

Pour le composé choisi, les deux mécanismes de conduction, transport activé à basse température, transport assisté à haute température sont par conséquent observés. Il existe peu d'exemples de verres conducteurs anioniques mais le même type de phénomène a déjà été observé pour des verres conducteurs cationiques tels que les verres à base de phosphate d'argent [9] et la solution $(\text{AgI})_{0,7} (\text{Ag}_2\text{MoO}_4)_{0,9}$ [10]. Dans notre étude, comme pour les deux composés précédemment cités, la température qui sépare les deux domaines est voisine de la température de transition vitreuse mesurée par D.S.C.. Au dessous de cette température, le matériau présente les caractéristiques d'un solide, au dessus, celles d'un liquide. A haute température, le déplacement des porteurs de charge est facilité par la déformation du réseau environnant.

Lors de la descente en température, un phénomène d'hystérèse se produit. Entre 100 et 110°C , les deux types de mécanisme de transport sont présents, la température de changement de mécanisme est inférieure à celle obtenue lors de la montée.

Le troisième cycle de température fait passer les échantillons de l'ambiante à une température supérieure à la température de recristallisation ($T_c = 250^\circ\text{C}$ d'après la D.S.C.). La troisième montée est superposable à la deuxième avec passage du transport activé au transport assisté. La conductivité diminue au voisinage de T_c puis augmente à nouveau linéairement jusqu'à 300°C . A partir de 250°C , la phase recristallise en phase hexagonale conformément aux

clichés de diffraction X haute température, la conductivité chute par rapport à celle de la phase vitreuse puis réaugmente en fonction de la température jusqu'à 300°C. La descente en température est superposable jusqu'à 270°C. Une chute de la conductivité est alors observée. Il semblerait que l'on passe par un état intermédiaire où la conductivité est supérieure et qui n'est pas réversible puisque les différents cycles de température réalisés ensuite sont tous superposables et correspondent à la conductivité de la phase recristallisée qui présente des valeurs de σ plus faibles que celles du verre. Un comportement analogue a été observé pour les verres au sodium à base de UO_2SO_4 [11]. Selon ces auteurs, la différence de conductivité observée entre le verre et la phase recristallisée (le verre présente une conductivité dix fois plus élevée) est due à une différence de volume molaire (un volume de maille ne pouvant plus être défini pour un verre) entre les deux états du composé. Ceci est généralement vérifié pour les conducteurs ioniques ; à composante analogue, la conductivité du verre est supérieure à celle de la phase cristallisée. C'est le contraire pour les conducteurs électroniques où la conductivité de la phase cristallisée est cette fois supérieure à celle du verre. Le volume molaire du verre étant plus élevé que celui de la phase recristallisée, les ions sont plus libres pour migrer dans la structure et la conductivité est par conséquent plus élevée. Ce phénomène est observé pour nos composés. En effet, pour le composé $\text{Bi}_{0,36} \text{Cd}_{0,574} \text{Pb}_{1,066} \text{O}_{1,114} \text{F}_{2,132}$, la densité passe de 6,5 g / cm³ pour le verre à 8,1 g / cm³ pour la phase cristalline, ce qui donne en traduisant en volume molaire, 63 cm³ pour le verre et 51 cm³ pour la phase cristalline.

Les phénomènes décrits se reproduisent de manière identique pour toutes les compositions. Dans la suite de l'étude, pour des raisons de clarté, seules les courbes caractéristiques du transport activé seront prises en compte pour les échantillons vitreux.

II.7.2. Conductivité de la phase vitreuse en fonction de la composition

Trois pseudo-binaires ont été étudiés. Ils sont visualisés sur la figure II.27..

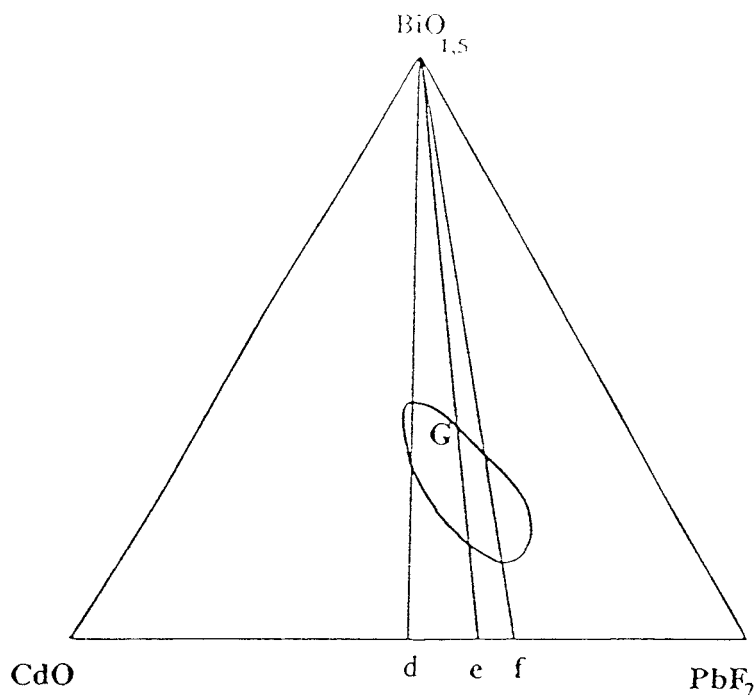


Figure II.27. : Domaine d'existence de la phase vitreuse G dans le diagramme $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$ obtenu par trempe à l'eau à partir de 750°C :

Ils correspondent aux lignes pseudo-binaires étudiées lors des investigations dans le domaine de la phase H.

Le tableau II.8. rassemble les compositions étudiées sur chaque pseudo-binaire, les valeurs de nombre d'ions F^- et O^{2-} correspondantes et les températures caractéristiques T_g et T_c déterminées par D.S.C.

Pseudo-binaire	x	F	O	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)
(d)	0,60	1,2	1,8	265	315
	0,65	1,3	1,7	260	305
(e)	0,65	1,56	1,57	230	286
	0,75	1,80	1,35	217	270
	0,83	1,99	1,174	200	253
(f)	0,71	1,846	1,367	220	275
	0,77	2,002	1,229	205	253
	0,83	2,158	1,091	180	232

Tableau II.8. : Variation de T_g et T_c ($^\circ\text{C}$) en fonction de la composition, du nombre d'ions F^- et du nombre d'ions O^{2-} par formule pour chaque pseudo-binaire étudié

Les figures II.28., II.29. et II.30. représentent respectivement la variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3 / T$ pour chaque pseudo-binaire étudié. Y figurent la conductivité de la phase vitreuse jusqu'à une température inférieure à la température de transition vitreuse T_g et la conductivité de la phase recristallisée correspondante.

Au niveau de la phase vitreuse, la conductivité dans le domaine représenté est de type "transport assisté" comme cela a été précisé dans le paragraphe précédent. La variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3 / T$ suit une loi de type Arrhénius avec une seule énergie d'activation.

Quant à la phase recristallisée, la variation de la conductivité fait apparaître des énergies d'activation basse et haute température comme pour les composés appartenant à la phase H.

Il faut noter, en particulier pour les échantillons du pseudo-binaire (d), que les cassures dans l'évolution de la conductivité correspondent au début du transport assisté dans les verres. Les mécanismes de conduction sont vraisemblablement proches dans les deux phases. Le verre, recristallisant en phase hexagonale, doit posséder des éléments de structure apparentés à ceux de la phase recristallisée.

Le tableau II.9. résume l'ensemble des résultats.

Pseudo-binaire	x	F	O	F / O	phase vitreuse		phase recristallisée		
					σ (150°C) (S.cm ⁻¹)	Ea (eV)	σ (150°C) (S.cm ⁻¹)	Ea (eV) basse température	Ea (eV) haute température
(d)	0,60	1,2	1,8	0,67	$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,71	$8 \cdot 10^{-8}$	0,86	0,96
	0,65	1,3	1,7	0,765	$6,7 \cdot 10^{-6}$	0,63	$4 \cdot 10^{-7}$	0,70	0,87
(e)	0,65	1,56	1,57	1	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,66	$9,4 \cdot 10^{-7}$	0,72	0,85
	0,75	1,8	1,35	1,33	$6,5 \cdot 10^{-5}$	0,75	$3,8 \cdot 10^{-6}$	0,70	0,70
	0,83	1,99	1,17	1,70	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,74	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,66	0,66
(f)	0,71	1,85	1,37	1,35	$8 \cdot 10^{-5}$	0,67	10^{-5}	0,68	0,82
	0,77	2	1,23	1,63	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,67	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,66	0,78
	0,83	2,16	1,09	1,98	$2,2 \cdot 10^{-4}$	0,66	$3,2 \cdot 10^{-5}$	0,66	0,66

Tableau II.9. : Variation de la conductivité isotherme (150°C) et des énergies d'activation de la phase vitreuse et de la phase recristallisée en fonction de la composition, du nombre d'ions F⁻ et du nombre d'ions O²⁻ par formule pour chaque ligne de pseudo-binaire étudié

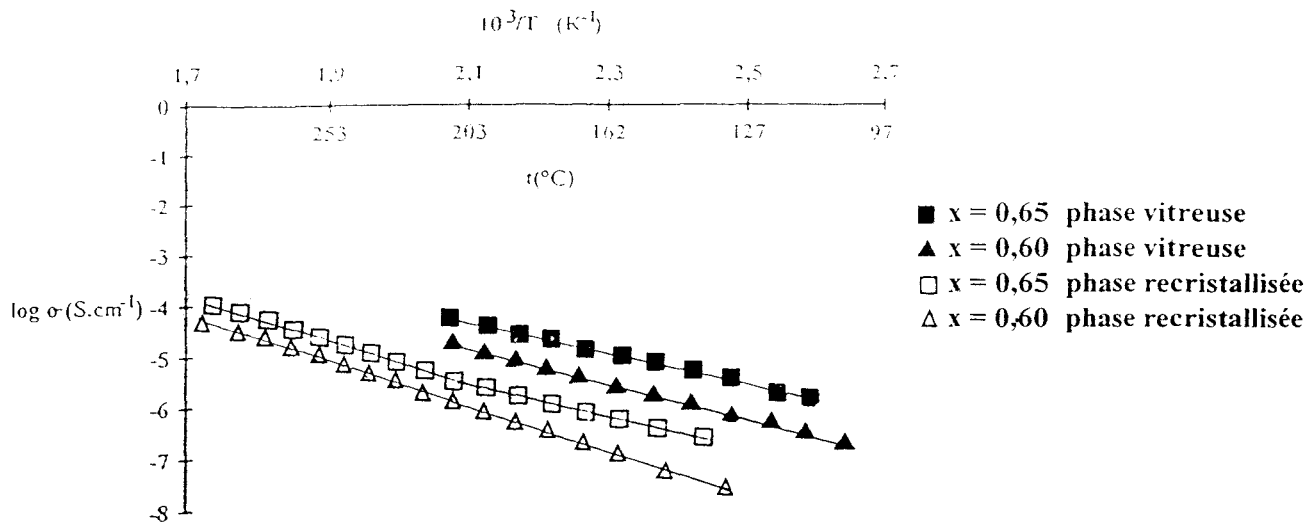


Figure II.28. : Variation de la conductivité des phases vitreuse et recrystallisée en fonction de la température le long du pseudo-binaire (d)

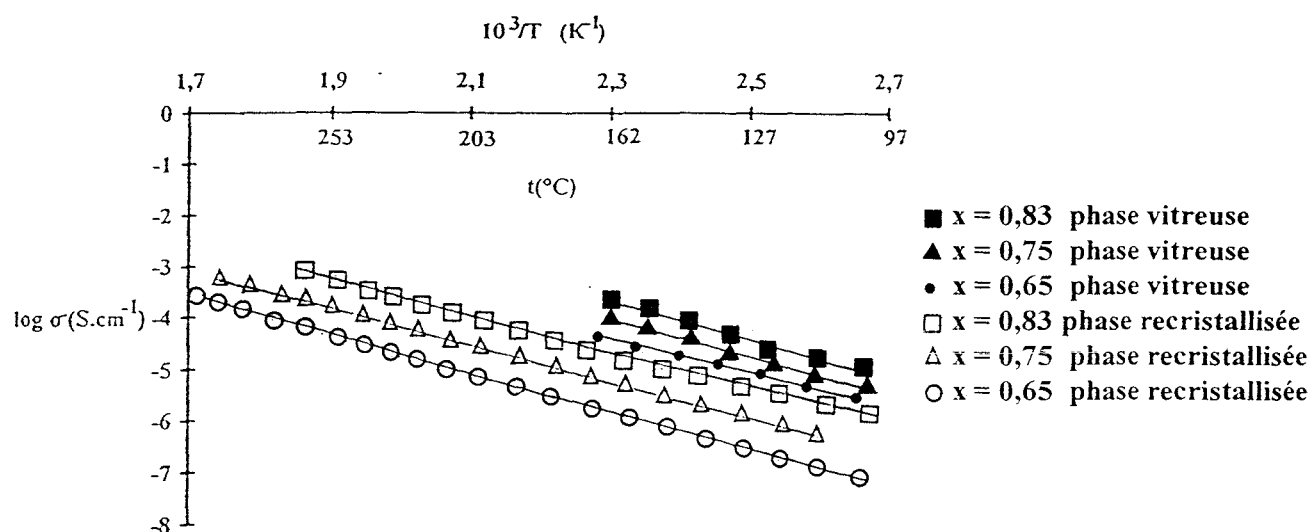


Figure II.29. : Variation de la conductivité des phases vitreuse et recrystallisée en fonction de la température le long du pseudo-binaire (e)

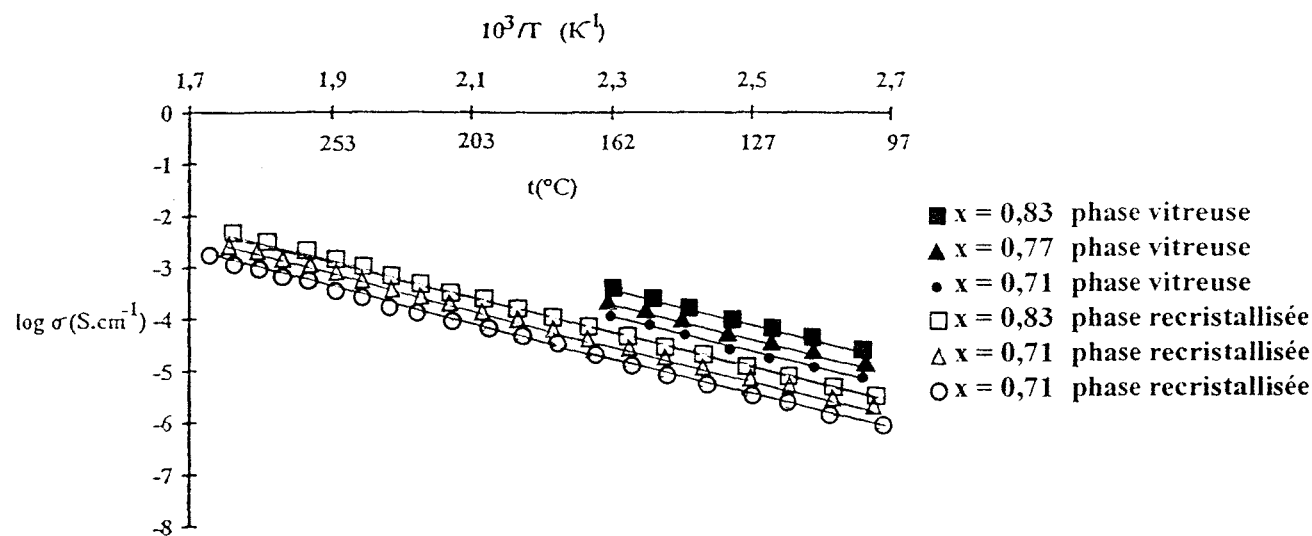


Figure II.30. : Variation de la conductivité des phases vitreuse et recrystallisée en fonction de la température le long du pseudo-binaire (f)

Quelque soit le pseudo-binaire, les énergies d'activation pour la phase vitreuse sont du même ordre de grandeur (0,7 eV), les conductivités sont intéressantes car supérieures à 10^{-4} S.cm⁻¹ à 150°C pour plusieurs compositions. Elles augmentent avec x, c'est à dire avec le taux F / O. B. GOVINDA RAO et coll [12] observent la même influence du taux F / O dans les verres à base de PbO et de PbF₂, la conductivité varie dans ces phases de 6.10^{-7} à 5.10^{-4} S.cm⁻¹ pour un rapport F / O passant de 0,5 à 4,7. Pour une valeur de F / O proche de 2, les valeurs de conductivité obtenues sont comparables, σ (150°C) est égal à 2.10^{-4} S.cm⁻¹ pour le composé Bi_{0,34} Cd_{0,581} Pb_{1,079} O_{1,09} F_{2,16} et 10^{-4} S.cm⁻¹ pour Pb O_{0,5} F.

A titre de comparaison, nous avons représenté sur la figure II.31. les conductivités de différents fluorures ou oxyfluorures vitreux ou cristallisés conducteurs par ions F⁻.

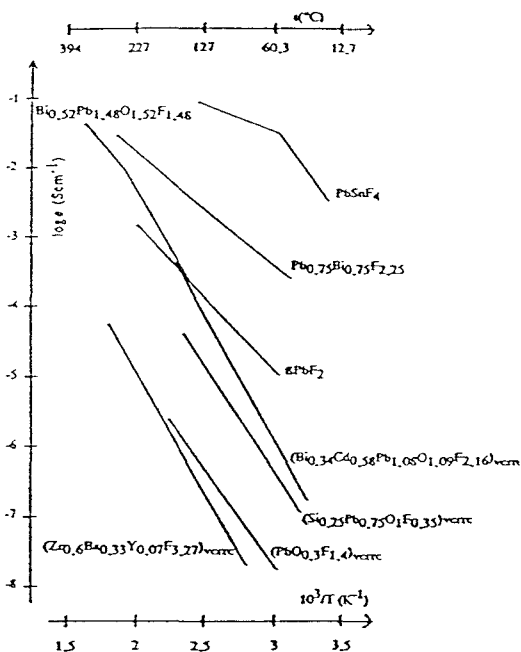


Figure II.31. : Variation de la conductivité de différents fluorures ou oxyfluorures en fonction de la température [2, 12, 13, 14, 15, 16, 17]

L'analyse de cette figure montre que, d'une manière générale, les composés cristallisés présentent des conductivités plus élevées que les verres, mais que le meilleur des composés que nous avons synthétisé, atteint aux environs de 150°C des performances comparables à celles manifestées par le meilleur des oxyfluorures conducteurs par ions F⁻ synthétisés par C. FOLLET-HOUTTEMANE. Nous avons réussi à synthétiser des verres présentant des valeurs de conductivité très attrayantes.

Les conductivités de la phase recristallisée sont environ dix fois plus faibles que celles de la phase vitreuse. Le comportement est toujours du même type que celui noté pour $\text{Bi}_{0,36} \text{Cd}_{0,574} \text{Pb}_{1,066} \text{O}_{1,114} \text{F}_{2,132}$ de la ligne (f). Les variations sont comparables à celles observées pour les composés appartenant à la phase H. Les courbes présentent, en effet, pour certaines compositions deux valeurs d'énergie d'activation qui sont du même ordre de grandeur que celles des verres. Il faut noter que les valeurs de σ des phases recristallisées sont supérieures à celles des composés de la phase H ($2 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ à 150°C pour $\text{Bi}_{0,87} \text{Cd}_{0,452} \text{Pb}_{0,678} \text{O}_{1,87} \text{F}_{0,904}$ qui est un composé appartenant à la fois au pseudo-binaire (e) et à la phase H et $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{Bi}_{0,34} \text{Cd}_{0,664} \text{Pb}_{0,996} \text{O}_{1,174} \text{F}_{1,992}$ qui est un composé issu d'un verre et appartenant également au pseudo-binaire (e)).

La recristallisation de la phase vitreuse permet d'agrandir le domaine de la phase H vers la partie plus riche en PbF_2 et donc d'optimiser les valeurs de σ .

Afin de compléter l'étude de l'influence du nombre d'ions F^- et du nombre d'ions O^{2-} , une étude identique à celle réalisée au niveau de la phase H a été faite en fixant soit le taux d'ions F^- , soit le taux d'ions O^{2-} au sein de la phase vitreuse.

II.7.3. Etude à nombre d'ions O^{2-} constant

La figure II.32. visualise les pseudo-binaires utilisés pour cette étude et le taux d'ions O^{2-} choisi égal à 1,4.

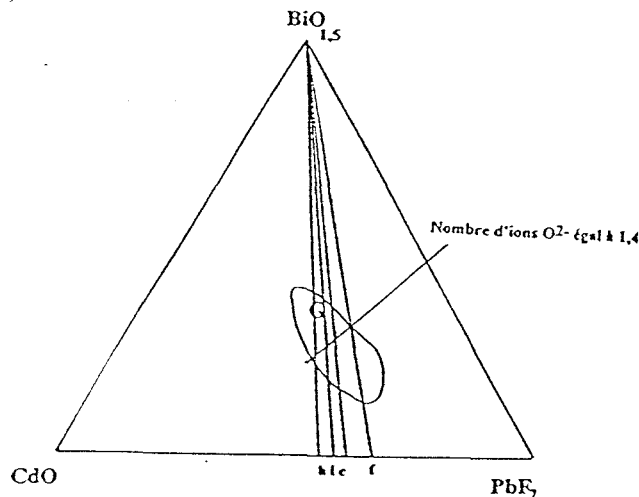


Figure II.32. : Ligne de nombre d'ions O^{2-} par formule constant étudiée

Nombre d'ions F^- par formule

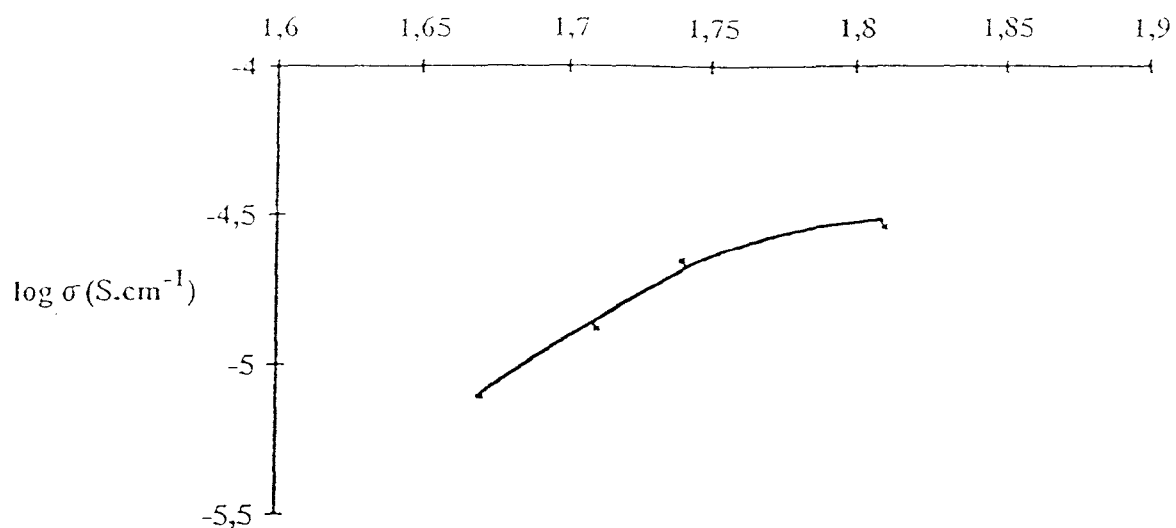


Figure II.34. : Variation de conductivité isotherme à $130^\circ C$ avec le nombre d'ions F^- pour un nombre d'ions O^{2-} par formule égal à 1,4

III.7.4. Nombre d'ions F^- constant

Les lignes de pseudo-binaire utilisées pour cette étude sont représentées sur la figure II.35.. Il y est précisé également la ligne correspondant au nombre d'ions F^- choisi égal à 2.

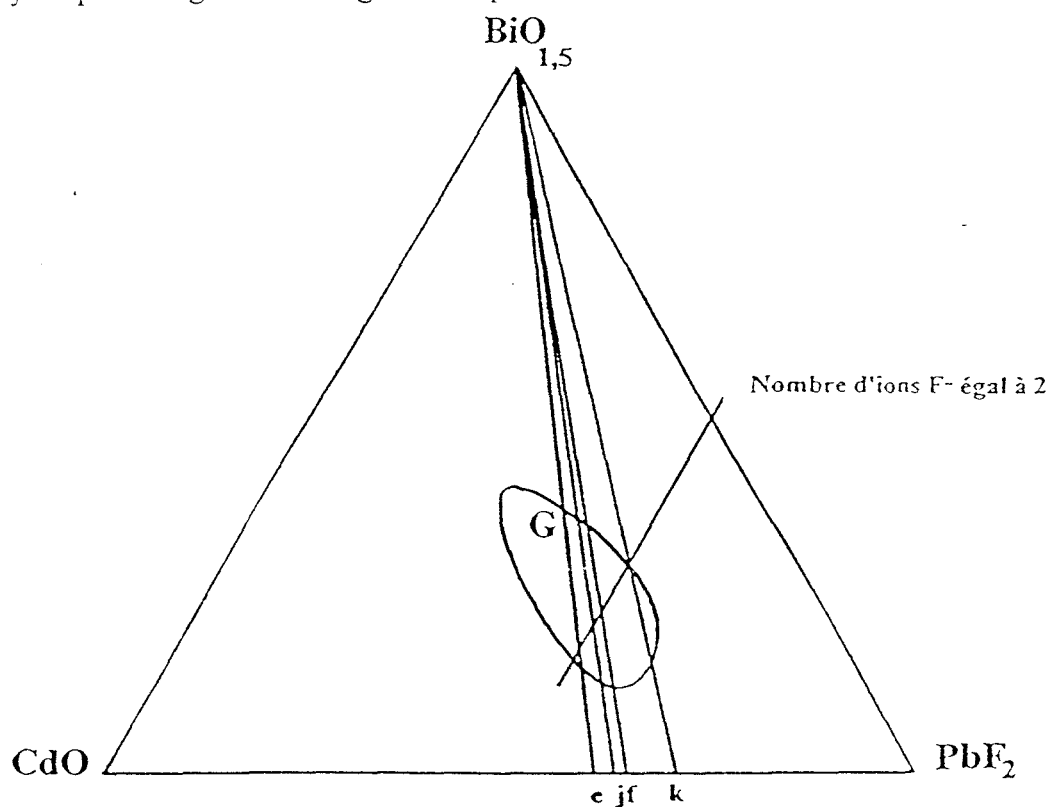


Figure II.35. : Ligne de nombre d'ions F^- constant étudiée

Le tableau II.10. résume les compositions correspondantes.

Pseudo-binaire	x	n _{F⁻}
(h) Bi _{2-2x} Cd _{0,9x} Pb _{1,1x} O _{3-2,1x} F _{2,2x}	0,762	1,676
(i) Bi _{2-2x} Cd _{0,85x} Pb _{1,15x} O _{3-2,15x} F _{2,3x}	0,744	1,711
(e) Bi _{2-2x} Cd _{0,8x} Pb _{1,2x} O _{3-2,2x} F _{2,4x}	0,727	1,745
(f) Bi _{2-2x} Cd _{0,7x} Pb _{1,3x} O _{3-2,3x} F _{2,6x}	0,696	1,81

Tableau II.10. : Compositions étudiées et nombre d'ions F⁻ correspondant pour un nombre d'ions O²⁻ par formule égal à 1,4

La figure II.33. représente les variations de la conductivité avec le nombre d'ions F⁻. Les allures des courbes sont similaires à celles observées lors de l'étude précédente. Les valeurs d'énergie d'activation sont de l'ordre de 0,7 eV et la représentation des conductivités isothermes à 130°C (figure II.34.) montrent que la conductivité augmente avec le nombre d'ions F⁻ pour se stabiliser vers 10⁻⁴ S.cm⁻¹. Ce type de comportement a été observé par C. FOLLET-HOUTTEMANE lors d'une étude comparable [18] et peut être attribué à l'existence d'une zone d'équilibre entre le nombre de porteurs et le nombre de lacunes pour les accueillir.

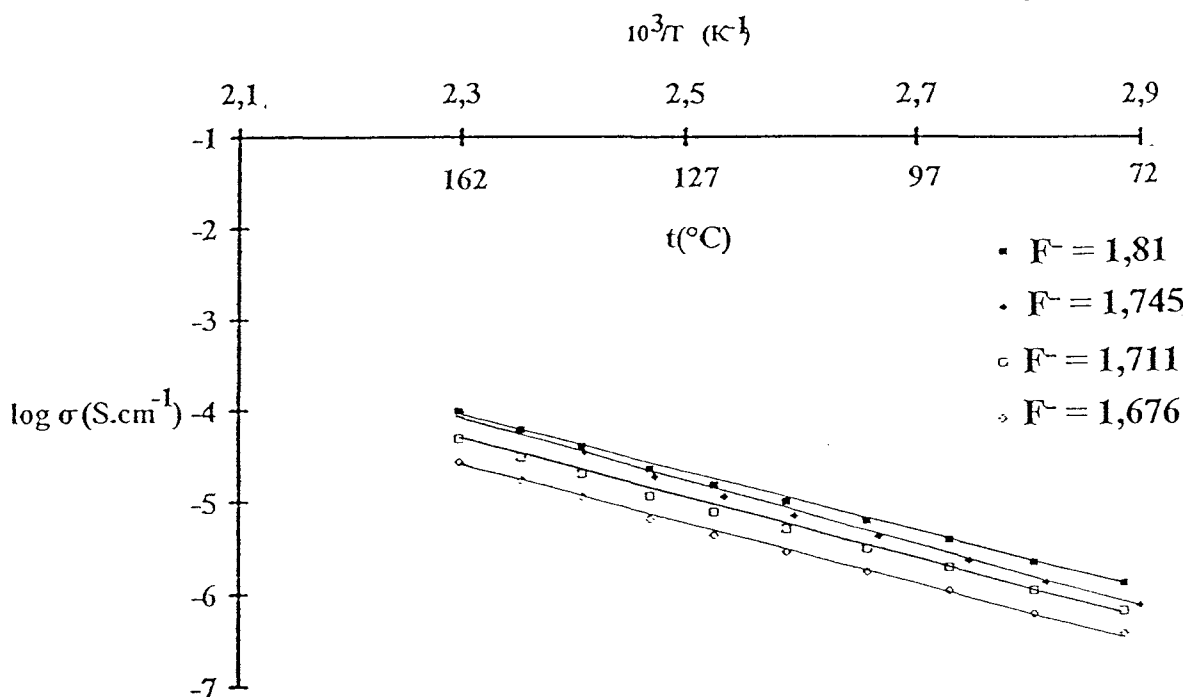


Figure II.33. : Variation de la conductivité en fonction de la température avec le nombre d'ions F⁻ pour le nombre d'ions O²⁻ par formule égal à 1,4

Les compositions correspondantes sont rassemblées dans le tableau II.11..

Pseudo-binaire	x	$n_{O^{2-}}$
(e) $Bi_{2-2x} Cd_{0,8x} Pb_{1,2x} O_{3-2,2x} F_{2,4x}$	0,833	1,167
(j) $Bi_{2-2x} Cd_{0,75x} Pb_{1,25x} O_{3-2,25x} F_{2,5x}$	0,8	1,2
(f) $Bi_{2-2x} Cd_{0,7x} Pb_{1,3x} O_{3-2,3x} F_{2,6x}$	0,769	1,23
(k) $Bi_{2-2x} Cd_{0,6x} Pb_{1,4x} O_{3-2,4x} F_{2,8x}$	0,714	1,286

Tableau II.11. : Compositions étudiées et du nombre d'ions O^{2-} correspondant pour un nombre d'ions F^- par formule égal à 2

La variation de la conductivité en fonction de la température (figure II.36.) montre que les conductivités sont du même ordre de grandeur ($5 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 130°C), ceci est confirmé par la représentation isotherme (figure II.37.). La conductivité diminue légèrement lorsque le nombre d'ions O^{2-} augmente. La variation reste relativement faible, en effet, l'écart entre les compositions est faible.

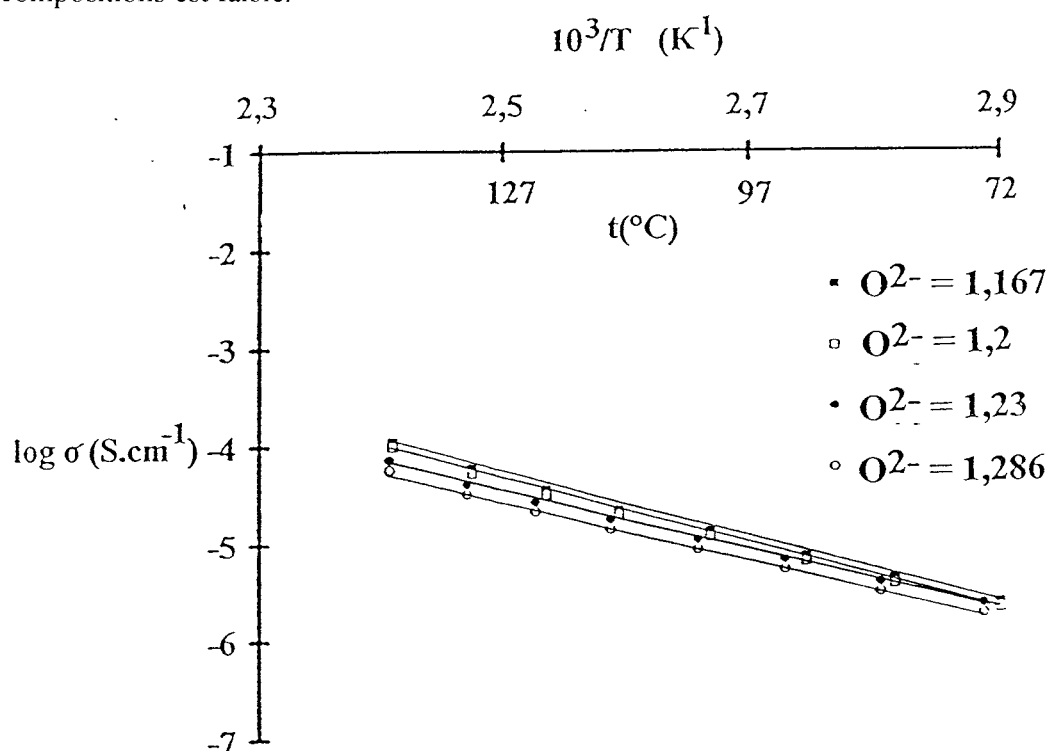


Figure II.36. : Variation de la conductivité en fonction de la température avec le nombre d'ions O^{2-} pour un nombre d'ions F^- par formule égal à 2

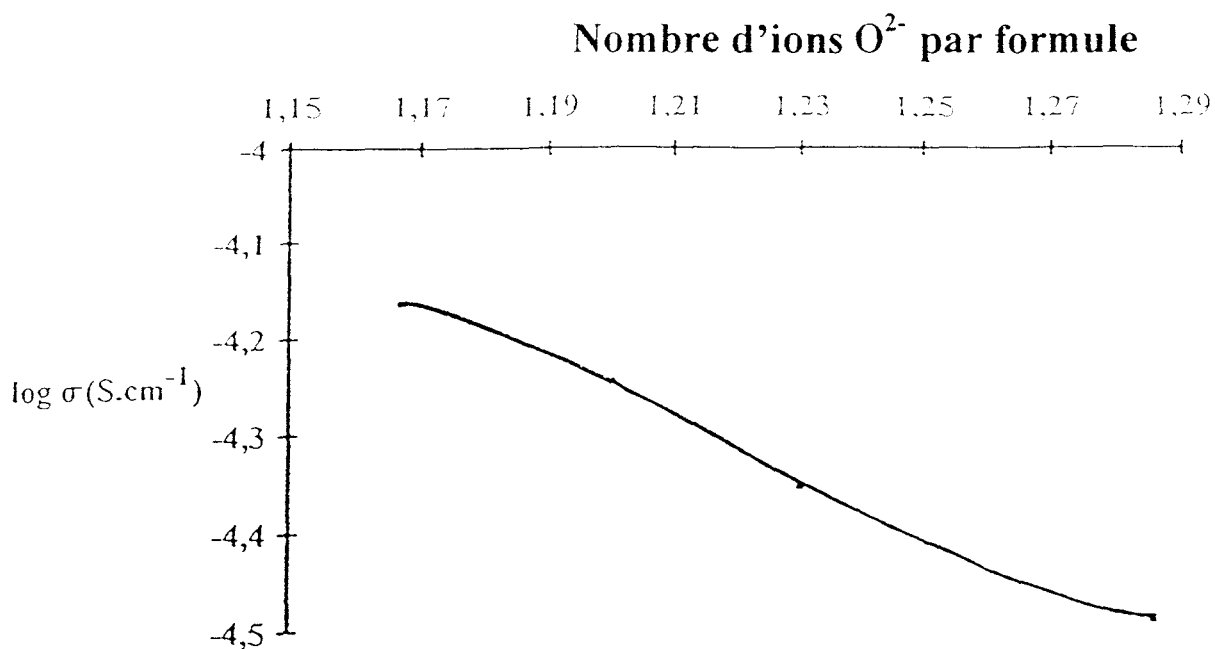


Figure II.37. : Variation de la conductivité isotherme à 130°C en fonction du nombre d'ions O^{2-} pour un nombre d'ions F^- par formule égal à 2

Les mêmes phénomènes sont observés dans la phase vitreuse et la phase hexagonale. Ceci confirme que la structure de la phase vitreuse est proche de celle de la phase H avec un ordre à plus courte distance. La structure étant plus désordonnée et le volume molaire plus grand, le déplacement des porteurs est facilité et la conductivité est dès lors supérieure à celle de la phase H.

II.9. CONCLUSION

Nous avons, dans ce chapitre, étudié la conductivité des trois phases mises en évidence dans le diagramme Bi_2O_3 - CdO - PbF_2 .

La phase I présente des propriétés électriques modestes, du même ordre de grandeur que celles de la phase I du système Bi_2O_3 - CdO ($\sigma \cong 10^{-6} S.cm^{-1}$ à 270°C).

La phase H présente quant à elle des propriétés de conductivité un peu plus intéressantes ($\sigma = 6,5.10^{-5} S.cm^{-1}$ à 270°C), cependant nettement plus faibles que celles de la phase H du système Bi_2O_3 - PbO - PbF_2 ($\sigma = 1,25.10^{-2} S.cm^{-1}$ à 270°C). Il semble que la

conduction se fasse principalement par déplacement des ions fluorures, des lacunes dans le réseau oxygéné facilitant la mobilité des ions O^{2-} . L'étroitesse du domaine et la difficulté de préparer des échantillons plus riches en CdO ne nous a pas permis de faire une étude plus approfondie autour du point correspondant à $x = 0,40$ sur le pseudo-binaire (d), c'est à dire à un nombre d'ions O^{2-} par maille égal à 2,2 et de confirmer sur d'autres lignes de pseudo-binaire le minimum de conductivité pour cette valeur.

La phase vitreuse G présente les meilleurs propriétés électriques. Les valeurs de conductivité sont supérieures à celles obtenues pour les phases I et H ($\sigma \cong 4.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 150°C). A basse température, la conduction se ferait selon un mécanisme proche de celui invoqué pour la phase H, la structure plus désordonnée facilitant la migration des ions. Il faut aussi noter que le taux d'ions F^- y est plus important puisque le domaine vitreux s'étend vers PbF_2 .

Au vu de ces résultats, il nous est apparu souhaitable de rechercher une méthode de synthèse permettant d'augmenter le domaine d'obtention de la phase vitreuse. Compte tenu de l'importance des conditions de trempe, nos essais se sont orientés dans ce sens et leur description fait l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie

1. J. E. BAUERLE, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 2657, 1969
2. C. FOLLET-HOUTTEMANE, Thèse ès Sciences Physiques, Lille, 1987
3. A. AFTATI, Thèse de Doctorat, Limoges, 1987
4. T. GRAIA, Thèse de Doctorat, Lille, 1987
5. T. GRAIA, P. CONFLANT, G. NOWOGROCKI, J. C. BOIVIN and D. THOMAS, *J. Solid State Chem.*, 63, 160-165, 1986
6. R.W. BOONE and S. SCHOONMAN, *J. Elec. Soc.* , 122, 28, 1977
7. C. DESPORTES, M. DUCLOT, P. FABRY, J. FOULETIER, M. HAMMOU, M. KLEITZ, E. SIEBERT et J. L. SOUQUET, *Electrochimie des solides*, Editions Presses Universitaires de Grenoble (1994)
8. M. B. ARMAND, J.M. CHABAGNO, M. J. DUCLOT, *Fast Ion Transport in Solids*, E Editions P. VASHISHA, J.N. MUNDY, G.R. SCHENOY, North Holland, 1980
9. K. PATHMANATHAN, R. MLCAK, G. P. JOHARI, *Phys. Chem. Glasses*, 30, 180, 1989
10. J. KAWANURA, M. SHIMOJI, *J. Non Cryst. Solids*, 88, 295, 1986
11. U.M. GUNDUSHARMA, V.G. JOIS and E.A. SECCO, *Solid State Ionics*, 40/41, 676-679, 1990
12. B. GOVINDA RAO, H.G. KESHAVA SUNDAR and KALYA J. RAO, *J. Chem. Soc., Faraday Trans 1*, 80, 3491-3501, 1984
13. J.M. REAU et al, *C.R. Acad. Sci., C* 280, 325, 1975
14. C. LUCAT, G. CAMPET, J. CLAVERIE, J. PORTIER, J.M. REAU and P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull*, 12, 145, 1976
15. G.V. CHANDRASHEKAR and M.W. SHAFER, *Mat. Res. Bull.*, 15, 221-225, 1980
16. S. GOLDAMMER, A. RUNGE and H. KAHNT, *Solid State Ionics*, 70-71, 380, 1994
17. S. VILMINOT, G. PEREZ, W. GRANIER and L. COT, *Solid State Ionics*, 91, SSI 2, 1981
18. C. FOLLET-HOUTTEMANE, Communication par affiche, Société Française de Chimie, Section Nord, Lille, 26/ 09/ 1991

CHAPITRE III

ETUDE DU SYSTEME $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$ EN TUBES DE SILICE

Comme nous l'avons vu dans le précédent chapitre, l'étude du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$ a permis de mettre en évidence une phase vitreuse dont les propriétés électriques sont intéressantes. Par exemple, la conductivité du composé de formule $\text{Bi}_{0,34} \text{Cd}_{0,581} \text{Pb}_{1,079} \text{O}_{1,091} \text{F}_{2,158}$, préparé en tube d'or scellé, vaut $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 150°C . Cette phase G est beaucoup plus conductrice que les autres phases identifiées dans le diagramme. Cependant, son domaine d'existence, maximal à 750°C , reste relativement restreint.

Dans l'étude précédente, la phase vitreuse était préparée en tubes d'or scellés par trempe à l'eau de mélanges fondus, mais compte-tenu de la forte conductivité thermique de l'or, la vitesse de trempe restait limitée. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés à une nouvelle méthode de synthèse permettant une trempe plus efficace.

III.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Une étude sur la formation des verres dans le système PbO-PbF_2 a été réalisée par B. GOVINDA RAO et coll. [1].

La synthèse proposée s'effectue dans des tubes de quartz, chauffés par une flamme d'oxyacétylène, à une température d'environ 700°C , pendant une durée de deux à trois minutes. Le mélange en fusion est alors versé sur une plaque d'acier poli, permettant ainsi une trempe très rapide.

Cette méthode de synthèse permet d'obtenir une phase vitreuse le long du binaire PbO-PbF₂, s'étendant de 20 à 70 % en moles de PbF₂.

La température de transition vitreuse varie de 190 à 270°C suivant la composition, celle de recristallisation de 270 à 340°C. Ces températures ainsi que la densité et les volumes molaires sont résumés dans le tableau III.1..

Composition PbO : PbF ₂	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Volume molaire (cm ³)	Tg (°C)	Tc (°C)
30 : 70	7,21	33,09	187	272
40 : 60	7,32	32,29	214	336
50 : 50	7,40	31,74	218	311
60 : 40	7,54	30,77	241	315
70 : 30	7,73	29,73	264	301
80 : 20	7,88	28,88	272	301

Tableau III.1. : Variation de la densité, du volume molaire, de Tg et Tc en fonction de la composition sur le binaire PbO-PbF₂

La conductivité isotherme augmentant avec le pourcentage de PbF₂ dans le verre, les anions F⁻ ont été considérés comme les porteurs de charges majoritaires.

La conductivité vaut 10⁻⁶ S.cm⁻¹ à 100°C pour le composé Pb O_{0,3} F_{1,4}. L'énergie d'activation est de 0,7 eV.

Bien que n'ayant constaté aucune réaction visible entre le verre et les parois du tube en silice, une incorporation de silice dans le verre est estimée par pesée du tube vide avant et après expérience à 4% molaires.

Par ailleurs, R. GOPALAKRISHNAN et coll. [2] ont mis en évidence l'existence de verres dans le diagramme ternaire x PbF₂ : (1-x) (PbO : Bi₂O₃). Les compositions étudiées pour lesquelles x < 0,7 sont vitreuses. La meilleure conductivité vaut $\sigma = 1,67 \cdot 10^{-6}$ S.cm⁻¹ à 300°C pour le composé x = 0,6. La méthode de synthèse utilisée n'est pas précisée.

A. DESCAMPS [3], au cours d'un travail préliminaire réalisé au laboratoire, a testé la méthode de synthèse proposée par B. GOVINDA RAO et coll. [1] dans le diagramme ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$. Un domaine vitreux important a été mis en évidence. La figure III.1. représente le domaine de stabilité de cette phase vitreuse, notée G. Les valeurs de température de transition vitreuse sont voisines de 280°C , celles de recristallisation d'environ 350°C . La comparaison des domaines d'existence sur la ligne binaire PbO-PbF_2 entre le travail de A. DESCAMPS et ceux de B. GOVINDA RAO, d'une part, et de S. GOLDAMMER et coll [4], d'autre part, dans le système $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2$, montrent des différences importantes imputables vraisemblablement aux conditions de préparation (incorporation de silice, pertes de fluor...).

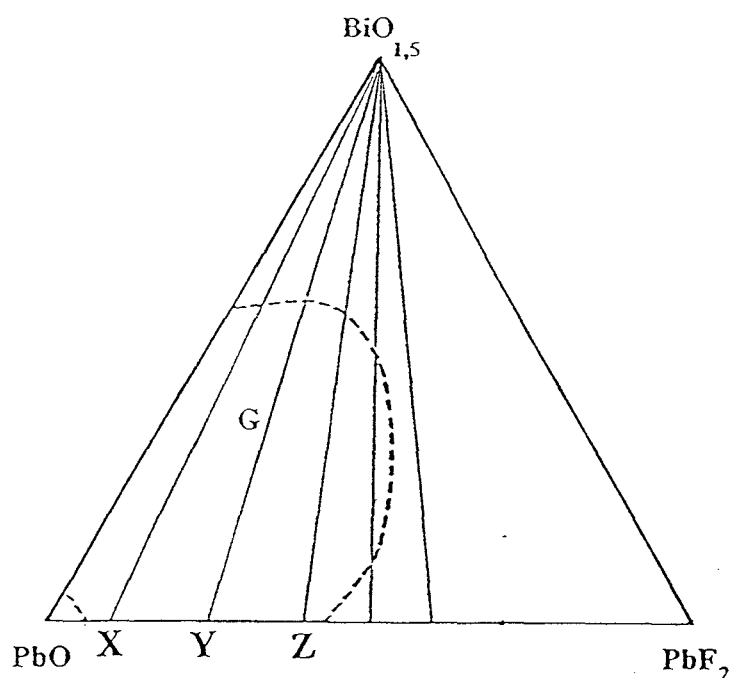


Figure III.1. : Domaine de trempe de la phase vitreuse dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ [3]

Les mesures de conductivité, réalisées sur ces composés tendent à différencier deux types d'échantillons. Ceux proches du binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ mettent en évidence le rôle prépondérant des anions O^{2-} dans la conductivité. Au contraire, les composés se rapprochant du pseudo-binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$ montrent une influence significative des ions F^- dans les propriétés de conduction.

La conductivité vaut $4 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 280°C pour le composé $\text{PbO}_{0,58}\text{F}_{0,85}$. Elle est comprise entre 10^{-5} et $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à la même température pour les échantillons du pseudo-binaire X représenté sur la figure III.1..

III.2. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS

Nous nous sommes inspirés de la technique utilisée par B. GOVINDA RAO et coll. [1] pour préparer nos échantillons.

Les produits de départ sont les mêmes que ceux utilisés dans la synthèse en tubes d'or. Bi_2O_3 , CdO et PbF_2 sont pesés en proportions stoechiométriques. Ils sont ensuite finement broyés en mortier d'agate. Le mélange homogène est alors introduit dans un court tube de silice, lui-même fixé sur un support en silice. Le tube est ensuite porté à une température d'environ 700°C . Le chauffage est réalisé à l'air, à l'aide d'une flamme d'un mélange oxygène-gaz de ville. Il dure une à deux minutes jusqu'à l'obtention d'un mélange fondu de couleur rougeâtre uniforme. Afin de réduire le temps de réaction, les essais ont porté sur des quantités limitées de produit. Le liquide est alors versé le plus rapidement possible sur une surface froide métallique, ici un creuset de platine posé sur de la glace. Les produits obtenus se présentent sous la forme de grosses billes transparentes. Aucun dégagement n'est observé au cours du chauffage. L'examen visuel ne met pas en évidence d'interaction entre les composés et la silice du tube. Cependant, la valeur de T_g étant fortement corrélée avec le taux de fluor, un contrôle systématique des échantillons par D.S.C. a été réalisé.

III.3. RESULTATS DE L'ETUDE

L'utilisation de cette nouvelle méthode de synthèse a permis de mettre en évidence un large domaine de phase vitreuse qui sera notée G' dans la suite de la présentation..

III.3.1. Domaine de trempe

Un grand nombre de lignes de pseudo-binaire a été étudié et a permis de délimiter précisément les limites de la phase vitreuse G'. Cependant, seuls les trois pseudo-binaires suivants feront l'objet d'une présentation plus approfondie :

Pseudo-binaire (d) : $\text{Bi}_{2-2x} \text{Cd}_x \text{Pb}_x \text{O}_{3-2x} \text{F}_{2x}$

Pseudo-binaire (e) : $\text{Bi}_{2-2x} \text{Cd}_{0,8x} \text{Pb}_{1,2x} \text{O}_{3-2,2x} \text{F}_{2,4x}$

Pseudo-binaire (f) : $\text{Bi}_{2-2x} \text{Cd}_{0,7x} \text{Pb}_{1,3x} \text{O}_{3-2,3x} \text{F}_{2,6x}$.

La figure III.2. représente le domaine de stabilité de la phase G', préparée en tubes de silice dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$. alors que la figure III.3. rappelle le domaine d'existence de la phase vitreuse G obtenue par synthèse en tubes d'or.

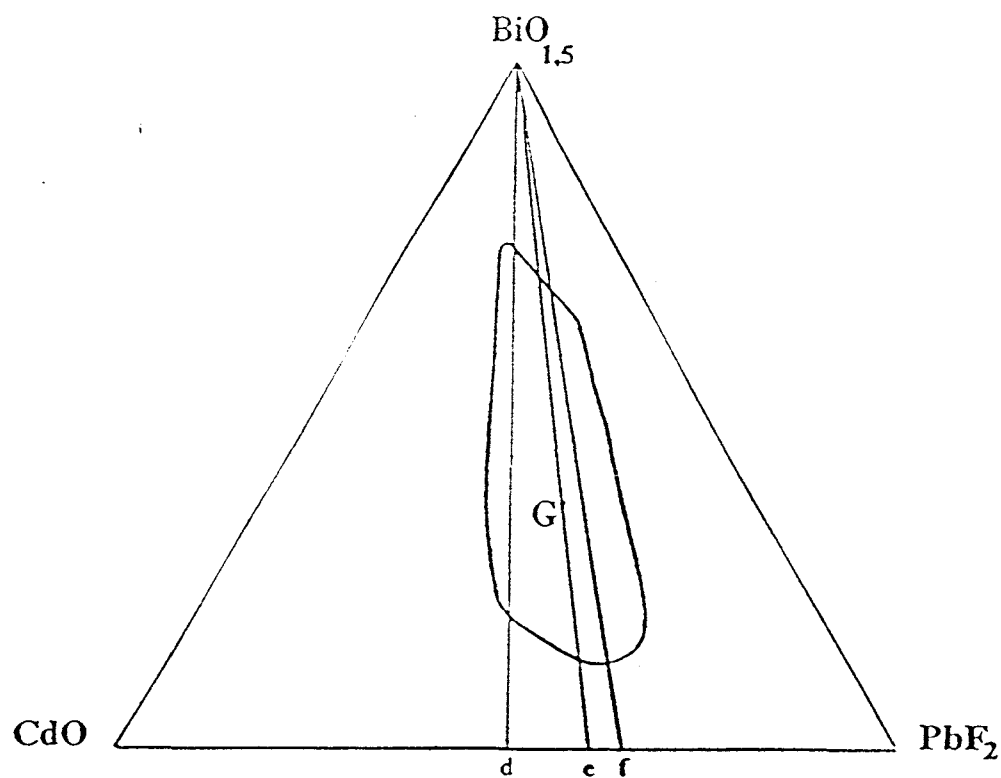


Figure III.2. : Domaine de trempe de la phase G' synthétisée en tubes de silice

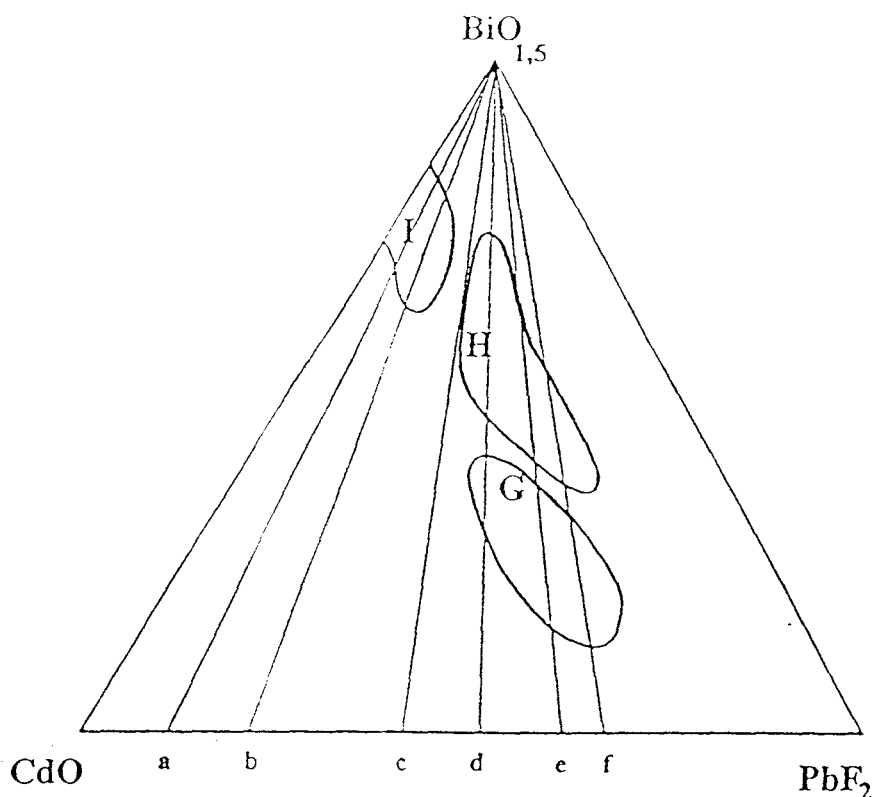


Figure III.3. : Domaines des phases I, H et G synthétisées en tubes d'or par trempe à l'eau à partir de 750°C

Cette nouvelle méthode de synthèse ne conduit jamais directement à une phase cristallisée. Elle aboutit systématiquement à une phase vitreuse dont le domaine est considérablement agrandi, essentiellement vers Bi₂O₃.

Les limites d'existence de la phase G' le long des pseudo-binaires (d), (e) et (f) sont données dans le tableau III 2.

Pseudo-binaire	Limites de composition en tubes de silice	Limites de composition en tubes d'or
(d)	$0,26 \leq x \leq 0,80$	$0,56 \leq x \leq 0,66$
(e)	$0,32 \leq x \leq 0,86$	$0,63 \leq x \leq 0,86$
(f)	$0,36 \leq x \leq 0,87$	$0,70 \leq x \leq 0,87$

Tableau III.2. : Comparaison des limites de composition de la phase G' pour les trois lignes de pseudo-binaires étudiées obtenues en tubes de silice et en tubes d'or

III.3.2. Stabilité thermique à l'air

La stabilité thermique à l'air des composés a été contrôlée à l'aide de deux techniques :

- la diffraction X haute température (D.X.H.T.),
- l'analyse enthalpique différentielle (D.S.C.).

III.3.2.1. Diffraction X haute température

La figure III.4. représente le cliché de diffraction X haute température pour le composé du pseudo-binaire (d), $x = 0,60$ de formule $\text{Bi}_{0,8} \text{Cd}_{0,6} \text{Pb}_{0,6} \text{O}_{1,8} \text{F}_{1,2}$.

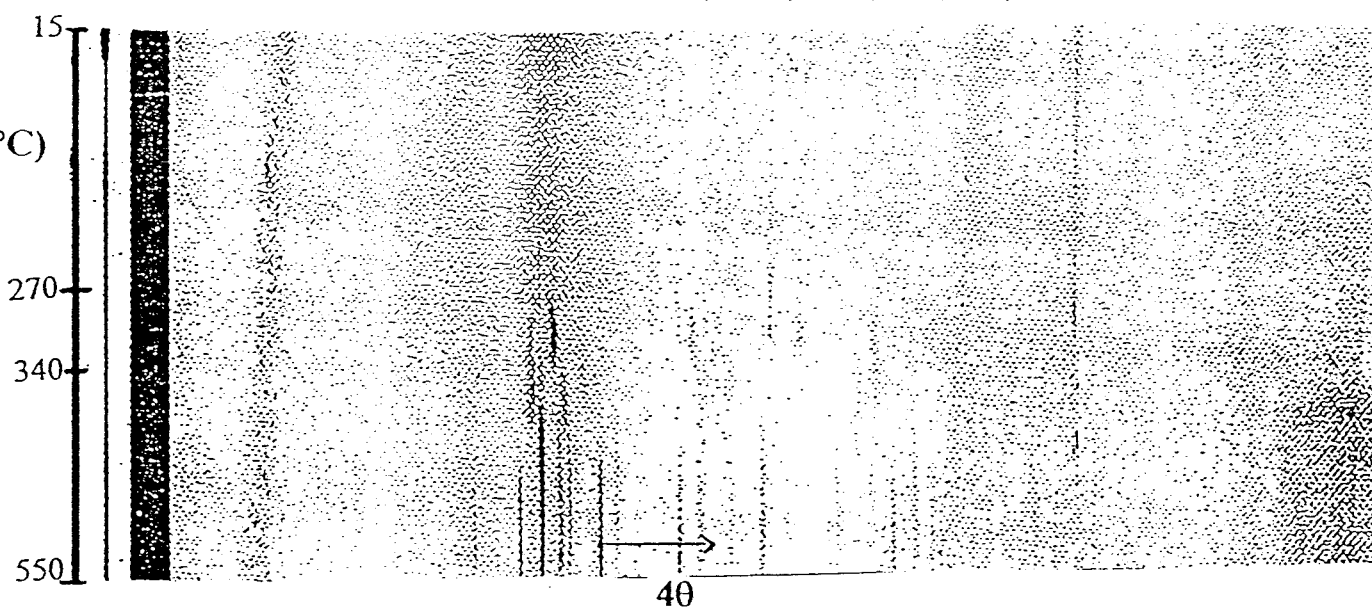


Figure III.4. : Cliché de diffraction X de $\text{Bi}_{0,8} \text{Cd}_{0,6} \text{Pb}_{0,6} \text{O}_{1,8} \text{F}_{1,2}$ en fonction de la température

Le domaine de la phase vitreuse est caractérisé par l'absence de raies. Vers 270°C, la phase vitreuse recristallise en phase hexagonale, isotype de la phase H identifiée dans l'étude du système en tubes d'or. Vers 315°C, la phase hexagonale se dégrade.

La phase G' obtenue par cette nouvelle méthode de synthèse, ressemble fort à la phase G obtenue en tubes d'or. Les températures caractéristiques (T_g , T_c) sont proches. La phase recristallisée présente des paramètres de maille identiques.

III.3.2.2. Analyse enthalpique différentielle

Compte tenu de la similitude entre les échantillons utilisés pour les analyses enthalpiques différentielles et les pastilles de conductivité, les valeurs des températures caractéristiques obtenues par cette méthode sont celles utilisées comme limite pour les mesures de conductivité. L'étude des températures caractéristiques a été effectuée le long des trois pseudo-binaires (d), (e) et (f).

Les D.S.C. présentent la même allure pour tous les composés. Elles ont été réalisées de l'ambiante à 500°C avec un pas de 10°C par minute. La figure III.5. représente l'évolution de la courbe de D.S.C. pour $\text{Bi}_{0,8} \text{Cd}_{0,6} \text{Pb}_{0,6} \text{O}_{1,8} \text{F}_{1,2}$.

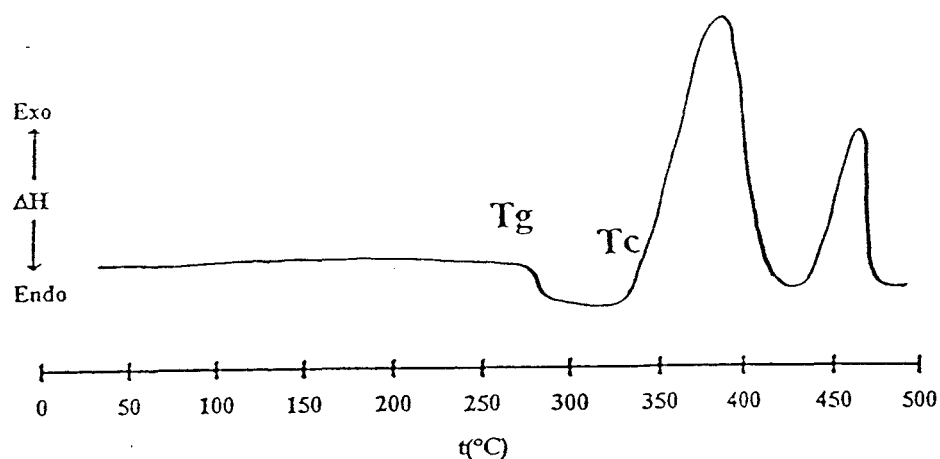


Figure III.5. : D.S.C. de $\text{Bi}_{0,8} \text{Cd}_{0,6} \text{Pb}_{0,6} \text{O}_{1,8} \text{F}_{1,2}$

La courbe de D.S.C. du composé de la phase G' est similaire à celle obtenue pour le composé analogue de la phase G. Elle présente d'abord un décrochement endothermique caractérisant la transition vitreuse, puis une stabilisation et enfin un important pic exothermique correspondant à la recristallisation. Il existe ensuite une succession de deux ou trois pics exothermiques, suivant la composition, le premier pic traduit toujours la dégradation de la phase hexagonale.

Trois températures caractéristiques seront donc relevées pour chaque composition :

- la température de transition vitreuse, T_g ,
- la température de recristallisation, T_c ,
- la température de dégradation de la phase H, T_H .

Le tableau III.3. regroupe ces différentes températures pour des composés des trois pseudo-binaires. Il a été établi en fonction du taux F / O croissant afin de visualiser l'influence de ce taux sur les valeurs de T_g et T_c et de comparer avec les résultats obtenus pour les verres appartenant au domaine PbO - PbF₂ [1].

Pseudo-binaire	x	F / O	T_g en °C	T_c en °C	T_H en °C
(d)	0,26	0,21	316	420	490
(d)	0,36	0,316	310	410	470
(d)	0,40	0,364	298	380	450
(e)	0,40	0,453	293	369	437
(d)	0,5	0,5	290	363	428
(f)	0,4	0,5	288	361	426
(e)	0,5	0,632	284	350	412
(d)	0,6	0,667	281	343	408
(e)	0,6	0,857	267	335	400
(d)	0,7	0,875	272	340	400
(f)	0,6	0,963	261	332	398
(d)	0,8	1,143	252	330	395
(e)	0,7	1,151	250	325	395
(f)	0,7	1,309	225	275	388
(e)	0,8	1,548	217	268	385
(f)	0,8	1,793	215	267	384

Tableau III.3. : Variation de T_g , T_c et T_H (°C) en fonction de la composition et du rapport F / O pour les trois pseudo-binaires étudiés

Pour les composés ayant un taux F / O supérieur à 0,5, les valeurs de T_g et de T_c sont du même ordre de grandeur que celles de la phase vitreuse G. L'extension du domaine vitreux correspondant à G' a permis de descendre à un taux F / O égal à 0,2. Pour les composés appartenant à l'intervalle $0,2 < x < 0,5$, la température de transition vitreuse est plus importante (T_g ≅ 300 - 310°C), il en est de même pour la température de recristallisation (T_c > 400°C).

En outre, il existe pour la phase G', comme pour la phase G, une évolution des températures T_g et T_c en fonction du rapport F / O. Ce phénomène a été observé par B. GOVINDA RAO et coll. [1] pour T_g. En effet, T_g diminue quand le rapport F / O augmente, la température varie de 272°C à 187°C alors que le rapport F / O varie de 0,5 à 4,66. Les valeurs de T_g sont comparables à celles obtenues pour la phase G. Pour expliquer ce phénomène, les auteurs utilisent un modèle de cluster [1,5]. Dans ce modèle, le verre est considéré comme composé d'une matrice se comportant comme un liquide au sein de laquelle se trouvent des clusters ou agrégats de particules cristallines ou non cristallines de même composition et de densité plus élevée. Vers T_g, les clusters fondent et sont noyés dans la matrice dont le volume augmente. Dans ce modèle, la grandeur qui influe sur la valeur de T_g, est la fréquence de saut de l'ion le plus mobile, donc F⁻ dans ce cas. Une étude structurale des verres au plomb a montré que la structure pouvait être considérée comme une succession d'octaèdres de PbO₂F₄ et que parallèlement le nombre de coordination des ions F⁻ est plus élevé dans la partie plus riche en PbO et décroît de 6 à 3 dans les verres plus riches en PbF₂, ce qui expliquerait la diminution de la fréquence de vibration de l'ion F⁻ et la diminution de T_g lorsque la quantité de PbF₂ augmente. Il est raisonnable d'admettre que le phénomène est comparable dans les verres de la phase G'.

Cette nouvelle méthode de synthèse permet donc d'obtenir des verres stables à plus haute température. La température T_H, qui représente la valeur pour laquelle la phase cristallisée issue du verre se dégrade, constituera la limite supérieure retenue pour les mesures de conductivité. Au-dessus de cette température, les matériaux obtenus sont des multiphases complexes dont l'identification univoque n'a pu être réalisée. Cette dégradation s'accompagne en outre de pertes de fluor qui deviennent très vite importantes comme le confirmeront les études développées dans le paragraphe suivant.

III.4. COMPOSITION DU VERRE

Dans la première méthode de synthèse, les produits étaient préparés en tube d'or scellés, les tubes étant pesés avant et après le traitement thermique pour vérifier si des fuites ne s'étaient pas produites, la composition des verres ainsi obtenus était sans équivoque.

La seconde méthode consistant en une synthèse à l'air d'une part et utilisant des tubes de silice d'autre part, nous avons vérifié la composition en fluor des verres synthétisés et contrôlé la présence éventuelle de silice. Le composé choisi pour toute cette étude a pour formule $\text{Bi}_{0,8} \text{Cd}_{0,6} \text{Pb}_{0,6} \text{O}_{1,8} \text{F}_{1,2}$, il appartient au pseudo-binaire (d).

III.4.1. Le fluor

Le paragraphe précédent a mis en évidence le fait que les températures caractéristiques des verres (T_g et T_c) sont fortement dépendantes du taux F / O . Les résultats obtenus ont montré que les températures T_g et T_c étaient identiques quelque soit la méthode de synthèse utilisée. C'est pourquoi, comme nous l'avons précisé dans le paragraphe concernant les synthèses, des D.S.C. ont été systématiquement faites pour chaque préparation. Nous avons vérifié qu'il n'y avait pas eu de perte de fluor, d'une part par A.T.G., d'autre part par dosage des F^- présents par électrode spécifique.

III.4.1.1. Analyse thermogravimétrique

Le domaine de température étudié correspond à une montée en température de l'ambiante à 600°C . La figure III.6. représente l'évolution de la masse du composé au cours du programme thermique réalisé à une vitesse de chauffe de $0,5^\circ\text{C} / \text{mn}$.

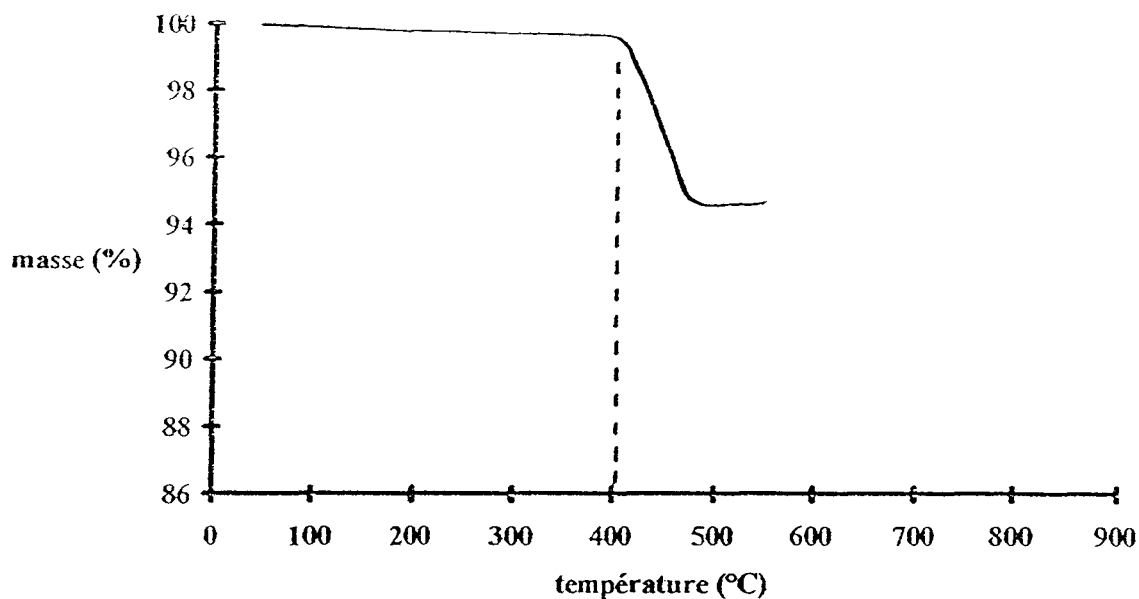


Figure III.6. : A.T.G. de $\text{Bi}_{0,8}\text{Cd}_{0,6}\text{Pb}_{0,6}\text{O}_{1,8}\text{F}_{1,2}$

Le pourcentage pondéral de fluor calculé sur la base de la formule théorique est de 5,5%. Aux environs de 400°C, une nette déviation de la ligne de base traduit le début de la perte de masse. Cette température correspond à celle, obtenue en D.S.C., pour la dégradation de la phase hexagonale. La masse continue à diminuer progressivement jusqu'à 480°C. Un palier est alors observé. La perte de masse totale, à cette température, équivaut à 5,4 %, ce qui compte tenu de la précision, est en bon accord avec la perte de la totalité du fluor du composé. Il n'y a donc pas eu de perte de fluor au cours de la synthèse. Ce résultat peut paraître surprenant. En effet, il indique clairement que le fluor part assez rapidement entre 400 et 480°C, ce qui laisserait supposer qu'à 700°C lors de la synthèse la perte devrait être importante. Or la variation de masse observée aboutit à une conclusion inverse. En fait, il faut se rappeler que les conditions opératoires sont très différentes. L'A.T.G. s'effectue sur une petite masse de produit divisé et sur un temps beaucoup plus long (environ 3 heures pour un intervalle de 80°C). La synthèse s'effectue au fond d'un tube, sur un échantillon de masse beaucoup plus importante, la vitesse de chauffe est très rapide, le temps de séjour au palier de 700°C est très court. Toutefois, un dosage du fluor effectivement présent dans les échantillons s'est avéré indispensable.

III.4.1.2. Dosage par électrode spécifique

L'électrode spécifique au fluor entre dans la catégorie des électrodes à cristal. La figure III.7. schématise l'électrode utilisée.

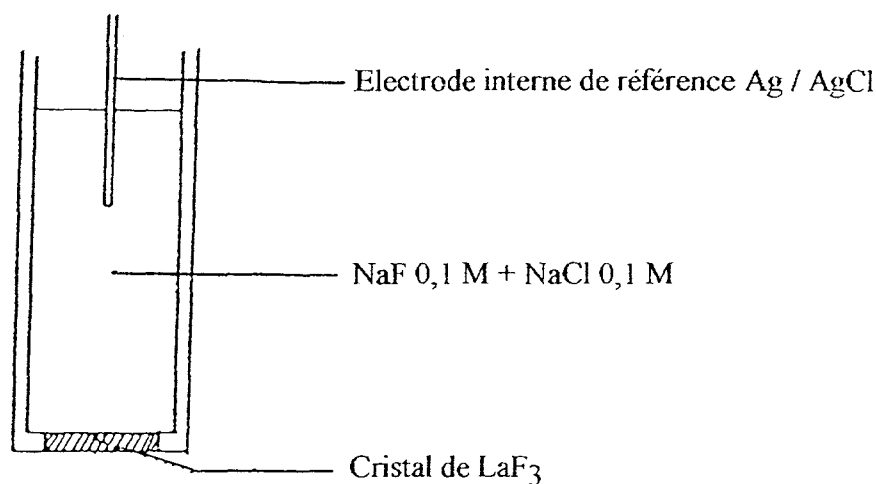
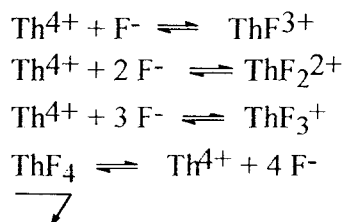


Figure III.7. : Electrode spécifique au fluor

La réponse d'une telle électrode est altérée par la présence d'ions interférents, notamment les ions OH⁻. Le pH optimum d'emploi est 6 car, en milieu trop acide, il y aurait formation de HF.

Le fluor est dosé par le nitrate de thorium [7] : les ions F⁻ donnent avec Th⁴⁺ différents composés dont le milieu défini est ThF₄.



Comme plusieurs composés apparaissent au cours du dosage, le volume équivalent est difficile à déterminer. Une courbe simulée, réalisée par G. POUILLARD [6], nous permet de mettre au point une méthode d'obtention du volume équivalent.

Dosage à blanc

Cette méthode de dosage a tout d'abord été appliquée à une solution PbF_2 de concentration connue. Une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4}$ moles par litre de PbF_2 , c'est à dire de $5 \cdot 10^{-4}$ mol / l de F^- a été choisie (la solubilité de PbF_2 dans l'eau à 20°C étant de $0,064 \text{ g/cm}^3$, ce qui équivaut à $2,6 \cdot 10^{-3}$ mol / l). La solution est préparée et agitée vigoureusement pendant 48 heures afin de dissoudre complètement PbF_2 .

100 ml de cette solution sont dosés par du nitrate de thorium de concentration 10^{-3} mol / l. Le dosage est effectué dans un bécher en téflon.

La figure III.8. présente la courbe donnant les valeurs de potentiel en fonction des volumes de nitrate de thorium versés.

Le volume équivalent déterminé grâce à la courbe simulée est égal à 12,55 ml.

A l'équivalence : $n(\text{F}^-) = 4 \times n(\text{Th}^{4+})$

$$[\text{F}^-] = (4 \times [\text{Th}^{4+}] \times V_e) / 100$$

$$[\text{F}^-] = 5,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol / l}$$

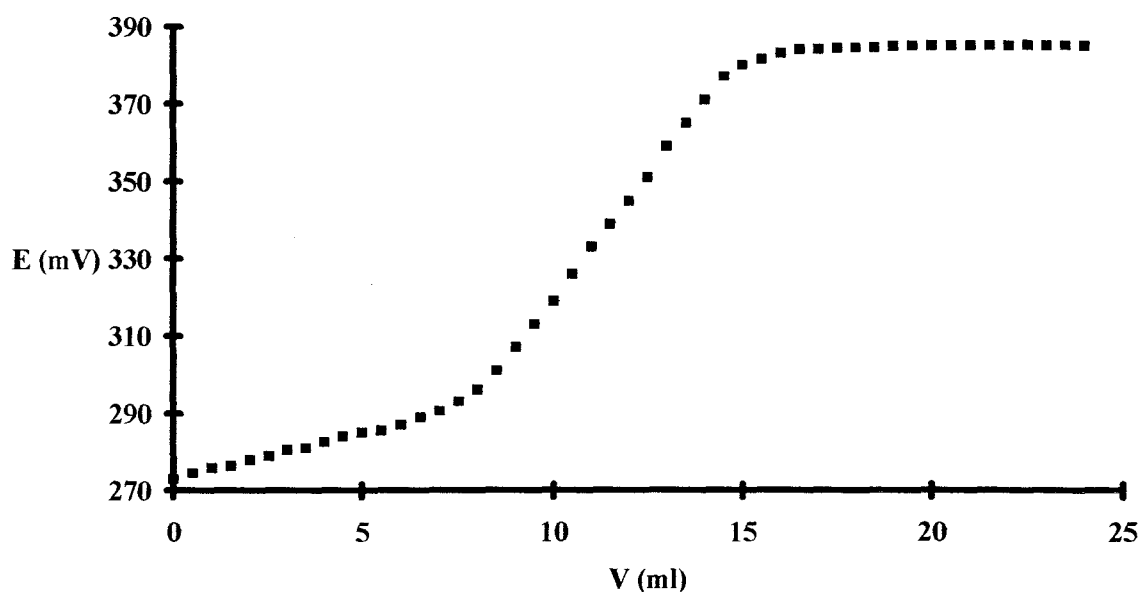


Figure III.8. : Courbe de dosage du fluor par le nitrate de thorium pour une solution de PbF_2

La concentration obtenue est bien celle attendue. La méthode est ensuite appliquée à un composé préparé en tube d'or scellé.

Dosage de $\text{Bi}_{0,8}\text{Cd}_{0,6}\text{Pb}_{0,6}\text{O}_{1,8}\text{F}_{1,2}$ préparé en tube d'or

0,0103 g de produit sont introduits dans 100 ml d'eau et agité à température ambiante pendant deux jours afin d'obtenir une dissolution complète. La concentration en fluor attendue est : $[\text{F}^-] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol / l}$. La figure III.9 représente la courbe de dosage.

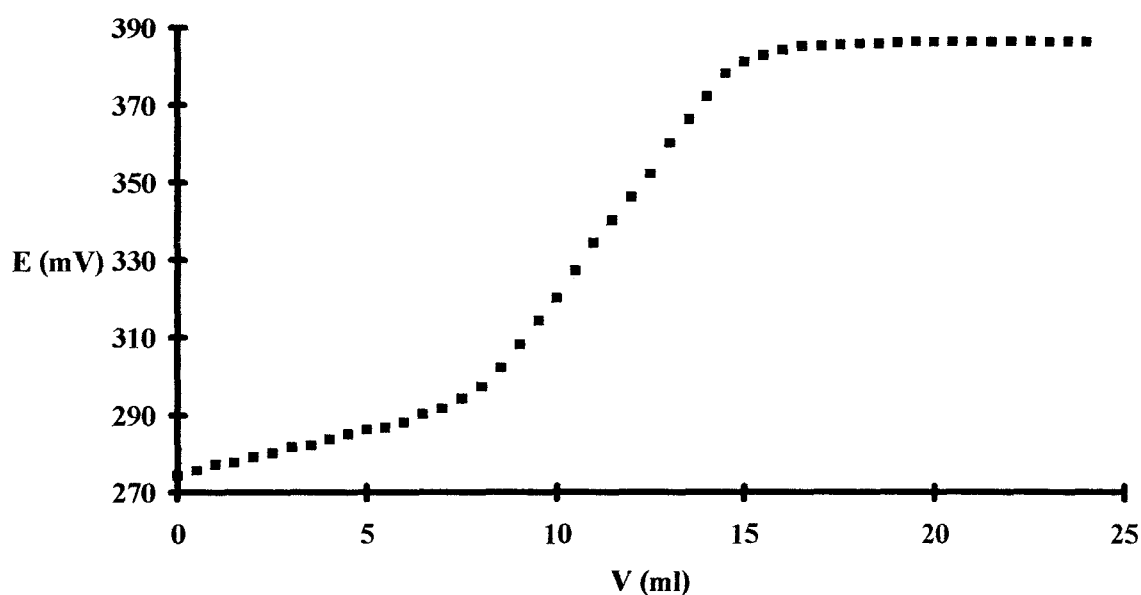


Figure III.9. : Courbe de dosage de $\text{Bi}_{0,8}\text{Cd}_{0,6}\text{Pb}_{0,6}\text{O}_{1,8}\text{F}_{1,2}$ préparé en tube d'or

Le volume équivalent est égal à 12,5 ml.

La concentration en ions F^- est bien égale à $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol / l}$.

Dosage du $\text{Bi}_{0,8}\text{Cd}_{0,6}\text{Pb}_{0,6}\text{O}_{1,8}\text{F}_{1,2}$ préparé en tube de silice

La même masse de ce composé a été dissoute dans 100 ml d'eau et laissée sous agitation pendant deux jours. La courbe de dosage est représentée sur la figure III.10.

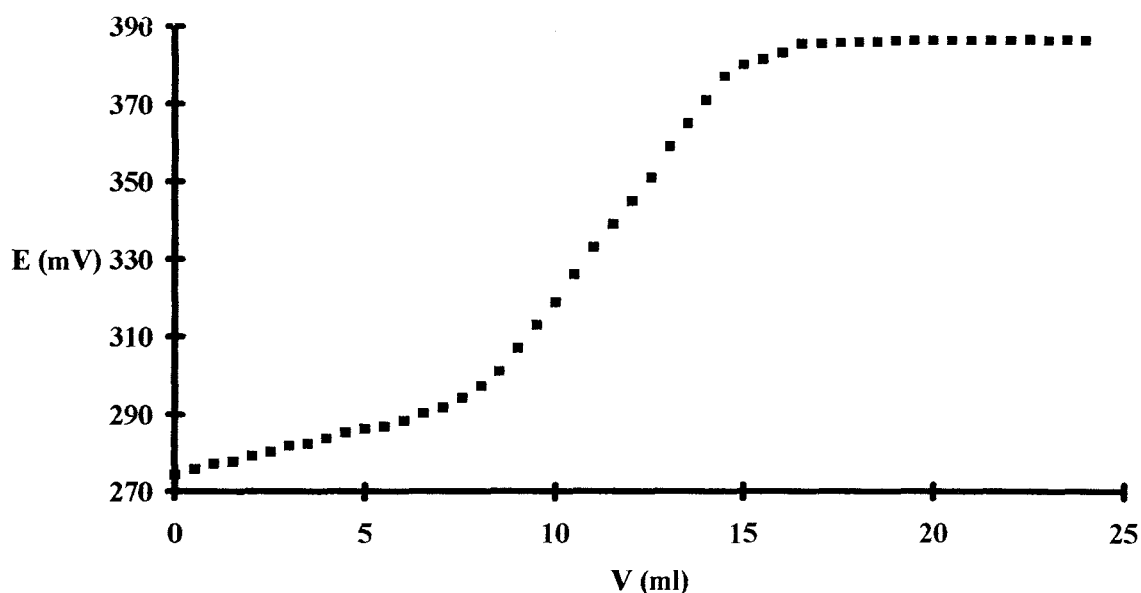


Figure III.10. : Courbe de dosage de $\text{Bi}_{0,8}\text{Cd}_{0,6}\text{Pb}_{0,6}\text{O}_{1,8}\text{F}_{1,2}$ préparé en tube de silice

Le volume équivalent obtenu est égal à 12,6 ml. La concentration correspond bien à celle attendue, c'est-à-dire $5 \cdot 10^{-4}$ mol / l.

Ce résultat permet de conclure, sans ambiguïté, que comme pour la synthèse en tubes d'or, il n'y a pas de perte sensible de fluor au cours du chauffage lors de la synthèse en tubes de silice.

III.4.2. La silice

Bien qu'aucune attaque du tube de silice n'ait pu être décelée, deux méthodes ont été utilisées pour contrôler la quantité de silice éventuellement introduite dans nos échantillons, la pesée du tube de silice avant et après synthèse d'une part, la spectroscopie Infra-Rouge d'autre part.

III.4.2.1. La pesée

Cette technique est utilisée par B. GOVINDA RAO et coll. [1]. Les auteurs ont estimé que 4 % molaires de silice étaient présents dans leurs composés. Il est nécessaire de préciser que contrairement à nous, ils n'ont pas obtenu de verres en tubes d'or scellés. Il serait alors possible que la silice soit un élément indispensable à la synthèse de leurs verres, bien qu'ils ne la considèrent que comme une impureté.

La méthode consiste à peser le tube de silice vide au départ. Puis la synthèse est réalisée et le tube est soigneusement nettoyé par attaque acide. Il est à nouveau pesé et la différence de masse indique la perte de silice du tube. Il faut noter que cette méthode est relativement imprécise. Pour les verres que nous avons synthétisés, aucune différence significative entre les pesées avant et après synthèse n'a été constatée, sauf pour un composé isolé, composé appartenant au pseudo-binaire (f), $\text{Bi}_{0,4} \text{Cd}_{0,56} \text{Pb}_{1,04} \text{O}_{1,16} \text{F}_{2,08}$. Il faut souligner que ce mélange proche de PbF_2 est plus difficile à fondre, le temps de contact entre le composé et le tube est donc prolongé et il est probable qu'une petite quantité de silice (environ 1 %) entre dans la composition de ces verres accompagnée d'une légère perte de fluor.

Cette méthode montre que les verres appartenant au système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$ ne comportent pas, ou très peu de silice pour les composés proches du binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$. La silice n'est en aucun cas le formateur de ces verres et elle ne constitue au plus qu'une impureté en très faible quantité pour certaines compositions.

III.4.2.2. Infra-Rouge

Les spectres Infra-Rouge réalisés sur différents composés préparés en tubes de silice présentent la même allure. La figure III.11. représente le spectre Infra-Rouge obtenu pour le composé $\text{Bi}_{0,8} \text{Cd}_{0,6} \text{Pb}_{0,6} \text{O}_{1,8} \text{F}_{1,2}$. De faibles variations dues au bruit de fond, sont uniquement observées pour ce composé.

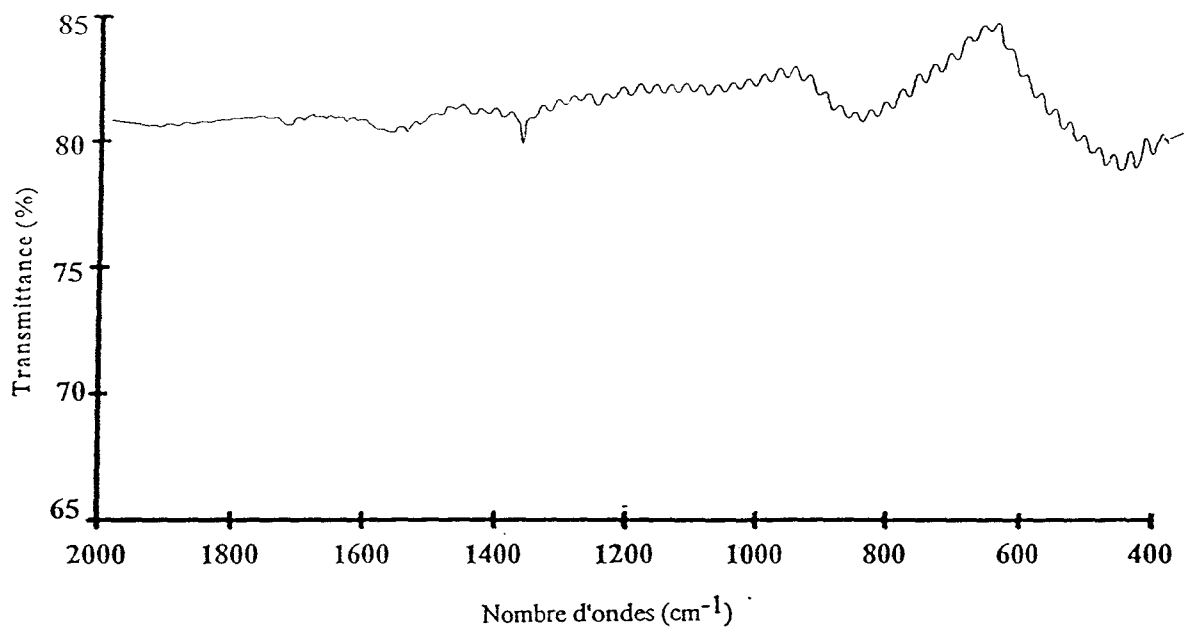


Figure III.11. : Spectre I.R. du composé $\text{Bi}_{0,8}\text{Cd}_{0,6}\text{Pb}_{0,6}\text{O}_{1,8}\text{F}_{1,2}$

La comparaison de ce spectre à celui obtenu dans les mêmes conditions pour la silice du tube de synthèse (figure III.12.), montre que des pics intenses à environ 410, 470, 800 et 1100 cm^{-1} sont caractéristiques de la silice. Ces pics ne sont pas observés sur le spectre précédent.

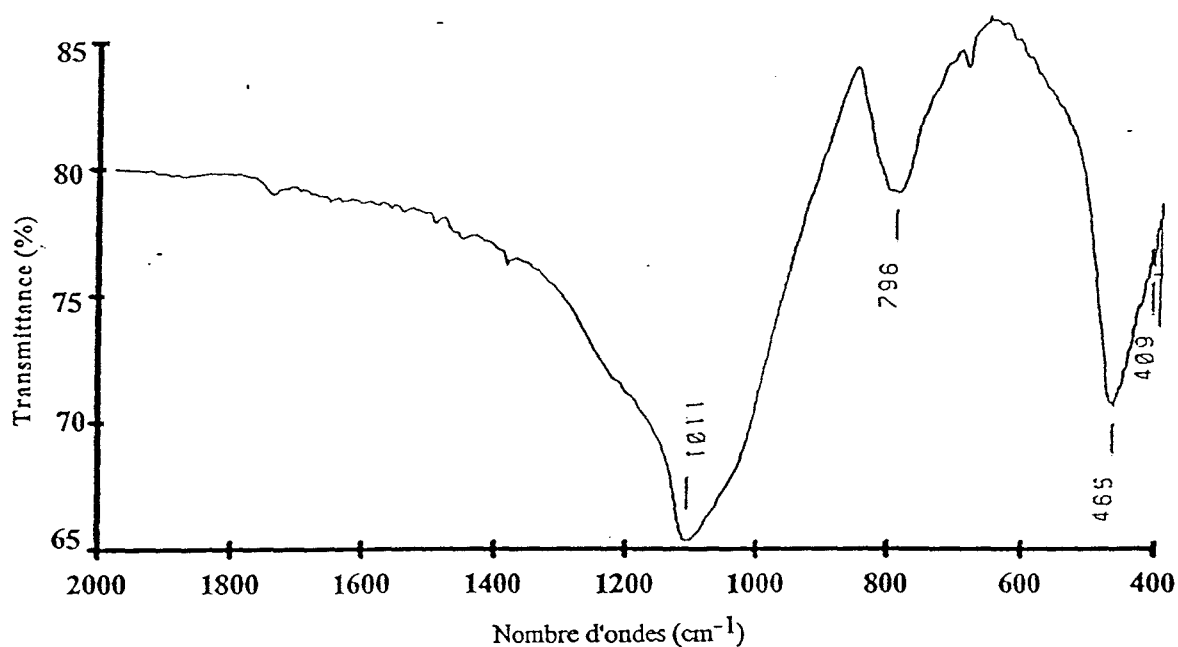


Figure III.12. : Spectre I.R. du tube de synthèse

Cette analyse confirme que les verres préparés ne contiennent pas de silice, ou trop peu pour que cela soit observable aux Infra-Rouge.

Dans ces conditions, on peut s'interroger sur le rôle réel des tubes de silice dans l'obtention du domaine G' qui, rappelons-le, est beaucoup plus étendu que le domaine vitreux G obtenu en tube d'or. En fait, il faut en rechercher les causes dans la modification des conditions de trempe. Les échanges thermiques avec le milieu ambiant sont beaucoup plus faibles avec la silice, de plus, la vitesse de trempe est beaucoup plus élevée que lors de la trempe réalisée avec les tubes d'or. Dès lors, la trempe est nécessairement plus efficace.

Il est d'ailleurs remarquable que l'extension ne se fait que du côté où l'obtention des verres est la plus difficile (verres moins riches en PbF_2). Lorsque la teneur en PbF_2 est suffisante, les résultats sont analogues en tube d'or et en tube de silice.

III.5. MESURES DE CONDUCTIVITE

Les mesures de conductivité ont été réalisées uniquement sur pastilles, les billes de verre étant très dures, il a été impossible de les polir afin d'obtenir des blocs fondus de formes géométriques adaptées. Systématiquement, les pastilles ont été broyées après les mesures et contrôlées par diffraction X afin de vérifier que la phase recristallisée correspondait effectivement à la phase H.

Les mesures ont été réalisées le long des trois lignes de pseudo-binaires (d), (e) et (f). La figure III.13. rappelle la position des pseudo-binaires (d), (e) et (f) dans le diagramme $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$ ainsi que le domaine d'existence de la phase G'.

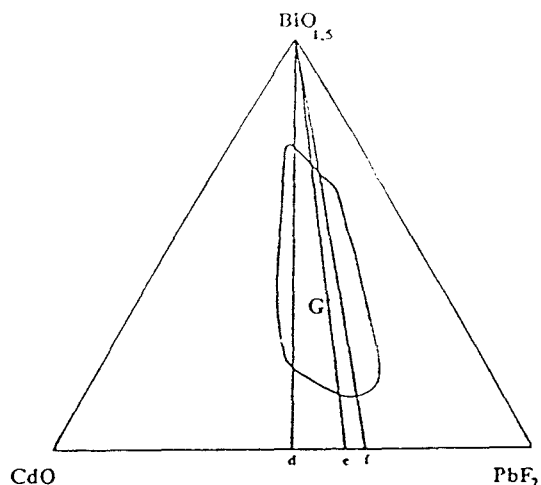


Figure III.13. : Domaine d'existence de la phase G'

Le tableau III.4. résume les formules des compositions étudiées.

Pseudo-binaire (d)		
x	F / O	formule
0,26	0,21	Bi _{1,48} Cd _{0,26} Pb _{0,26} O _{2,48} F _{0,52}
0,36	0,32	Bi _{1,28} Cd _{0,36} Pb _{0,36} O _{2,28} F _{0,72}
0,4	0,36	Bi _{1,20} Cd _{0,40} Pb _{0,40} O _{2,20} F _{0,80}
0,5	0,50	Bi _{1,00} Cd _{0,50} Pb _{0,50} O _{2,00} F _{1,00}
0,6	0,67	Bi _{0,80} Cd _{0,60} Pb _{0,60} O _{1,80} F _{1,20}
0,7	0,88	Bi _{0,60} Cd _{0,70} Pb _{0,70} O _{1,60} F _{1,40}
0,8	1,14	Bi _{0,40} Cd _{0,80} Pb _{0,80} O _{1,40} F _{1,60}
Pseudo-binaire (e)		
x	F / O	formule
0,4	0,45	Bi _{1,2} Cd _{0,32} Pb _{0,48} O _{2,12} F _{0,96}
0,5	0,63	Bi _{1,0} Cd _{0,40} Pb _{0,60} O _{1,90} F _{1,20}
0,6	0,86	Bi _{0,8} Cd _{0,48} Pb _{0,72} O _{1,68} F _{1,44}
0,7	1,15	Bi _{0,6} Cd _{0,56} Pb _{0,84} O _{1,46} F _{1,68}
0,8	1,55	Bi _{0,4} Cd _{0,64} Pb _{0,96} O _{1,24} F _{1,92}
Pseudo-binaire (f)		
x	F / O	formule
0,4	0,49	Bi _{1,2} Cd _{0,28} Pb _{0,52} O _{2,08} F _{1,04}
0,5	0,70	Bi _{1,0} Cd _{0,35} Pb _{0,65} O _{1,85} F _{1,30}
0,6	0,96	Bi _{0,8} Cd _{0,42} Pb _{0,78} O _{1,62} F _{1,56}
0,7	1,31	Bi _{0,6} Cd _{0,49} Pb _{0,91} O _{1,39} F _{1,82}
0,8	1,79	Bi _{0,4} Cd _{0,56} Pb _{1,04} O _{1,16} F _{2,08}

Tableau III.4. : Compositions étudiées lors des mesures de conductivité, valeurs de F / O et formules correspondantes pour les pseudo-binaires (d), (e) et (f)

III.5.1. Etude de la conductivité en fonction de la composition

Les cycles de températures choisis sont les suivants :

- 1^{er} cycle : de 143°C à une température inférieure à T_g ,
- 2^{ème} cycle : de 143°C à une température légèrement supérieure à T_g ,
- 3^{ème} cycle : de 143°C à une température comprise entre T_c et T_H ,
- 4^{ème} cycle : de 143°C à une température proche de T_H .

Afin de comparer les résultats obtenus avec ceux de la phase G, nous avons choisi de détailler l'allure de l'évolution de $\log \sigma$ en fonction de la température pour un échantillon de composition proche de celle étudiée dans le chapitre précédent. Il s'agit du composé $\text{Bi}_{0,4} \text{Cd}_{0,56} \text{Pb}_{1,04} \text{O}_{1,16} \text{F}_{2,08}$, il appartient également au pseudo-binaire (f) et la valeur correspondante de x est 0,8. Rappelons que le composé étudié dans le chapitre 2 avait pour composition $\text{Bi}_{0,36} \text{Cd}_{0,57} \text{Pb}_{1,07} \text{O}_{1,11} \text{F}_{2,13}$.

Les températures caractéristiques du composé sont les suivantes : $T_g = 215^\circ\text{C}$, $T_c = 267^\circ\text{C}$ et $T_H = 384^\circ\text{C}$

La figure III.14. représente l'évolution de la conductivité en fonction de la température pour $\text{Bi}_{0,4} \text{Cd}_{0,56} \text{Pb}_{1,04} \text{O}_{1,16} \text{F}_{2,08}$.

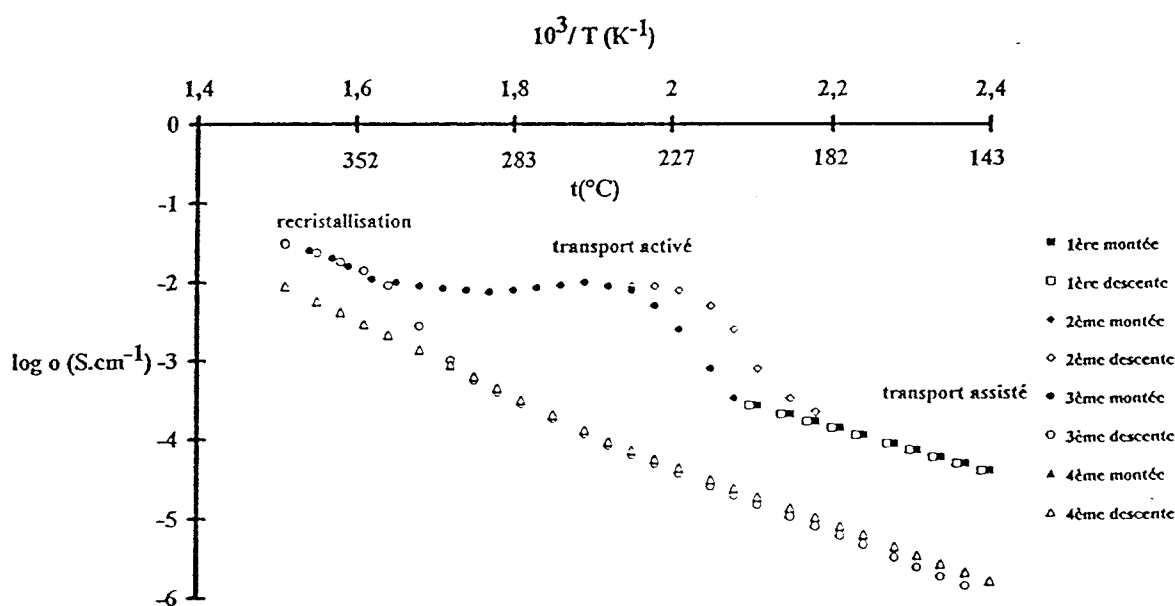


Figure III.14. : Variation de la conductivité avec la température de $\text{Bi}_{0,4} \text{Cd}_{0,56} \text{Pb}_{1,04} \text{O}_{1,16} \text{F}_{2,08}$ appartenant à la phase G'

Les tracés correspondant à des températures demeurant inférieures à 200°C sont tous superposables. La valeur de σ à 150°C est égale à $6.10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ et l'énergie d'activation vaut 0,57 eV. Elles sont en bon accord avec celles de l'échantillon issu de la phase G, $\sigma (150^\circ\text{C}) = 8.10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ et $E_a = 0,66 \text{ eV}$ respectivement.

Le tracé du deuxième cycle de température limité à une température inférieure de 250°C (inférieure à T_c) montre une brutale augmentation de la conductivité à partir de 208°C. Au chauffage, l'écart de température n'étant que 7°C avec T_g alors que, pour le composé issu de la phase G, ce même écart est de 40°C. Lors de la descente en température, la courbe présente également une hystérèse. Elle ne redevient superposable aux tracés précédents qu'à partir de 186°C. L'écart entre la montée et la descente est de 20°C. Pour l'échantillon de la phase G, cet écart était de 50°C. Comme pour l'échantillon précédemment cité, il y a passage du transport activé au transport assisté à partir de 208°C. Pour l'échantillon issu de la phase G', ce passage s'effectue à une température plus élevée lors de la montée en température et le passage transport assisté - transport activé en descente se fait plus rapidement.

Le troisième cycle de température entraîne une recristallisation de l'échantillon lors de la montée en température. La courbe de $\log \sigma$ est superposable à celle des cycles de température précédents jusqu'à 208°C. A partir de 208°C, le tracé présente une allure curviligne très caractéristique jusque 340°C puis augmente à nouveau linéairement jusque 375°C.

L'allure de la courbe correspondant au dernier cycle de température est comparable à celle de l'échantillon de la phase G : en effet, la conductivité diminue linéairement avec la température jusque 340°C puis chute comme pour la phase G de manière irréversible, ceci en accord avec l'existence d'une phase intermédiaire métastable formée lors de la recristallisation.

Les cycles ultérieurs sont dès lors totalement superposables et caractéristiques d'une phase de type H. Les courbes présentent deux énergies d'activation, celle de basse température valant 0,73 eV et celle de haute température 0,96 eV.

L'étude comparative des deux types d'échantillons confirme, comme on pouvait s'y attendre au vu du résultat des analyses chimiques, une identité des comportements. La seule différence qui se manifeste se situe au niveau de l'écart de température entre celle

correspondant au passage transport activé - transport assisté, et celle relevée pour le Tg. L'adéquation est meilleure pour les verres trempés en tube de silice. Les matériaux ne se différenciant qu'au niveau de la trempe, il est probable que les défauts, plus nombreux dans la phase obtenue en tube de silice (trempe plus efficace), jouent un rôle important dans la température de transition : un nombre plus élevé de défauts conduisant à une température de transition plus proche du Tg. Enfin, dans tous les cas, la conductivité des phases cristallines est significativement plus faible que celle des compositions vitreuses homologues.

Pour tous les composés étudiés, les courbes présentent une allure et des évolutions analogues.

Dans la suite de l'étude, nous représenterons, pour la conductivité de la phase vitreuse, les résultats de la première montée en température et pour celle de la phase recristallisée, les résultats obtenus lors de la première montée à l'état cristallisé (c'est-à-dire la quatrième montée pour l'échantillon). Nous avons étudié l'opportunité d'effectuer plusieurs cycles supplémentaires afin de stabiliser parfaitement cette phase. Ceux-ci montrent que, dès la première descente en phase cristallisée, les courbes sont parfaitement superposables. Cette dernière peut donc être considérée comme représentative du comportement à l'état cristallin.

La figure III.15. représente l'évolution de la conductivité de la phase vitreuse en fonction de $10^3 / T$, et la figure III.16. celle de la phase recristallisée pour les trois pseudo-binaires étudiés (d), (e) et (f).

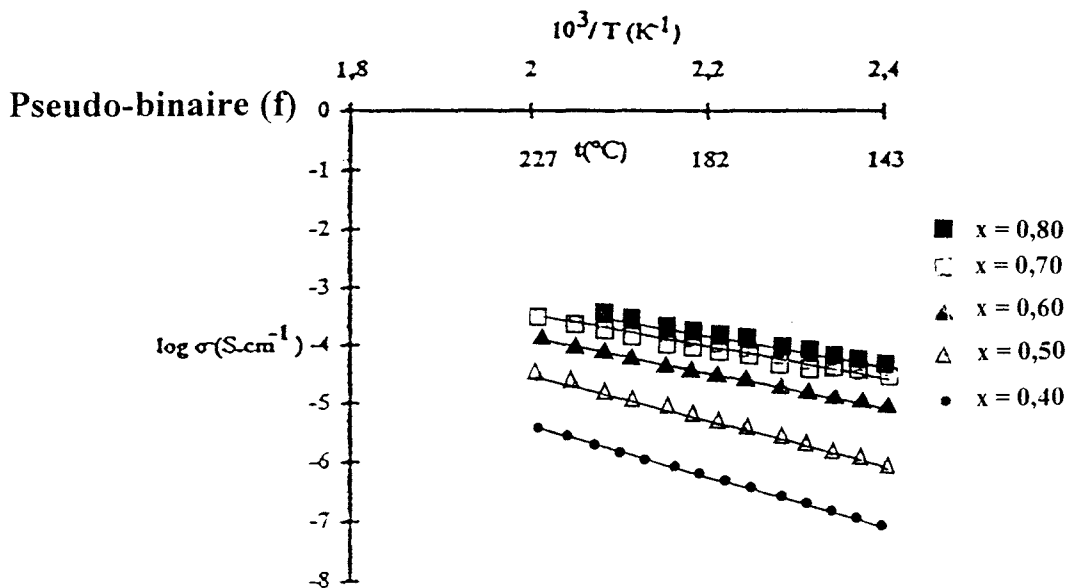
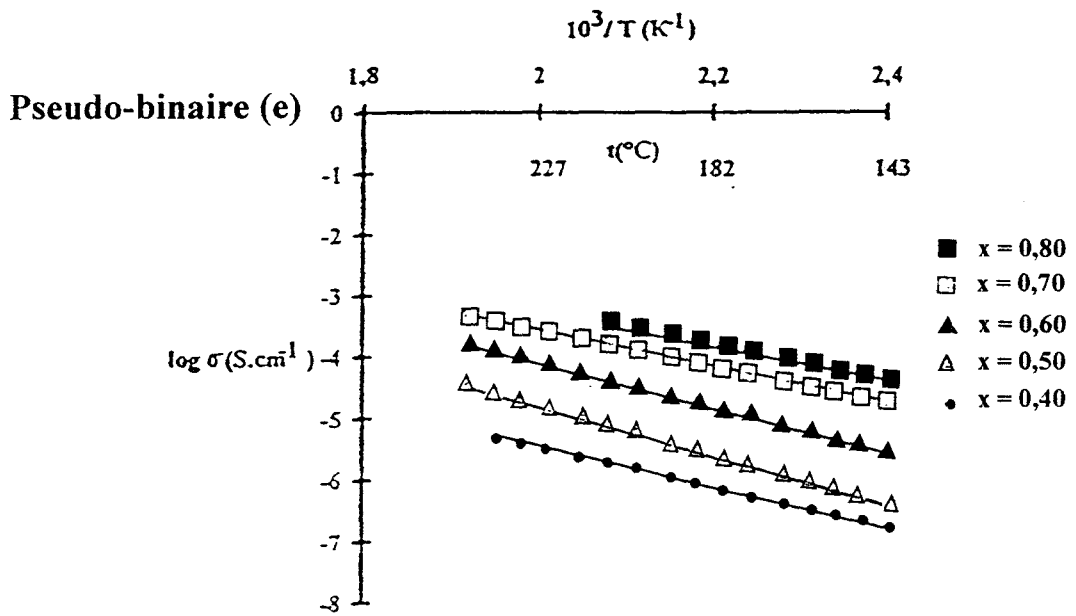
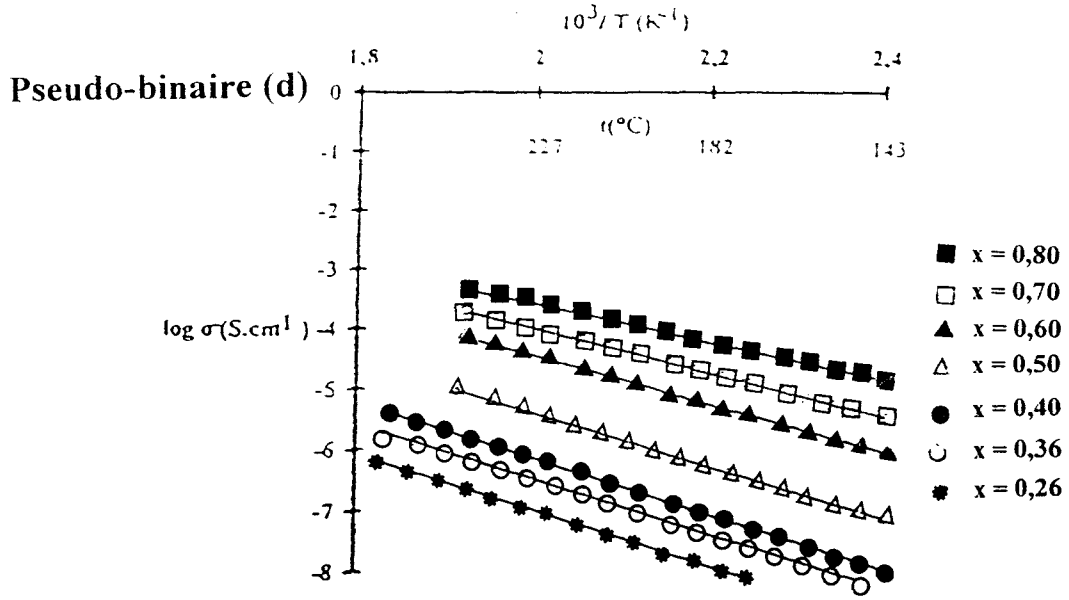


Figure III.15. : Variation de la conductivité avec la température de la phase vitreuse le long des pseudo-binaires (d), (e) et (f)

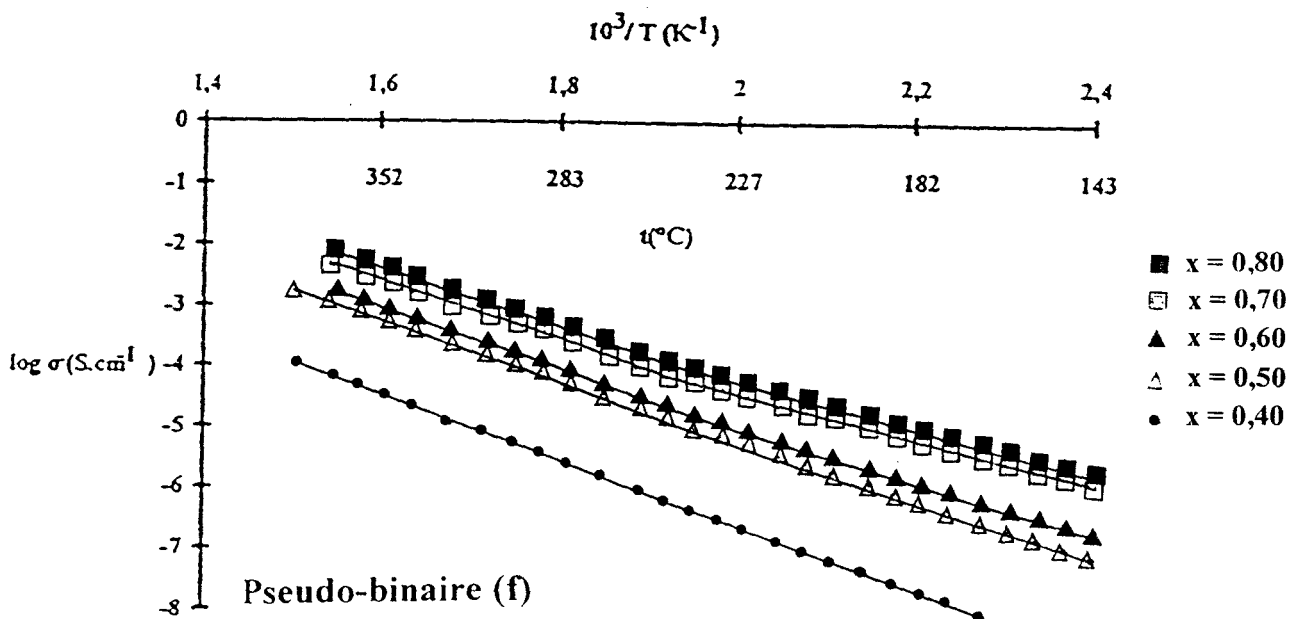
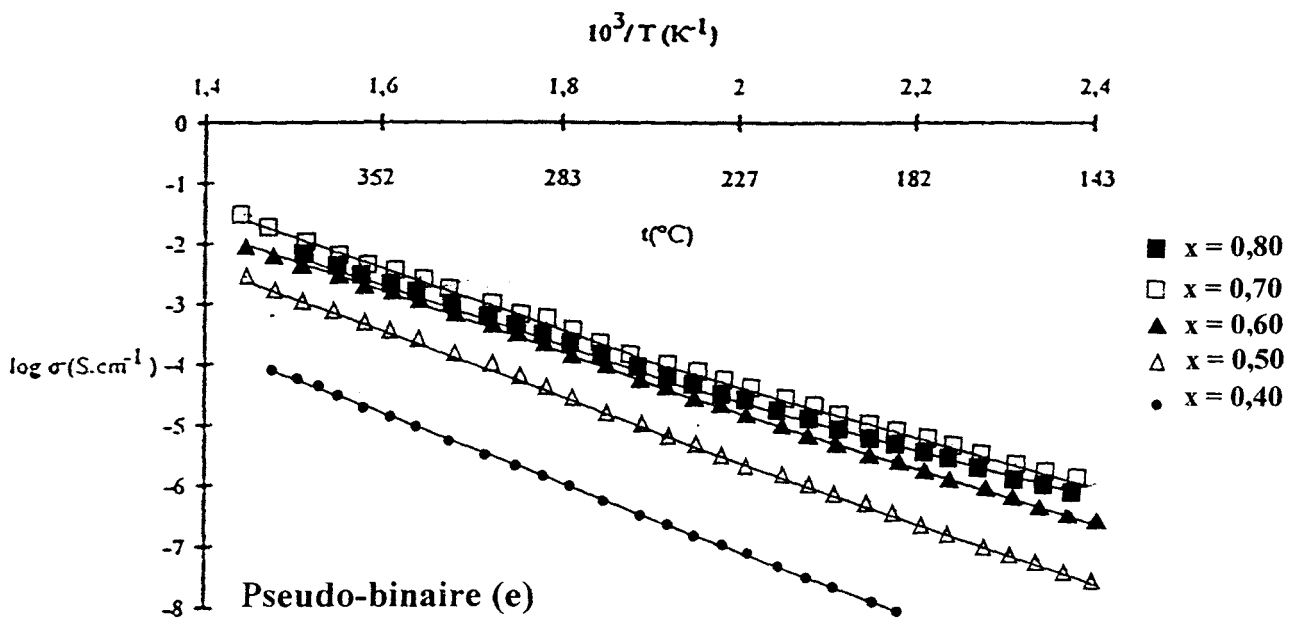
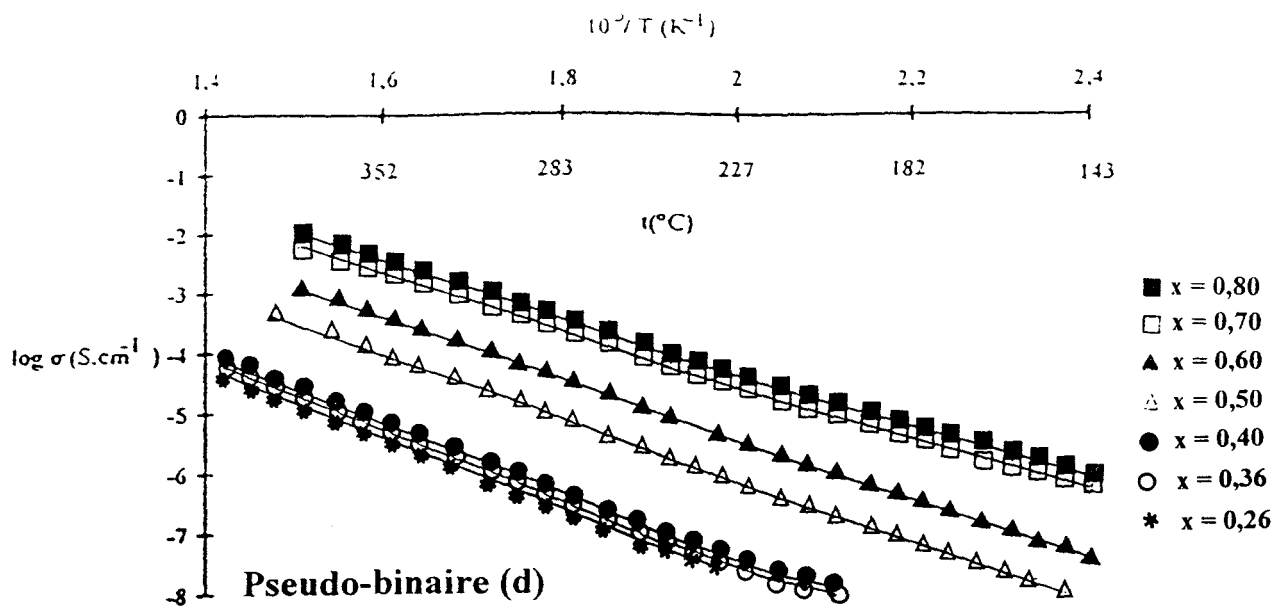


Figure III.16. : Variation de la conductivité avec la température de la phase recristallisée le long des pseudo-binaires (d), (e) et (f)

Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.5. Afin de pouvoir comparer avec les résultats obtenus pour la phase G, les conductivités ont été relevées à 150°C.

Pseudo-binaire	x	F	O	phase vitreuse		phase recristallisée		
				$\sigma(150^\circ\text{C})$ en S.cm^{-1}	Ea en eV	$\sigma(150^\circ\text{C})$ en S.cm^{-1}	Ea basse température en eV	Ea haute température en eV
(d)	0,26	0,52	2,48	$< 10^{-8}$	0,86	$< 10^{-9}$	0,99	1,17
	0,36	0,72	2,28	$< 10^{-8}$	0,87	$< 10^{-9}$	1,00	1,18
	0,40	0,80	2,20	$1,6 \cdot 10^{-8}$	0,89	$< 10^{-9}$	1,00	1,20
	0,50	1,00	2,00	$1,1 \cdot 10^{-7}$	0,85	$< 10^{-8}$	1,01	1,08
	0,60	1,20	1,80	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,71	$8,0 \cdot 10^{-8}$	0,97	1,07
	0,70	1,40	1,60	$4,6 \cdot 10^{-6}$	0,73	$6,8 \cdot 10^{-7}$	0,86	0,99
	0,80	1,60	1,40	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,62	$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,84	1,00
(e)	0,40	0,96	2,12	$2,2 \cdot 10^{-7}$	0,84	$< 10^{-9}$	1,06	1,14
	0,50	1,20	1,90	$5,3 \cdot 10^{-7}$	0,82	$4,8 \cdot 10^{-8}$	0,99	1,08
	0,60	1,44	1,68	$3,8 \cdot 10^{-6}$	0,73	$3,8 \cdot 10^{-7}$	0,90	1,01
	0,70	1,68	1,46	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,60	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0,81	0,98
	0,80	1,92	1,24	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,56	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0,81	0,98
(f)	0,40	1,04	2,08	$1,1 \cdot 10^{-7}$	0,84	$4,3 \cdot 10^{-9}$	1,01	1,08
	0,50	1,30	1,85	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,78	$1,1 \cdot 10^{-7}$	0,92	1,03
	0,60	1,56	1,62	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,68	$2,6 \cdot 10^{-7}$	0,85	0,99
	0,70	1,82	1,39	$3,10 \cdot 10^{-5}$	0,58	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,75	0,97
	0,80	2,08	1,16	$5,8 \cdot 10^{-5}$	0,54	$3,0 \cdot 10^{-6}$	0,73	0,96

Tableau III.5. : Variation de la conductivité isotherme (150°) et des énergies d'activation de la phase vitreuse et de la phase recristallisée en fonction de la composition, du nombre d'ions F⁻ et du nombre d'ions O²⁻ par formule pour chaque ligne de pseudo-binaire étudié

L'analyse de ce tableau et la représentation de la conductivité isotherme (150°C) avec x (figure III.17a.) confirme que la conductivité augmente avec x , c'est à dire avec le taux d'ions F^- présents dans les échantillons et ceci pour les trois pseudo-binaires. La variation de l'énergie d'activation avec x (figure III.18.) montre que parallèlement E_a diminue avec x . Les variations de la conductivité isotherme (figure III.17b.) et de l'énergie d'activation (figure III.19.) de la phase recristallisée avec x sont de même type, c'est à dire que σ augmente avec x tandis que E_a diminue. Il faut également noter que, comme pour les échantillons de la phase G, la conductivité de la phase recristallisée est toujours inférieure à celle de la phase vitreuse. Globalement, les conductivités de la phase vitreuse tendent vers des valeurs proches de $5 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ et celles de la phase recristallisée vers $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 150°C. L'évolution générale de la conductivité et de l'énergie d'activation avec x présente le même type de variation que celle de la phase G. Cependant, il est difficile de comparer d'une manière plus approfondie les résultats obtenus pour la phase G et ceux de la phase G'. En effet, compte-tenu du petit domaine de phase G, peu de points ont été étudiés. De plus, les conditions de recuits ont été optimisées et réalisées de manière plus systématique dans le cas des échantillons de la phase G'. C'est pourquoi les remarques tirées des résultats de la phase G' sont beaucoup plus significatives.

Pour mieux estimer l'influence des ions F^- et O^{2-} sur la conductivité de la phase vitreuse, une étude identique à celles faites au niveau de la phase H et la phase G a été réalisée en fixant, soit le taux d'ions O^{2-} , soit le taux d'ions F^- .

III.5.2. Etude à nombre d'ions O^{2-} par formule constant

Les lignes de pseudo-binaire utilisées pour cette étude sont représentées sur la figure III.20. Il y est également précisé les lignes correspondant aux nombres d'ions O^{2-} choisis : 1,4 et 2.

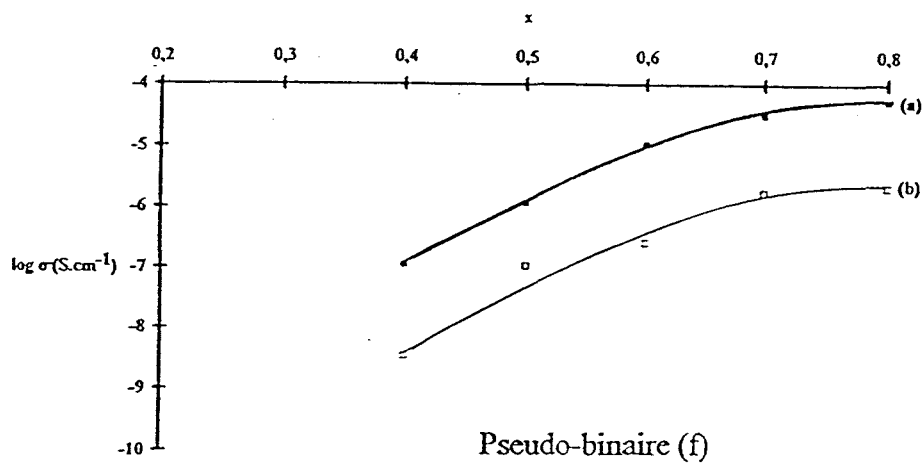
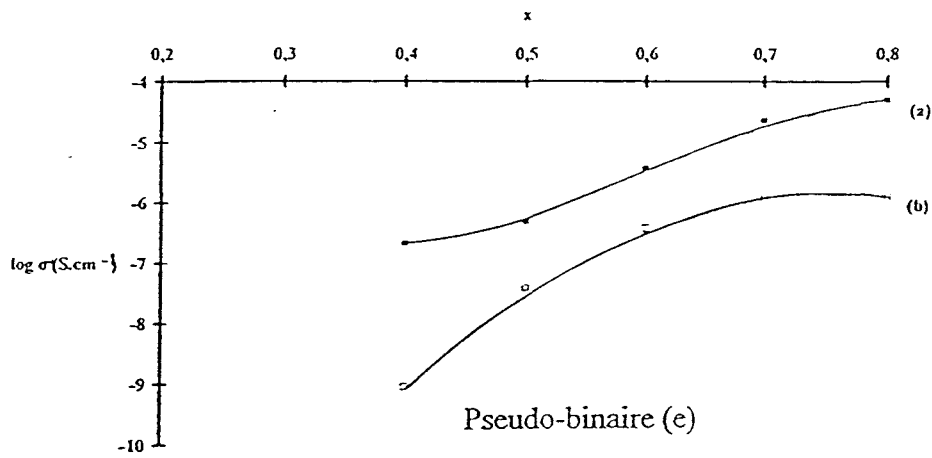
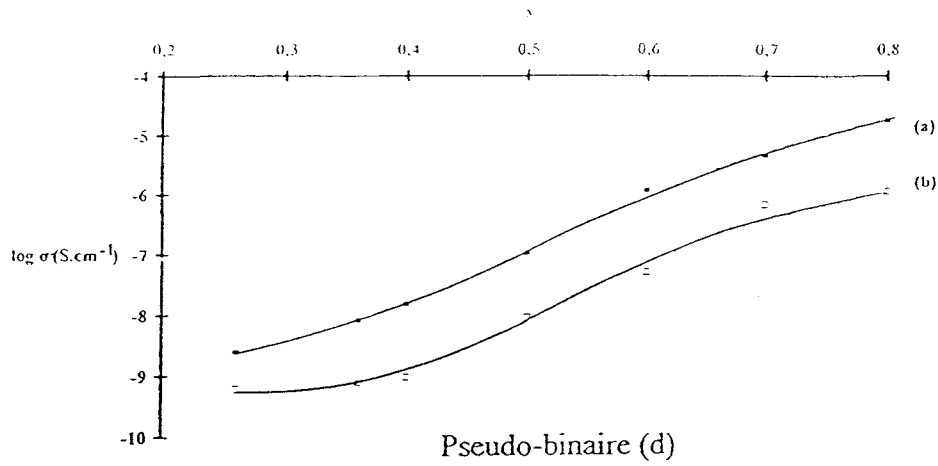
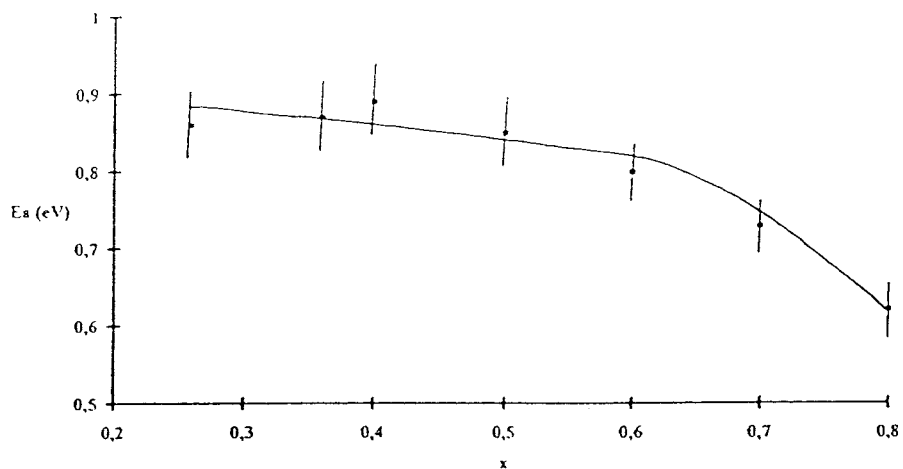
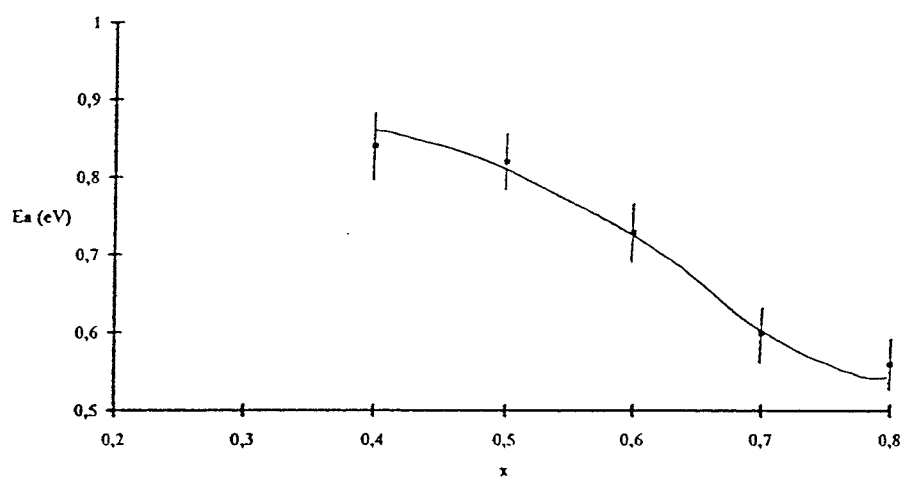


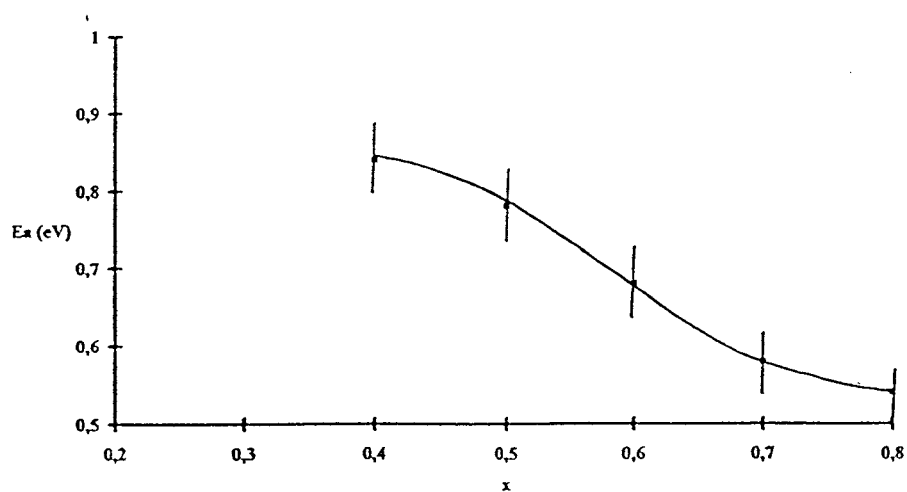
Figure III.17. : Variation des conductivités isothermes à 150°C des phases vitreuse (a) et recristallisée (b) avec la composition le long des pseudo-binaires (d), (e) et (f)



Pseudo-binaire (d)

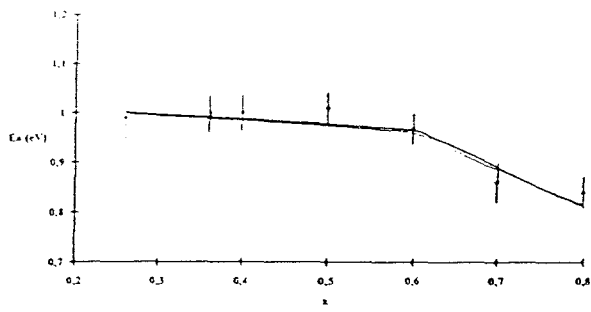


Pseudo-binaire (e)

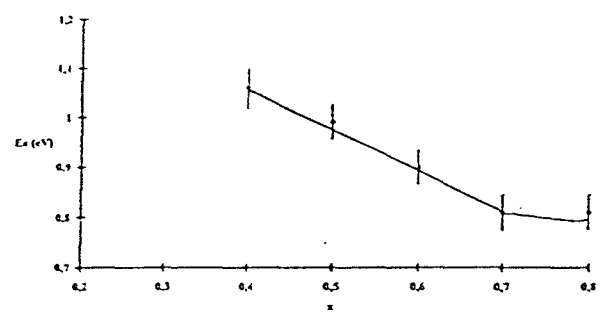
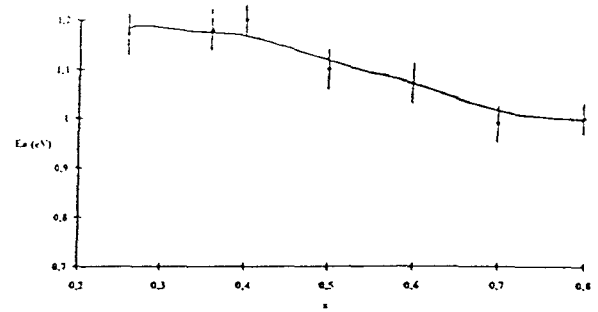


Pseudo-binaire (f)

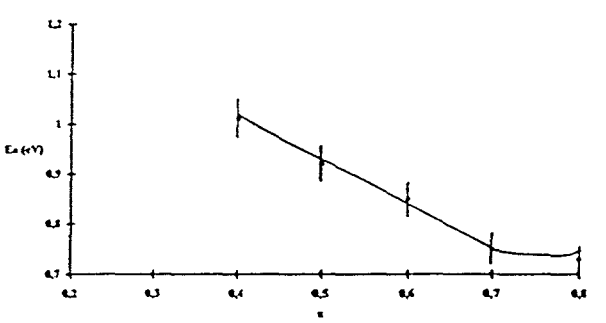
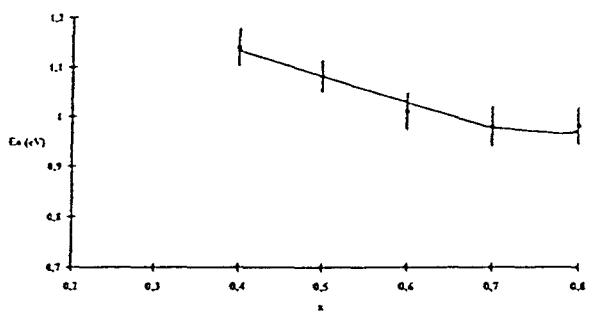
Figure III.18. : Variation de l'énergie d'activation de la phase vitreuse avec la composition le long des pseudo-binaires (d), (e) et (f)



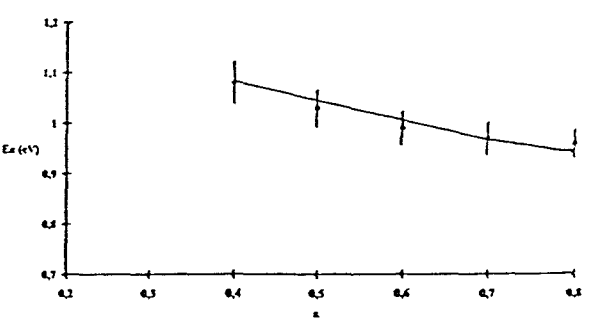
(d)



(e)



(f)



basse température

haute température

Figure III.19 : Variation des énergies d'activation basse et haute température de la phase recristallisée avec la composition le long des pseudo-binaires (d), (e) et (f)

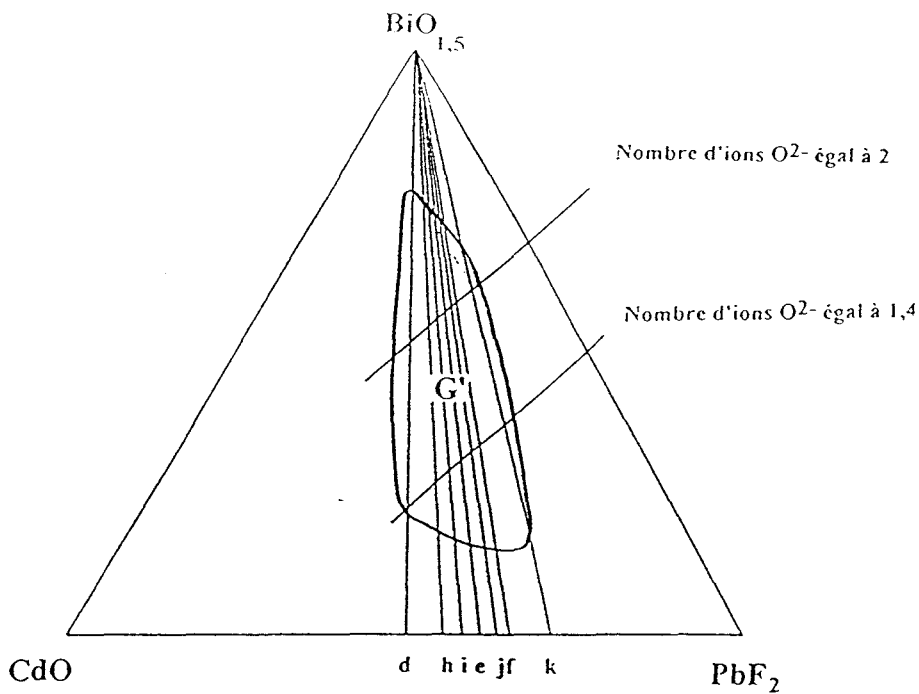
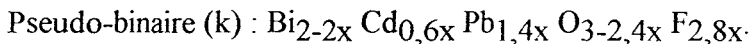
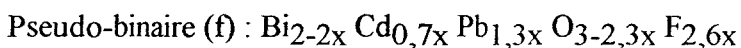
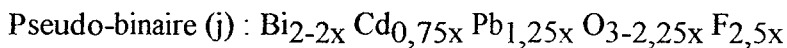
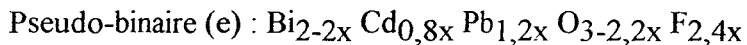
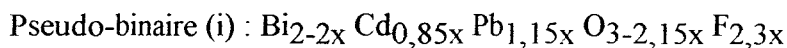
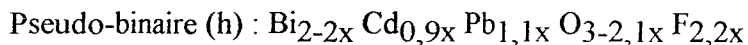
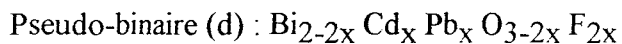


Figure III.20. : Lignes de nombre d'ions O^{2-} par formule constant étudiées

Les pseudo-binaires utilisés pour cette étude sont les suivants :



La figure III.21. représente l'évolution de la conductivité isotherme ($150^{\circ}C$) avec le nombre d'ions F^{-} pour les deux taux d'ions O^{2-} .

Lorsque le nombre d'ions O^{2-} est égal à 1,4, la conductivité augmente avec le taux d'ions F^{-} pour se stabiliser vers $4 \cdot 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$.

Pour un taux d'ions O^{2-} est égal à 2, la conductivité augmente très peu avec le nombre d'ions F^{-} . Les limitations de la conductivité sont comparables à celles observées pour la phase H, c'est à dire qu'à partir d'un certain nombre d'ions O^{2-} par formule, l'augmentation du nombre d'ions F^{-} ne fait pas varier sensiblement la conductivité.

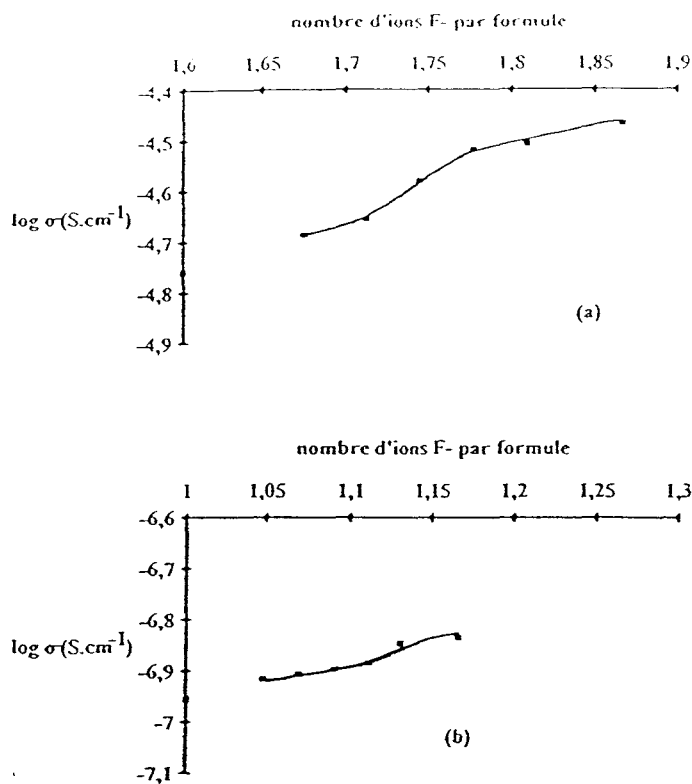


Figure III.21. : Variation de la conductivité isotherme (150°C) avec le nombre d'ions F^- pour un nombre d'ions O^{2-} égal à : (a) 1,4 (b) 2

Le tableau III.6. résume les compositions étudiées et les nombres d'ions F^- par maille correspondants.

Pseudo-binaire	Nombre d'ions $O^{2-} = 1,4$		Nombre d'ions $O^{2-} = 2$	
	x	n (F^-)	x	n (F^-)
(d)	0,8	1,6	0,5	1
(h)	0,762	1,676	0,476	1,048
(i)	0,744	1,712	0,465	1,07
(e)	0,727	1,745	0,455	1,091
(j)	0,711	1,778	0,444	1,111
(f)	0,696	1,809	0,435	1,13
(k)	0,667	1,867	0,417	1,167

Tableau III.6. : Compositions étudiées et valeurs du nombre d'ions F^- par formule correspondantes pour un nombre d'ions O^{2-} par formule égal à 1,4 et à 2 pour chaque pseudo-binaire étudié

III.5.3. Etude à nombre d'ions F^- par formule constant

Les lignes de pseudo-binaire étudiées sont les mêmes que celles utilisées dans l'étude précédente. La figure III.22. visualise les pseudo-binaires ainsi que les lignes correspondant aux nombres d'ions F^- choisis : 1 et 2.

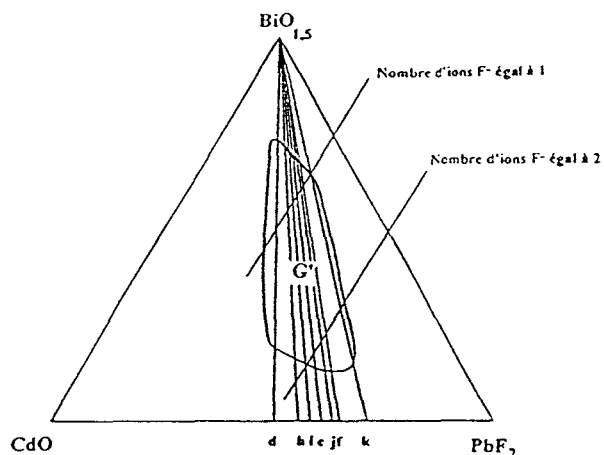


Figure III.22. : Lignes de nombre d'ions F^- par formule constant étudiée

Le tableau III.7. résume les compositions étudiées et les nombres d'ions O^{2-} par maille correspondants pour un nombre d'ions F^- fixé.

Pseudo-binaire	Nombre d'ions $F^- = 1$		Nombre d'ions $F^- = 2$	
	x	n (O^{2-})	x	n (O^{2-})
(d)	0,5	2		
(h)	0,455	2,045		
(i)	0,435	2,065		
(e)	0,417	2,083	0,833	1,167
(j)	0,4	2,1	0,8	1,2
(f)	0,385	2,115	0,769	1,231
(k)	0,357	2,143	0,714	1,286

Tableau III.7. : Compositions étudiées et valeurs du nombre d'ions O^{2-} par formule correspondantes pour un nombre d'ions F^- par formule égal à 1 et à 2 pour chaque pseudo-binaire étudié

La figure III.23. représente l'évolution de la conductivité en fonction du nombre d'ions O^{2-} par formule pour les taux d'ions F^- fixés.

Quelque soit le taux d'ions F^- choisi, les résultats obtenus montrent que la conductivité diminue légèrement lorsque le taux d'ions O^{2-} augmente, la diminution étant du même ordre de grandeur (0,08 en unité de $\log \sigma$).

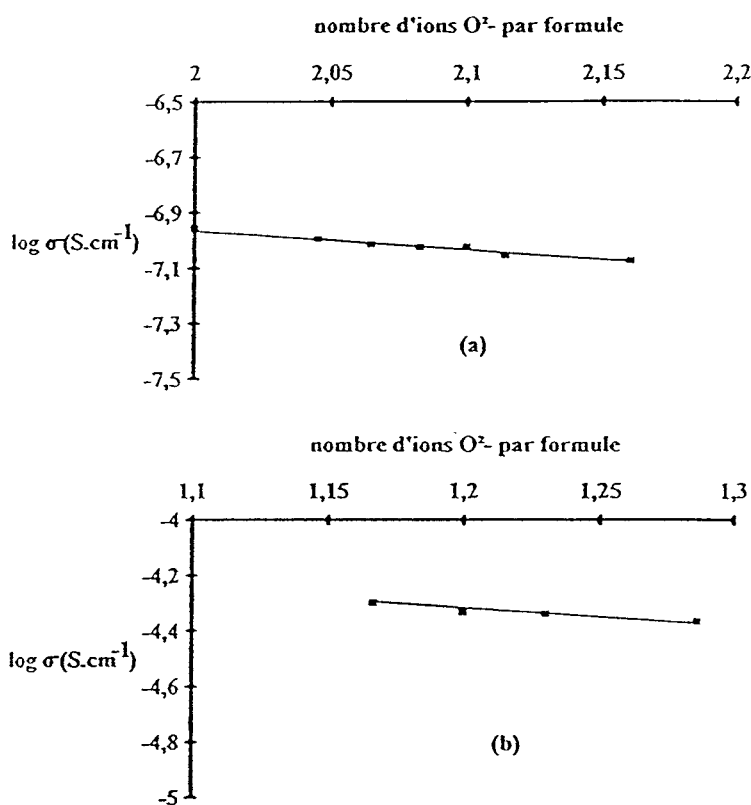


Figure III.23. : Evolution de la conductivité isotherme (150°C) avec le nombre d'ions O^{2-} pour un nombre d'ions F^- égal à : **(a) 1** **(b) 2**

Ces deux études montrent que, bien qu'étant en présence d'une phase vitreuse donc fortement désordonnée, les phénomènes de conduction semblent de même type dans la phase vitreuse et dans la phase H. C'est à dire que la conductivité augmente avec le nombre d'ions F^- par formule mais que le nombre d'ions O^{2-} joue également un rôle important. Il faut en effet que le nombre d'ions O^{2-} soit inférieur à 2 pour que la variation soit réellement significative.

III.5.4. Etude du comportement d'une phase vitrocéramique

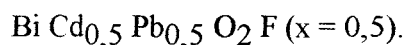
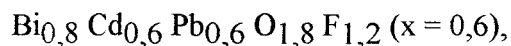
III.5.4.1. Rappel bibliographique

Les résultats obtenus en phase vitreuse montrent dans tous les cas des valeurs de conductivité supérieures à celles obtenues en phase cristallisée. Une étude récente effectuée par S. GOLDAMMER et coll. [4] au sein du système $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2$ a montré qu'il était possible, dans certaines circonstances, d'obtenir des valeurs supérieures à celles des phases vitreuses par un traitement thermique approprié entre T_g et T_c . Dans ces conditions, une phase vitrocéramique se forme dont la conductivité peut être fortement améliorée. Le mécanisme de ce phénomène est encore mal élucidé et plusieurs hypothèses ont été avancées : ségrégation d'une phase conductrice plus riche en ions fluorures, contribution importante à la conductivité de la diffusion aux joints de grains comme cela est le cas lorsqu'on disperse une phase submicronique isolante au sein d'un électrolyte solide.

Ces résultats nous ont conduit à examiner le comportement de quelques uns de nos échantillons lorsqu'ils sont recuits à $T_g < T < T_c$.

III.5.4.2. Comportement électrique d'oxyfluorures vitrocéramiques

L'étude que nous avons réalisée a porté sur trois échantillons situés sur le pseudo-binaire (d) de formules : $\text{Bi}_{0,4} \text{Cd}_{0,8} \text{Pb}_{0,8} \text{O}_{1,4} \text{F}_{1,6}$ ($x = 0,8$),



La préparation de la vitrocéramique a été effectuée par recuit "in situ" dans la cellule de mesure de conductivité. Le dernier palier a été réalisé à une température située une trentaine de degrés au dessus de T_g . La figure III.24. représente l'évolution de la conductivité des trois échantillons au cours du cycle chauffage-refroidissement.

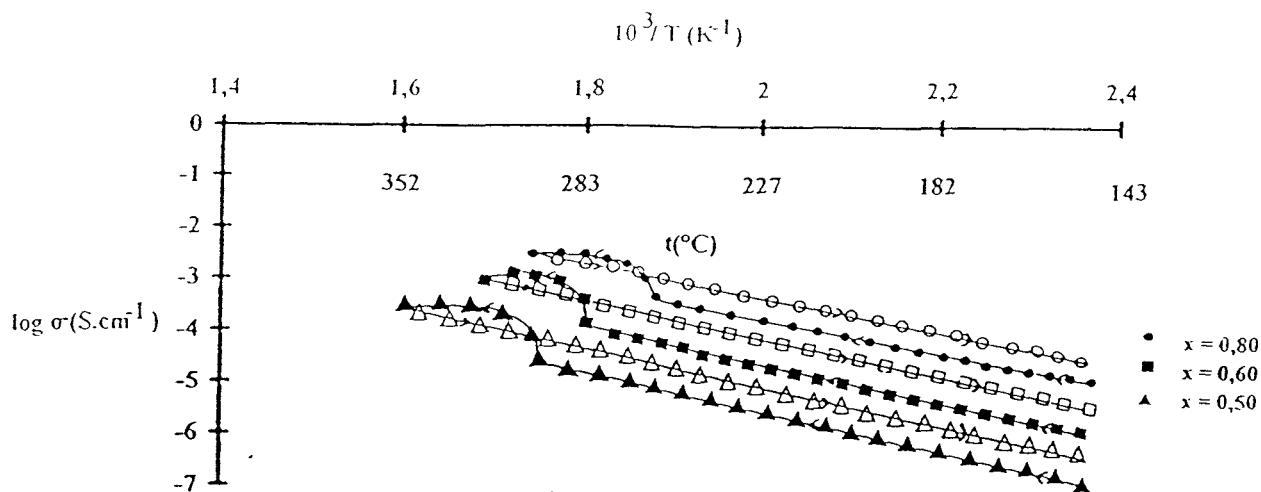


Figure III.24. : Variation de la conductivité de la phase vitrocéramique (Δ , \square , O) et de la phase vitreuse (\blacktriangle , \blacksquare , \bullet) avec la température pour trois échantillons appartenant au pseudo-binaire (d)

La première partie est analogue aux enregistrements effectués en phase vitreuse avec une première partie linéaire correspondant au transfert activé, une seconde partie correspondant au transport assisté.

Après rebroussement un peu au dessus de T_g , l'évolution est radicalement différente. Alors qu'un retour en dessous de T_g conduisait, après hystérèse, à une ligne droite superposable à celle de la montée, dans le cas présent la conductivité à la descente varie selon une droite située nettement au dessus de celle enregistrée au chauffage avec une énergie d'activation cependant très peu différente.

Le tableau III.8. résume les résultats obtenus.

Composé	$\log \sigma$ (S.cm^{-1}) à 150°C	
	vitrocéramique	phase vitreuse
$x = 0,50$	5.10^{-7}	$1,9.10^{-7}$
$x = 0,60$	4.10^{-6}	2.10^{-6}
$x = 0,80$	$3,2.10^{-5}$	$1,7.10^{-5}$

Tableau III.8. : Comparaison de la conductivité isotherme (à 150°C) pour trois échantillons de type vitrocéramique et de type vitreux

Bien que l'amélioration soit moins importante que celle observée dans le système $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2$, le passage de l'état vitreux à l'état vitrocéramique conduit à une amélioration des performances. L'optimisation de ces dernières nécessiterait cependant d'ajuster le traitement thermique. De plus, le rapport volumique phase cristallisée / phase vitreuse ainsi que la taille moyenne et la nature des domaines cristallisés sont les paramètres importants. Ces résultats offrent de nouvelles perspectives pour améliorer encore les caractéristiques électriques des verres oxyfluorés.

III.6. CONCLUSION

La nouvelle méthode de synthèse proposée a permis d'élargir considérablement le domaine d'obtention d'une phase vitreuse au sein du ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$.

Cette méthode nécessite cependant de bien contrôler le temps de réaction afin d'éviter une perte de fluor. Le rôle de la silice est plus indirect. Dans les conditions retenues, sa proportion reste extrêmement faible ; son rôle principal est apparemment limité à un meilleur contrôle des échanges thermiques avec le milieu environnant conduisant à une trempe plus efficace.

Tout comme la phase G préparée en tubes d'or, un recuit prolongé au dessus de T_c conduit à une phase de type H dans tout le domaine exploré. Cette dernière ne peut d'ailleurs jamais être préparée indépendamment à l'état solide.

L'étude de la conductivité a mis en évidence l'existence de performances intéressantes. Celle-ci s'accroît régulièrement quand la proportion d'ions F^- augmente. Le maximum de conductivité atteint est voisin de $5.10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 150°C . La conductivité est par contre pratiquement constante (et faible) lorsque le nombre d'ions O^{2-} par unité formulaire devient égal ou supérieur à 2.

Conformément à l'accroissement du désordre accompagnant le passage en phase vitreuse, les valeurs de conductivité augmentent significativement. Les meilleures performances sont obtenues pour des phases vitrocéramiques recuites entre T_g et T_c .

Bibliographie

1. B. GOVINDA RAO, H.G. KESHAVA SUNDAR and KALYA J. RAO, J. Chem. Soc. , Faraday Trans 1, 80,3491-3501, 1984
2. R. GOPALAKRISHNAN, B.V.R. CHOWDARI and K.L. TAN, SSI 93, September 93, La Haye, Netherlands
3. A. DESCAMPS, D.E.A. , Lille, 1994
4. S. GOLDAMMER, A. RUNGE and H. KAHNT, Solid State Ionics, 70-71, 380, 1994
5. K.J. RAO and C.N.R. RAO, Mat. Res. Bull. , 17, 1337-1340, 1982
6. Travaux Pratiques de Chimie Physique, 1^{ère} année de l'E.N.S.C.L
7. J. CANONNE, M. WOZNIAK et G. NOWOGROCKI, programme non publié

CHAPITRE IV

CARACTERISATIONS STRUCTURALES

Les conditions de synthèse et les mesures de conductivité décrites jusqu'ici ont clairement montré l'existence de relations étroites entre la phase vitreuse et la phase cristallisée H. Les seules informations structurales disponibles permettant d'expliquer l'évolution des conductivités sont celles effectuées par C. FOLLET-HOUTTEMANE et al. [1] sur la phase trigonale isotype du diagramme $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$.

Afin d'affiner ces informations, nous avons entrepris une étude par diffraction des rayons X sur la phase hexagonale et par diffusion RAMAN sur la phase vitreuse.

IV.1. PHASE HEXAGONALE

De nombreux essais de synthèse de monocristaux de la phase H ont été tentés. Rappelons que la phase H est obtenue par chauffage à 750°C en tubes d'or suivi d'une trempe à l'eau. Cette synthèse ne permet pas d'obtenir directement des monocristaux mais conduit systématiquement à des blocs massifs. Des recuits de la phase ont été effectués à de nombreuses températures afin de connaître précisément la température de fusion en fonction de la composition et de tenter d'obtenir la phase pure directement à l'état solide. Les températures de fusion varient de 610°C pour les composés les plus riches en Bi_2O_3 à 560°C pour les plus riches en PbF_2 . En dessous de ces températures, nous n'avons jamais pu synthétiser directement la phase H. De plus, à partir de l'état fondu, la trempe à l'eau s'est avérée indispensable. Des recuits prolongés à des températures légèrement inférieures à celles de la dégradation de la phase (aux environs de 300°C) suivis de refroidissements très lents ne forment pas davantage de monocristaux. L'utilisation de fondants (KF) ajoutés à nos mélanges s'est également soldée par un échec.

Dans ces conditions, nous avons décidé de tenter un affinement de la structure sur poudre. Le spectre a été enregistré à l'aide du diffractomètre Siemens D 5000, opérant en géométrie focalisante de type Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$), équipé d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur arrière. Le produit est introduit sous forme de poudre dans un porte

échantillon relativement profond (environ 2 mm) afin d'absorber le rayonnement X incident. Le porte échantillon est animé d'un mouvement de rotation (30 tours par minute). La gamme de 2θ explorés est de 10 à 110°, avec un pas de 0,02.

Le composé choisi pour cette étude est le composé $x = 0,40$ du pseudo-binaire (d) de formule $\text{Bi}_{1,2} \text{Cd}_{0,4} \text{Pb}_{0,4} \text{O}_{2,2} \text{F}_{0,8}$.

La méthode utilisée pour la résolution de cette structure est la méthode de Rietveld.

IV.1.1. La méthode de Rietveld

IV 1.1.1 Principe de la méthode

Cette méthode [2, 3] s'appuie sur la confrontation de données expérimentales à un diagramme calculé à la fois sur la base d'une information structurale et d'un modèle "non structural" qui prend en considération les contributions de raies individuelles en termes de fonctions analytiques.

La différence observée sert à corriger les paramètres de la modélisation.

Le caractère essentiel de la méthode est de considérer le profil d'un diagramme de poudre comme la somme de toutes les raies individuelles h, k, l . Les paramètres de la maille définissent la position angulaire de chaque réflexion de Bragg. Un modèle approché de la structure doit être fourni de façon à permettre d'estimer l'intensité de chacune des réflexions.

Le diagramme entier calculé est confronté au diagramme expérimental, point par point. L'intensité de la $k^{\text{ième}}$ réflexion de Bragg est donnée par l'expression : $I_k = S M_k L_k |F_k|^2$ où S est le facteur d'échelle, M_k la multiplicité de la réflexion, L_k le facteur de Lorentz-polarisation et F_k le facteur de structure de formule : $F_k = \sum_j N_j f_j e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)} e^{-B_j}$ où x_j, y_j, z_j sont les coordonnées atomiques de l'atome j , B_j le facteur d'agitation thermique, f_j le facteur de diffusion et N_j le taux d'occupation. L'intensité diffractée I_k est distribuée sur un domaine angulaire centré sur un angle de Bragg, calculé à l'aide d'une fonction analytique normalisée $G(2\theta)$. Les cinq principales fonctions utilisées sont les suivantes : Gauss, Lorentz, Pearson VII, Pseudo Voigt et Voigt.

L'intensité discrète calculée au point x_i est déterminée par l'équation :

$y(x_i)_{\text{calc}} = b(x_i) + \sum_k G(2\theta_i - 2\theta_k) I_k P_k$ où $G(2\theta_i - 2\theta_k)$ est la fonction normalisée correspondant "au mieux" au profil des réflexions, et P_k le facteur d'orientation préférentielle.

IV.1.1.2. Paramètres de l'affinement structural

Les paramètres sont classés en deux groupes :

- les paramètres structuraux
- les paramètres du modèle "non structural"

Les paramètres structuraux définissent le contenu de l'unité asymétrique.

Ce sont : - le facteur d'échelle K

- le facteur d'agitation thermique global Q

- pour l'atome j , les coordonnées sous forme fractionnaire x_j, y_j, z_j , le

facteur d'agitation isotrope B_j ou les facteurs d'agitation thermique anisotrope b_{jj} et le taux d'occupation N_j .

Les paramètres du modèle "non structural" regroupent les facteurs de profil, définissent les positions angulaires, les largeurs à mi-hauteur, l'asymétrie des pics de diffraction : les coefficients de la fonction de profil, le repère du "zéro" du diagramme, les paramètres de la maille élémentaire ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), le facteur d'asymétrie, les coefficients B_x d'un polynôme de degré 5 décrivant le bruit de fond continu (1) et l'orientation préférentielle des cristallites.

$$b(x_i) = \sum_{n=0}^5 B_n \cdot 2\theta_i^n \quad (1)$$

Le programme utilisé pour la résolution de la structure est une version modifiée du programme de Rietveld : Fullprof. Les paramètres du modèle "non structural" sont affinés par la méthode dite de "Pattern matching", le reste des paramètres de profil est affiné selon la méthode classique de Rietveld.

IV.1.2. Résultats de l'affinement

L'hypothèse structurale a été bâtie par comparaison avec le profil fourni par C. FOLLET-HOUTTEMANE [4] dans $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$. La structure a été affinée dans le groupe d'espace $P\bar{3}m1$.

La fonction de profil convenant le mieux est la fonction pseudo-Voigt.

La fonction correctrice P_k de l'orientation préférentielle des cristallites est la fonction de March : $P_k = ((G \cos \alpha)^2 + (\sin \alpha)^2 / G)^{-1,5}$ où α représente l'angle aigu entre le vecteur de diffraction et la normale aux cristallites.

Les résultats de l'affinement des paramètres du modèle "non structural" issus du Pattern matching sont rassemblés dans le tableau IV.1..

a (Å)	3,9315 (3)
b (Å)	3,9315 (3)
c (Å)	6,164 (3)
Groupe d'espace	$P\bar{3}m1$
Décalage d'origine	0,0601(8)
Direction d'orientation préférentielle	0 0 1
G	0,79451(253)
Paramètres de fonction de profil	U = 0,07576 V = 0,04366 W = -0,00027
Correction d'asymétrie	-0,00712(1032)
Bruit de fond	B0 = 45,5370 B1 = 14,932 B2 = -2,03340

Tableau IV.1. : Résultats de l'affinement des paramètres du modèle "non structural" issus du Pattern matching

Une synthèse de Patterson permet de localiser les atomes lourds en $(1/3, 2/3, z = 0,26)$. Cette position correspond au site 2d et est analogue au site occupé par Bi et Pb dans les oxyfluorures de bismuth et de plomb. Les atomes Bi, Pb et Cd sont alors introduits sur cette position.

La coordonnée z s'affine à 0,2637(3), le coefficient d'agitation thermique vaut 3,32(7).

Une synthèse de Fourier différence permet alors de localiser un pic en $(0, 0, z = 0,14)$ que nous attribuons aux ions F^- par référence à la position 2c occupée par la moitié des ions F^- dans le composé $Bi_{1,2} Pb_{0,8} O_{2,2} F_{0,8}$.

Le reste des ions F^- occupe le site 1a $(0, 0, 0)$. La Fourier différence suivante permet de localiser un pic en $(0,31 ; 0,62 ; 0,64)$ qui correspond à une position éclatée du site 2d proposé par C. FOLLET-HOUTTEMANE [4]. Deux ions O^{2-} sont placés dans ce site. Une dernière Fourier différence montre encore un faible pic en $(0 ; 0 ; 0,14)$. Ceci indique que les ions O^{2-} non encore placés se situent sur le site 2c avec des ions F^- . Les ions O^{2-} et F^- ne pouvant pas être distingués, ceci revient à ajouter directement 0,2 ions excédentaires dans 2c. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.2..

Atome	Nombre d'ions par site	Site	x y z	B (\AA^2)
Bi, Pb, Cd	2	2d	1/3 2/3 0,2637(3)	3,32(7)
O	2	6i	0,310(2) 0,620(2) 0,641(3)	3,3
F(1)	0,4	1a	0 0 0	4
F(2) (0,4 F^- + 0,2 O^{2-})	0,6	2c	0 0 0,1361(3)	3

Tableau IV.2. : Positions atomiques de $Bi_{1,2} Cd_{0,4} Pb_{0,4} O_{2,2} F_{0,8}$ et coefficients d'agitation thermique

Les facteurs d'agitations thermiques des anions n'ont pas pu être affinés. Pour les préciser, plusieurs valeurs ont été testées. Leur influence sur les facteurs de convergence est limitée. Néanmoins, les valeurs retenues sont celles qui permettent d'obtenir les facteurs de reliabilité les plus faibles.

Les valeurs des facteurs de reliabilité sont rassemblées dans le tableau IV.3..

Rp	12,6
Rwp	15,9
Rexp	9,01
Chi2	3,12
R Bragg	9,29
Rf	12,9

Tableau IV.3. : Valeurs des facteurs de reliabilité obtenus à la fin de l'affinement

Ces valeurs restent relativement élevées, mais ceci est normal compte-tenu de la présence de seulement 60 réflexions dans le spectre.

La figure IV.1 représente le profil calculé par la méthode de Rietveld comparé avec le profil expérimental. Le modèle choisi correspond bien au diagramme expérimental. Trois pics présentent encore une différence d'intensité. Une correction d'orientation préférentielle ne suffit pas à corriger cette différence. Néanmoins, le modèle obtenu par la méthode de Rietveld apparaît satisfaisant compte tenu du faible nombre d'informations présentes dans le spectre expérimental.

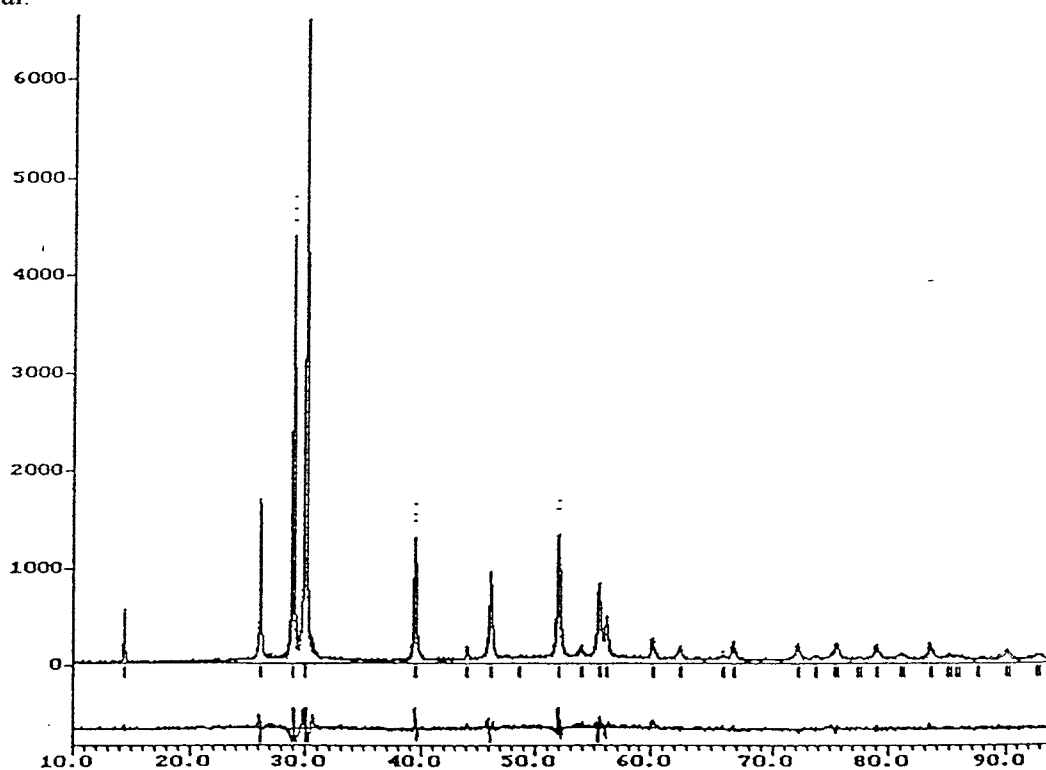
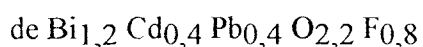


Figure IV.1. : Diagramme expérimental (en pointillé) et profil de Rietveld (en trait plein)



IV.1.3. Description de la structure

Les distances interatomiques inférieures à 6 Å ont été calculées à partir des cartes de symétrie du groupe d'espace et des positions atomiques affinées par la méthode de Rietveld.

IV.1.3.1. Environnement des anions

- Anions en site F(1)

La moitié des ions F⁻ occupent la position 1a du groupe d'espace. Les distances F(1)-cation sont calculées à l'aide du programme ORTREXI [5, 6]. Ce logiciel donne les distances entre F(1) et les cations en indiquant les cartes de symétrie et les translations utilisées. Toutes les distances sont égales à 2,792 Å. Six cations composent l'environnement de F(1).

Les six codes de symétrie retenus sont rassemblés dans le tableau IV.4.

i	x-1	y-1	z
ii	x	y-1	z
iii	x	y	z
iv	x+1	y+1	z
v	x	y+1	z

Tableau IV.4. : Codes de symétrie utilisées dans la suite de l'étude

Les angles sont calculés à l'aide du programme DISTAMOD [7]. L'environnement est parfaitement symétrique. Les trois angles M-F(1)-M(iii), M(i)-F(1)-M(iv) et M(ii)-F(1)-M(v) sont égaux à 180°.

Les angles et les distances de l'environnement de F(1) sont rassemblées dans le tableau IV.5.

Distances F(1)-cation		
$\left. \begin{array}{l} \text{F(1)-M} \\ \text{F(1)-M(i)} \\ \text{F(1)-M(ii)} \end{array} \right\} 2,792(1) \text{ \AA}$		$\left. \begin{array}{l} \text{F(1)-M(iii)} \\ \text{F(1)-M(iv)} \\ \text{F(1)-M(v)} \end{array} \right\} 2,792(1) \text{ \AA}$
Distances cation-cation		
$\left. \begin{array}{l} \text{M-M(i)} \\ \text{M-M(ii)} \\ \text{M(i)-M(ii)} \\ \text{M(iii)-M(iv)} \\ \text{M(iii)-M(v)} \\ \text{M(iv)-M(v)} \end{array} \right\} 3,931(3) \text{ \AA}$		$\left. \begin{array}{l} \text{M-M(iv)} \\ \text{M-M(v)} \\ \text{M(i)-M(iii)} \\ \text{M(i)-M(v)} \\ \text{M(ii)-M(iii)} \\ \text{M(ii)-M(iv)} \end{array} \right\} 3,96(2) \text{ \AA}$
$\left. \begin{array}{l} \text{M-M(iii)} \\ \text{M(i)-M(iv)} \\ \text{M(ii)-M(v)} \end{array} \right\} 5,58(2) \text{ \AA}$		
Angles		
$\left. \begin{array}{l} \text{M-F-M(i)} \\ \text{M-F-M(ii)} \\ \text{M(i)-F-M(ii)} \\ \text{M(iii)-F-M(iv)} \\ \text{M(iii)-F-M(v)} \\ \text{M(iv)-F-M(v)} \end{array} \right\} 89,52(3)^\circ$	$\left. \begin{array}{l} \text{M-F-M(iv)} \\ \text{M-F-M(v)} \\ \text{M(i)-F-M(iii)} \\ \text{M(i)-F-M(v)} \\ \text{M(ii)-F-M(iii)} \\ \text{M(ii)-F-M(iv)} \end{array} \right\} 90,48(9)^\circ$	$\left. \begin{array}{l} \text{M-F-M(iii)} \\ \text{M(i)-F-M(iv)} \\ \text{M(ii)-F-M(v)} \end{array} \right\} 180^\circ$

Tableau IV.5. : Distances interatomiques (Å) et angles (°) pour l'environnement anionique de type F(1)

L'environnement octaédrique est visualisé sur la figure IV.2..

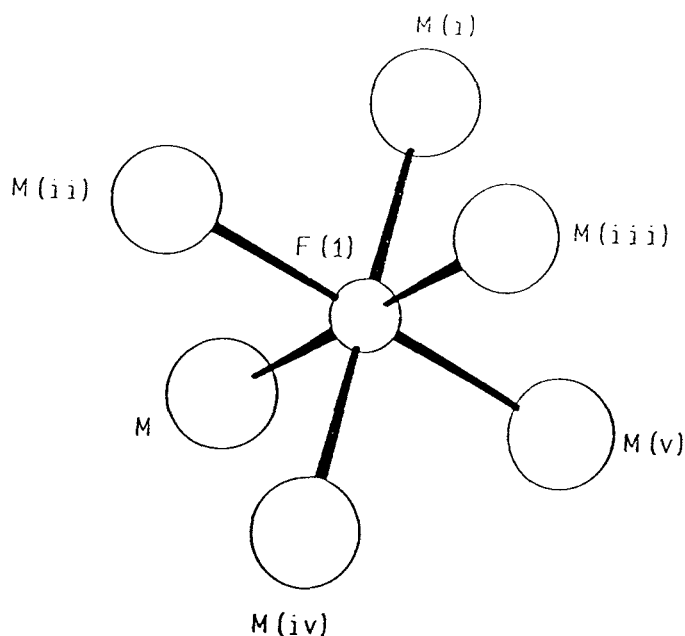


Figure IV.2. : Environnement de F(1)

- Anions en sites F(2)

Le reste des ions F^- (0,4) et une partie des ions O^{2-} (0,2) ont été placés dans la position 2c. Leur environnement est constitué de trois cations situés à la base d'un tétraèdre dont l'anion occupe le sommet. Les distances F(2)-cations sont égales à 2,4 Å et les angles au sommet valent $109,8^\circ$. Les distances, les angles et les codes de symétrie correspondant sont répertoriés dans le tableau IV.6..

Distance F(2)-cations	Angles
M-F(2)	M-F(2)-M(i)
M(i)-F(2)	M-F(2)-M(ii)
M(ii)-F(2)	M(i)-F(2)-M(ii)
} 2,40(4) Å	} 109,8(7)°

Tableau IV.6. : Distances interatomiques (Å) et angles ($^\circ$) pour l'environnement anionique de type F(2)

La figure IV.3. visualise l'environnement de F(2).

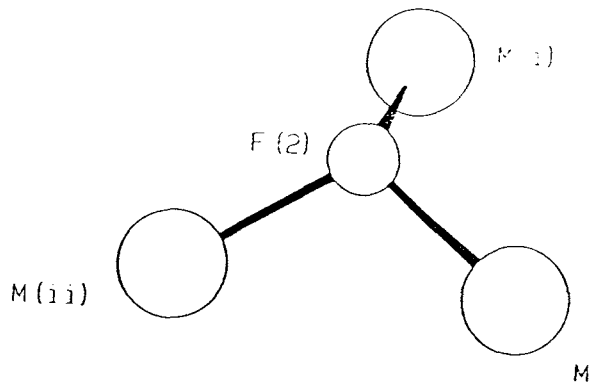


Figure IV.3. : Environnement de F(2)

- Ions O²⁻ en site 6i

Les ions O²⁻ occupent une position de type 6i correspondant à l'éclatement d'une position moyenne de type 2d. Dans ces conditions, un tiers seulement des positions cristallographiques peut être occupé.

L'environnement des anions est constitué par quatre cations au sommet d'un tétraèdre légèrement déformé. Les distances valent : 2,33, 2,27 et 2,50 Å.

Le tableau IV.7. répertorie les distances et angles de l'environnement.

Distances :	
Distances O-Cation	Distances Cation-Cation
O-M : 2,33 (2) Å	
$\left. \begin{array}{l} \text{O-M(vi)} \\ \text{O-M(vii)} \end{array} \right\} 2,27(4) \text{ \AA}$	$\left. \begin{array}{l} \text{M-M(vi)} \\ \text{M-M(vii)} \\ \text{M-M(viii)} \end{array} \right\} 3,69(2) \text{ \AA}$
O-M(viii) : 2,50 (4)	$\left. \begin{array}{l} \text{M(vi)-M(vii)} \\ \text{M(vi)-M(viii)} \\ \text{M(vii)-M(viii)} \end{array} \right\} 3,931(3) \text{ \AA}$
Angles :	
$\left. \begin{array}{l} \text{M-O-M(vi)} \\ \text{M-O-M(vii)} \end{array} \right\} 106(1)^\circ$	$\left. \begin{array}{l} \text{M(vi)-O-M(viii)} \\ \text{M(vii)-O-M(viii)} \end{array} \right\} 110(2)^\circ$
M-O-M(viii) : 99 (1)°	M-O-M(vii) : 119 (2)°
vi : $\bar{x}+1 \ \bar{y}+1 \ \bar{z}+1$	
vii : $\bar{x} \ \bar{y}+1 \ \bar{z}+1$	
viii : $x+1 \ y+2 \ z+1$	

Tableau IV.7. : Distances interatomiques (Å) et angles (°) pour l'environnement anionique de type O

La figure IV.4. représente l'environnement de O.

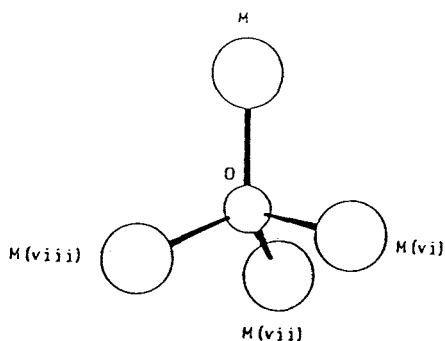


Figure IV.4. : Environnement de O

IV.1.3.2. Environnement des cations

Compte tenu de la faible distance séparant les sites F(1) et F(2) (0,834 Å), ceux-ci ne peuvent pas être occupés simultanément. Dans ces conditions, la coordinence de ce cation est de 7 : 4 ions O^{2-} et 3 ions F^- .

Pour simplifier la représentation, l'ion O^{2-} est placé dans une position moyenne 2d.

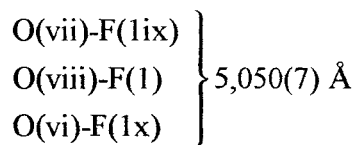
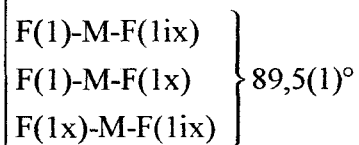
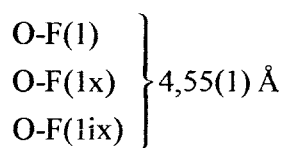
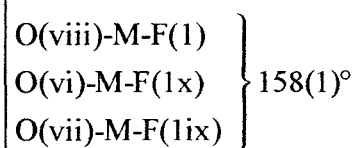
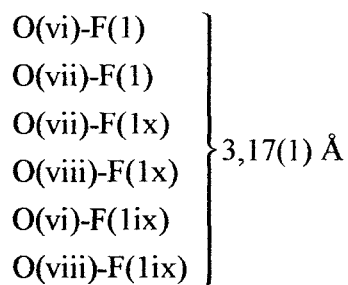
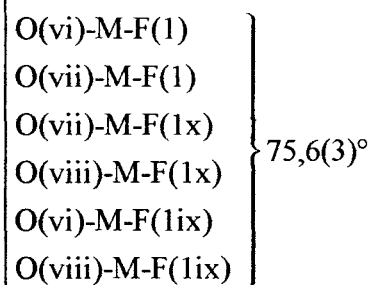
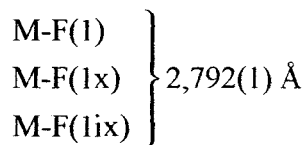
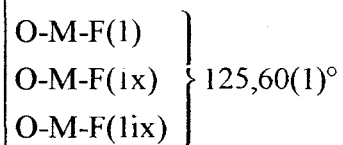
Quatre types d'environnement peuvent être envisagés :

- 3 ions F(1)
- 3 ions F(2)
- 2 ions F(1) et ion F(2)
- 2 ions F(2) et 1 ion F(1)

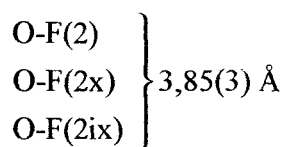
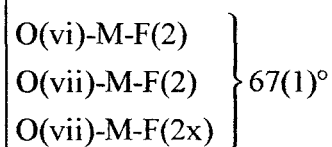
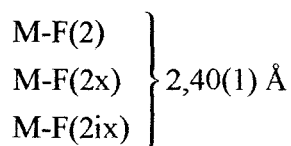
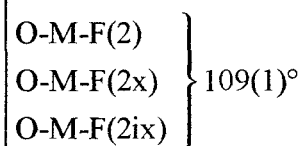
Le tableau IV.8. répertorie les distances et angles de ces environnements.

Angles	Distances	
$O-M-O(vi)$ $O-M-O(vii)$ $O-M-O(viii)$	$O(vi)-M$ $O(vii)-M$ $O(viii)-M$	$O-O(vi)$ $O-O(vii)$ $O-O(viii)$
$\left. \begin{array}{l} O-M-O(vi) \\ O-M-O(vii) \\ O-M-O(viii) \end{array} \right\} 75,5(7)^\circ$	$\left. \begin{array}{l} O(vi)-M \\ O(vii)-M \\ O(viii)-M \end{array} \right\} 2,86(2) \text{ \AA}$	$\left. \begin{array}{l} O-O(vi) \\ O-O(vii) \\ O-O(viii) \end{array} \right\} 2,86(2) \text{ \AA}$
	O-M: : 2,32(2) Å	

Environnement 3 F(1)



Environnement 3 F(2)



		O(vi)-F(2)	} 2,65(1) Å
		O(vii)-F(2)	
		O(vii)-F(2x)	
O(viii)-M-F(2x)	} 67(1)°	O(viii)-F(2x)	
O(vi)-M-F(2ix)		O(vi)-F(2ix)	
O(viii)-M-F(2ix)		O(viii)-F(2ix)	
O(viii)-M-F(2)	} 175(6)°		
O(vi)-M-F(2x)			
O(vii)-M-F(2ix)			
F(2)-M-F(2ix)	} 109,8(7)°		
F(2)-M-F(2x)			
F(2x)-M-F(2ix)			
Environnement	2F(1)-1F(2)		
	2F(2)-1F(1)		
F(lix)-M-F(2)	} 101,1(5)°	F(lix)-F(2)	} 4,020(9) Å
F(1x)-M-F(2)		F(1x)-F(2)	
F(1x)-M-F(2ix)			
Codes de symétrie	ix : 1 + x 1 + y z		
	x : x 1 + y z		

Tableau IV.8. : Distances interatomiques (Å) et angles (°) pour l'environnement cationique

La figure IV.5. représente les quatres environnements du cation.

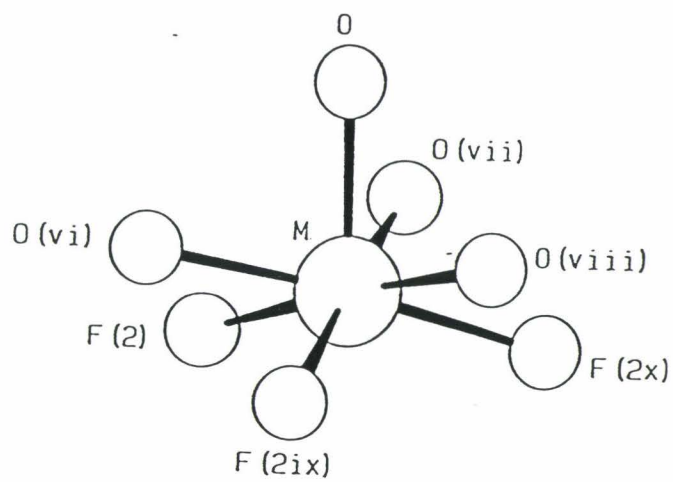
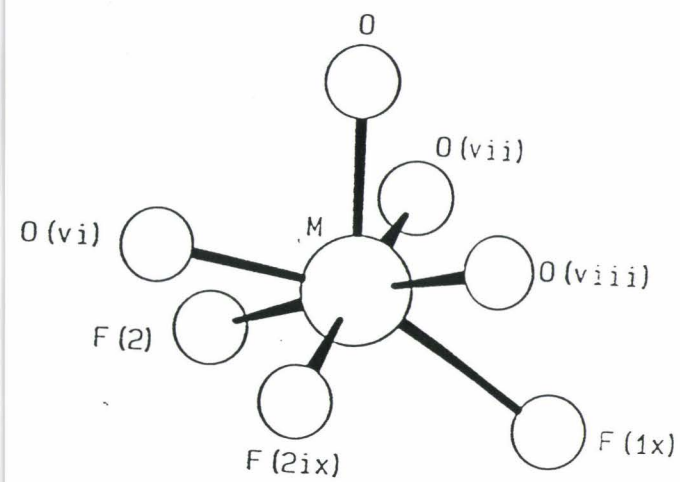
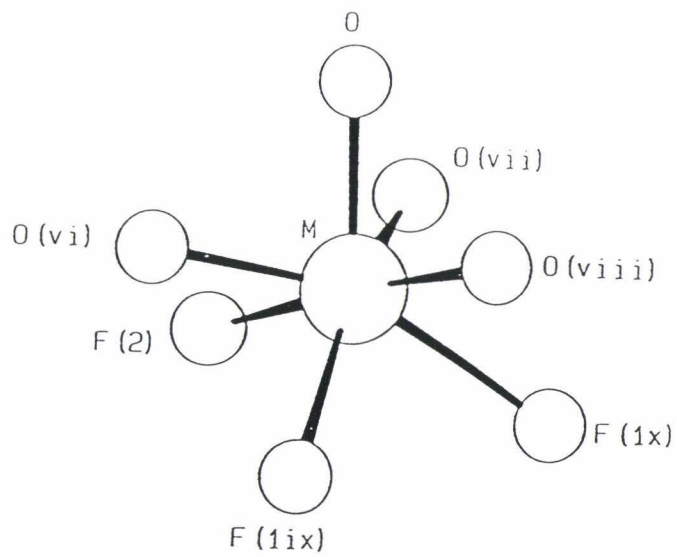
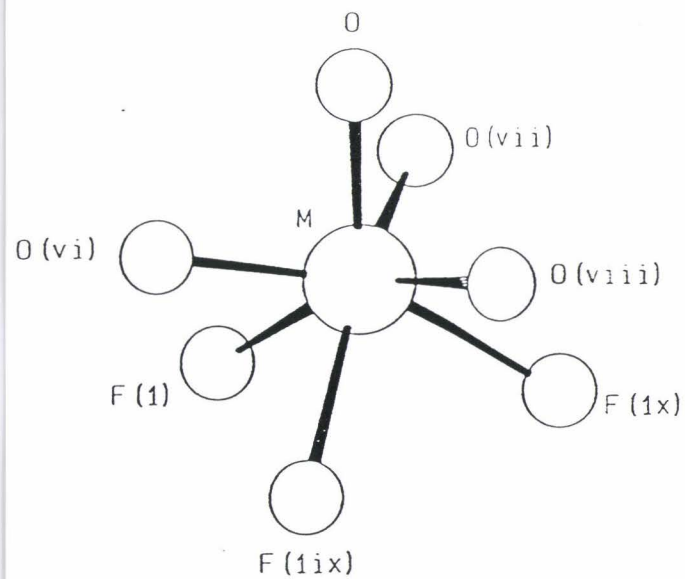


Figure IV.5. : Environnement cationique

IV.1.3.3. Enchaînement tridimensionnel

L'arrangement observé est en fait très proche de celui mis en évidence dans BiPbO_2F .

L'enchaînement tridimensionnel est connu pour cette phase constituée de couches cationiques hexagonales perpendiculaires à l'axe c .

Deux types de couches se manifestent. Dans la première, les cavités tétraédriques sont occupées par des ions O^{2-} et les octaèdres sont vides, dans la seconde l'occupation est inversée. Les octaèdres présentent deux sites disponibles pour accueillir les ions F^- ainsi que, pour la composition étudiée, une partie des ions O^{2-} .

Un seul site F(1) ou F(2) peut être occupé dans le même octaèdre. Le déplacement suivant z pour passer de F(1) à F(2) fait passer l'ion d'une coordinence octaédrique en F(1) à une coordinence pyramidale en F(2). La figure IV.6. présente une visualisation de l'enchaînement correspondant.

Les résultats de la détermination structurale confirment que pour la composition étudiée, les seuls chemins lacunaires se situent la long de l'axe c de la maille (figure IV.6.). Toutefois la présence d'une proportion non négligeable d'ions O^{2-} dans les sites octaédriques le long de cet axe, limite les possibilités de diffusion des ions F^- et implique donc une faible valeur de conductivité.

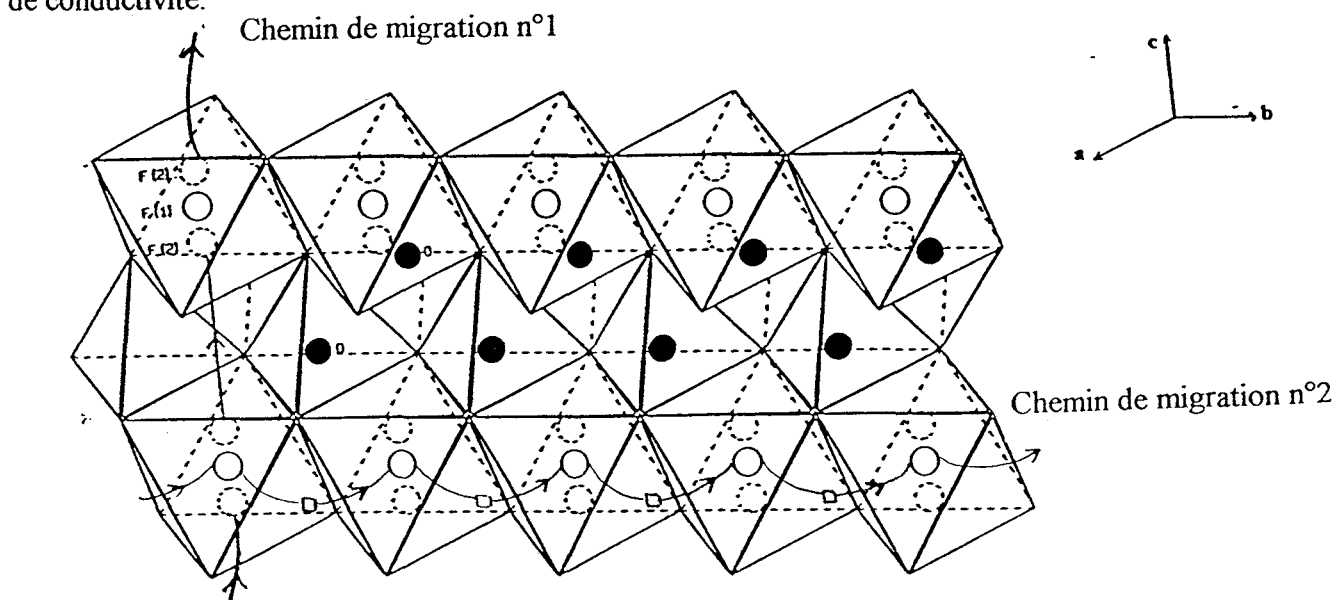


Figure IV.6. : Enchaînement des environnements octaédriques ou pyramidaux de F^- et des environnements tétraédriques de O^{2-} et visualisation des chemins de migration

Cette remarque justifie également l'amélioration de la conductivité se manifestant pour le composé $\text{Bi Cd}_{0,5} \text{Pb}_{0,5} \text{O}_2 \text{F}$ appartenant au pseudo-binaire (d) et pour lequel x est égal à 0,5, valeur pour laquelle, il n'y a plus d'ions O^{2-} le long de l'axe c .

Au-delà de $x=0,5$, des lacunes oxygénées apparaissent dans les sites tétraédriques permettant une migration dans une direction perpendiculaire à l'axe c .

L'enchaînement tridimensionnel est représenté sur la figure IV.7.

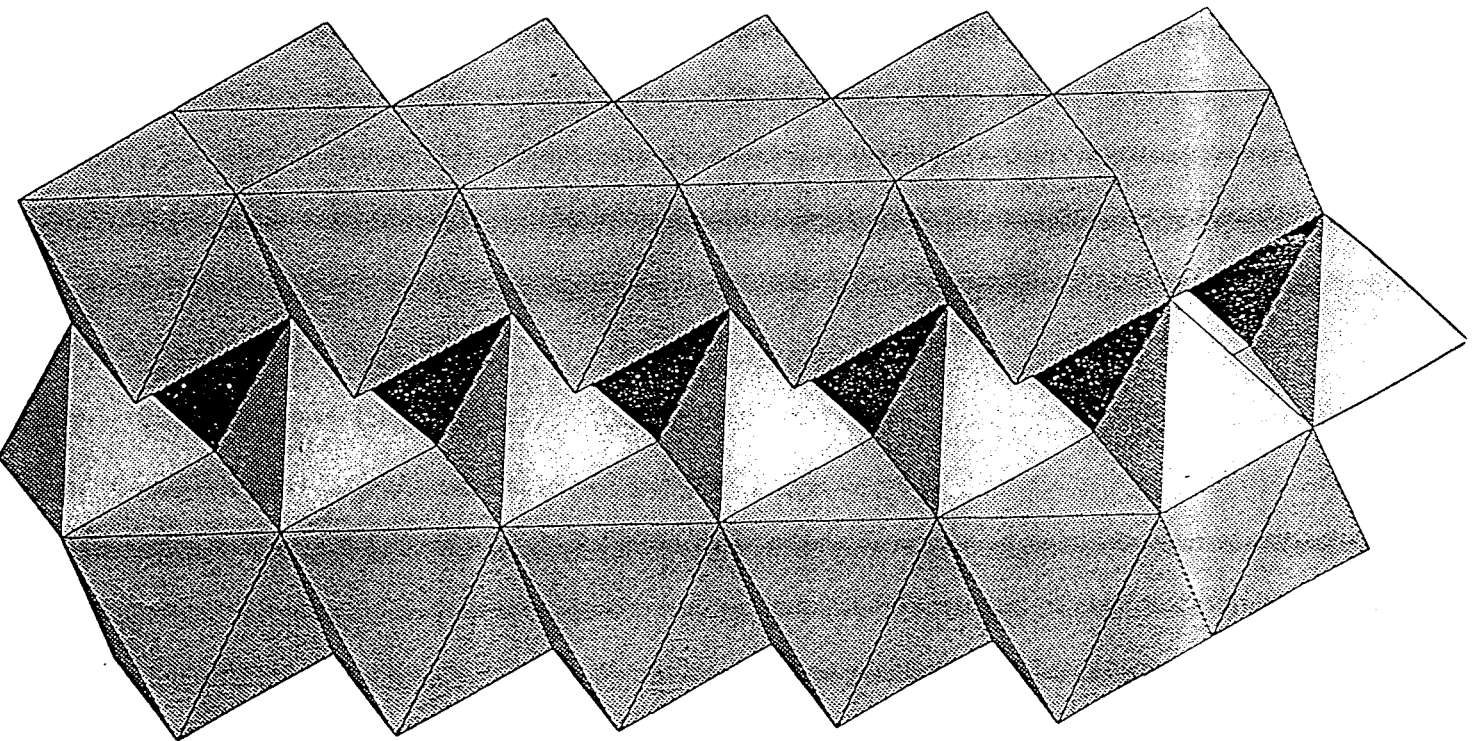


Figure IV.7. : Vue de l'enchaînement tridimensionnel des octaèdres et des tétraèdres

IV.2. ETUDE DES VERRES

Une étude par spectrométrie de diffusion Raman a été réalisée sur les produits de départ, puis sur les échantillons obtenus par synthèse à la fois en tubes d'or et en tubes de silice.

Elle a été effectuée par A. LORRIAUX-RUBBENS au LASIR de l'Université des Sciences et Technologies de LILLE.

Nous avons utilisé pour nos enregistrements un spectromètre à balayage de type RT 30 DILOR, équipé de trois réseaux homographiques plans (1800 traits / mm) en montage additif, la focale de chaque étage étant de 800 mm. Son bon taux de réjection de lumière parasite au voisinage de la raie excitatrice permet l'obtention de bandes de très basses fréquences, ce qui est particulièrement intéressant dans le cas d'échantillon solide à cause de la présence des modes de réseau dans ce domaine. Ce spectromètre est interfacé à un microcalculateur autorisant l'acquisition et le traitement ultérieur des données. L'irradiation de l'échantillon est effectuée par un laser à Kr^+ ou Ar^+ SPECTRA PHYSICS modèle 2020.

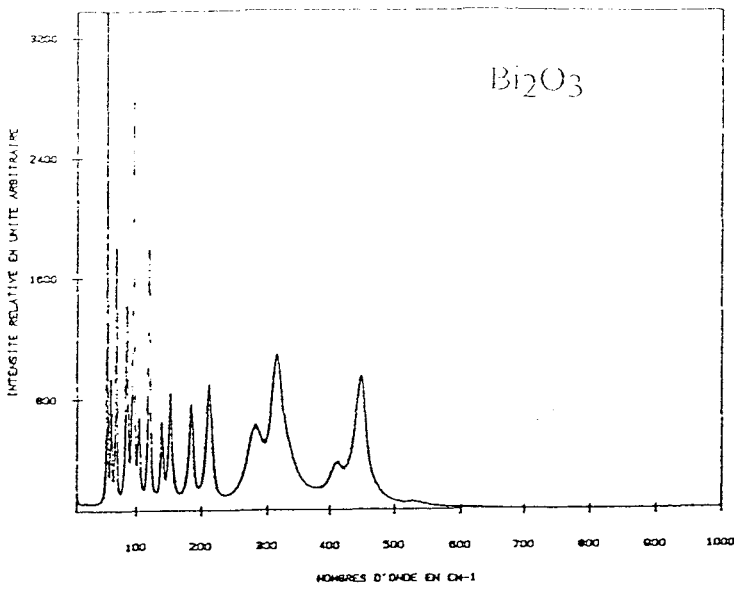
IV.2.1. Produits de départ

La figure IV.8. représente respectivement les spectres Raman de Bi_2O_3 , CdO et PbF_2 .

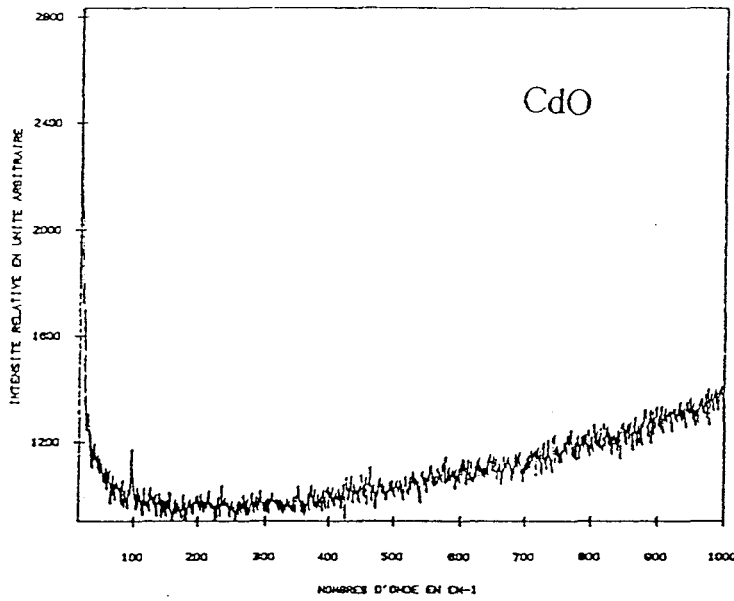
Le spectre de Bi_2O_3 est constitué de fines raies de très basses fréquences ($\Delta\bar{\nu}$ entre 30 et 237 cm^{-1}) relatives aux modes externes de réseaux, suivies de deux doublets centrés sur 314 et 446 cm^{-1} pouvant traduire l'existence d'édifices moléculaires formés de liaisons Bi - O.

De même, PbF_2 est caractérisé par un spectre Raman de très basses fréquences ($\Delta\bar{\nu} < 300\text{ cm}^{-1}$) comportant un doublet de fines bandes centré sur 50 cm^{-1} , accompagné de bandes au profil plus large pour les hautes valeurs de fréquence.

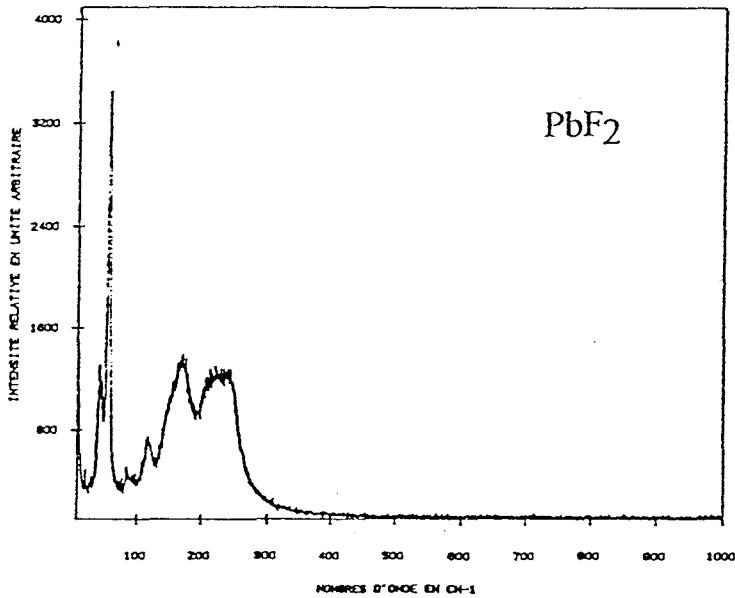
Quant au spectre Raman de CdO (de couleur marron), le faible pouvoir diffusant de ce composé, lié vraisemblablement à une forte absorption du rayonnement laser, ne nous a pas permis de l'obtenir, excepté l'amorce d'une faible bande de fluorescence.



VIT. RESEAUX (cm-1/mn) : 32
 EXCITATRICE (Å) : 6471
 P (LASER) (mW) : 25
 Nb. ACCUMULATION(S) : 4
 RESOLUTION (cm-1) : .76
 CSTE DE TEMPS (s) : .2



VIT. RESEAUX (cm-1/mn) : 32
 EXCITATRICE (Å) : 6471
 P (LASER) (mW) : 25
 Nb. ACCUMULATION(S) : 4
 RESOLUTION (cm-1) : 4.08
 CSTE DE TEMPS (s) : 1



VIT. RESEAUX (cm-1/mn) : 32
 EXCITATRICE (Å) : 6471
 P (LASER) (mW) : 250
 Nb. ACCUMULATION(S) : 4
 RESOLUTION (cm-1) : .76
 CSTE DE TEMPS (s) : .2

Figure IV.8. : Spectres de diffusion Raman des produits de départ : Bi_2O_3 , CdO , et PbF_2

IV.2.2. Produits synthétisés en tubes d'or

Les compositions du pseudo-binaire (d) étudiées sont données dans le tableau IV.9..

x	Formule	Phase
0,30	Bi _{1,4} Cd _{0,3} Pb _{0,3} O _{2,4} F _{0,6}	H
0,40	Bi _{1,2} Cd _{0,4} Pb _{0,4} O _{2,2} F _{0,8}	H
0,50	Bi ₁ Cd _{0,5} Pb _{0,5} O ₂ F ₁	H
0,70	Bi _{0,6} Cd _{0,7} Pb _{0,7} O _{1,6} F _{1,4}	G
0,78	Bi _{0,44} Cd _{0,78} Pb _{0,78} O _{1,44} F _{1,56}	G

Tableau IV.9.: Compositions étudiées en spectrométrie de diffusion Raman le long du pseudo-binaire (d) ; synthèse en tubes d'or

Aucune fréquence relative aux produits initiaux n'est relevée dans le spectre du produit final, ce qui caractérise une réaction complète.

Les spectres Raman obtenus pour les différentes compositions sont représentés par la figure IV.9..

Nous pouvons constater une évolution de l'allure spectrale en fonction du taux de substitution x. En effet, des bandes plus fines sont observées pour la composition x = 0,30, ce qui traduit l'état cristallin. Les modes externes du réseau de la phase hexagonale sont repérés par un doublet de raies intenses par rapport aux modes internes, et localisées à 50 et 86 cm⁻¹, suivis d'une bande à 162 cm⁻¹ au profil dissymétrique. De massifs de plus faible intensité sont également relevés aux valeurs de nombres d'onde 246 et 600 cm⁻¹. Il est à noter que ce spectre RAMAN est comparable à celui décrit par C. FOLLET-HOUTTEMANE [4] pour Bi Pb O₂ F appartenant à la phase H du système Bi₂O₃-PbO-PbF₂.

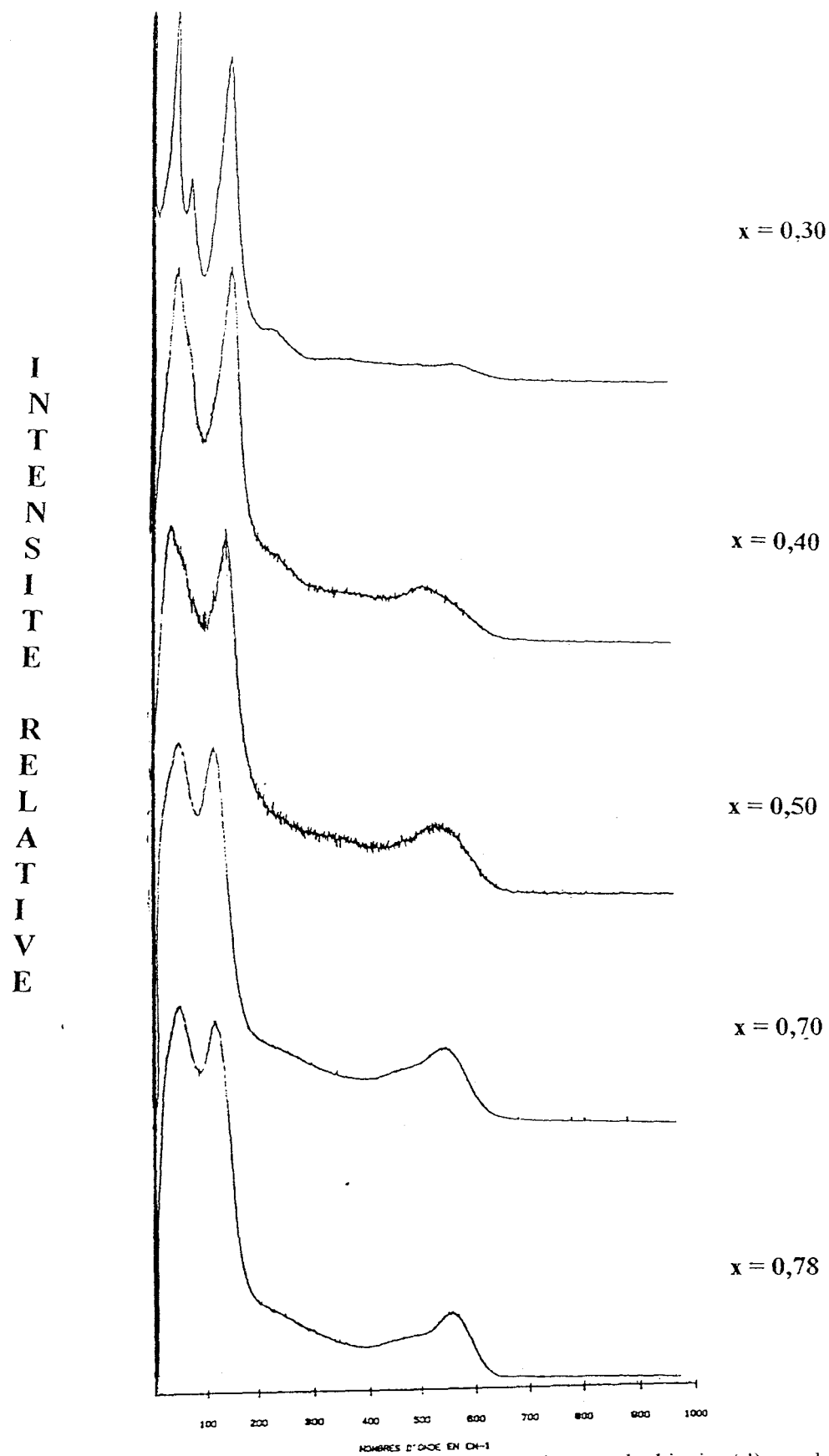


Figure IV.9. : Spectres de diffusion Raman des composés du pseudo-binaire (d) synthétisés en tube d'or

Pour les compositions $x = 0,40$ et $x = 0,50$, les spectres RAMAN permettent de mettre en évidence la naissance d'un réseau vitreux. Cet état n'a pas été observé par les autres techniques : pas de pics de transition vitreuse ni de recristallisation en D.S.C. ; pas de passage transport activé - transport assisté en conductivité.

Le glissement en fréquence du massif repéré entre 500 et 600 cm^{-1} pour les compositions $x = 0,30$, $x = 0,40$ et $x = 0,50$ montre l'évolution de la solution solide, ce qui est en accord avec l'évolution des paramètres de la phase H. La limite de la solution solide se situe effectivement aux environs de $x = 0,50$. Cependant, l'élargissement des raies et l'affaiblissement de leurs composantes d'intensité plus faible suggèrent la coexistence d'une phase vitreuse et d'une phase cristalline.

Lorsque la phase vitreuse pure est atteinte ($x = 0,70$), nous obtenons dans le domaine $0 - 200 \text{ cm}^{-1}$ deux bandes intenses, caractéristique de cette phase. En effet, par diffusion Raman, le spectre d'un verre présente généralement dans le domaine de très basses fréquences ($\Delta\bar{\nu} < 200 \text{ cm}^{-1}$) une bande large, traduisant l'ordre à courte distance de l'état vitreux et couramment appelé "le pic de Boson". Dans notre cas, nous obtenons un doublet pouvant traduire l'existence de deux chaînes différentes, ce qui semblerait être une caractéristique des verres dopés au plomb puisque ce phénomène a déjà été signalé par S. KHATIR [8] lors de l'étude de verres à base d'oxyde de tellure dopés au plomb.

Cette première étude nous permet de distinguer par diffusion RAMAN la phase cristallisée (bandes fines) et la phase vitreuse (pic de Boson à des fréquences très basses). De plus, l'analyse des spectres RAMAN permet d'expliquer l'augmentation de conductivité observée entre $x = 0,40$ et $0,50$, pour des échantillons appartenant au pseudo-binaire (d) et de symétrie hexagonale, augmentation qui ne s'explique pas par des considérations structurales. En effet, l'étude cristallographique a montré qu'il était nécessaire d'avoir des lacunes oxygénées pour que la conductivité augmente ce qui implique, par conséquent, un nombre d'ions O^{2-} par maille inférieur à 2. Or, pour les échantillons concernés, le nombre d'ions O^{2-} par maille reste toujours supérieur à 2. Par contre, la coexistence d'une phase vitreuse et d'une phase cristallisée mise en évidence par l'étude RAMAN, explique cette augmentation.

Effectivement, aux environs de $x = 0,40$, leurs conductivité s'ajoutent et leur somme est donc supérieure à celle de la phase H seule.

Une étude a également été réalisée sur la phase vitreuse le long du pseudo-binaire (f).

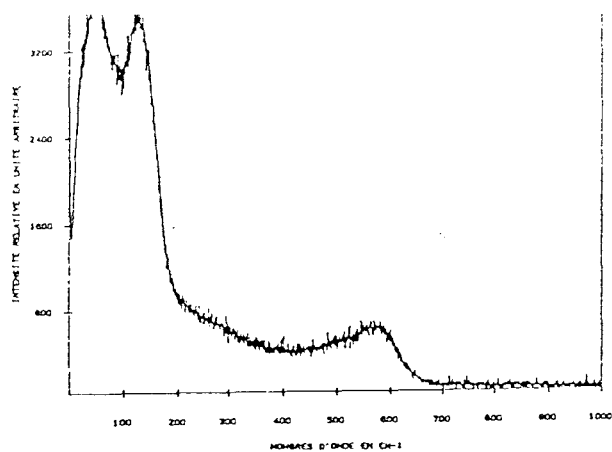
Les composés étudiés sont regroupés dans le tableau IV.10..

x	Formules	Phase
0,70	Bi _{0,6} Cd _{0,49} Pb _{0,91} O _{1,39} F _{1,82}	G
0,74	Bi _{0,52} Cd _{0,518} Pb _{0,962} O _{1,298} F _{1,924}	G
0,78	Bi _{0,44} Cd _{0,546} Pb _{1,014} O _{1,206} F _{2,028}	G
0,80	Bi _{0,4} Cd _{0,56} Pb _{1,04} O _{1,16} F _{2,08}	G

Tableau IV.10.: Compositions étudiées le long du pseudo-binaire (f) par spectrométrie Raman
synthèse en tubes d'or scellés

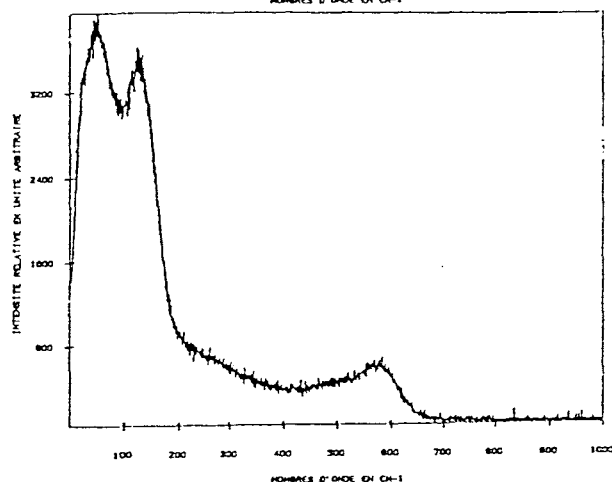
Les spectres obtenus sont représentés figure IV.10..

Nous pouvons remarquer la variation des intensités relatives des deux pics de Boson l'un par rapport à l'autre en fonction de x . En effet, le pic situé à 129 cm^{-1} voit son intensité relative diminuée au profit de celui repéré à 53 cm^{-1} , quand x varie de 0,70 à 0,80. Ceci peut se traduire par la disparition progressive d'une des deux chaînes induites par l'existence de l'ion Pb^{2+} lorsque la teneur en bismuth Bi^{3+} diminue. Ce phénomène était moins marqué pour le pseudo-binaire (d), le taux de bismuth étant plus important.



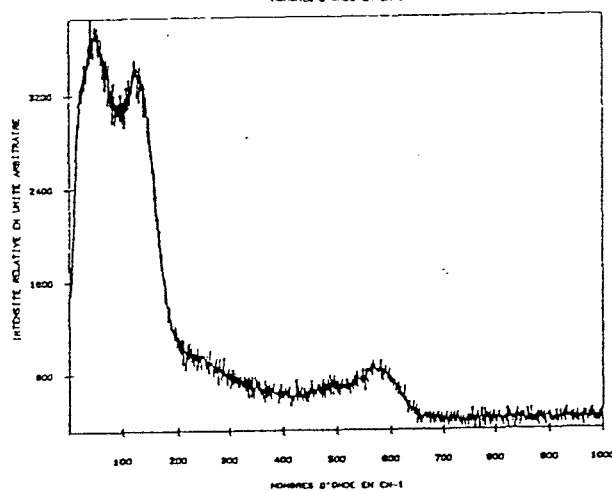
VIT. RESEAUX (cm^{-1/mm}) : 32
 EXCITATRICE (Å) : 5145
 P (LASER) (mW) : 75
 Nb. ACCUMULATION (S) : 1
 RESOLUTION (cm⁻¹) : .89
 CSTE DE TEMPS (°) : .2

$x = 0,70$



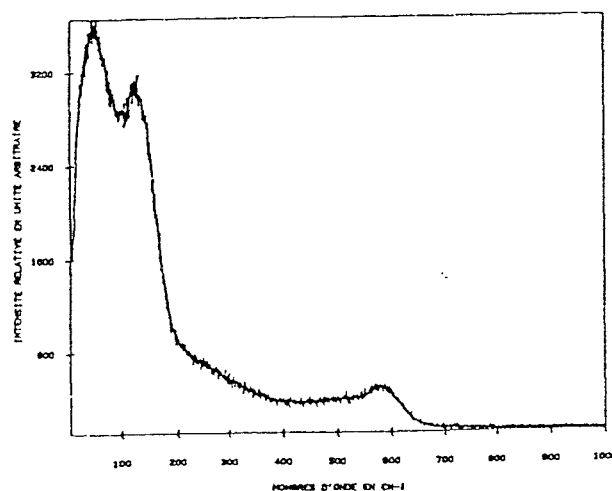
VIT. RESEAUX (cm^{-1/mm}) : 32
 EXCITATRICE (Å) : 5145
 P (LASER) (mW) : 75
 Nb. ACCUMULATION (S) : 1
 RESOLUTION (cm⁻¹) : .89
 CSTE DE TEMPS (°) : .2

$x = 0,74$



VIT. RESEAUX (cm^{-1/mm}) : 32
 EXCITATRICE (Å) : 5145
 P (LASER) (mW) : 75
 Nb. ACCUMULATION (S) : 1
 RESOLUTION (cm⁻¹) : .89
 CSTE DE TEMPS (°) : .2

$x = 0,78$



VIT. RESEAUX (cm^{-1/mm}) : 32
 EXCITATRICE (Å) : 6471
 P (LASER) (mW) : 75
 Nb. ACCUMULATION (S) : 4
 RESOLUTION (cm⁻¹) : .76
 CSTE DE TEMPS (°) : .2

$x = 0,80$

Figure IV.10. : Spectres de diffusion Raman des composés du pseudo-binaire (f) synthétisés en tube d'or

IV.2.3. Produits synthétisés en tubes de silices

Compte-tenu de la présence éventuelle de la silice dans nos composés, comme nous l'avons signalé dans le chapitre III, nous avons comparé nos spectres avec celui réalisé dans les travaux de A. DESCAMPS [9] sur $\text{Bi}_{0,4}\text{Pb}_{1,6}\text{O}_{1,8}\text{F}_{0,8}$. Il s'agit d'un verre préparé en tube d'or dans lequel il a été introduit de la silice. Nous rappelons, dans la figure IV.11. l'allure de ce spectre.

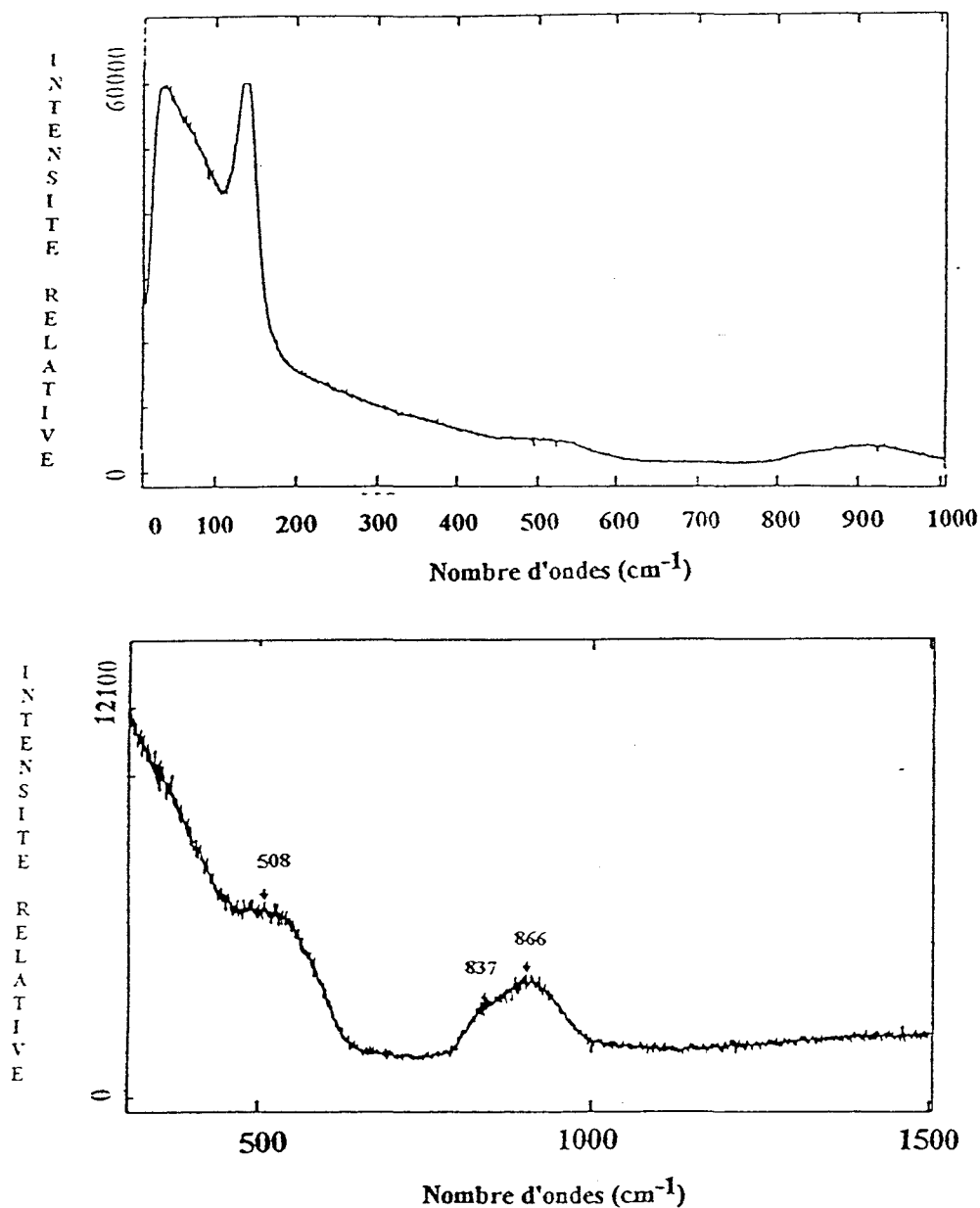


Figure IV.11. : Spectres de diffusion Raman $\text{Bi}_{0,4}\text{Pb}_{1,6}\text{O}_{1,8}\text{F}_{0,8}$ vitreux [9]

- (a) entre 0 et 1000 cm^{-1}
- (b) entre 500 et 1500 cm^{-1}

Dans la littérature [8, 10], nous constatons que, le pic de Boson de silice dopée présente une forte dissymétrie du côté haute fréquence, ce qui est observé sur notre composé. De plus, un épaulement vers 50 cm^{-1} et un faible massif localisé entre 800 et 1000 cm^{-1} sont attribuables à SiO_2 amorphe.

Nos observations sont donc en accord avec la présence de silice dans le verre de synthèse.

Les compositions du pseudo-binaire (f) étudiées sont rassemblées dans le tableau IV.11..

x	Formule
0,50	$\text{Bi}_1 \text{Cd}_{0,35} \text{Pb}_{0,65} \text{O}_{1,85} \text{F}_{1,3}$
0,60	$\text{Bi}_{0,8} \text{Cd}_{0,42} \text{Pb}_{0,78} \text{O}_{1,62} \text{F}_{1,56}$
0,70	$\text{Bi}_{0,6} \text{Cd}_{0,49} \text{Pb}_{0,91} \text{O}_{1,39} \text{F}_{1,82}$
0,80	$\text{Bi}_{0,4} \text{Cd}_{0,56} \text{Pb}_{1,04} \text{O}_{1,16} \text{F}_{2,08}$

Tableau IV.11.: Compositions étudiées le long du pseudo-binaire (f) en spectrométrie de diffusion Raman ; synthèse en tubes de silice

Les spectres obtenus sont représentés par la figure IV.12.

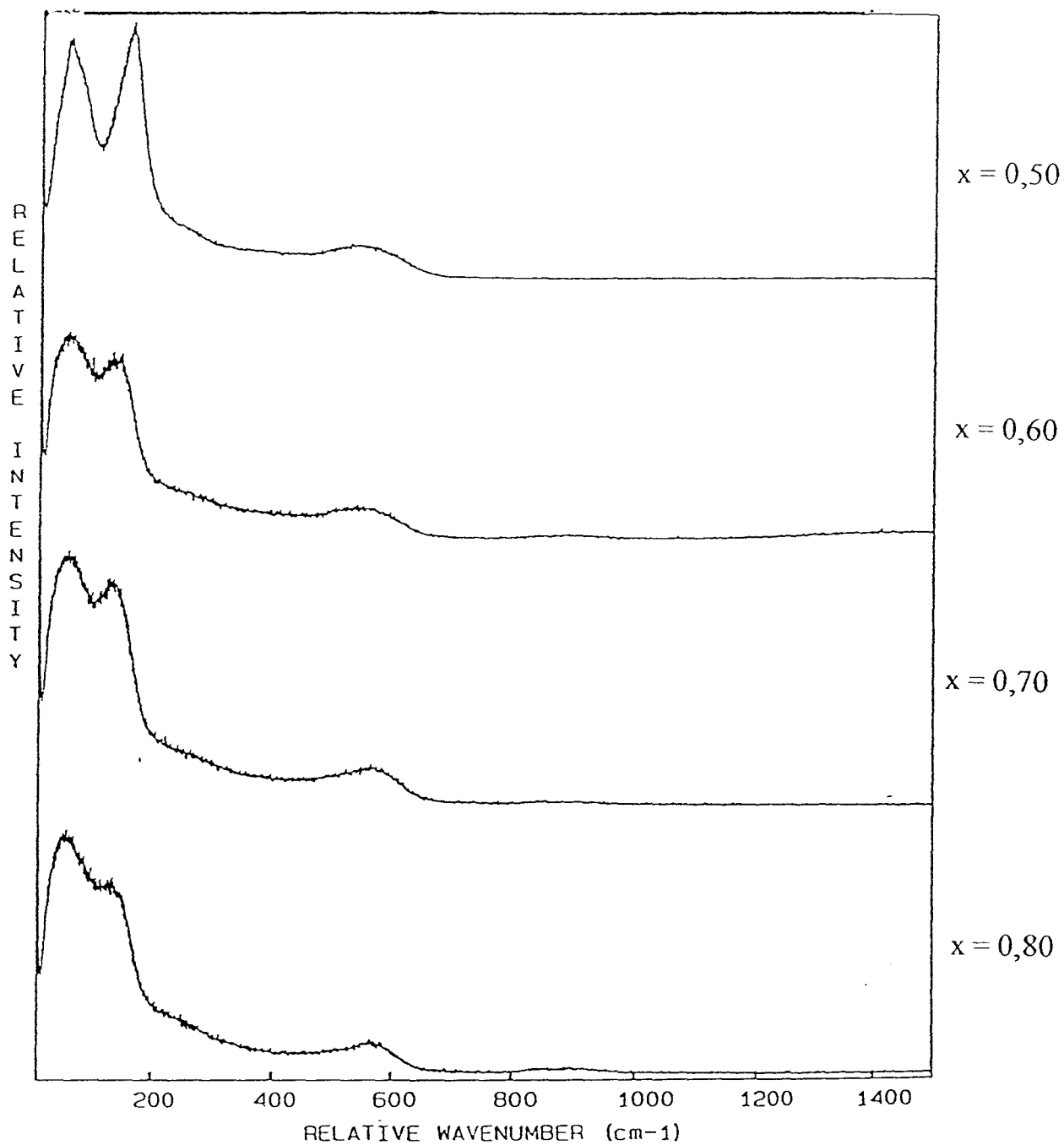


Figure IV.12. : Spectres de diffusion Raman de composés synthésisés en tube de silice

L'allure spectrale est compatible avec une phase vitreuse caractérisée par le double pic de Boson. Pour $x = 0,50$, les intensités crêtes des deux bandes sont sensiblement égales, puis celle relative à la raie située à 150 cm^{-1} diminue progressivement lorsque x augmente pour devenir pratiquement un épaulement à $x = 0,80$; en même temps l'intensité du massif à 570 cm^{-1} augmente.

Le phénomène de disparition d'une des deux chaînes induites par Pb^{2+} est encore présent, comme pour les composés de la phase G. L'allure spectrale doit être corrélée avec la présence de la silice qui influe sur les profils de bandes. En effet, l'épaulement à $x = 0,80$, plus accentué que pour la phase G, est dû à la diminution d'une des chaînes induites par Pb^{2+} et à la présence du pic de Boson dissymétrique de la silice. De plus, le massif situé en 500 et 600 cm^{-1} voit son maximum d'intensité glisser avec un renforcement vers les hautes fréquences. Cette observation est également compatible avec l'existence de la bande de silice amorphe localisée vers 550 cm^{-1} .

Le très faible massif entre 800 et 1000 cm^{-1} , correspondant également à la silice, n'apparaît que pour les compositions $x = 0,60$ et $x = 0,80$.

L'étude par spectrométrie RAMAN montre clairement la présence de silice dans nos composés, phénomène qui n'a pas été observé par les autres techniques. Quantitativement, la bande caractéristique entre 800 et 1000 cm^{-1} reste très faible. La dissymétrie du côté haute fréquence du premier pic de Boson est nettement moins marquée que celle observée par A. DESCAMPS qui avait introduit dans son composé 4 % molaires de silice. Il semblerait donc que dans nos compositions, elle soit en quantité inférieure et ne constituerait alors qu'une impureté et n'est en rien une composante nécessaire à la formation du verre.

Bibliographie

1. J.C. CHAMPARNAUD, D. MERCURIO, B. FRIT, C. FOLLET-HOUTTEMANE, J.C. BOIVIN et G. ROULT, *Eur. J. Sol. State Inorg. Chem.*, 26, 137, 1989
2. H.M. RIETVELD, *J. Appl. Cryst.*, 22, 1151-1152, 1967
3. H.M. RIETVELD., *J. Appl. Cryst.*, 2, 65, 1969
4. C. FOLLET-HOUTTEMANE, Thèse es Sciences Physiques, Lille, 1987
5. C.K. JOHNSON, ORTEP. Report ORNL-3734, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965
6. G. NOWOGROCKI, programme non publié
7. G. NOWOGROCKI, programme non publié
8. S. KHATIR, Thèse de doctorat, Lille, 1992
9. A. DESCAMPS, D.E.A, Lille, 1994
10. J.L. ROUSSET, E. DUVAL, A. BOUKENTER, B. CHAMPAGNON and A. MONTEIL, *J. of Non Cryst. Solids*, 107, 27-34, 1988

CONCLUSION

L'étude du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$ a permis de mettre en évidence deux solutions solides et un domaine vitreux, ces trois phases ayant été préparées, en tube d'or scellé, par trempe à l'eau après un traitement, à l'état fondu, à haute température.

La première, appelée I, est de symétrie cubique centrée et de type anti-AgI- α . Elle constitue une extension du domaine de la phase I, mise en évidence dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$. Elle se situe dans la zone riche en Bi_2O_3 . Son domaine d'existence est très limité. Les mesures de conductivité, réalisées par spectroscopie d'impédance, montrent que les valeurs de σ sont assez modestes. La valeur moyenne, obtenue sur pastilles, est proche de $8 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ à 250°C .

La seconde solution solide, appelée H, est de symétrie trigonale. Elle possède un domaine d'existence un peu plus étendu. Son spectre de diffraction X sur poudre indique qu'elle est isotype de la phase trigonale du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$. Des clichés de thermodiffraction des rayons X montrent que la phase est stable, à l'air ambiant, jusque 320°C . Ses performances restent cependant limitées puisque les valeurs de σ ne dépassent pas $3 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 250°C pour le meilleur composé. Ce comportement n'est pas surprenant puisque la proportion d'ions F^- reste relativement faible.

La phase vitreuse, appelée G, a été mise en évidence du côté plus riche en PbF_2 . Des analyses thermiques ont montré que les échantillons présentent une température de transition vitreuse T_g proche de 230°C et une température de recristallisation T_c de l'ordre de 280°C . L'analyse des spectres de diffraction X en fonction de la température montre que la phase recristallisée est de type phase H. Les mesures de conductivité mettent en évidence, suivant la température, deux mécanismes de transport. De l'ambiante jusqu'aux environs de T_g , le transport est de type "activé", $\log \sigma$ évolue linéairement en fonction de l'inverse de la température ; il devient de type "assisté" entre T_g et T_c et est caractérisé par une allure curviligne. Les performances de la phase recristallisée sont moins attractives que celles du verre, puisque σ passe de $5,8 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 150°C pour le composé $x = 0,80$ du pseudo-binaire (f) de la phase vitreuse,

à $3 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$, à la même température, pour la phase recristallisée. Cependant, la recristallisation du verre permet d'étendre le domaine d'existence de la phase H, du côté riche alors en PbF_2 , qui manifeste de meilleures propriétés électriques. Les valeurs de conductivité obtenues dans le domaine de température étudié (150-350°C), tant pour la phase H que pour la phase G et l'évolution de σ avec le taux d'ions F^- prouvent une participation majoritaire de ces derniers au processus de conduction.

Les excellentes performances électriques de la phase vitreuse nous ont conduit à rechercher une autre méthode de synthèse, dans le but d'agrandir son domaine d'obtention. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque celle-ci s'effectue en tubes de silice avec un chauffage très rapide sous air jusqu'à la fusion suivi d'une trempe brutale. Cette méthode permet d'étendre, de manière importante, le domaine vitreux (appelé G'), notamment vers Bi_2O_3 . Les valeurs de T_g et T_c sont du même ordre de grandeur que celles de la phase G, obtenue en tubes d'or, et sont, comme pour elle, dépendantes du rapport F / O. Les mesures de conductivité, réalisées dans un large domaine de composition, mettent en évidence un comportement comparable de la phase vitreuse et de la phase recristallisée de type H, qui en découle. La conductivité évolue de manière analogue en fonction du nombre d'ions F^- . La comparaison entre les deux phases souligne que la phase vitreuse manifeste une conductivité environ dix fois supérieure à celle de la phase recristallisée. En outre, la mise en évidence d'une vitrocéramique, préparée entre T_g et T_c , a permis de montrer l'intérêt de ce type de matériau. Des mesures préliminaires de conductivité conduisent à des valeurs de σ meilleures que celles de la phase vitreuse ($\sigma_{G'} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ et $\sigma_{\text{vitroceramique}} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 150°C pour le composé $x = 0,80$ du pseudo-binaire (d)¹). Une étude plus complète en fonction de la température et du temps de recuit devrait nous permettre d'optimiser ses conditions de synthèse et d'améliorer encore ses propriétés.

Afin de caractériser les différentes phases, des mesures de diffusion RAMAN ont été entreprises. Elles ont montré, d'une part, que, pour les compositions les plus riches en PbF_2 , la phase H était en fait un mélange de phase H et d'un verre, vraisemblablement de même

composition. La phase H est donc, dans ce domaine, également un verre en cours de recristallisation. Ce phénomène est sans doute imputable à une trempe insuffisamment efficace lors de la synthèse. D'autre part, les mesures de diffusion ont permis d'expliquer, toujours pour la phase H, l'évolution de σ en fonction de la composition. Les échantillons de la phase G présentent, dans le domaine des hautes fréquences, un double pic de Boson caractéristique des verres au plomb. Seule la spectroscopie RAMAN indique la présence d'une très faible quantité de silice dans certains échantillons de la phase G'. Malheureusement, compte-tenu des éléments présents dans nos composés, l'arrangement moléculaire n'a pu être mis en évidence. Faute de monocristaux, une étude structurale, à l'aide de la diffraction des rayons X, a été entreprise sur poudre. Elle a montré la parenté avec la phase trigonale caractérisée dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ (G.S. $\text{P}\bar{3}\text{m1}$). Les cations se localisent dans les mêmes sites 2d tandis que les anions se répartissent dans des sites de type 6i, occupés exclusivement par des ions O^{2-} , et dans des sites positionnés le long de l'axe z (1a et 2c), ces sites pouvant être occupés, suivant la composition, soit uniquement par des ions F^- soit par des ions F^- et O^{2-} , mettant ainsi en évidence le caractère monodimensionnel, compte-tenu de son domaine de composition, de la conductivité manifestée par la phase H.

Parmi les différentes phases présentes au sein du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$, les plus attractives sont, d'une part, la phase vitreuse et d'autre part, la phase vitrocéramique. La compacité de ces matériaux, lorsqu'ils sont sous forme de blocs fondus, et les valeurs élevées de σ en font de bons candidats pour la réalisation de jauges à oxygène utilisables à basse température. Des études complémentaires (indice de réfraction, Infra-Rouge, R.M.N.) sont encore nécessaires pour nous permettre de mieux caractériser les verres et d'entreprendre des tests d'utilisation en tant que capteurs.

ANNEXE

METHODE DES IMPEDANCES COMPLEXES

La technique que nous avons utilisée pour étudier le système électrode / électrolyte solide / électrode est la spectroscopie d'impédance. Pour cela, un échantillon est soumis à une tension alternative de fréquence variable et son impédance est mesurée. La méthode permet, dans son principe, de distinguer, lors de l'interprétation des mesures, la contribution résistive de l'électrolyte solide de celle des électrodes. Elle ne permet pas, cependant, de déterminer l'ion responsable de la conductivité, ni de chercher la présence d'une contribution électronique.

Un exemple de diagramme d'impédance complexe d'un conducteur ionique à une température T est représenté schématiquement sur la figure 1.

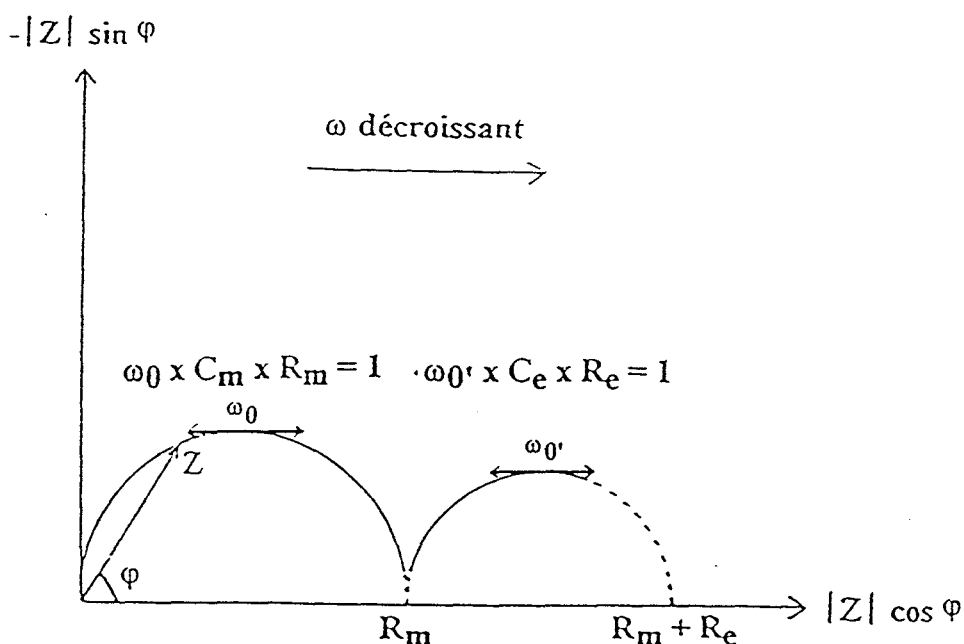


Figure 1 : Exemple d'un diagramme d'impédance complexe d'un conducteur ionique

Dans le plan complexe, les points expérimentaux correspondant aux fréquences les plus élevées se répartissent sur un arc de cercle passant au voisinage de l'origine. Aux basses fréquences, un second arc de cercle, caractéristique des phénomènes d'électrode, apparaît.

Le principe de l'interprétation de ce diagramme repose sur l'établissement d'un circuit équivalent constitué de termes résistifs et de termes capacitifs. Le circuit équivalent le plus simple, rendant compte de l'évolution schématisée à la figure 1, est représenté sur la figure 2.

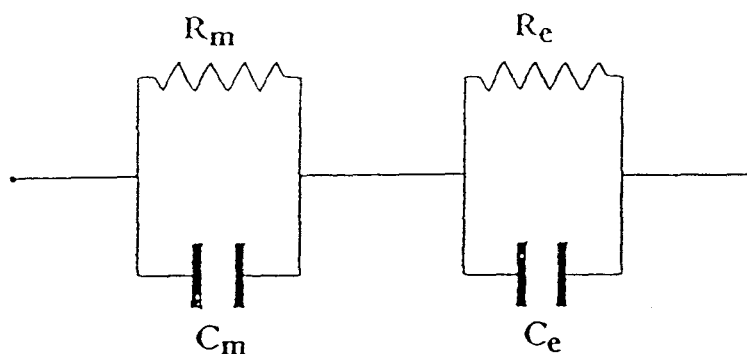


Figure 2 : Circuit équivalent

Il s'agit de la combinaison en série de deux circuits RC en parallèle.

Un calcul simple montre que l'impédance du circuit est donnée par la relation :

$$Z = \frac{R_m \times (1 - j \times R_m \times C_m \times \omega)}{1 + R_m^2 \times C_m^2 \times \omega^2}$$

Le nombre complexe se décompose alors dans le plan complexe en :

$$\text{Re}(Z) = \frac{R_m}{1 + R_m^2 \times C_m^2 \times \omega^2} \quad \text{Im}(Z) = \frac{-j \times R_m^2 \times C_m \times \omega}{1 + R_m^2 \times C_m^2 \times \omega^2}$$

En éliminant ω entre ces deux équations, l'équation d'un demi-cercle est alors :

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

Le maximum de chaque cercle correspond à la résonance de chaque circuit et les fréquences correspondantes sont données par les relations :

$$R_m \times C_m \times \omega_0 = 1 \quad \text{et} \quad R_e \times C_e \times \omega_0' = 1$$

Les résistances de l'électrolyte R_m et de l'électrode R_e sont obtenues par extrapolation de chaque arc de cercle vers les basses fréquences.

A partir de la résistance R_m de l'électrolyte, il devient aisé de calculer la valeur de la conductivité :

$$\sigma = \frac{l}{R_m} \times \frac{e}{S}$$

avec σ : conductivité en $S \cdot cm^{-1}$
 R_m : résistance de l'électrolyte en Ω
 e : épaisseur de l'échantillon en cm
 S : surface de l'échantillon en cm^2

Dans le cas d'un matériau où le nombre de porteurs est pratiquement indépendant de la température, la conductivité varie suivant une loi de type Arrhénius :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a / kT) \quad \text{avec } E_a : \text{énergie d'activation}$$

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