

Jan 2000 0740

50376
1996
154

N° d'ordre : 1772

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

Ariane MIZRAHI

**NOUVEAUX DERIVES DE BISMUTH ET PLOMB A ANIONS
TETRAEDRIQUES : SYNTHESE, STABILITE, CARACTERISATIONS
STRUCTURALE ET SPECTROSCOPIQUE**

soutenu le 1^{er} juillet 1996 devant la commission d'examen

Président : Jean-Claude BOIVIN

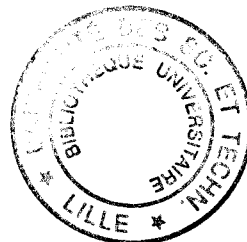
Rapporteurs : Hugo STEINFINK

Alexandre REVCOLEVSCHI

Examineurs : Francis WALLART

Jean-Pierre WIGNACOURT

Michel DRACHE



« Un grand savant l'a dit :

" Il y a un certain plaisir à ignorer, parce que l'imagination travaille" (Claude Bernard)»

Raymond Queneau

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide (L.C.P.S.) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (E.N.S.C.L.), dirigé par Monsieur Jean-Claude BOIVIN, professeur à l'E.N.S.C.L. L'enseignement qu'il y prodigue a suscité en moi l'intérêt qui a été nécessaire à l'accomplissement de ce travail. Aujourd'hui, il me fait l'honneur de présider ce jury et je l'en remercie.

Je remercie vivement Monsieur Hugo STEINFINK, professeur à l'Université d'Austin, Texas, d'avoir accepté de lire et de juger ce mémoire, bien consciente de l'effort linguistique demandé. Je lui suis également reconnaissante d'avoir entrepris un voyage aussi long que le survol de l'Atlantique.

Que Monsieur Alexandre REVCOLEVSCHI, professeur à l'Université de Paris XI, soit assuré de ma reconnaissance pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail, en dépit de son emploi du temps chargé.

J'exprime mes remerciements à Monsieur Francis WALLART, professeur à l'U.S.T.L., pour l'intérêt qu'il a montré envers mes travaux de recherche et pour avoir pris le temps de lire ce mémoire et de participer à ce jury, malgré ses nombreuses responsabilités.

Monsieur Jean-Pierre WIGNACOURT, professeur à l'U.S.T.L., qui a dirigé mes recherches, et Monsieur Michel DRACHE, chargé de recherche C.N.R.S. au L.C.P.S., participent aujourd'hui à ce jury. Ils ont été quotidiennement présents, avec Monsieur Pierre CONFLANT, professeur à l'E.N.S.C.L., pour me guider, me conseiller et discuter. Qu'ils soient tous trois assurés de ma sincère gratitude.

J'adresse mes plus chaleureux remerciements à Madame Annick LORRIAUX-RUBBENS, ingénieur de recherche C.N.R.S. au Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman (L.A.S.I.R.), qui a su m'initier à la spectrométrie Raman et m'aider efficacement dans l'interprétation des spectres.

Je remercie également Monsieur François ROMAIN, ingénieur d'études C.N.R.S. au L.A.S.I.R., pour les spectres Raman à haute température et Mademoiselle Gaëlle COUSTILLIER, ingénieur d'études C.N.R.S. au L.A.S.I.R., pour l'aide ponctuelle qu'elle m'a apportée.

Je dois beaucoup à Messieurs NOTIN et HERTZ, du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Thermodynamique Métallurgique, à Nancy. Je les remercie pour nos fructueux échanges épistolaires.

Parmi les membres du laboratoire, je remercierai aussi pour leur aide :

Marielle HUVE, maître de conférence à l'U.S.T.L., qui a réalisé les clichés de diffraction électronique et m'a aidée à les interpréter

Rose-Noëlle VANNIER et Saïd OBBADE, maîtres de conférences respectivement à l'E.N.S.C.L. et à l'U.S.T.L. pour leurs conseils avisés

Je remercie surtout les étudiants du laboratoire et le personnel technique, qui ont su entretenir une atmosphère de bonne humeur.

Tout spécialement, et pour finir, voici donc un grand MERCI pour :

Matthias OBBERLINGER, d'une grande aide lors de son passage au laboratoire

Laurence BURYLO, pour son efficacité lors des expériences sur le diffractomètre

Nora DJELLAL, pour sa bonne humeur légendaire, sa gentillesse et sa disponibilité

Mes amies Murielle et Sophie

Ma famille

Mon Guitar Hero

TABLE DES MATIERES

Table des matières	1
Introduction générale	5
Chapitre I Caractérisation des phases isomorphes de l'orthovanadate de plomb, de formule $Pb_{3-3x}A_{3x}(VO_4)_2$ (A = alcalino-terreux, $\frac{1}{2} "K^+ + Bi^{3+}"$, $\frac{1}{2} "K^+ + Eu^{3+}"$, $\frac{2}{3} Bi^{3+}$, $\frac{2}{3} Eu^{3+}$)	
Introduction.....	9
I.1. Synthèses.....	11
I.2. Les domaines de solution solide.....	12
2.1. Méthode d'analyse.....	12
2.2. Résultats.....	13
2.2.1. Substitution par les éléments du groupe II	
2.2.2. Substitution par les cations mixtes	
2.2.3. Substitution par un cation M^{III} seul	
2.2.4. Résumé	
2.3. Spectrométrie de diffusion Raman.....	19
<i>Conditions opératoires</i>	
<i>Résultats</i>	
<i>Conclusion</i>	
2.4. Evolution des paramètres de maille.....	24
2.5. Caractérisation des solutions solides.....	26
<i>Méthode</i>	
<i>Résultats</i>	
2.6. Discussion	29
I.3. Etude en fonction de la température.....	31
3.1. Analyse par DSC	31
<i>Méthode d'analyse</i>	
<i>Résultats</i>	
3.2. Permittivité diélectrique.....	34
<i>Principe</i>	
<i>Résultats</i>	
3.3. Spectrométrie de diffusion Raman.....	36
<i>Conditions opératoires</i>	
<i>Résultats</i>	
3.4. Commentaires	39
I.4. Conclusion.....	42

Chapitre II Etude structurale et thermique de deux orthovanadates mixtes de potassium et de plomb : KPbVO_4 et $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$.

Introduction.....	44
II.1. Synthèses.....	45
II.2. Le composé KPbVO_4	45
2.1. Caractérisation cristallographique et structure à température ambiante	
2.2. Evolution en fonction de la température	47
2.2.1. Analyses thermiques et thermodiffraction X	
<i>Méthodes</i>	
<i>Résultats</i>	
2.2.2. Caractérisation cristallographique de la forme haute température	
2.2.3. Mesures de conductivité	
<i>Principe et conditions opératoires</i>	
<i>Résultats</i>	
II.3. Le composé $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$	56
3.1. Caractérisation cristallographique à température ambiante	56
3.2. Evolution en fonction de la température	58
3.3. Résolution structurale à température ambiante.....	62
3.3.1. Synthèse et dosage des monocristaux	
3.3.2. Etude photographique par les méthodes du cristal tournant	
et de Weissenberg	
3.3.3. Résolution structurale	
<i>Collecte des intensités</i>	
<i>Affinement de la structure</i>	
<i>Description</i>	
II.4. Conclusion.....	73

Chapitre III Contribution à l'étude du diagramme ternaire $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$: solution solide de type sillénite et nouveaux composés définis

Introduction.....	75
III.1 Rappels bibliographiques	75
1.1. Le système binaire $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$	75
1.2. Le système binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$	77
1.3. Le système binaire $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$	78
1.4. Le système ternaire $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$	79
III.2. Synthèse.....	81
III.3. Domaine de solution solide de type sillénite.....	81
3.1. Investigation.....	82
3.2. Comportement thermique	84
3.3. Conclusion	88
III.4. Les composés définis originaux.....	89
4.1. Le système binaire PbO-BiVO_4	89

4.2. Pb_4BiVO_8	91
4.2.1. Caractérisation à température ambiante	
4.2.2. Evolution en fonction de la température	
4.3. Pb_2BiVO_6	95
4.3.1. Etude en fonction de la température : mise en évidence du polymorphisme	
4.3.2. Stabilité des différentes formes	
<i>Analyses de la forme α</i>	
<i>Obtention de la forme γ à température ambiante</i>	
<i>Analyses de la forme γ</i>	
4.3.3. Caractérisation cristallographique	
<i>Les phases obtenues à température ambiante</i>	
<i>Les formes β et δ</i>	
III.5. Conclusion	113

Chapitre IV Comparaison structurale des composés définis des systèmes PbO-PbSO₄ et PbO-BiVO₄

Introduction	116
IV.1. Le système binaire PbO-PbSO ₄ : rappels bibliographiques	117
1.1. n = 1 : Pb_2SO_5	118
1.2. n = 2 : Pb_3SO_6	119
1.3. n = 3 : Pb_4SO_7, H_2O	121
1.4. n = 4 : Pb_5SO_8	121
IV.2. Comparaison entre les deux systèmes binaires	122
2.1. n = 1 : Pb_2SO_5 et $PbBiVO_5$	122
2.2. n = 2 : Pb_3SO_6 et Pb_2BiVO_6	124
2.2.1. Substitution du vanadium par le phosphore	
<i>Caractérisation cristallographique de Pb_2BiPO_6</i>	
<i>Evolution de Pb_2BiPO_6 en fonction de la température</i>	
<i>Evolution du système binaire à température ambiante</i>	
<i>Evolution des solutions solides en fonction de la température</i>	
2.2.2. Spectrométrie de diffusion Raman	
<i>Comparaison des spectres de Pb_2BiXO_6 et Mg_2BiXO_6 (X = V, P)</i>	
<i>Evolution en fonction de la température : Pb_2BiVO_6</i>	
2.2.3. Structure cristalline de Pb_2BiPO_6	
2.2.3.1. Résolution structurale sur monocristal	
<i>Choix du monocristal</i>	
<i>Détermination de la structure</i>	
2.2.3.2. Affinement structural sur poudre	
<i>Collecte des intensités</i>	
<i>Affinement de la structure</i>	
2.2.3.3. Description	
2.2.4. Pb_3SO_6 β et Pb_2BiPO_6	
2.2.5. Conclusion	
2.3. n = 4 : Pb_5SO_8 et Pb_4BiVO_8	163
IV.3. Conclusion	165

Chapitre V Spectrométrie moléculaire

Introduction.....	168
V.1. Principes des spectrométries moléculaires	169
1.1. Spectrométrie de diffusion Raman.....	169
<i>Principe</i>	
<i>Conditions opératoires</i>	
1.2. Spectrométrie moléculaire de luminescence	174
<i>Couplage spin-orbite</i>	
<i>Champ cristallin</i>	
<i>Application à l'ion Eu^{3+} et conditions expérimentales</i>	
V.2. Description et interprétation des spectres	177
2.1. $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ dopé.....	177
2.1.1. Spectrométrie de diffusion Raman	
<i>$\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \gamma$</i>	
<i>$\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \beta$</i>	
<i>$\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \alpha$</i>	
2.1.2. Spectrométrie moléculaire de luminescence	
<i>Luminescence assistée</i>	
2.2. Pb_4BiVO_8 dopé	200
2.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X	
2.2.2. Spectrométrie de diffusion Raman	
2.2.3. Spectrométrie moléculaire de luminescence	
2.3. Pb_2BiVO_6 dopé	208
2.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X	
2.3.2. Spectrométrie de diffusion Raman	
2.3.3. Spectrométrie moléculaire de luminescence	
2.4. PbBiVO_5 dopé.....	215
2.4.1. Caractérisation par diffraction des rayons X	
2.4.2. Spectrométrie de diffusion Raman	
2.4.3. Spectrométrie moléculaire de luminescence	
V.3. Conclusion	219
Conclusion générale	222
Références bibliographiques	225

INTRODUCTION GENERALE

Dans la recherche de nouveaux matériaux, deux démarches sont possibles : la première consiste à optimiser les propriétés d'un matériau connu par différentes méthodes (modification des conditions de synthèse et d'élaboration, substitution,...). La seconde s'intéresse à la recherche ciblée de nouveaux composés et à leur caractérisation, pour ensuite rechercher les propriétés attendues. Ces deux démarches sont mises en pratique au Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide (L.C.P.S.) et ont guidé nos travaux.

Certains composés possédant des anions tétraédriques XO_4^{n-} présentent des propriétés non-linéaires dont les applications sont nombreuses (condensateurs, transducteurs, capteurs,...). Par exemple, le di-hydrogéo-phosphate d'ammonium KH_2PO_4 et ses composés isomorphes, sont d'excellents ferroélectriques, de même que le sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$ [1] et l'orthovanadate de bismuth $BiVO_4$ est ferroélastique [2]. Les formes stables à basse température, α et β , de l'orthovanadate de plomb $Pb_3(VO_4)_2$ sont toutes deux ferroélastiques et respectivement ferroélectrique et antiferroélectrique [3, 4, 5]. Ces propriétés s'exaltant généralement au voisinage du passage vers la phase prototype, la détermination des transitions de phase est importante dans l'étude des composés présentant de telles propriétés.

Un autre domaine dans lequel les composés à anions tétraédriques sont représentés est celui des matrices pour matériaux laser, celles-ci étant optiquement

inertes et accueillant les ions actifs. Le phosphate $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, le vanadate YVO_4 ou le tungstate $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ remplissent cette fonction [6].

Les ions actifs, dopant de ces cristaux ioniques, sont des ions de métaux de transition d ou des ions lanthanides. Les terres-rares, l'erbium et l'euporium en particulier, semblent prometteuses pour les télécommunications optiques [7, 8].

Par ailleurs, la majorité des travaux réalisés au L.C.P.S. concernent la cristalochimie d'oxydes mixtes comprenant le bismuth dans leur formulation. Cette spécificité a été initiée par l'investigation du système binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ par Boivin [9]. La découverte en 1986 de propriétés performantes de conduction par ions oxydes dans $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ [10], a conduit depuis lors au développement des recherches sur la famille des BIMEVOX par l'exploitation partielle de diagrammes ternaires $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-M}_x\text{O}_y$ [11]. Plus récemment, les systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CuO}$ ont été explorés [12].

L'intérêt particulier du bismuth(III) réside dans l'anisotropie de sa structure électronique avec présence d'un doublet non-liant $6s^2$. Le plomb au degré +2 présente la même caractéristique. Cette paire d'électrons peut aussi bien se révéler un facteur favorable à l'apparition d'une polarisation dans la structure qu'un élément propice à une migration ionique au sein du matériau.

Pour ces raisons, il nous a paru intéressant, dans un premier temps, d'entreprendre l'étude de vanadates mixtes à base de plomb, dérivant de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$. Le premier chapitre présente les résultats, à température ambiante et en fonction de

la température, de la substitution du plomb par les alcalino-terreux M^{2+} , par Bi^{3+} et Eu^{3+} , ainsi que par des ions mixtes constitués de potassium et de bismuth ou d'euporium. Deux vanadates mixtes de plomb et de potassium, en particulier leur évolution thermique, font l'objet du deuxième chapitre.

La substitution du plomb par le bismuth dans l'orthovanadate de plomb s'incluant dans le diagramme ternaire Bi_2O_3 - PbO - V_2O_5 , il nous a semblé souhaitable d'étendre la recherche de nouveaux vanadates mixtes de plomb à l'ensemble de ce système. L'identification et la caractérisation de deux oxyvanadates mixtes de plomb et de bismuth mis en évidence par cette étude font l'objet des troisième et quatrième chapitres.

Le dernier chapitre décrit les analyses par spectrométries de diffusion Raman et de luminescence des composés dérivant de $Pb_3(VO_4)_2$ et des produits originaux précédemment étudiés, lorsqu'ils sont dopés par de l'euporium(III).

CHAPITRE I

**CARACTERISATION DES PHASES ISOMORPHES DE
L'ORTHOVANADATE DE PLOMB, DE FORMULE $\text{Pb}_{3-3X}\text{A}_{3X}(\text{VO}_4)_2$
($\text{A} = \text{Mg}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \frac{1}{2} \ll \text{K}^+ + \text{Bi}^{3+} \gg, \frac{1}{2} \ll \text{K}^+ + \text{Eu}^{3+} \gg, \frac{2}{3} \text{Bi}^{3+}, \frac{2}{3} \text{Eu}^{3+}$)**

Introduction

De nombreuses études antérieures ont montré que les formes stables à basse température et température ambiante de l'orthovanadate de plomb $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ possèdent des propriétés non-linéaires [3, 4, 5]. Les matériaux présentant de telles propriétés ne répondent pas de façon linéaire à une sollicitation extérieure. Par exemple, un matériau ferroélectrique possède une polarisation spontanée et sous l'action d'un courant alternatif, la polarisation en fonction du champ électrique appliqué est un cycle d'hystérésis. Un matériau antiferroélectrique est composé de micro-domaines ferroélectriques mais semble macroscopiquement paraélectrique. Un matériau ferroélastique possède une déformation spontanée et un cycle d'hystérésis déformation-contrainte.

La forme α monoclinique de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ ($a = 7,448\text{\AA}$; $b = 6,205\text{\AA}$; $c = 9,337\text{\AA}$; $\beta = 116,47^\circ$; groupe d'espace $A2$ [5]) , stable en dessous de 0°C , est ferroélectrique et ferroélastique. La forme β monoclinique ($a = 7,515\text{\AA}$; $b = 6,1062\text{\AA}$; $c = 9,283\text{\AA}$; $\beta = 111,86^\circ$; groupe d'espace $P2_1/n$ [3]) , stable entre 0°C et 100°C est antiferroélectrique et ferroélastique alors que la forme γ , rhomboédrique ($a = 7,560\text{\AA}$; $\alpha = 44,78^\circ$; groupe d'espace $\bar{R}3m$ [3]), stable au-dessus de 100°C , ne présente plus de propriétés non-linéaires. Ainsi, la transition $\alpha \rightarrow \beta$ est une transition ferro-antiferroélectrique et $\beta \rightarrow \gamma$ est ferro-paraélastique.

Une étude menée au laboratoire a permis d'abaisser les températures de ces deux transitions en substituant Pb^{2+} par Ca^{2+} [13]. La substitution par Ba^{2+} a été réalisée par Longo *et al.* [16] en 1976 dans le but d'étudier les propriétés catalytiques de ces produits mais l'étude de l'influence de cette substitution sur les températures de transition de phase n'a été qu'ébauchée. Sachant que les

orthovanadates de strontium et de baryum sont isomorphes de $\gamma\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ (rhomboédriques $R\bar{3}m$, $a \approx 7\text{\AA}$, $\alpha \approx 44^\circ$) (JCPDS #29-1318 et 29-211) [14, 15], il semble intéressant d'étudier la substitution par Sr^{2+} , de synthétiser à nouveau les composés au baryum afin d'en effectuer les analyses thermiques en particulier en-dessous de la température ambiante, et enfin d'utiliser le magnésium pour compléter la série des éléments du groupe II.

Un autre orthovanadate, BiVO_4 , présente comme $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ une propriété non-linéaire [2], la ferroélasticité. Rappelons que Bi^{3+} , à l'instar de Pb^{2+} , possède un doublet électronique $6s^2$ non-liant. Il nous a donc semblé intéressant de réaliser également les substitutions du plomb dans l'orthovanadate de plomb par Bi^{3+} mais aussi par $\text{K}^+ + \text{Bi}^{3+}$ en vue de préserver le rapport du nombre de cations et du nombre d'anions au sein de la structure. Ceci permettra d'étudier l'influence des paires non-liantes $6s^2$ du Pb^{2+} et du Bi^{3+} .

Afin de pouvoir comparer les substitutions utilisant le bismuth avec des substitutions faisant intervenir un ion également trivalent mais ne possédant pas de doublet non liant, les substitutions par Eu^{3+} et $\text{K}^+ + \text{Eu}^{3+}$ ont été entreprises. Le choix s'est porté sur cet ion connaissant ses propriétés optiques ; il sera intéressant par la suite d'observer l'effet de cette matrice orthovanadate sur la luminescence de l'ion Eu^{3+} .

En résumé, ces multiples substitutions permettront d'observer l'influence de la nature du substituant sur les limites de domaines de type $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ et sur les températures de transition. L'influence des doublets non liants de plomb et du bismuth seront examinés, ainsi que l'incidence de la variation de la charge du cation substituant.

I.1. Synthèses

Les échantillons sous forme de poudres sont préparés par réaction à l'état solide entre les carbonates MgCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 ou K_2CO_3 (Aldrich, pureté > 99%) et les oxydes préalablement traités à 300°C pour V_2O_5 (Merck, pureté > 99%), 600°C pour PbO (Aldrich, pureté > 99,9%) et Bi_2O_3 (Riedel-de Haën, pureté > 99,9%) et 800°C pour Eu_2O_3 (Jansen Chimica, pureté > 99,99%). Les réactifs sont pesés en proportions stoechiométriques de façon à équilibrer l'une des réactions suivantes :

- $(3-3x) \text{PbO} + 3x \text{M}^{\text{II}}\text{CO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Pb}_{3-3x}\text{M}^{\text{II}}_{3x}(\text{VO}_4)_2 + 3x \text{CO}_2$ avec $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$
- $(3-3x) \text{PbO} + 3x/4 \text{K}_2\text{CO}_3 + 3x/4 \text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Pb}_{3-3x}\text{K}_{1,5x}\text{M}^{\text{III}}_{1,5x}(\text{VO}_4)_2 + 3x/4 \text{CO}_2$
avec $\text{M}^{\text{III}} = \text{Bi}, \text{Eu}$
- $(3-3x) \text{PbO} + x \text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Pb}_{3-3x}\text{M}^{\text{III}}_{2x}(\text{VO}_4)_2$ avec $\text{M}^{\text{III}} = \text{Bi}, \text{Eu}$

Les synthèses sont réalisées dans des creusets d'alumine, ou des nacelles d'or pour les composés contenant du bismuth. On effectue un prétraitement à 570°C pendant douze heures. Puis des traitements d'une nuit à 700°C sont répétés, avec broyages intermédiaires, jusqu'à réaction complète, c'est-à-dire reproductibilité du cliché de diffraction X. Les produits sont alors trempés à l'air depuis 700°C .

I.2. Les domaines de solution solide

2.1. Méthode d'analyse

Les clichés de diffraction des rayons X sur poudre sont réalisés sur une chambre à focalisation Guinier-de Wolff. La source du rayonnement est un tube à anticathode de Cuivre alimentée par un générateur Siemens Kristalloflex. La radiation $\text{Cu K}\bar{\alpha}$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) est isolée par un monochromateur à cristal courbe de quartz. Les clichés sont corrigés à l'aide d'un étalon interne, NH_4Br . Un diffractomètre automatique Siemens D5000 opérant avec la même radiation, équipé d'un monochromateur arrière, d'un porte-échantillon tournant et piloté par micro-ordinateur est également utilisé. Les spectres sont traités au moyen du logiciel DIFFRAC/AT de la SOCABIM et la position des raies est déterminée à l'aide du programme Profile Fitting. L'état monophasé des produits synthétisés est vérifié par indexation complète du cliché de diffraction X. Les paramètres de la maille sont affinés par la méthode des moindres carrés.

I.2.2. Résultats

I.2.2.1. Substitutions par les éléments du groupe II

Aucun domaine de solution solide n'a été observé dans le cas de la substitution par le magnésium. Toutes les compositions examinées ($x \geq 0,05$) sont polyphasées.

La substitution par le calcium a été réalisée antérieurement [13]. Cinq domaines ont été observés. Afin de faciliter les comparaisons avec les autres substitutions, nous rappelons ici leurs limites qui, exprimées selon notre formulation, deviennent :

- | | |
|-------------------------|---|
| $0 \leq x \leq 0,07$ | les compositions sont monophasées et présentent la symétrie monoclinique de $\beta\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2$. |
| $0,07 < x < 0,12$ | le domaine est biphasé et présente un mélange de solutions solides de formes monoclinique β et rhomboédrique γ |
| $0,12 \leq x \leq 0,23$ | les échantillons sont monophasés, de symétrie rhomboédrique type $\gamma\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2$. |
| $0,23 < x < 0,52$ | ce domaine est biphasé. On observe deux symétries rhomboédriques, l'une de $\gamma\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ et l'autre de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. |
| $0,52 \leq x \leq 1$ | les compositions sont monophasées et isomorphes de l'orthovanadate de calcium, rhomboédrique. |

Les substitutions du plomb par le strontium ou le baryum sont comparables et conduisent aux mêmes domaines de solutions solides :

- $0 \leq x < 0,10$ les composés de ce domaine sont isomorphes de l'orthovanadate de plomb monoclinique β .
- $0,10 \leq x \leq 1$ les compositions sont monophasées et les clichés s'indexent dans le système rhomboédrique de l'orthovanadate de plomb γ , qui est le même que celui des orthovanadates de strontium et de baryum.

La substitution par le baryum donne des résultats comparables à ceux de Longo [16].

1.2.2.2. Les substitutions par des cations mixtes

Dans le cas de la substitution de deux Pb^{2+} par $\text{K}^+ + \text{Eu}^{3+}$, les matériaux obtenus $\text{Pb}_{3-3x}\text{K}_{1,5x}\text{Eu}_{1,5x}(\text{VO}_4)_2$ peuvent être considérés comme appartenant au pseudo-binaire $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 - \text{K}_{1,5}\text{Eu}_{1,5}(\text{VO}_4)_2$ au sein du système ternaire $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 - \text{K}_3\text{VO}_4 - \text{EuVO}_4$, représenté sur la figure 1.1a pour un nombre d'ions vanadates constant. L'examen de l'évolution des compositions représentée sur le diagramme ternaire permet de comprendre plus facilement la répartition des échantillons :

- $0 \leq x < 0,06$ les échantillons sont monophasés, de symétrie monoclinique, isomorphes de $\beta\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2$.
- $0,06 \leq x < 0,08$ les échantillons sont monophasés, isomorphes de $\gamma\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2$.

$0,08 \leq x \leq 0,67$ on observe les systèmes de raies de la forme γ de l'orthovanadate de plomb et de l'orthovanadate d'euporium ainsi que l'apparition progressive de raies attribuables à KPbVO_4 .

Ce dernier, identifié et caractérisé par Sirotinkin *et al.* [18], appartient au système ternaire $\text{K}_2\text{O-PbO-V}_2\text{O}_5$ [19]. La valeur de $x = 0,67$ correspond justement à l'intersection du pseudo-binaire examiné avec la ligne $\text{KPbVO}_4\text{-EuVO}_4$.

$0,67 \leq x < 1$ les clichés révèlent dans ce domaine la présence de trois phases, isotypes de EuVO_4 , KPbVO_4 et $\text{K}_3\text{Eu}(\text{VO}_4)_2$.

$x = 1$ $\frac{1}{2} \text{K}_3\text{Eu}(\text{VO}_4)_2 + \text{EuVO}_4$.

$\text{K}_3\text{Eu}(\text{VO}_4)_2$ a été identifié par Benarafa [20], qui a mis en évidence son isotypie à $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$.

Les résultats dans le cas du double substituant $\text{K}^+ + \text{Bi}^{3+}$ sont reportés dans le diagramme ternaire $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2\text{-K}_3\text{VO}_4\text{-BiVO}_4$, représenté sur la figure I.1b pour un nombre d'ions vanadates constant. On observe alors les domaines suivants :

$0 \leq x < 0,07$ les composés sont monophasés de symétrie monoclinique type $\beta\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2$.

$0,07 \leq x < 0,67$ il s'agit d'un domaine de solution solide, isotype de $\gamma\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2$.

$0,67 \leq x < 1$ ce domaine est polyphasé : les raies d'un composé isotype de $\gamma\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ diminuent en intensité alors que celles de BiVO_4 monoclinique et de $\text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$, composé caractérisé au laboratoire [10, 21], s'intensifient.

$x = 1$ $\frac{1}{2} \text{BiVO}_4 + \frac{1}{2} \text{K}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_4)_3$

I.2.2.3. Substitution par un cation M^{III} seul

La substitution par l'euporium, appartenant également au diagramme ternaire de la figure I.1a, crée un domaine très limité de solution solide de type $\beta\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ pour $x \leq 0,03$. Au-delà, la présence de EuVO_4 est toujours constatée.

Par contre, le bismuth se substitue au plomb de façon plus appréciable dans l'orthovanadate de plomb. Le système binaire $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2\text{-BiVO}_4$ est représentée au sein du diagramme de la figure I.1b L'observation et l'indexation des clichés de diffraction X de ces composés de formule $\text{Pb}_{3-3x}\text{Bi}_{2x}(\text{VO}_4)_2$ permettent de distinguer les domaines suivants :

- $0 \leq x < 0,05$ Les compositions sont monophasées et présentent la symétrie monoclinique de $\beta\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2$.
- $0,05 \leq x < 0,20$ Les compositions sont monophasées et présentent la symétrie rhomboédrique de $\gamma\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2$.
- $0,20 \leq x < 0,33$ Des composés isomorphes de $\gamma\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ et de $\text{Pb}_3\text{Bi}(\text{VO}_4)_3$ coexistent dans ce domaine biphasé.

$\text{Pb}_3\text{Bi}(\text{VO}_4)_3$ est un composé défini bien connu du système binaire $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2\text{-BiVO}_4$, de symétrie cubique et répertorié dans le fichier JCPDS sous le numéro 44-646. La composition $x = 0,333$ correspond d'ailleurs à $\text{Pb}_3\text{Bi}(\text{VO}_4)_3$.

$0,33 < x < 1$ Ces échantillons sont des mélanges de $\text{Pb}_3\text{Bi}(\text{VO}_4)_3$ et de BiVO_4 .

La composition $x = 1$ correspond à BiVO_4 , qui se trouve sous forme monoclinique dans les conditions normales.

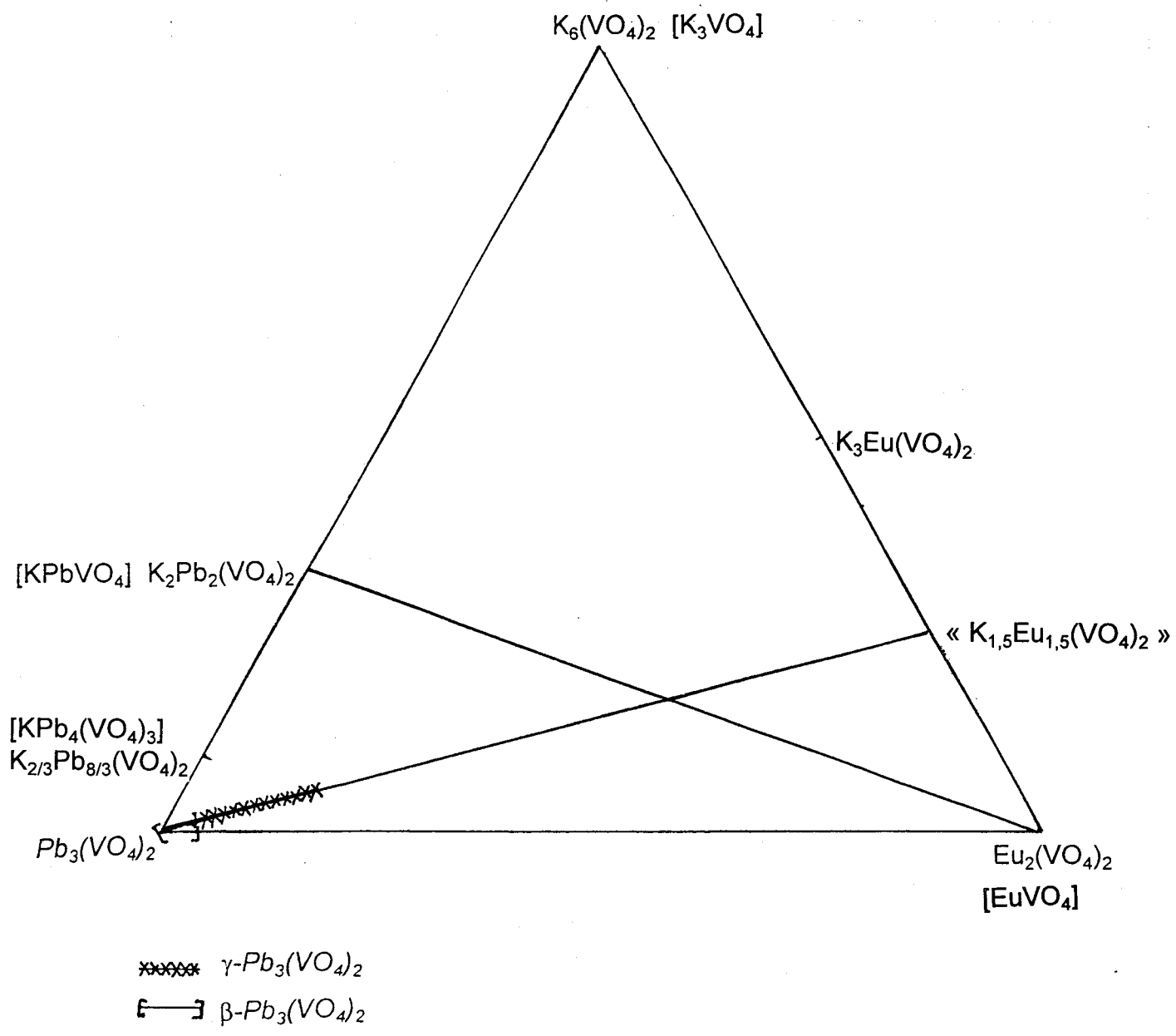


Figure I.1a : Diagramme ternaire K_3VO_4 - $EuVO_4$ - $Pb_3(VO_4)_2$, représenté pour un nombre d'ions vanadate constant

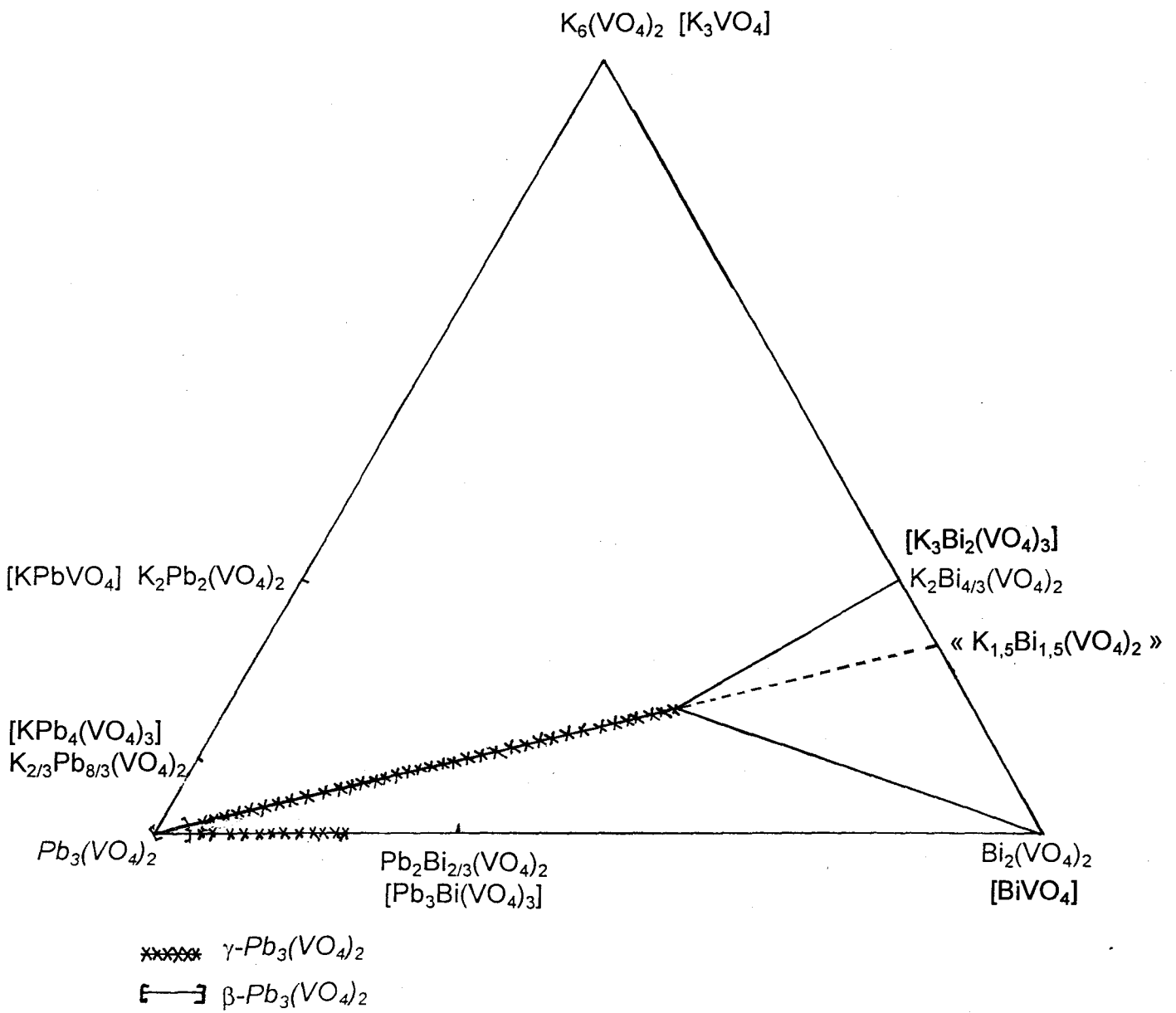


Figure I.1b : Diagramme ternaire K_3VO_4 - $BiVO_4$ - $Pb_3(VO_4)_2$, représenté pour un nombre d'ions vanadate constant

I.2.2.4. Résumé

Les résultats sont récapitulés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Domaines des solutions solides isomorphes de β et γ - $Pb_3(VO_4)_2$

(* limite incluse)

Cation substituant	domaine β	domaine γ
Mg	-	-
Ca [13]	0 \rightarrow 0,07*	0,12 \rightarrow 0,23*
Sr, Ba	0 \rightarrow 0,10	0,10* \rightarrow 1
K + Eu	0 \rightarrow 0,06	0,06* \rightarrow 0,08
K + Bi	0 \rightarrow 0,07	0,07* \rightarrow 0,67
Eu	0 \rightarrow 0,03*	-
Bi	0 \rightarrow 0,05	0,05* \rightarrow 0,20

I.2.3. Spectrométrie de diffusion Raman

La spectrométrie de diffusion Raman est une méthode d'analyse qui permet de caractériser, dans le cas des solides cristallins, les édifices polyatomiques de la maille et l'arrangement de ces différents édifices les uns par rapport aux autres. Elle est donc capable de détecter les transitions de phase et c'est dans ce but que des spectres Raman sont présentés ici. En raison des propriétés de luminescence de l'euporium, les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés sur des échantillons contenant cet élément. Le choix s'est porté sur la substitution par le potassium et l'euporium plutôt que sur celle par l'euporium seul car le domaine monophasé est

plus étendu et les deux formes β et γ sont représentées. Une description plus approfondie des spectres de diffusion Raman et de luminescence sera faite dans le dernier chapitre de ce mémoire, consacré entièrement à la spectrométrie moléculaire.

Il est nécessaire à ce stade de rappeler que le spectre Raman d'un solide cristallin se compose des raies relatives aux modes internes de vibration des espèces polyatomiques et de raies relatives aux modes externes de réseau, ces derniers sont couramment observés dans le domaine des nombres d'onde relatifs inférieurs à 500 cm^{-1} . Les modes internes de l'anion tétraédrique VO_4^{3-} représentent les vibrations d'élongations des liaisons et de déformations angulaires. Le dénombrement des modes normaux de vibration de l'ion VO_4^{3-} conduit aux espèces $A_1 + E + 2 F_2$ du groupe ponctuel T_d [17] dont les mouvements sont schématisés sur la figure I.2.

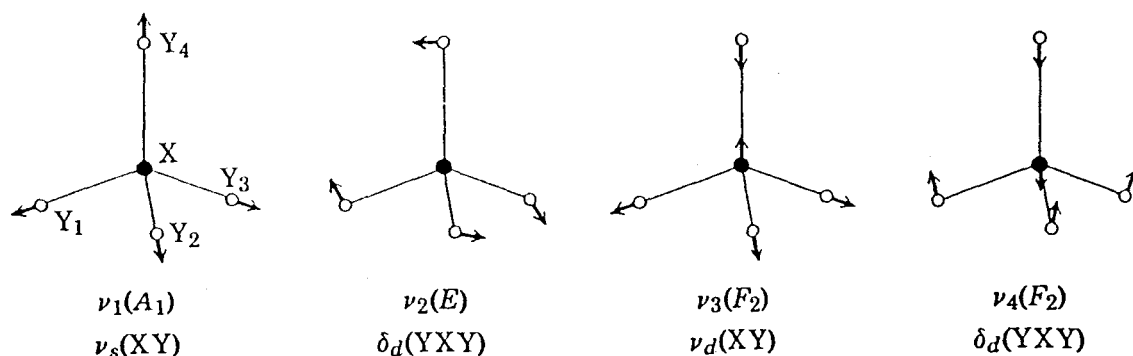


Figure I.2 : Modes normaux de vibration d'un édifice moléculaire tétraédrique

Les valeurs données par la littérature sont respectivement $826, 336, 804$ et 336 cm^{-1} [22].

Conditions opératoires

Les spectres Raman ont été réalisés sur des échantillons finement broyés placés en amas sur une tête plate, à l'aide du spectromètre RTI DILOR dont la

résolution spectrale retenue varie de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ à 1 cm^{-1} . La raie excitatrice utilisée est la radiation située à $647,1 \text{ nm}$ du laser à Krypton ionisé avec une puissance au niveau de l'échantillon de 25 mW . Le domaine spectral de l'excitatrice (quelques cm^{-1}) à 1500 cm^{-1} a été exploré avec une vitesse de balayage de $32 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$.

Résultats

■ $x < 0,10$

La superposition des spectres Raman (figure I.4) pour les différentes valeurs du taux de substitution x met en évidence les changements de structure. En particulier dans la région des modes de réseaux de très basses fréquences, on note une évolution très nette entre $x = 0,04$ et $x = 0,06$. Dans ce domaine, le spectre de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ possède un doublet bien résolu à 43 et 66 cm^{-1} dont les deux composantes présentent un épaulement du côté des hautes fréquences, respectivement à 52 et 75 cm^{-1} . La présence du doublet caractérise la forme monoclinique β . La figure I.4 montre que jusqu'à $x = 0,04$, cette allure spectrale est conservée. Par contre, une large bande centrée sur 48 cm^{-1} remplace ce doublet, traduisant la forme γ rhomboédrique pour $x = 0,06$, $x = 0,08$ et $x = 0,10$.

Le domaine $250 - 420 \text{ cm}^{-1}$ montre également une modification du profil de la bande principale dont le sommet varie de 327 à 320 cm^{-1} au cours de la substitution.

Le passage de la structure β à la structure γ est surtout caractérisé par l'évolution des modes de réseaux.

■ $x \geq 0,10$

A partir de $x = 0,10$, la diffraction X permet d'identifier EuVO_4 dans les composés ; mais la présence de ce produit est décelée dès $x = 0,08$ par l'observation, lors de l'agrandissement des domaines spectraux concernés, de raies peu intenses à 877 et 260 cm^{-1} , très caractéristiques de ce composé. Après retraitement des produits à 725°C , ces raies sont toujours obtenues, ce qui prouve que la réaction est complète et que l'équilibre entre les phases est atteint.

Le spectre de la composition $x = 1$, « $\text{K}_{1,5}\text{Eu}_{1,5}(\text{VO}_4)_2$ », est la superposition exacte de ceux de EuVO_4 et $\text{K}_3\text{Eu}(\text{VO}_4)_2$ (figure I.3). Cette coexistence est également observée sur les clichés de poudre.

Le spectre de $x = 0,60$ indique la présence de EuVO_4 et d'une autre phase. En particulier, les bandes à 34 et 53 cm^{-1} et l'épaule à 838 cm^{-1} n'apparaissent qu'ici. Ceux-ci peuvent être attribués à KPbVO_4 dont la présence a été mise en évidence par diffractométrie X ; le spectre de cet orthovanadate mixte de plomb et de potassium est reproduit figure I.3.

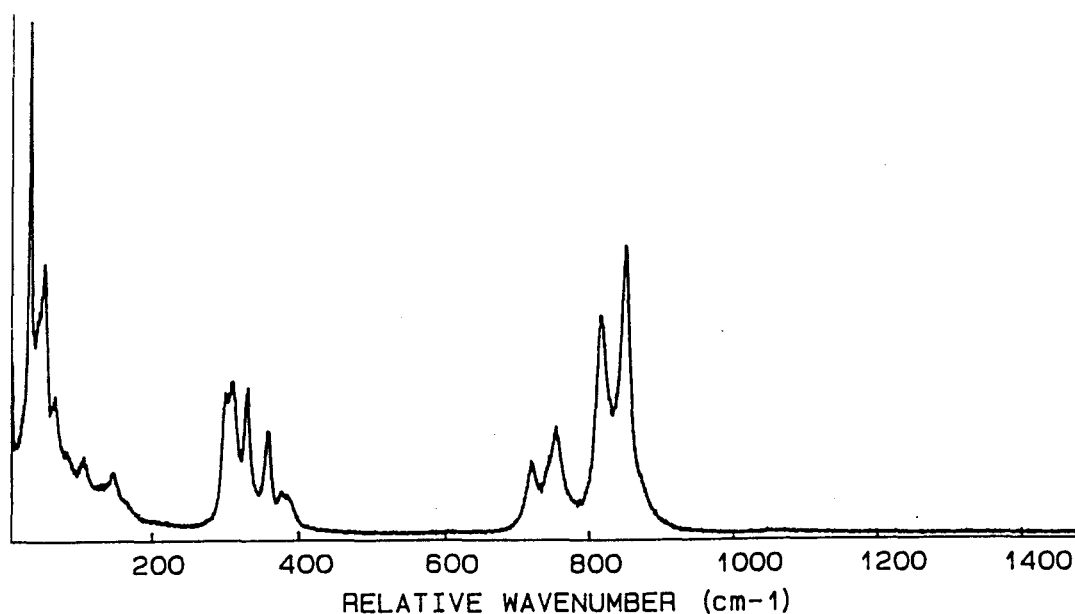


Figure I.3: Spectre de diffusion Raman de KPbVO_4

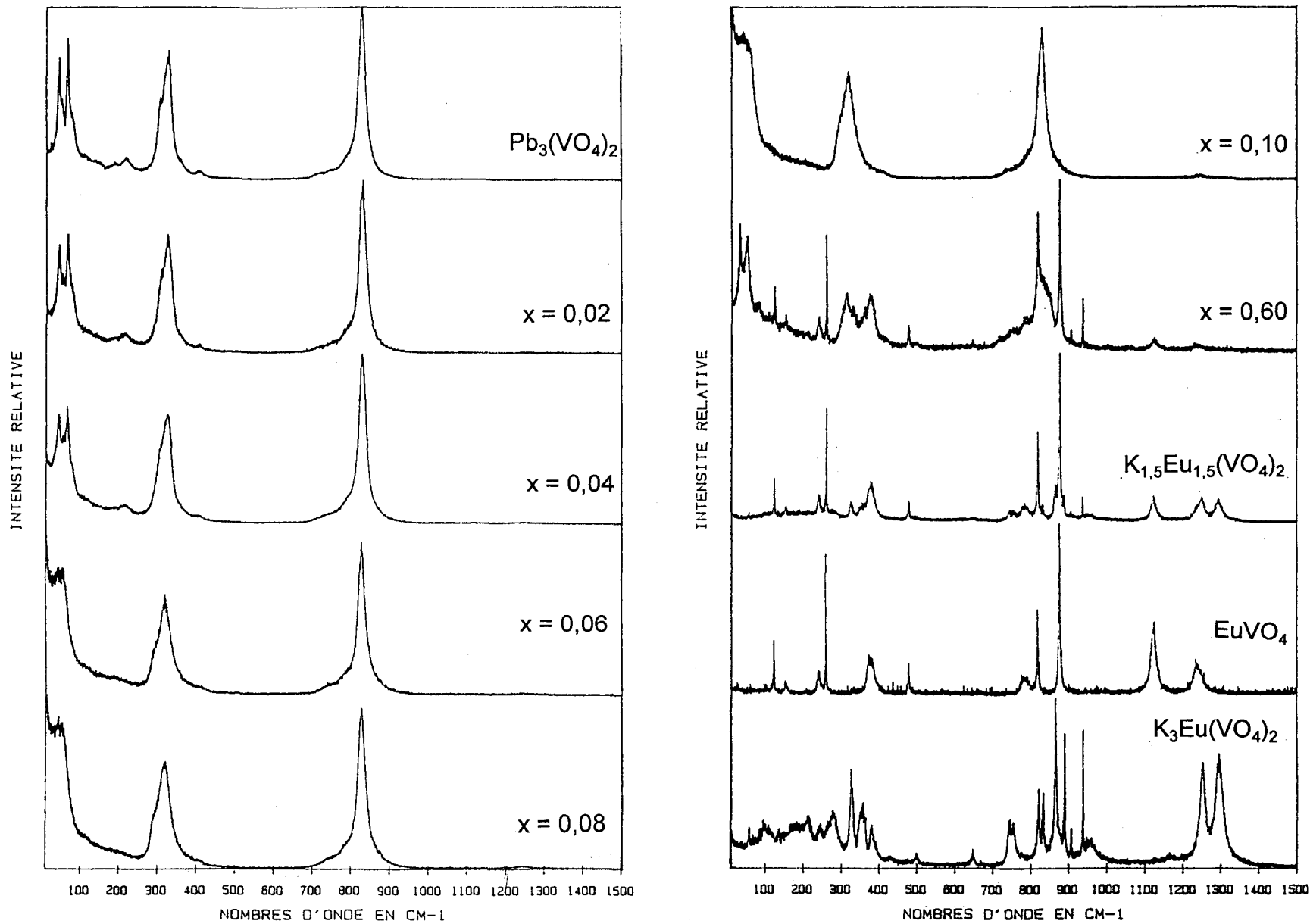


Figure 1.4 : Spectres Raman de différentes compositions de $Pb_{3-3x}K_{1,5x}Eu_{1,5x}(VO_4)_2$

Conclusion

L'utilisation de la spectrométrie Raman permet de confirmer les compositions des échantillons polyphasés par comparaison avec les spectres des produits purs.

Elle confirme les conclusions déduites de l'observation des clichés de diffraction X. Elle a permis de déceler la présence de EuVO_4 dès $x = 0,08$, ce qui affine la limite supérieure de la solution solide de type γ en excluant cette composition. Ceci montre la complémentarité de ces deux méthodes. La raie intense à 877 cm^{-1} , caractéristique de EuVO_4 , apparaît sur le spectre Raman alors que les raies de diffraction de EuVO_4 ne sont pas observées sur le cliché de $x = 0,08$ et sont très peu intenses sur celui de $x = 0,10$. La spectrométrie vibrationnelle a permis ici de dépasser l'une des limites de la diffraction des rayons X qui est la détection de la présence d'un produit à l'état de traces.

1.2.4. Evolution des volumes de maille

Les volumes de maille ramenés à un motif formulaire ont été calculés après affinement des paramètres dans les domaines isomorphes de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ pour les différentes substitutions. Les résultats sont présentés sur les figures 1.5a à 1.5f. Ils sont discutés dans le paragraphe 1.2.6.

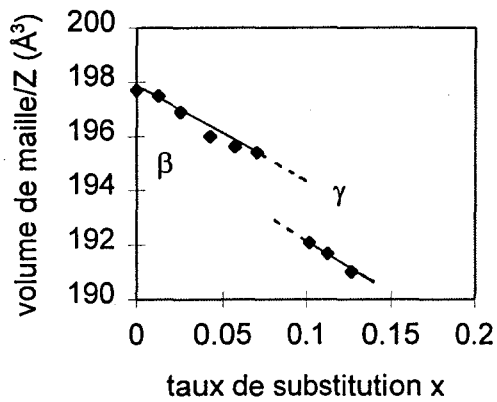


Figure 1.5a : Ca

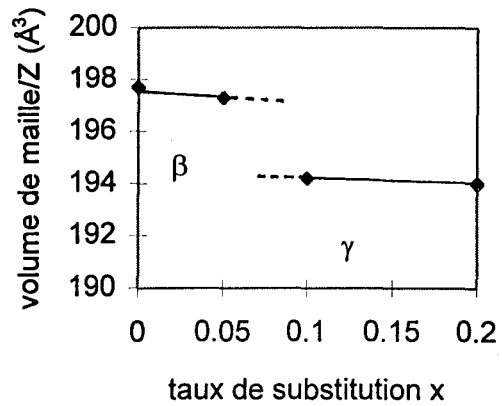


Figure 1.5b : Sr

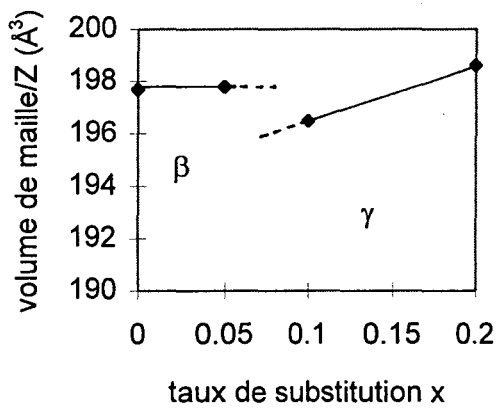


Figure 1.5c : Ba

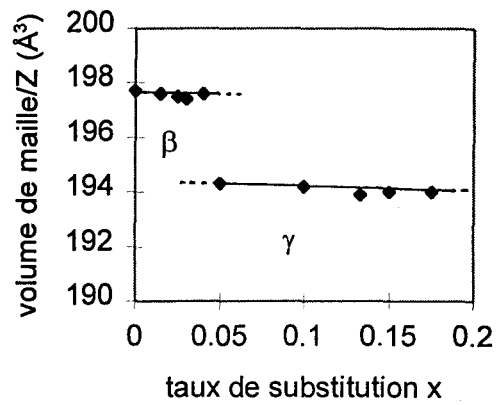


Figure 1.5d : Bi

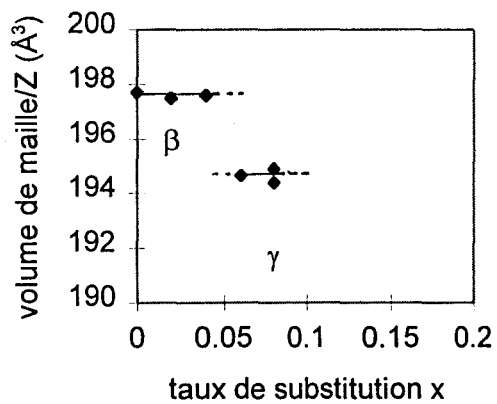


Figure 1.5e : K + Eu

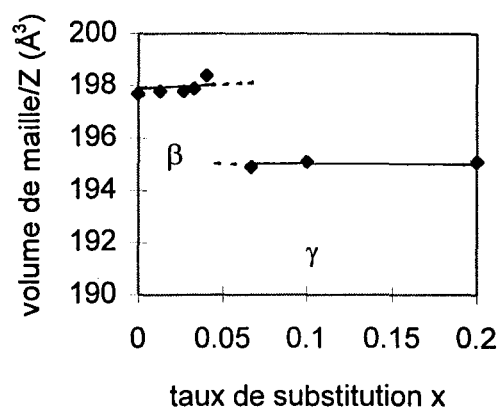


Figure 1.5f : K + Bi

Figure 1.5 : Evolution du volume de maille rapporté à une unité formulaire en fonction du taux de substitution x pour $x \leq 0,20$

1.2.5. Caractérisation des solutions solides

Méthode

Selon le site occupé par l'ion substituant dans la structure, trois types de solution solide peuvent exister :

- les solutions solides de substitution (SSS) : tous les sites laissés vacants par l'ion substitué sont occupés par le substituant
- les solutions solides lacunaires (SSL) : certains sites laissés vacants sont occupés
- les solutions solides interstitielles (SSI) : des sites interstitiels sont occupés.

La substitution d'un ion par un autre ion de charge différente implique la formation des défauts ponctuels, lacunes ou ions interstitiels, que l'on trouve dans ces deux derniers types de solution solide.

Pour un taux de substitution donné, la masse molaire du motif formulaire sera différente selon la solution solide qui se forme. La masse volumique est liée à cette masse molaire selon la formule :

$$\rho = \frac{M \times Z}{\mathcal{N} \times V} \quad \text{avec } \rho : \text{masse volumique (g.cm}^{-3}\text{)}$$

M : masse molaire (g.mol⁻¹)

Z : nombre d'unités formulaires par maille

V : volume de la maille (cm³)

\mathcal{N} : nombre d'Avogadro

La comparaison entre les valeurs théoriques de la masse volumique calculées pour chaque type de substitution possible et les valeurs expérimentales permet de déterminer le modèle de solution solide qui s'applique.

La masse volumique est mesurée sur l'échantillon pulvérulent à l'aide d'un pycnomètre à hélium Micromeritics Accupyc 1330 équipé d'une cellule de 1 cm³. Le volume de maille utilisé dans les calculs est celui déterminé par à l'affinement des paramètres de maille.

Résultats

Il y a peu d'ambiguïté sur le type de solution solide pour le cas des substituants divalents et des substituants mixtes « potassium + ion trivalent », la formation d'une solution solide de substitution étant la plus courante. La formation de défauts de Frenkel avec existence de sites vacants et d'ions interstitiels est rare.

Par contre, les substitutions par un cation trivalent, Bi³⁺ et Eu³⁺, conduisent nécessairement à la formation de défauts ponctuels, ce qui implique théoriquement un choix entre une solution solide lacunaire et une solution solide interstitielle. Cependant, il ne peut se former de solution solide interstitielle car cela conduirait des ions vanadates en site interstitiel, ce qui n'est pas possible en raison de leur volume. La solution solide lacunaire est la seule envisageable.

L'existence d'une solution solide de substitution a été vérifiée sur quelques valeurs de x des composés contenant Ba²⁺, Sr²⁺ et « K⁺ + Bi³⁺ » mais des mesures de masse volumique ont été réalisées sur la totalité des domaines monophasés isotopes de Pb₃(VO₄)₂ pour les deux solutions solides lacunaires. La figure I.6 présente les résultats expérimentaux ainsi que les valeurs théoriques dans le cas de

la substitution par le bismuth. La substitution par l'euprium conduit à un domaine monophasé très restreint. Pour la composition $x = 0,03$, la masse volumique mesurée est $7,16 \text{ g.cm}^{-3}$, ce qui est en accord avec la masse volumique calculée, $7,09 \text{ g.cm}^{-3}$. Les valeurs théoriques ont été calculées en employant les formules présentées dans le tableau I.2.

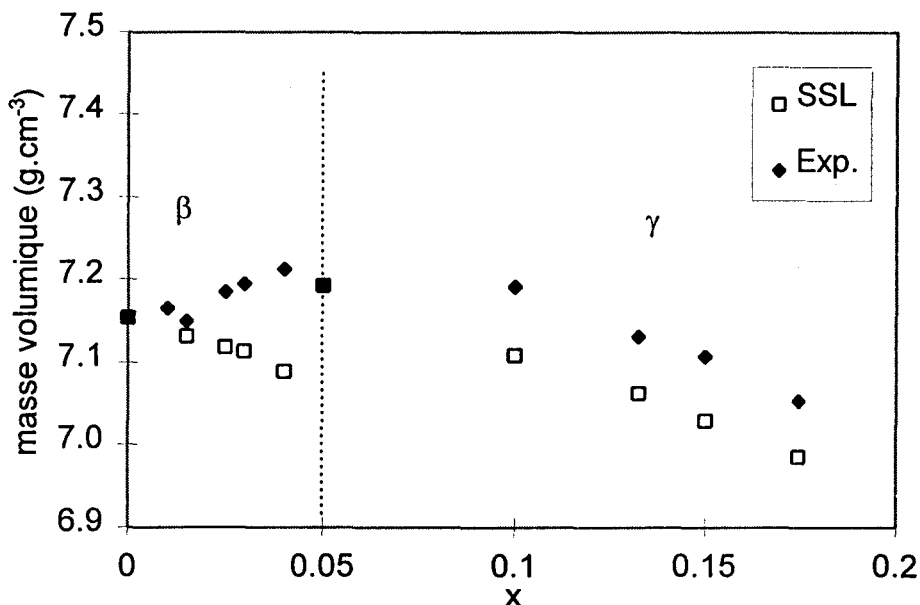


Figure I.6 : Masses volumiques calculée et expérimentale dans le cas des solutions solides $Pb_{3-3x}Bi_{2x}(VO_4)_2$ β et γ

Tableau I.2 : Formulation de la solution solide dans chaque type de substitution

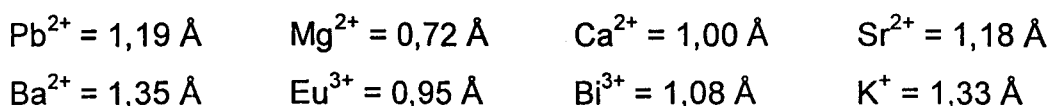
M^{II}	SSS	$Pb_{3-3x}M^{II}_{3x}(VO_4)_2$
$K^+ + M^{III}$	SSS	$Pb_{3-3x}K_{1,5x}M^{III}_{1,5x}(VO_4)_2$
M^{III}	SSL	$Pb_{3-3x}M^{III}_{2x}\square_x(VO_4)_2$

L'expérience acquise au laboratoire montre que la masse volumique mesurée à l'aide du pycnomètre à hélium est systématiquement plus élevée que la valeur théorique, l'écart constaté ici est de environ $0,1 \text{ g.cm}^{-3}$. Globalement, mis à part le point limite $x = 0,05$, les mesures effectuées dans le domaine γ sont en accord avec

la théorie, le modèle proposé est donc correct. Dans le domaine β , la masse volumique augmente régulièrement avec x . En tenant compte de l'erreur expérimentale systématique, la valeur mesurée est inférieure à celle attendue lorsque l'on se rapproche des limites inférieures des domaines β et γ . Une granulométrie plus importante peut expliquer cela. Il est également possible que le modèle proposé soit imparfait, le positionnement de quelques ions en site interstitiel provoquant une augmentation du volume de la maille et donc une diminution de masse volumique.

1.2.6. Discussion

Les rayons ioniques des cations en coordinence VI sont les suivants [23] :



Pour les cations mixtes, on utilise un rayon moyen :

$$\frac{1}{2} \ll \text{K}^{+} + \text{Bi}^{3+} \gg = 1,205 \text{ \AA} \qquad \frac{1}{2} \ll \text{K}^{+} + \text{Eu}^{3+} \gg = 1,139 \text{ \AA}$$

L'absence de domaine β ou γ dans le cas du magnésium résulte vraisemblablement de sa petite taille par rapport à celle du plomb. Il semble alors que le rayon critique pour qu'il y ait substitution soit celui de l'euporium, 0,95 Å.

Dans tous les cas, on observe une contraction de la maille lors de la transition $\beta \rightarrow \gamma$. Ce phénomène a été attribué par Brixner *et al.* à la disparition de l'effet stérique du doublet non-liant $6s^2$ de Pb^{2+} [3] et ceci a récemment été confirmé par un calcul théorique des positions des doublets électroniques non-liants [24].

D'une manière générale, quand le cation substituant est plus petit que le plomb, le volume de la maille diminue en fonction du taux de substitution. L'évolution est inverse quand le cation est plus gros.

Les résultats concernant les volumes de maille pour chaque domaine sont récapitulés sur la figure I.7. Aussi bien dans le domaine β que le domaine γ , les volumes convergent vers une même valeur lorsque $x = 0$. Il s'agit dans le premier cas du volume de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ β et dans le second, du volume qu'aurait la maille de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ sous forme γ à température ambiante. La formation d'une solution solide isomorphe à l'orthovanadate de plomb semble donc principalement liée à la taille du cation substituant le plomb, et la création de défauts ponctuels n'est pas rédhibitoire.

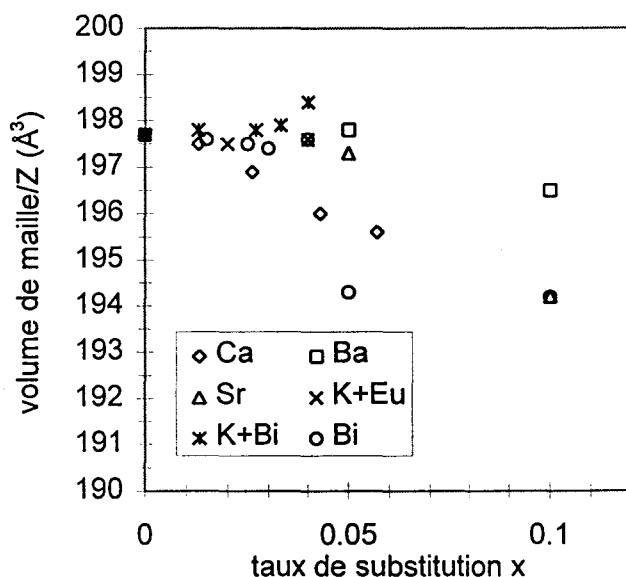


Figure 1.7a

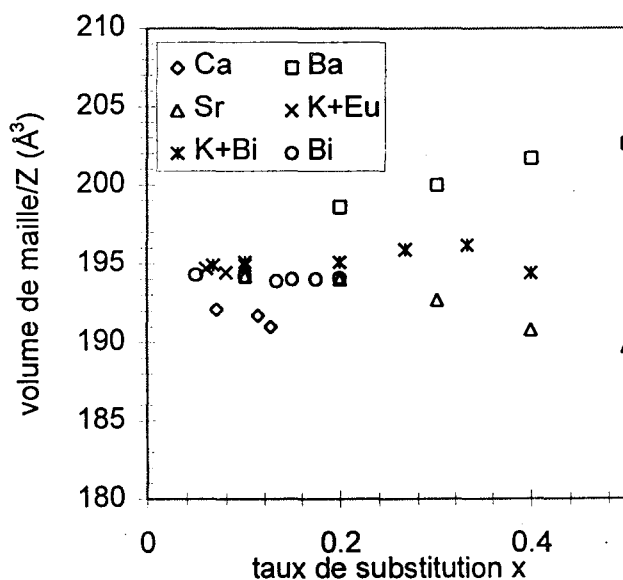


Figure 1.7b

Figure 1.7 : Graphes récapitulatifs des évolutions des volumes de maille pour toutes les substitutions dans le domaine β (7a) et γ (7b)

I.3. Etude en fonction de la température

I.3.1. Analyses thermiques par DSC

Méthode d'analyse

Les analyses thermiques ont été effectuées par analyse enthalpique différentielle ; ou en anglais Differential Scanning Calorimetry (DSC). L'analyse thermique différentielle (ATD) n'a pu être utilisée en raison des températures auxquelles se produisent les transitions $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \gamma$. En effet, l'ATD dont nous disposons ne peut travailler qu'au-dessus de la température ambiante alors que la DSC permet d'atteindre des températures inférieures à 0°C, le calorimètre pouvant être réfrigéré par un bain d'azote liquide.

Les analyses par DSC ont été réalisées sur un appareil Du Pont « 910 Differential Scanning Calorimeter » relié à un analyseur « 1090B Thermal Analyzer ». L'échantillon ainsi que la référence (Al_2O_3 calciné) sont placés dans une cellule balayée par un courant d'Hélium.

Résultats

La figure I.8 présente l'évolution des températures de transition pour les différentes substitutions dans les domaines où elles ont pu être mesurées, c'est-à-dire lorsque la température de la transition ne se situe pas en deçà de -100°C.

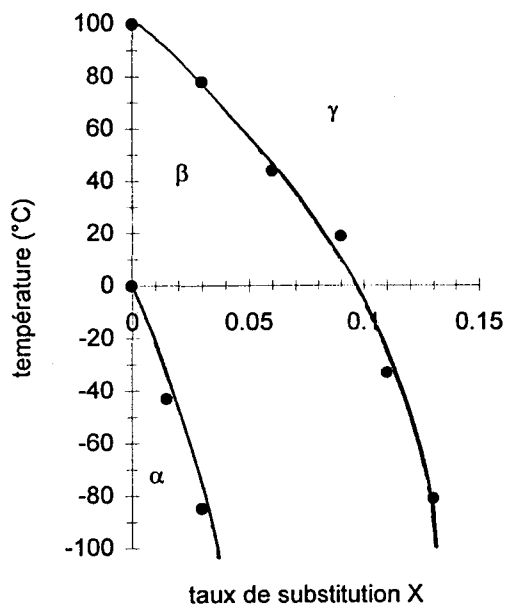


Figure 1.8a : Ca

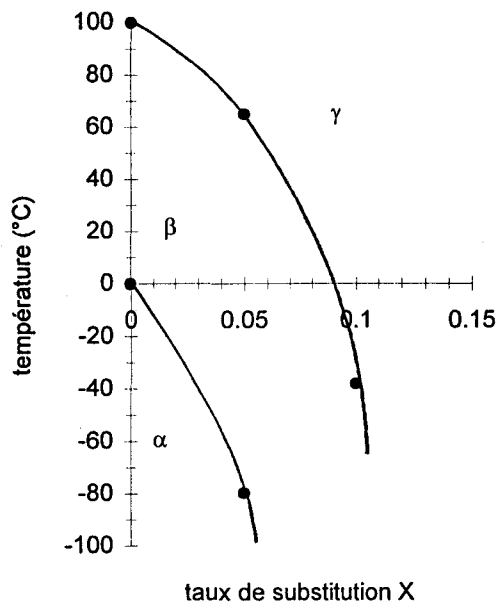


Figure 1.8b : Sr

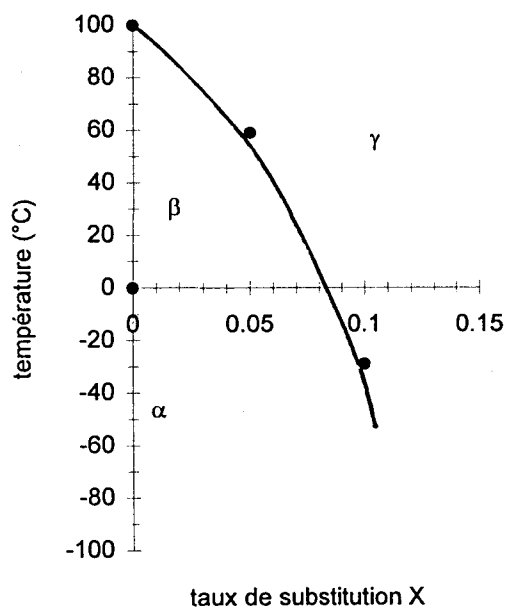


Figure 1.8c : Ba

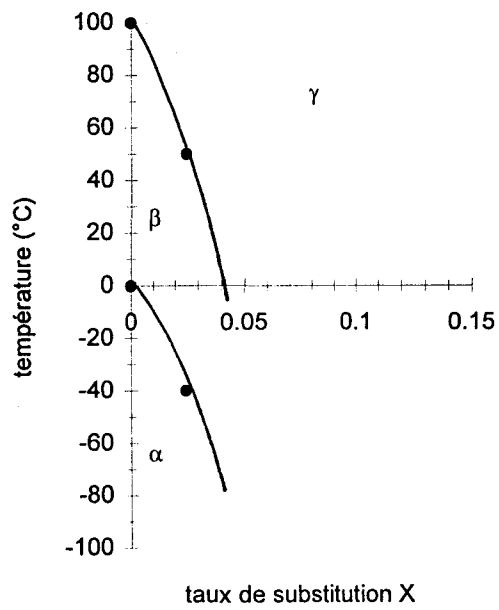


Figure 1.8d : Bi

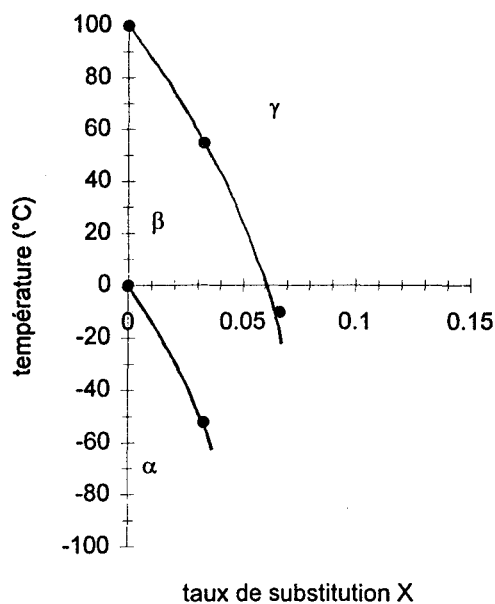
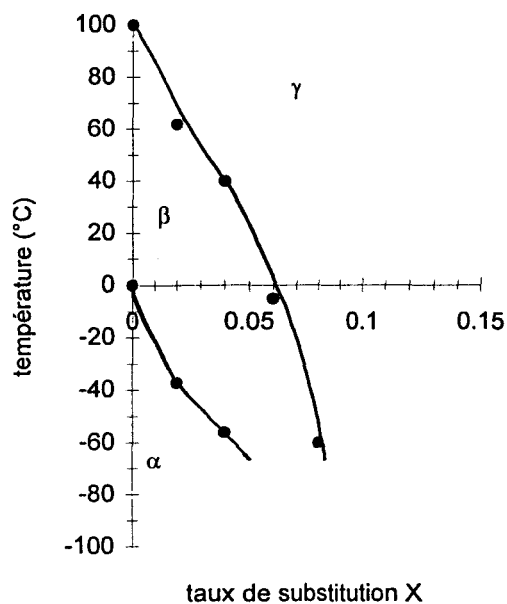


Figure 1.8e : K + Eu

Figure 1.8f : K + Bi

Figure 1.8 : Evolution des températures de transition $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \gamma$ en fonction du taux de substitution x

L'abaissement des températures de transitions est toujours sensiblement le même quelque soit le substituant. On remarque de plus que la surface du pic de transition, c'est-à-dire l'enthalpie de la transformation, diminue lorsque le taux de substitution augmente. Ainsi, aucune anomalie n'a permis de déceler la transition $\alpha \rightarrow \beta$ sur les composés contenant du baryum.

L'existence d'étroits domaines biphasés $\alpha + \beta$ et $\beta + \gamma$ ne peut pas être décelée lors de l'utilisation d'une technique aussi rapide que la DSC.

Il semble donc que la nature de l'ion substituant n'ait qu'une influence limitée sur la façon dont diminuent les températures de transition et l'énergie mise en jeu lors des transformations.

1.3.2. Permittivité diélectrique

L'étude réalisée par Diouri [13] présente des indices de la conservation des propriétés non-linéaires de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ lors de la substitution par le calcium (mesure de permittivité diélectrique). On peut raisonnablement penser que les autres substitutions permettent également de préserver ces caractéristiques. La mesure de la permittivité diélectrique est une méthode de choix pour l'étude de composés ferroélectriques et antiferroélectriques. En effet, une transformation de phase conduisant à la disparition de la propriété non-linéaire est détectée par un maximum de permittivité diélectrique à la température de transition, dite température de Curie T_c . Les essais ont été menés sur des échantillons monophasés de composition $\text{Pb}_{3-3x}\text{K}_{1,5x}\text{Eu}_{1,5x}(\text{VO}_4)_2$; ceci permettra de vérifier les températures de transitions déterminées par DSC et par diffusion Raman (paragraphe 1.3.3.).

Principe

Les mesures ont été faites avec un pont de mesure diélectrique de marque Wayne Kerr à la fréquence de 1592 Hz. L'échantillon est sous forme de pastille de 5 mm de diamètre, frittée et dorée sur les deux faces planes par évaporation sous vide. On forme ainsi un condensateur dont on peut mesurer la capacité. Afin d'éviter toute perturbation engendrée par d'éventuelles traces d'eau aux alentours de 0°C, les mesures sont réalisées sous vide dynamique. Dans ces conditions, la température minimale atteinte est de -70°C.

La permittivité diélectrique est obtenue par la formule :

$$\epsilon'_r = \frac{C - C_p}{C_0}$$

avec C capacité de l'échantillon donnée par le pont

C_0 capacité de la cellule $C_0 = \epsilon_0 \times \frac{S}{e}$

ϵ_0 permittivité diélectrique du vide

S, e surface d'une face plane et épaisseur de la pastille

C_p capacité des armatures sans échantillon + capacité due aux effets de bord, déterminée par la mesure de C sur un étalon de ϵ'_r , S et e connus.

Résultats

Les courbes $\epsilon'_r = f(T)$ (figure I.9) montrent clairement le passage de la forme monoclinique à la forme rhomboédrique. Mais quand x augmente, le passage devient moins net. La transition $\alpha \rightarrow \beta$ n'a pu être décelée, comme lors des mesures effectuées sur les échantillons contenant du calcium par Diouri [13]. Elle n'a été mise en évidence que sur des monocristaux de $Pb_3(VO_4)_2$, par mesure dans la direction 001, par Gene *et al.* [4]. Cette absence d'anomalie sur nos courbes peut être due à

la distribution isotrope des cristaux dans la céramique et à la diminution de la compacité par rapport au monocristal.

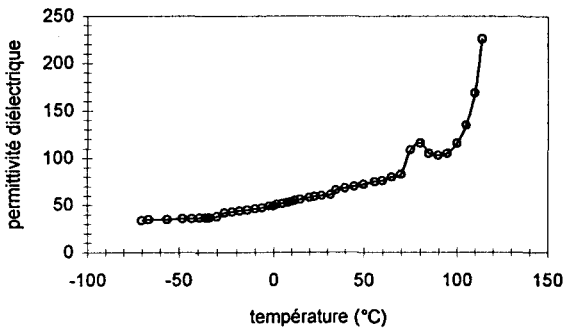


Figure 1.9a

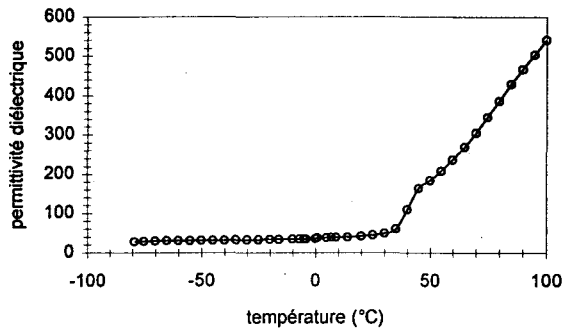


Figure 1.9b

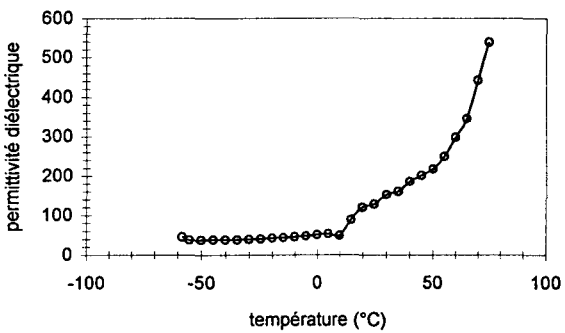


Figure 1.9c

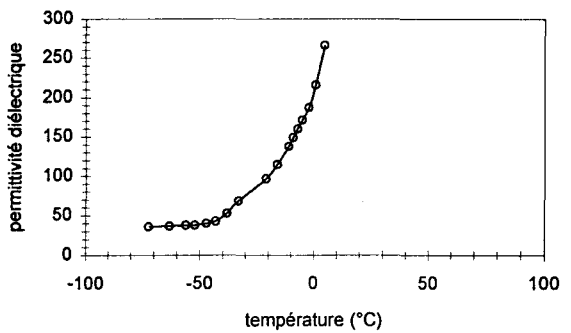


Figure 1.9d

Figure 1.9 : Permittivité diélectrique en fonction de la température pour $Pb_{3-3x}K_{1,5x}Eu_{1,5x}(VO_4)_2$ $x = 0,02$ (9a) ; $x = 0,04$ (9b) ; $x = 0,06$ (9c) ; $x = 0,08$ (9d)

I.3.3. Spectrométrie de diffusion Raman

Conditions opératoires

Nous avons réalisé les spectres à diverses températures de deux composés de structures différentes à température ambiante dans la substitution par « K^+ +

Eu³⁺ ». Dans la mesure du possible, les enregistrements autour des températures de transition obtenues par la DSC ont été multipliés.

Le tube capillaire contenant l'échantillon pulvérulent est placé dans un cryostat à circulation d'azote liquide ou dans un four. Les mesures ont été effectuées sur le même appareil que précédemment, avec des conditions d'enregistrement identiques.

Résultats

■ x = 0,04 (figure I.10)

A la température de l'azote liquide, on obtient le spectre d'un composé de structure α , caractérisé par un grand nombre de raies dans le domaine des basses fréquences. Vers 300 cm⁻¹, le massif comporte principalement trois raies bien résolues, à 300, 322 et 333 cm⁻¹ attribuées aux vibrations des mouvements de déformation du tétraèdre (VO₄)³⁻. De plus, un dédoublement de la raie relative aux mouvements d'élongation est obtenue avec une composante intense à 823 cm⁻¹ et une plus faible à 841 cm⁻¹.

Quand la température augmente, entre -65°C et -55°C, les modes de réseaux ressemblent à ceux de la phase β avec le doublet bien résolu vers 45 et 65 cm⁻¹ et l'allure spectrale des composantes autour de 320 cm⁻¹. La bonne résolution des spectres est certainement due à la basse température.

Quand la température s'élève encore d'une dizaine de degrés, le massif vers $300 - 350 \text{ cm}^{-1}$ est moins bien résolu et par conséquent, les différentes composantes sont masquées. Il en va de même pour les pics à 823 et 841 cm^{-1} . A -45°C , on ne voit plus qu'un épaulement à 305 cm^{-1} sur le massif à 329 cm^{-1} et la raie à 829 cm^{-1} est simple. L'allure du spectre est similaire à celle d'un spectre de la phase β à température ambiante. Il semblerait que la phase β soit unique à -45°C . La détermination de la température de transition ne peut pas se faire avec une grande précision à la simple visualisation des spectres en raison des similitudes entre les spectres des deux phases et de la meilleure résolution due à la basse température.

La transition $\beta \rightarrow \gamma$ est beaucoup plus nette. Elle a lieu entre la température ambiante et 30°C . Le spectre à 30°C est similaire en tous points à celui de $x = 0,06$ (γ) à température ambiante.

Le seul déplacement en fréquence notable est celui du pic relevé autour de 329 cm^{-1} à -45°C . Il glisse progressivement et est observé à 316 cm^{-1} à 75°C .

Les résultats s'accordent parfaitement avec l'étude de la DSC qui montre que la transition $\alpha \rightarrow \beta$ a lieu vers -55°C et $\beta \rightarrow \gamma$ vers 40°C .

■ $x = 0,06$ (figure I.11)

La transition $\beta \rightarrow \gamma$ est obtenue par DSC à -5°C . La transition $\alpha \rightarrow \beta$ n'est pas observée en DSC jusqu'à -170°C , température minimale atteinte.

Le spectre à la température de l'azote liquide est très proche de celui de $x = 0,04$ à la même température (nombreux massifs, doublet à 826 et 840 cm^{-1}).

Deux interprétations peuvent être faites. Ceci peut être du soit à l'abaissement de la température, soit à la présence de la forme α . Dans ce second cas, la transition $\alpha \rightarrow \beta$ a pu être masquée en DSC par une enthalpie trop faible ou une vitesse de chauffe trop importante.

A 0°C, le spectre Raman montre encore les deux doublets caractéristiques de β à 42-53 cm^{-1} et 65-77 cm^{-1} . A 10°C, il présente des modes de réseau de la phase γ . On peut donc penser que la transition a lieu entre 0°C et 10°C, ce qui n'est pas en accord avec la mesure réalisée par DSC. Cet écart de température peut être expliqué par plusieurs paramètres, principalement une vitesse de chauffe différente entre les deux méthodes et des erreurs de mesure dues au gradient de température et à la position de la sonde par rapport à l'échantillon.

1.3.4. Commentaires

Les températures de transition de phases déterminées par DSC ont été confirmées par deux autres méthodes dans le cas de la substitution par $\text{K}^+ + \text{Eu}^{3+}$.

Dans tous les cas, la substitution du plomb conduit à une diminution des températures de transition. En choisissant judicieusement le taux de substitution et la nature du cation substituant, il est possible d'obtenir la transition $\beta \rightarrow \gamma$ autour de la température ambiante. Les mesures de permittivité diélectrique sont un indice de la conservation des propriétés non-linéaires de l'orthovanadate de plomb dans les produits substitués isotypes.

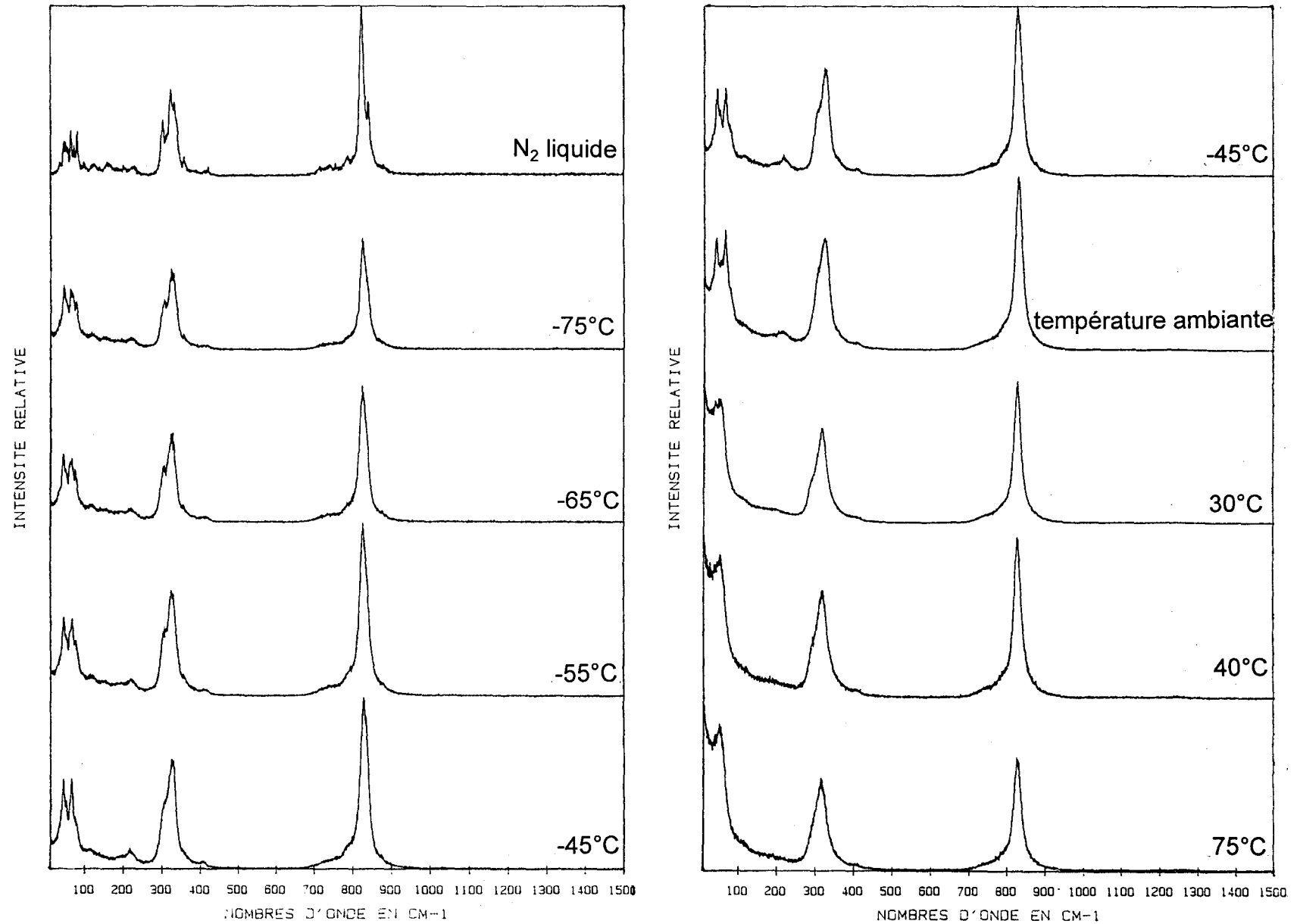


Figure 1.10 : Spectres Raman de $Pb_{3-3x}K_{1,5x}Eu_{1,5x}(VO_4)_2$, $x = 0,04$ à différentes températures

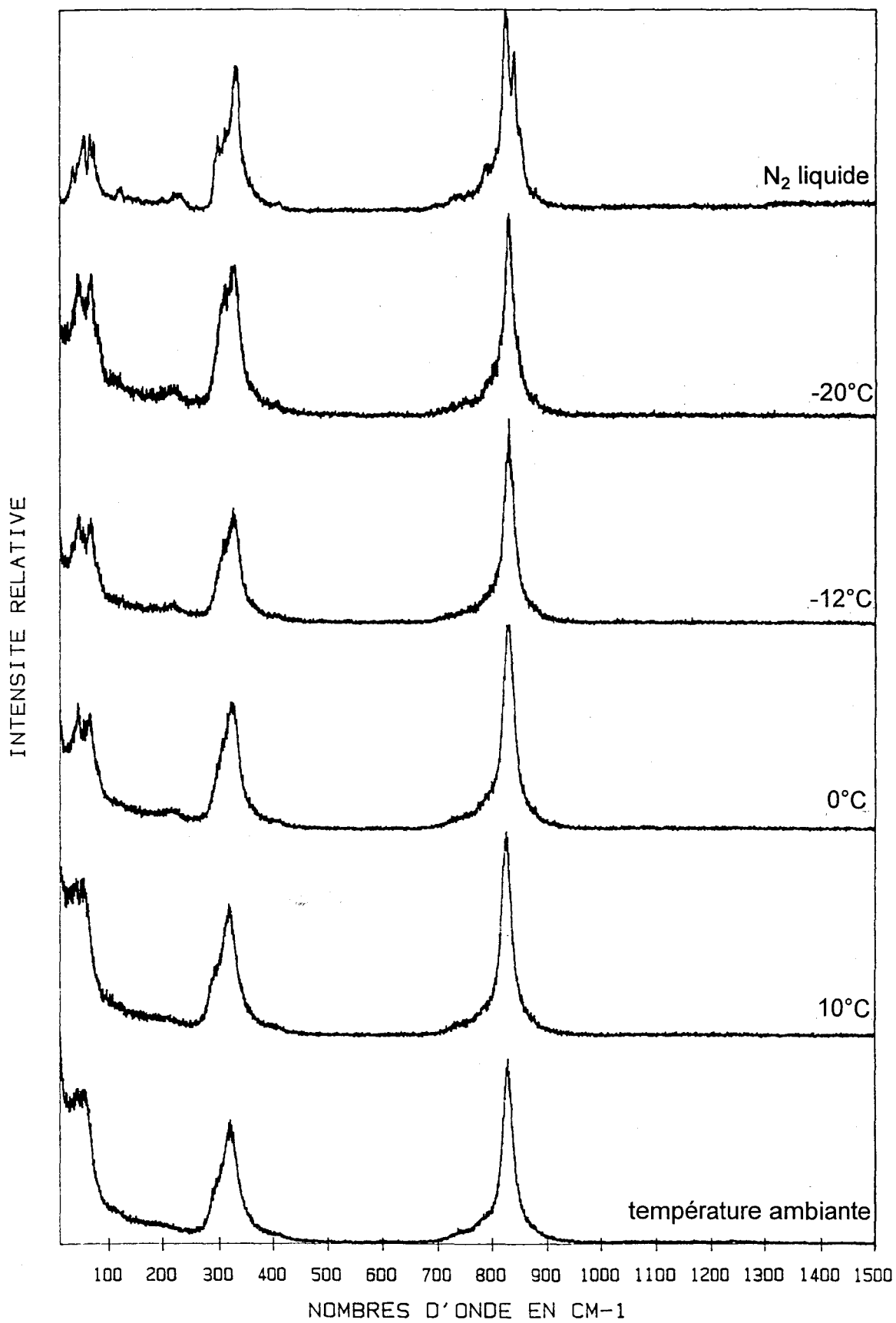


Figure I.11 : Spectres Raman de $Pb_{3-3x}K_{1,5x}Eu_{1,5x}(VO_4)_2$, $x = 0,06$ à différentes températures

I.4. Conclusion

Un grand nombre de substitutions cationiques sont possibles dans le réseau-hôte de l'orthovanadate de plomb, tant que le rayon du cation substituant dépasse un seuil critique vraisemblablement proche de 0,95 Å. Les substitutions par des cations mixtes $K + M^{III}$ permettent d'étendre les domaines monophasés de type $Pb_3(VO_4)_2$ par rapport aux substitutions par des cations M^{III} seuls. La contraction de la maille observée lors de la transition $\beta \rightarrow \gamma$ peut être interprétée comme traduisant la diminution de l'activité du doublet non-liant du plomb. En raison de l'étroitesse des domaines monophasés de type β , l'influence du doublet $6s^2$ du bismuth est difficilement estimable.

Dans tous les cas étudiés, la substitution conduit à un abaissement des températures de transition de phase ce qui permet d'observer la transition $\beta \rightarrow \gamma$ à température ambiante. De plus, les mesures de permittivité diélectrique réalisées portent à croire que les propriétés non-linéaires que possède $Pb_3(VO_4)_2$ sont conservées. L'abaissement des températures de transition au voisinage de la température ambiante permet d'envisager des applications acousto-optiques, les transformations ferroélastiques étant d'autant plus rapides et efficaces que la température est proche de la température de Curie.

CHAPITRE II

ETUDE STRUCTURALE ET THERMIQUE DE DEUX
ORTHOVANADATES MIXTES DE POTASSIUM ET DE PLOMB :

KPbVO_4 ET $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$.

Introduction

L'étude du système pseudo-binaire $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2\text{-K}_{1,5}\text{Eu}_{1,5}(\text{VO}_4)_2$ a mis en évidence pour certaines compositions la présence du composé défini KPbVO_4 , appartenant au système ternaire $\text{K}_3\text{VO}_4\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2\text{-EuVO}_4$ (figure I.1a).

La structure cristalline de ce composé est connue ; elle est isotype de la forme β de K_2SO_4 . Elle a été déterminée par Sirotinkin *et al.* sur monocristal [18]. Mais aucune étude de son évolution thermique n'a été réalisée à notre connaissance jusqu'à présent. Nous avons donc décidé de réaliser cette étude afin de rechercher la présence de transitions en fonction de la température.

Au cours de cette étude, des monocristaux de $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$ ont été synthétisés de façon fortuite. Cet autre composé défini du système ternaire $\text{K}_2\text{O-PbO-V}_2\text{O}_5$ [19] a également été caractérisé par Sirotinkin *et al.* [18] mais ni sa structure, ni son comportement thermique ne sont publiés. L'obtention de ces monocristaux a donc permis d'affiner sa structure cristalline. L'examen de son comportement en fonction de la température a été menée conjointement.

II.1. Synthèses

Les produits de départ ; K_2CO_3 , PbO , V_2O_5 ; préalablement traités sont pesés en proportions stoechiométriques et broyés intimement. Les mélanges réactionnels en nacelle d'alumine sont portés à 570 puis 620°C pendant quarante-huit heures, avec broyages intermédiaires.

II.2. Le composé $KPbVO_4$

II.2.1. Caractérisation cristallographique et structure cristalline à température ambiante

Le diagramme de diffraction X a été enregistré de 14 à 65° en 2θ , par pas de 0,02° avec un temps d'intégration de vingt secondes. Il est présenté dans le tableau II.1.

Toutes les raies s'indexent dans le système orthorhombique proposé par Sirotkin, la synthèse a donc bien conduit au produit pur. De plus, la masse volumique mesurée sur l'échantillon pulvérulent, $\rho_{mes.} = 5,30 \text{ g.cm}^{-3}$, est en accord avec la valeur théorique correspondant à quatre unités formulaires par maille, $\rho_{calc.} = 5,33 \text{ g.cm}^{-3}$.

Tableau II.1 : Diagramme de diffraction X de KPbVO₄

h	k	l	d obs.	d calc.	I/I ₀ (%)
1	0	1	6,109	6,108	3
0	0	2	5,067	5,064	23
0	1	1	5,037	5,036	40
1	0	2	4,208	4,224	5
2	0	0	3,829	3,829	9
1	1	2	3,415	3,415	27
2	1	0	3,196	3,196	8
1	0	3	3,090	3,089	21
2	0	2	3,055	3,054	63
2	1	1	3,048	3,048	100
0	1	3	2,919	2,918	76
0	2	0	2,903	2,902	38
1	2	1	2,321	2,621	7
2	0	3	2,533	2,532	5
0	2	2	2,518	2,518	9
3	0	1	2,475	2,475	12
1	2	2	2,392	2,392	4
2	1	3	2,321	2,321	18
2	2	0	2,313	2,313	12
3	1	1	2,277	2,277	1
2	2	1	2,255	2,255	2
1	1	4	2,222	2,221	35
1	2	3	2,116	2,115	30
2	2	2	2,104	2,104	50
3	0	3	2,036	2,036	13
1	0	5	1,959	1,959	13
4	0	0	1,914	1,915	13

h	k	l	d obs.	d calc.	I/I ₀ (%)
2	2	3	1,909	1,908	9
0	3	1	1,901	1,901	8
3	2	1	1,883	1,883	5
4	1	1	1,790	1,789	19
1	3	2	1,759	1,759	7
2	3	0	1,727	1,727	2
3	1	4	1,717	1,717	23
4	1	2	1,711	1,711	11
2	2	4	1,708	1,707	14
2	3	1	1,702	1,702	25
0	0	6	1,688	1,688	5
0	3	3	1,679	1,679	11
3	2	3	1,667	1,667	6
1	2	5	1,624	1,623	17
4	1	3	1,601	1,601	14
4	2	0	1,598	1,598	9
1	1	6	1,586	1,586	16
4	2	1	1,579	1,579	7
2	3	3	1,537	1,537	3
3	1	5	1,530	1,530	3
3	2	4	1,527	1,528	2
4	2	2	1,524	1,524	7
1	3	4	1,507	1,507	7
5	1	1	1,465	1,465	3
0	2	6	1,459	1,459	6
0	4	0	1,451	1,451	5

Les paramètres de maille de la littérature et ceux obtenus après affinement des angles de Bragg expérimentaux sont reportés dans le tableau II.2.

Tableau II.2.: Paramètres de maille de KPbVO₄ à température ambiante

	Sirotinkin <i>et al.</i> [18]	Nos résultats
a (Å)	7,663(3)	7,657(1)
b (Å)	5,795(1)	5,805(1)
c (Å)	10,110(3)	10,127(2)

La structure de KPbVO_4 a été résolue sur monocristal par Sirotinkin *et al.* [18] ; elle est isotype de celle de $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ [19], de symétrie orthorhombique, groupe d'espace Pnma .

II.2.2. Evolution en fonction de la température

II.2.2.1. Analyses thermiques et thermodiffraction X

Méthodes

Les analyses thermiques différentielles (ATD) et les mesures de microcalorimétrie différentielle (DSC) ont été réalisées sur un appareil Du Pont 910 relié à un analyseur 1090B. Quelques dizaines à une centaine de milligrammes de produit pulvérulent sont placés dans une nacelle en or. La référence utilisée est l'alumine calcinée. De manière standard, les ATD sont réalisées à $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ et les DSC à $10^\circ\text{C}/\text{mn}$.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées à l'aide d'une thermobalance 951 reliée au même module d'analyse thermique, généralement à une vitesse de $1^\circ\text{C}/\text{mn}$.

Les thermodiffractogrammes ont été réalisés sur une chambre Guinier-Lenné. La source de rayons X est une anticathode de cuivre et un monochromateur à cristal courbe de quartz permet d'isoler la radiation $\text{Cu K}\bar{\alpha}$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Le défilement du film est de 2 mm par heure et une analyse dure typiquement quarante heures. La vitesse de chauffe dépend de la plage de température balayée ; elle sera spécifiée dans chaque cas.

Résultats

Une ATG réalisée sur 41 mg de produit ne montre aucune modification de masse, jusqu'à 750°C. L'ATD (figure II.1) présente au chauffage deux pics endothermiques ; l'un à 690°C est attribué à une transition de phase et l'autre à 920°C correspondant à la fusion. Au refroidissement, un unique pic exothermique est observé, traduisant la réversibilité de la transition de phase. Le cliché de diffraction X du résidu est identique à celui du produit initial.

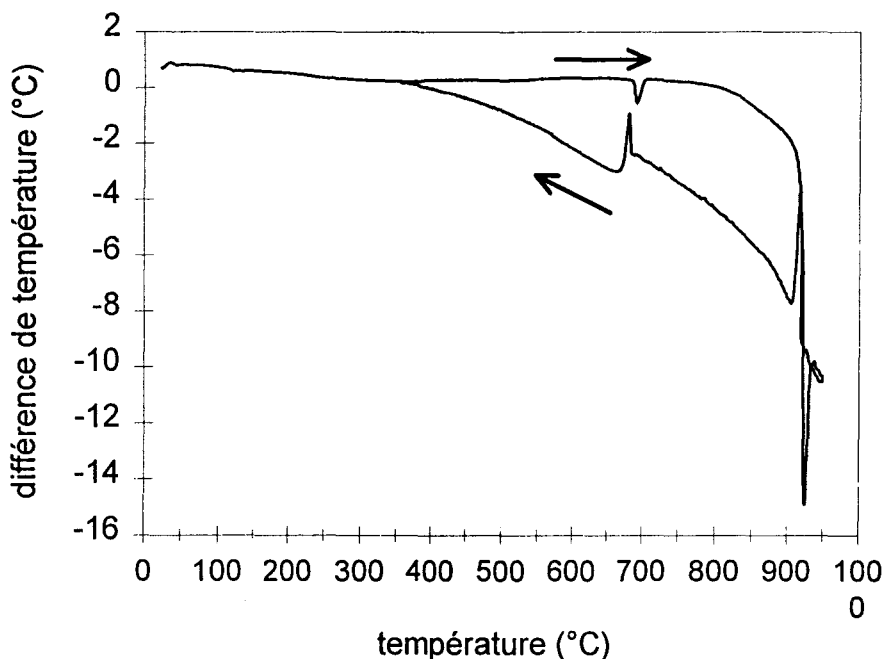


Figure II.1 : ATD de $KPbVO_4$

L'analyse par DSC réalisée jusqu'à 600°C ne met en évidence aucun phénomène. Comme précédemment, le cliché du résidu est identique à celui de $KPbVO_4$.

Un thermodiffractogramme (figure II.2) a été réalisé entre 20 et 800°C à 0,325°C/mn. Le retour à la température ambiante, assimilé à une trempe, est enregistré.

Entre 215 et 360°C s'opère une modification progressive du cliché, indiquant une transition de phase du second ordre. A 690°C, une simplification nette du cliché indique une transition de phase. Le cliché obtenu après trempe est différent de celui du produit de départ ; des raies supplémentaires sont présentes. Leur attribution univoque à une phase n'a pu être réalisée.

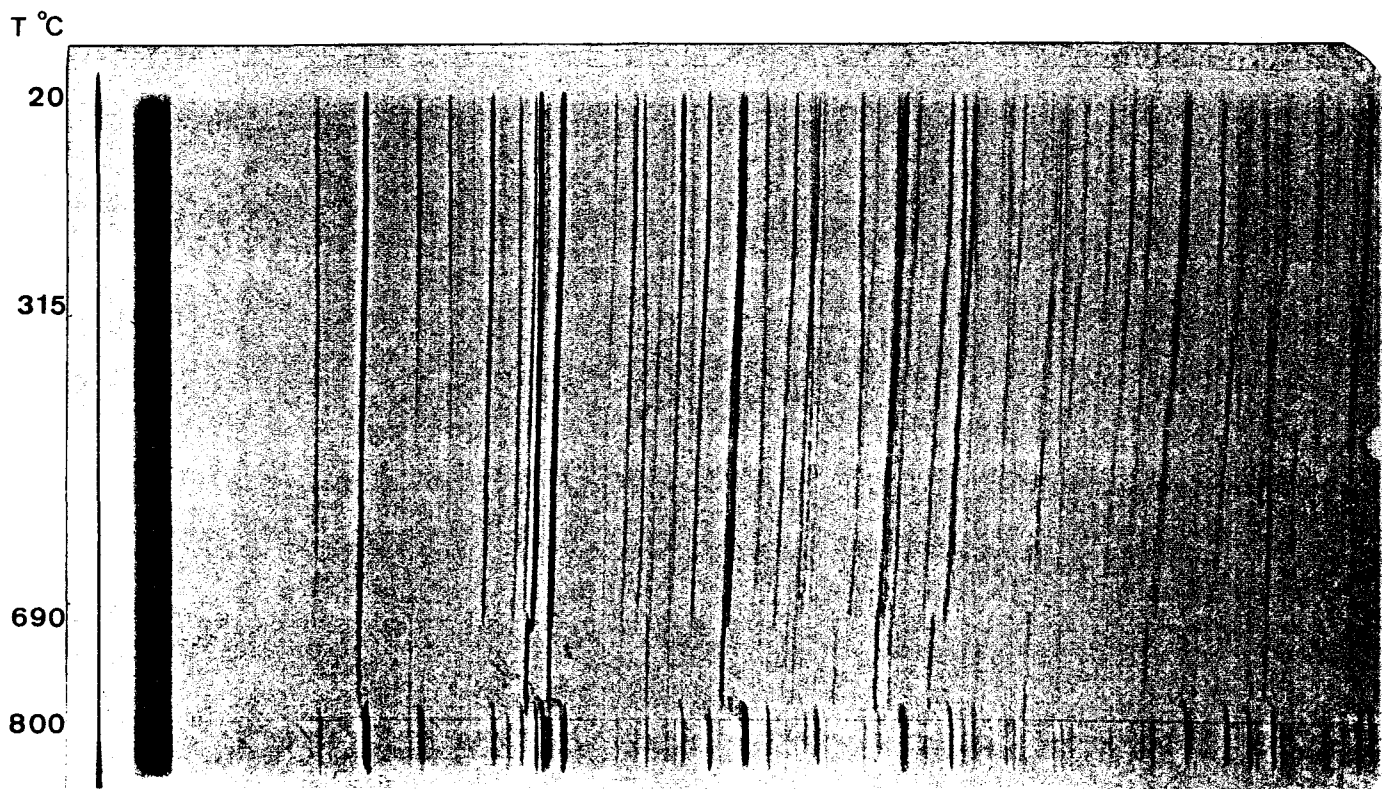


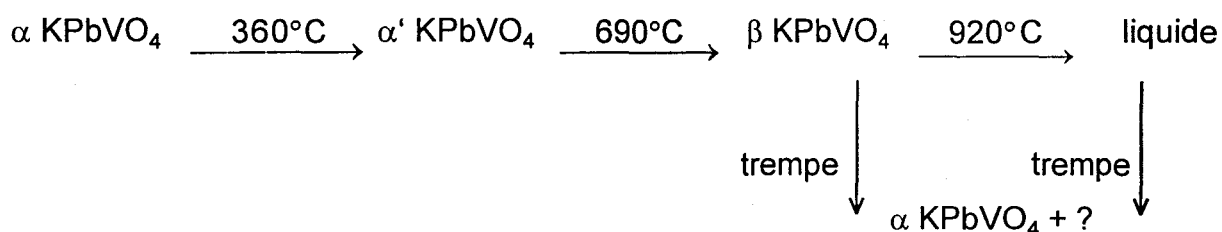
Figure II.2 : Thermodiffractogramme de KPbVO₄

L'interprétation de ces résultats conduit aux conclusions suivantes : à partir de sa forme stable à température ambiante, KPbVO₄ subit deux transitions de phase réversibles ; l'une, visiblement du second ordre, est complète vers 360°C et

met en jeu une quantité d'énergie insuffisante pour être décelée même par DSC ; l'autre se produit à 690°C. Cette dernière transition est réversible si le refroidissement est effectué lentement. Dans le cas d'une trempe à l'air, il y a apparition des raies identifiées après trempe en fin de diffractométrie. Il est possible que celles-ci proviennent d'une décomposition partielle de KPbVO_4 à haute température, où elles ne peuvent être décelées en raison de leur faible pouvoir diffractant. Un refroidissement brutal empêche la recombinaison de ces phases en KPbVO_4 , ce qui permet de les observer à température ambiante.

De même, après fusion à 920°C, un refroidissement lent conduit aux formes intermédiaires puis à la phase stable à température ambiante alors qu'une trempe conduit à un mélange dont le cliché présente les raies supplémentaires non-identifiées.

Le schéma suivant permet de résumer l'évolution thermique de ce produit :



II.2.2.2. Caractérisation cristallographique de la forme haute température

Les raies de diffraction de la forme β à 750°C ont été mesurées sur le thermodiffractogramme à l'aide d'une règle micrométrique. Le programme TREOR [26] propose, avec les figures de mérite $M_{15} = 60$ et $F_{15} = 32$, une maille de symétrie orthorhombique dont les paramètres permettent l'indexation de toutes les raies

mesurées. Après affinement par la méthode des moindres carrés, les valeurs des paramètres sont : $a = 7,948(7) \text{ \AA}$ $b = 3,006(3) \text{ \AA}$ $c = 5,202(3) \text{ \AA}$

Le volume de maille est alors 124 \AA^3 , ce qui implique la présence d'une unité formulaire dans la maille.

Le diffractogramme X est présenté dans le tableau II.3. Les intensités des réflexions sont qualitativement appréciées ; de tF pour très forte à tf pour très faible.

Tableau II.3: Cliché de diffraction X indexé de KPbVO_4 β à 750°C

h	k	l	d obs.	d calc.	Intensité
0	0	1	5,208	5,202	F
1	0	1	4,352	4,353	tf
2	0	1	3,159	3,158	tF
0	1	0	3,003	3,006	F
1	0	2	2,177	2,176	F
4	0	0	1,987	1,987	tf
0	1	2	1,967	1,967	tf
4	0	1	1,857	1,856	tf
2	1	2	1,764	1,763	f

h	k	l	d obs.	d calc.	Intensité
0	0	3	1,734	1,734	f
4	1	0	1,659	1,658	f
4	0	2	1,580	1,570	tf
0	1	3	1,502	1,582	f
3	0	3	1,456	1,451	tf
5	0	2	1,354	1,356	f
0	2	2	1,301	1,302	tf
2	0	4	1,234	1,236	f

L'examen de l'évolution de certaines raies du thermodiffractogramme permet de relier les formes basse et haute température du composé. En effet, les raies 002 et 020 de la forme α adoptent respectivement les indexations 001 et 010 dans la forme β . Ainsi, lors de la transition de phase, l'axe \bar{a} est conservé alors que les axes \bar{b} et \bar{c} sont divisés par deux, ce qui correspond au passage de quatre unités formulaires par maille dans la forme α à une seule dans β . Le passage d'une forme à l'autre peut être traduite par la matrice suivante :

$$\begin{pmatrix} a_\beta \\ b_\beta \\ c_\beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a_\alpha \\ b_\alpha \\ c_\alpha \end{pmatrix}$$

II.2.2.3. Mesures de conductivité

Principe et conditions opératoires

La conductivité est particulièrement sensible aux transformations qui s'opèrent au sein du matériau et sa mesure permet de détecter des transitions de phase. La conductivité globale de l'échantillon est mesurée par la méthode des impédances complexes.

Une tension alternative est appliquée à l'échantillon et son impédance est mesurée à différentes fréquences. La représentation des mesures est faite dans le plan complexe (figure II.3). On obtient théoriquement, dans les cas des conductions de types ionique et semi-conducteur, un demi-cercle pour chaque élément contribuant à la conductivité de l'échantillon : le matériau, les joints de grain et les électrodes. En pratique, on observe souvent un demi-cercle vers les hautes fréquences correspondant au matériau et une partie de demi-cercle comprenant la contribution des joints de grain et des électrodes.

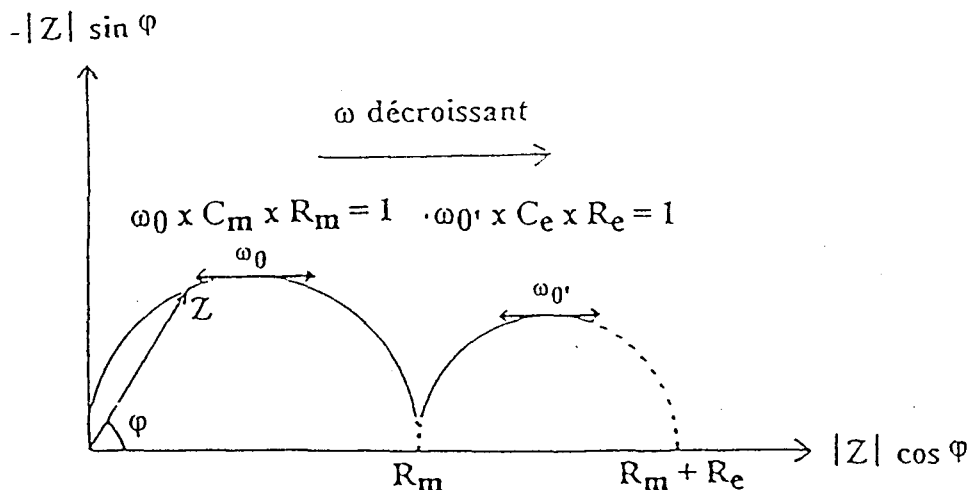


Figure II.3 : Représentation de l'impédance dans le plan complexe

Cette méthode présente l'avantage de séparer les contributions des joints de grain et des électrodes à la conductivité de l'échantillon de la conductivité du

matériau lui-même. Il s'agit d'une conductivité globale, prenant en compte les participations électronique et ionique au transport de charges.

L'extrapolation du cercle d'impédance du matériau vers les basses fréquences permet d'obtenir la résistance du matériau, notée R_m , à partir de laquelle la conductivité σ est aisément calculée :

$$\sigma = \frac{1}{R_m} \times \frac{e}{S} \quad \text{avec } \sigma : \text{conductivité (S.cm}^{-1}\text{)}$$

R_m : résistance du matériau (Ω)

e : épaisseur de l'échantillon (cm)

S : surface de l'échantillon (cm^2)

L'échantillon pulvérulent est mis en forme de pastille (diamètre ≈ 5 mm, épaisseur ≈ 2 mm) par pression isostatique à froid. Elle est ensuite frittée à une température inférieure de 30 à 50°C à la température de fusion du matériau. Après ce traitement qui facilite la manipulation de l'échantillon, la compacité de la pastille doit être supérieure à 85% de façon à minimiser l'influence des joints de grain. Une fine couche d'or est déposée sur chaque face de la pastille par évaporation sous vide, de manière à optimiser les échanges aux électrodes.

L'impédance est mesurée, à différentes températures fixées par l'expérimentateur, par un analyseur de fonction de transfert automatisé SOLARTRON 1170 piloté par micro-ordinateur. La tension appliquée est de 1 Volt et les mesures sont effectuées pour des fréquences variant de 1 à 10^6 Hz.

Le programme thermique comprend en général plusieurs cycles chauffage-refroidissement. Le premier chauffage permet un recuit de la pastille lorsqu'elle a été

trempeée et améliore le contact entre le matériau et la couche d'or, ce qui a globalement pour effet de rendre l'échantillon homogène. Les résultats de ce premier chauffage sont donc rarement exploités. C'est pourquoi les résultats présentés ici sont ceux correspondant au premier refroidissement et au deuxième chauffage. Les mesures effectuées en-dessous de 250-300°C sont rarement exploitables en raison des faibles conductivités. La durée de stabilisation à chaque palier de température est de une heure.

Les valeurs expérimentales sont ensuite traitées à l'aide d'un programme mis au point au laboratoire permettant de déterminer R_m par extrapolation des demi-cercles d'impédance et de calculer la valeur de la conductivité.

De nombreux matériaux ont une conductivité qui varie avec la température selon une loi de type Arrhénius :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad E_a \text{ étant l'énergie d'activation du phénomène.}$$

Lorsque cette loi est vérifiée, le logarithme décimal de la conductivité évolue linéairement en fonction de l'inverse de la température. C'est cette représentation qui est utilisée ici. La pente de la droite permet d'atteindre la valeur de l'énergie d'activation du phénomène. Le mobilité des porteurs de charge est d'autant meilleure que l'énergie d'activation est faible et donc que la pente est proche de zéro.

Résultats

La figure II.4 représente le diagramme d'Arrhénius de la conductivité de KPbVO_4 lors du premier refroidissement et du deuxième chauffage. Ces deux

courbes sont superposables. Ce matériau présente un comportement de semi-conducteur : la conductivité, donc le nombre de porteurs, augmente avec la température.

La transition de phase à 700°C s'accompagne d'une diminution de l'énergie d'activation du phénomène. Sa réversibilité est confirmée.

Une modification de l'évolution de la conductivité vers 440°C est également constatée, aussi bien au chauffage qu'au refroidissement. Elle semble correspondre à la transition $\alpha \rightarrow \alpha'$, évaluée dans l'interprétation du thermodiffractogramme entre 215 et 360°C. Ainsi, la mesure de la conductivité a permis de mettre en évidence une transition de phase qui n'a pas été détectée par DSC, méthode d'analyse thermique pourtant sensible.

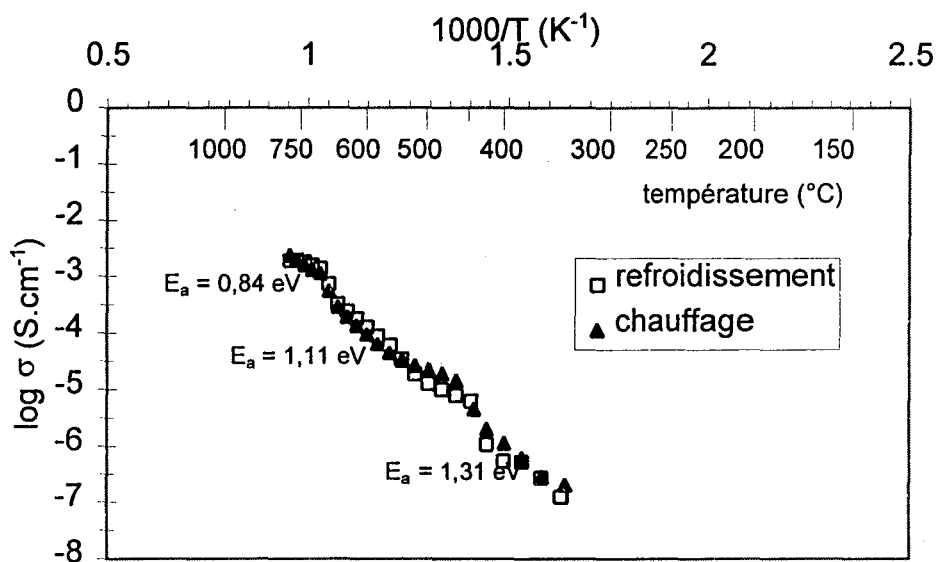


Figure II.4 : Evolution de la conductivité de $KPbVO_4$ en fonction de la température ; diagramme d'Arrhénius

II.3. Le composé $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$

II.3.1. Caractérisation cristallographique à température ambiante

$\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$ a également été caractérisé à température ambiante par Sirotinkin [18] et synthétisé sous forme de poudre. L'hypothèse d'une structure de type apatite (symétrie hexagonale, groupe d'espace $P6_3/m$) a été émise, par analogie avec $\text{NaPb}_4(\text{VO}_4)_3$ dont la structure est décrite dans le même article. Les structures de $\text{KPb}_4(\text{AsO}_4)_3$ [27] et de $\text{KPb}_4(\text{PO}_4)_3$ [28] confirment cette hypothèse qui n'a cependant pas été vérifiée pour le vanadate.

Le diffractogramme X a été enregistré de 17 à 72° par pas de 0,02° avec un temps d'intégration de dix-huit secondes. Les valeurs de 2θ ont été déterminées à l'aide du logiciel Profile Fitting et l'affinement des paramètres de maille par la méthode des moindres carrés conduit aux résultats suivants :

Tableau II.4. : Paramètres de maille de $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$

	Sirotinkin et al. [18]	Nos résultats
a (Å)	10,106(1)	10,104(1)
c (Å)	7,451(1)	7,4534(7)

La masse volumique mesurée sur l'échantillon pulvérulent, $\rho_{\text{mes.}} = 6,14 \text{ g.cm}^{-3}$, est en accord avec celle calculée pour un nombre de deux motifs formulaires par maille, $\rho_{\text{calc.}} = 6,27 \text{ g.cm}^{-3}$.

Le diagramme de diffraction X est présenté dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Diagramme de diffraction X de $KPb_4(VO_4)_3$

h	k	l	d obs.	d calc.	I/I ₀ (%)
1	1	0	5,053	5,052	1
2	0	0	4,376	4,375	20
1	1	1	4,182	4,182	25
0	0	2	3,726	3,727	17
1	0	2	3,429	3,429	20
2	1	0	3,308	3,307	34
2	1	1	3,024	3,023	100
1	1	2	2,999	2,999	62
3	0	0	2,918	2,917	47
3	0	1	2,715	2,716	<1
2	1	2	2,474	2,474	2
3	1	0	2,427	2,427	4
2	2	1	2,392	2,392	<1
3	1	1	2,307	2,308	2
1	1	3	2,230	2,229	16
4	0	0	2,188	2,188	13
2	0	3	2,161	2,161	1
2	2	2	2,091	2,091	26
3	1	2	2,034	2,034	16
3	2	0	2,008	2,008	9
2	1	3	1,987	1,987	35
3	2	1	1,939	1,939	35
4	1	0	1,910	1,910	13
4	0	2	1,887	1,887	35
0	0	4	1,863	1,863	12

h	k	l	d obs.	d calc.	I/I ₀ (%)
3	1	3	1,736	1,736	1
2	0	4	1,714	1,714	3
4	1	2	1,670	1,699	2
4	2	0	1,654	1,654	7
4	0	3	1,643	1,642	10
2	1	4	1,623	1,623	7
4	2	1	1,615	1,615	3
5	0	2	1,584	1,584	8
5	1	0	1,572	1,572	6
3	0	4	1,570	1,570	10
3	2	3	1,562	1,562	13
5	1	1	1,538	1,538	16
3	3	2	1,534	1,535	5
4	2	2	1,512	1,511	2
1	1	5	1,430	1,430	1
4	0	4	1,418	1,419	3
3	3	3	1,394	1,394	2
4	2	3	1,377	1,377	9
3	2	4	1,366	1,366	2
2	1	5	1,359	1,359	8
4	3	2	1,342	1,342	5
4	1	4	1,333	1,334	6
3	0	5	1,328	1,327	6
6	1	1	1,314	1,314	3
5	2	2	1,312	1,312	6

II.3.2. Evolution en fonction de la température

Une ATG réalisée sur 62 mg de produit ne montre aucun changement de masse jusqu'à 800°C.

Une ATD réalisée jusqu'à 850°C (figure II.5) met en évidence au chauffage un endotherme vers 720°C avant l'endotherme de fusion. Au refroidissement, un exotherme est observé à 670°C. Lors de l'enregistrement d'une seconde ATD réalisée sans atteindre la fusion, les mêmes pics sont observés au chauffage et au refroidissement.

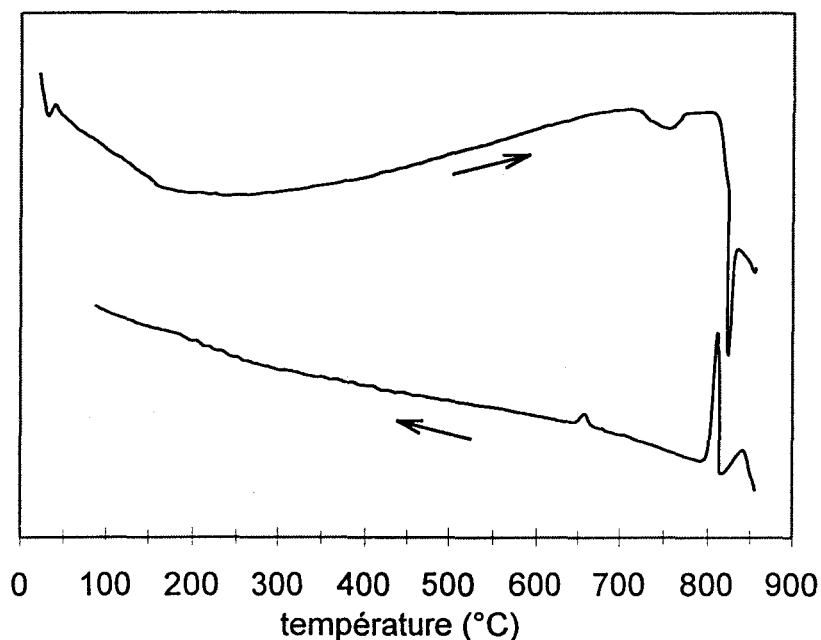


Figure II.5 : ATD de $KPb_4(VO_4)_3$

Une ATD a également été réalisée en cyclant thermiquement le même échantillon, les deux premiers cycles n'atteignant pas la température de fusion. Cette analyse est reproduite sur la figure II.6, les chauffages séparément des refroidissements par souci de clarté. Un seul endotherme est observé à 720°C au premier chauffage alors qu'un second est noté lors des chauffages suivants. Lors

des refroidissements, on observe toujours un exotherme large vers 750°C et un autre bien défini à 650°C. Avec l'augmentation du nombre de cycles, l'effet thermique vers 720-750°C diminue en intensité tandis que celui à 650°C augmente.

Les clichés X des résidus de toutes les ATD montrent la présence de trois phases : KPbVO_4 , $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$ et $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$.

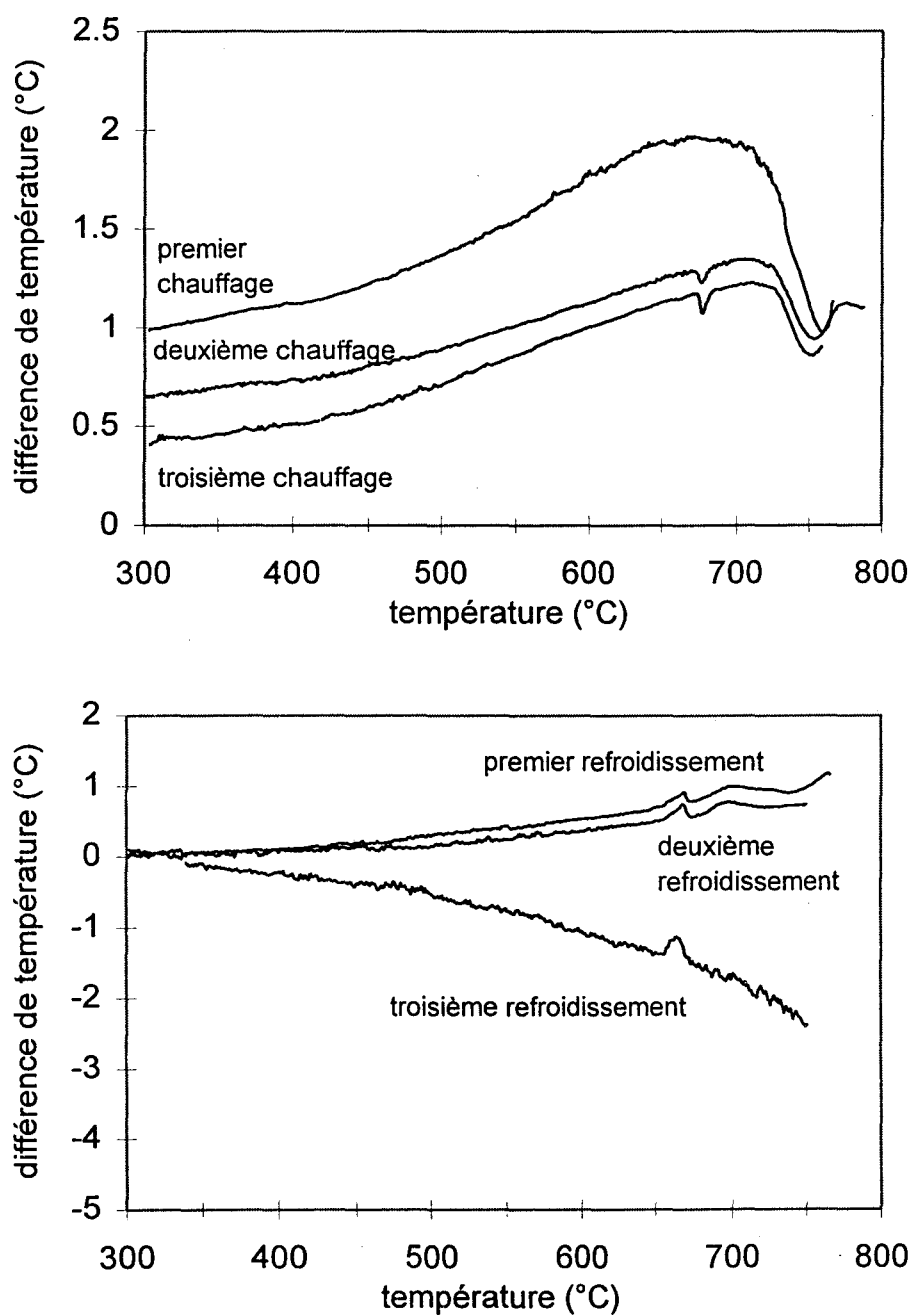


Figure II.6 : Cycles d'ATD de $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$

Un thermodiffractogramme (figure II.7) a été enregistré entre 20 et 790°C en soixante heures, ce qui correspond à une vitesse de chauffage de 0,21°C/mn. Le produit est ensuite trempé à l'air. A partir de 730°C, il y a apparition de raies supplémentaires. A 760°C, les raies de $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$ disparaissent tandis que l'intensité des nouvelles raies se renforce. Cependant, le cliché est ponctué dans cette zone de température, vraisemblablement en raison d'une orientation préférentielle des grains, et ce qui rend son interprétation malaisée. On peut cependant dire que le cliché est proche de celui de la forme haute température de KPbVO_4 au-delà de 760°C.

Après la trempe à l'air, le cliché présente les raies intenses de KPbVO_4 ,

$\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$ et de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$.

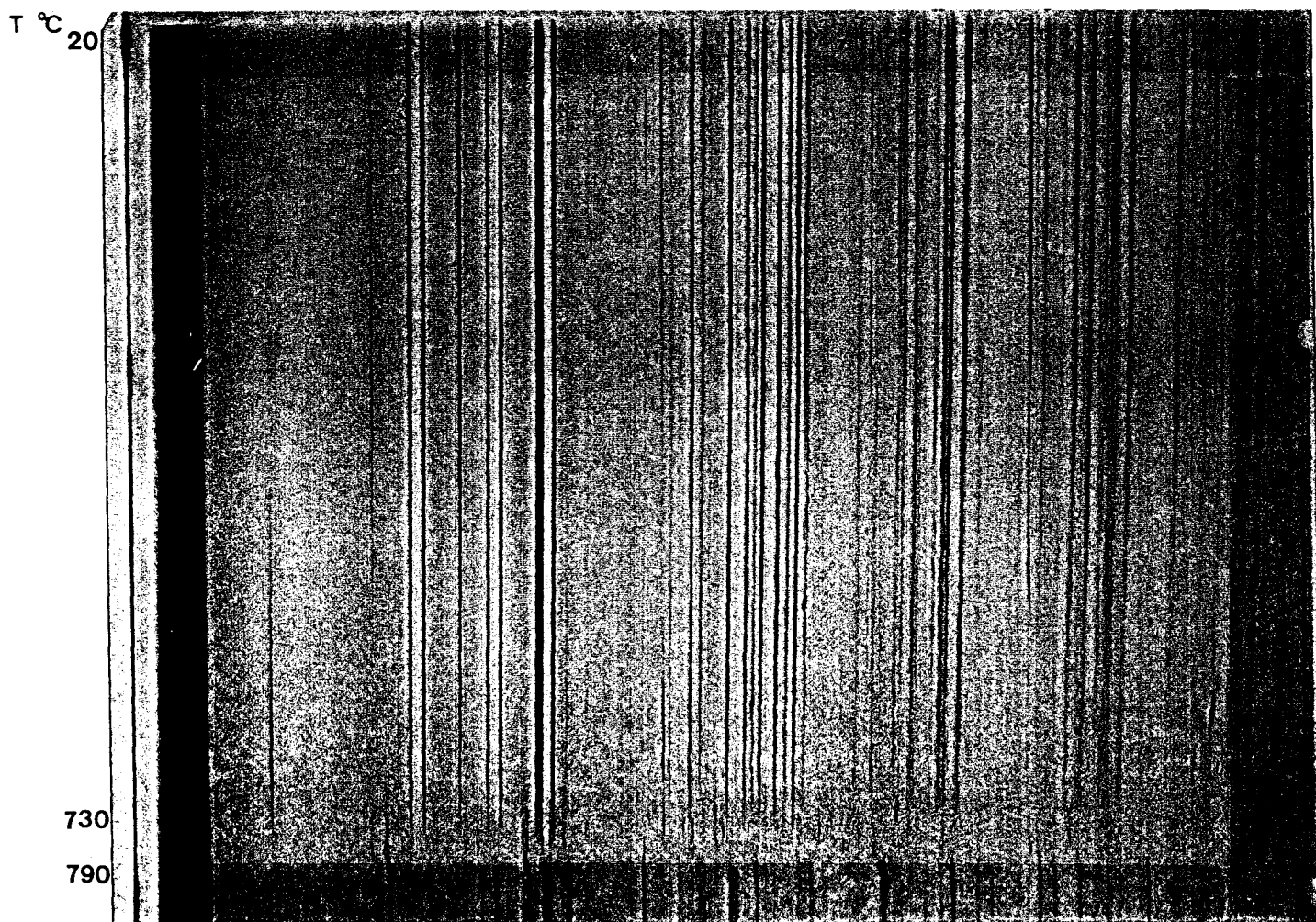
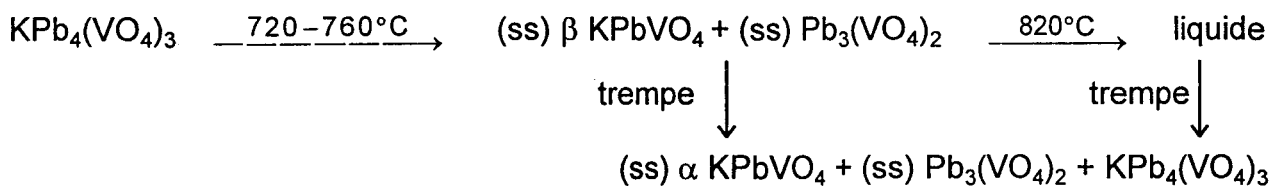


Figure II.7: Thermodiffractogramme de $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$

L'interprétation suivante du comportement thermique de $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$ peut être proposée : lors du chauffage, à 720°C , la décomposition du produit en $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ et en KPbVO_4 (ou en solutions solides qui en dérivent) débute. Si la vitesse de chauffage n'est pas trop importante comme lors de l'enregistrement du thermodiffractogramme, la décomposition paraît totale à 760°C . Sinon, un endotherme caractérise la décomposition. Au refroidissement, qu'il s'effectue lentement ($5^\circ\text{C}/\text{mn}$ lors des ATD) ou qu'une trempe ait lieu, il semble que la réaction de recomposition ne survienne que partiellement. Lors des cyclages thermiques, l'augmentation de la quantité de KPbVO_4 est confirmée par l'augmentation de la surface du pic caractéristique de sa transformation allotropique $\alpha' \rightarrow \beta$. La position à 650°C de ce pic, et non à 690°C comme pour le produit pur, pourrait indiquer qu'il s'agisse en fait d'une solution solide de KPbVO_4 .

Le schéma suivant résume cette séquence de transformations :



II.3.3. Etude structurale à température ambiante

II.3.3.1. Synthèse et dosage des monocristaux

Un mélange de K_2CO_3 , V_2O_5 et PbO dans les proportions 1:1:2 est dans un premier temps traité à $500^\circ C$ pendant quinze heures puis, après broyage, porté à $960^\circ C$ pendant seize heures. Le mélange est alors refroidi jusqu'à la température ambiante à $4^\circ C/heure$.

On obtient alors majoritairement une poudre blanche dont le cliché de diffraction est identique à celui de $KPbVO_4$ et quelques cristaux incolores de forme irrégulière. Ces derniers sont dosés par microanalyse X.

Cette méthode d'analyse, également appelée EDS (Electronic Diffraction Scattering), est menée dans l'enceinte d'un microscope électronique à balayage (MEB). Sous l'action du faisceau d'électrons primaires, le matériau émet, entre autres, des photons X. La longueur d'onde de ces photons est fonction de la composition chimique du matériau.

L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage Philips 525M, muni d'un analyseur EDAX PV 9900.

Deux cristaux ont été analysés. Les compositions sont homogènes d'un cristal à l'autre. Elles indiquent un rapport entre les taux atomiques de plomb et de potassium proche de 4, ce qui est en accord avec $KPb_4(VO_4)_3$.

II.3.3.2. Etude photographique par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg

Ces méthodes permettent une reconstruction du réseau réciproque, et donc une meilleure visualisation des données radiocristallographiques.

Le cristal sélectionné est placé sur une tête goniométrique fixée sur un support pouvant tourner sur lui-même. Il est orienté de telle sorte que l'un de ses axes cristallographiques est parallèle à l'axe de rotation du système. L'ensemble se situe dans une chambre photographique cylindrique. Un simple mouvement d'oscillation du cristal permet d'obtenir la valeur du paramètre suivant l'axe de rotation, à partir du cliché dit de « cristal oscillant ». En isolant un plan du réseau réciproque et en couplant au mouvement de rotation un mouvement de translation, on obtient une image de ce plan réciproque : c'est la méthode de Weissenberg. Elle permet de reconstruire entièrement le réseau réciproque en isolant successivement les différents plans réciproques parallèles, les strates, visibles sur le cliché de cristal oscillant.

La figure II.8 représente les plans réciproques reconstruits pour les strates 0, 1 et 2.

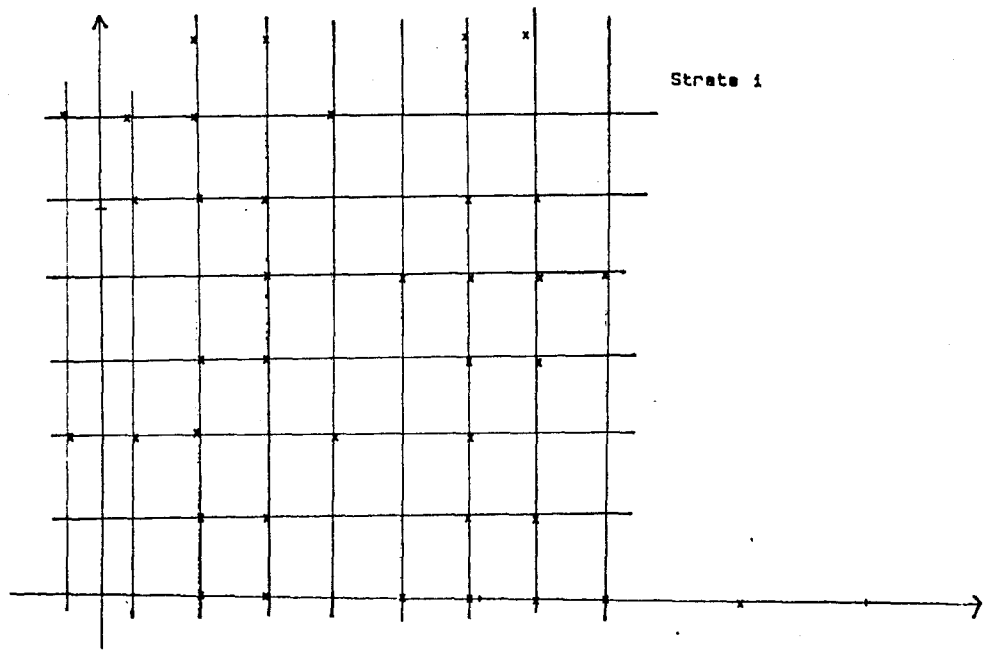
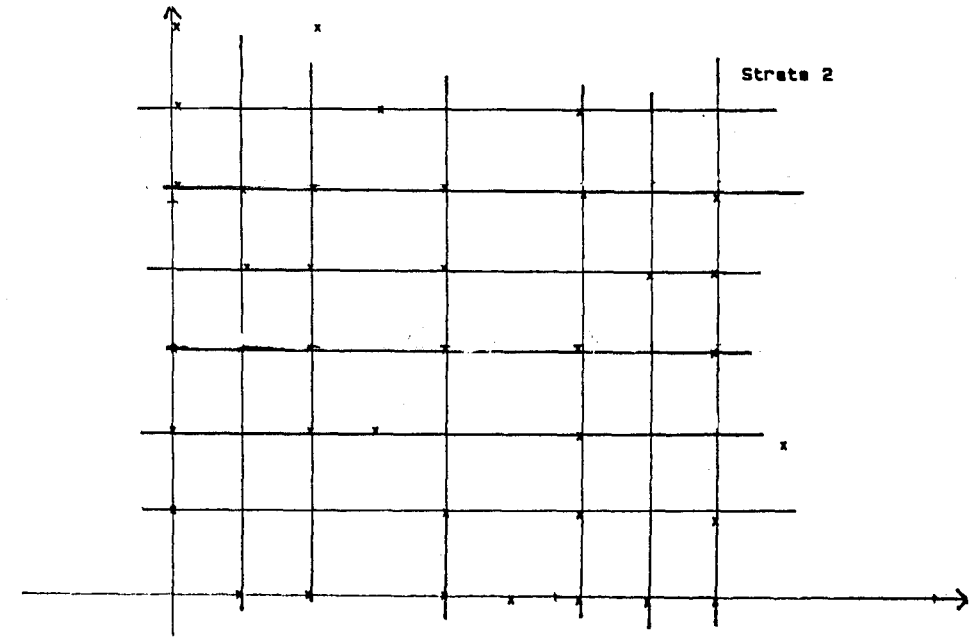
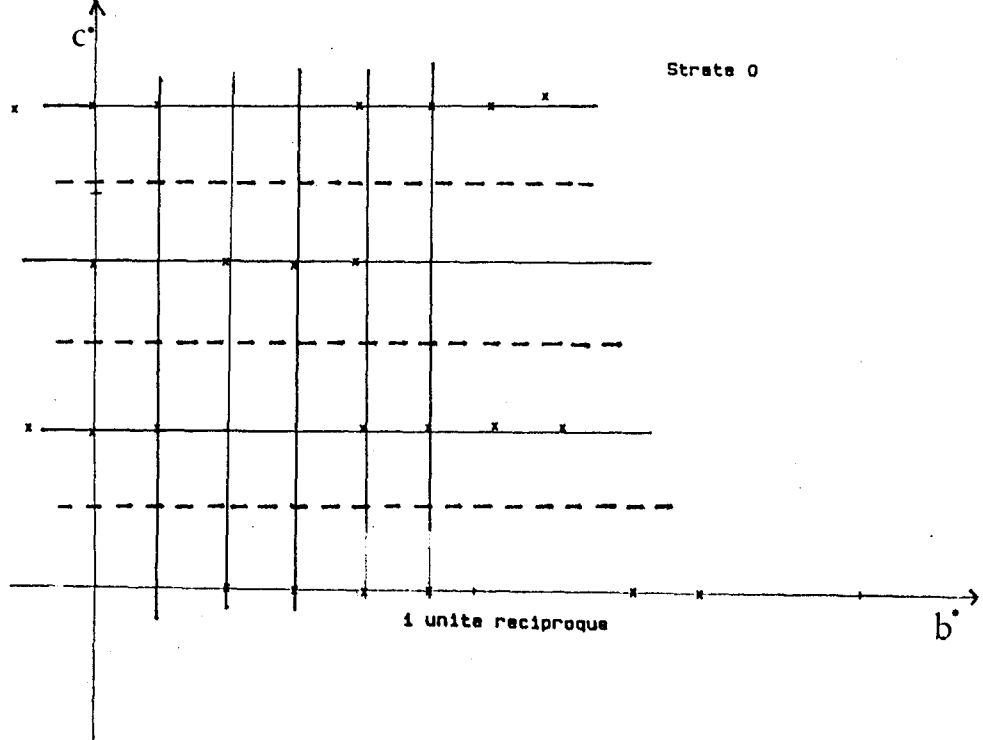


Figure II.8 : Reconstruction des plans réciproques (0 0 0), strate 0
(1 0 0), strate 1
(2 0 0), strate 2

La valeur du paramètre selon l'axe de rotation est $a = 10,24 \text{ \AA}$. Le décalage de $\frac{1}{2}b$ de la strate 1 par rapport à la strate 0 est en accord avec $\gamma = 120^\circ$. Les valeurs des autres paramètres sont $b = 10,10 \text{ \AA}$ et $c = 7,46 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont proches de celles de la maille hexagonale de $\text{KPb}_4(\text{AsO}_4)_3$ et de $\text{KPb}_4(\text{PO}_4)_3$.

La condition d'extinction $00l, l = 2n+1$, qui est observée sur la strate 0, est en accord avec le groupe d'espace proposé pour ces deux composés : $P6_3/m$.

II.3.3.3. Résolution structurale

Collecte des intensités

L'enregistrement des données est réalisée à l'aide du diffractomètre automatique Philips PW 1100 sur le monocristal précédemment étudié par méthodes photographiques.

L'exploration d'un demi-espace réciproque ($-14 \leq h \leq 14$; $-14 \leq k \leq 14$; $0 \leq l \leq 9$) a permis d'enregistrer 2947 réflexions. Après regroupement selon les critères de symétrie, les corrections d'absorption et du facteur de Lorentz-polarisation sont effectuées sur les intensités. La description du cristal à l'aide des indices des faces et des distances de ces faces au centre du cristal permet de réaliser les corrections d'absorption ; elle est présentée dans le tableau II.6. Les corrections sont satisfaisantes puisqu'après moyenné entre réflexions équivalentes, la valeur du

facteur $R_{int.}$ est 0,027. Il demeure 485 réflexions indépendantes telles que $I > 3\sigma(I)$ utilisées pour la résolution structurale.

Tableau II.6 : Description du monocristal de $KPb_4(VO_4)_3$

Faces du cristal	distances (cm)
0 1 0	0,0026
0 $\bar{1}$ 0	0,0026
$\bar{1}$ 1 0	0,0050
1 1 0	0,0050
0 0 $\bar{1}$	0,0010
0 0 1	0,0010

Le tableau II.7 rassemble toutes les données relatives à la résolution de la structure.

Affinement de la structure

Les paramètres de maille et le groupe d'espace étant en accord avec l'hypothèse d'une structure de type apatite, nous avons affiné les positions atomiques proposées par Sirotinkin et al. [18] pour $NaPb_4(VO_4)_3$, à l'aide du programme SHELX 76 [29]. La valeur de R s'établit à 0,079 en utilisant les coefficients d'agitation thermique isotrope. Le passage à l'anisotropie n'améliore pas la valeur de R et conduit à un coefficient d'agitation thermique négatif pour le potassium. Les atomes K et Pb(2) se trouvant dans le même site dans un rapport 1:1, on leur impose alors un coefficient d'agitation thermique isotrope. L'affinement successif des taux d'occupation pour chacun de ces deux atomes puis de leur coefficient d'agitation thermique isotrope permet d'abaisser de façon significative les

valeurs des coefficients de reliabilité jusqu'à une valeur de R de 0,047. L'affinement réalisé dans ces conditions montre un léger écart par rapport à la composition idéale $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$.

Les positions atomiques, taux d'occupation et coefficients d'agitation thermique sont reportés dans les tableaux II.8 et II.9.

Description

Le succès de la détermination structurale confirme qu'il s'agit d'une structure de type apatite. Les sites $4f$ sont occupés par des ions K et Pb(2) dans un rapport proche de 1, à la non-stoechiométrie du cristal près ; ces ions, notés M par la suite, forment des polyèdres (MO_9) disposés en colonnes infinies parallèles à l'axe \bar{c} . Ces polyèdres sont représentés sur la figure II.9. Ils sont liés à six tétraèdres VO_4 différents.

La figure II.10 montre les positions occupées par les ions Pb(1), en site $6h$, sur une projection identique à celle de la figure précédente. Ces ions forment des canaux hexagonaux parallèles à l'axe \bar{c} , libres dans ce composé, mais occupés par des ions OH^- et F^- dans les hydroxyapatites et les fluoroapatites respectivement.

Tableau II.7 : Données relatives à la résolution de la structure de $KPb_4(VO_4)_3$

Données cristallographiques

Symétrie cristalline	Hexagonale
Groupe d'espace	$P6_3/m$ (176)
Paramètres de maille	$a = 10,104(1) \text{ \AA}$ $c = 7,4534(7) \text{ \AA}$
Volume	$659,0 \text{ \AA}^3$
Unités formulaires par maille	$Z = 2$
Masse volumique	$\rho_{\text{mes.}} = 6,14 \text{ g.cm}^{-3}$ $\rho_{\text{calc.}} = 6,27 \text{ g.cm}^{-3}$

Collecte des intensités

Diffractomètre	Philips PW 1100
Longueur d'onde	$Mo K\alpha$; $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$
Monochromateur	graphite
Mode de balayage	ω - 2θ
Largeur de balayage	1,2
Domaine angulaire exploré en θ	2° - 30°
Réflexions standards	$21\bar{1}, \bar{3}21, 030$
Réflexions mesurées	2947
Réflexions indépendantes $I > 3\sigma(I)$	485
Coefficient d'absorption	$\mu = 549 \text{ cm}^{-1}$

Affinement

Nombre de paramètres variables	36
$R = \sum[F_o - F_c] / \sum F_o $	4,7%
$R_w = (\sum_w [F_o - F_c]^2 / \sum_w F_c ^2)^{1/2}$ avec	3,7%
$w = 6,6418 / (\sigma^2(F) + 1,07 \cdot 10^{-4} \times F^2)$	
GOF = 1,97	

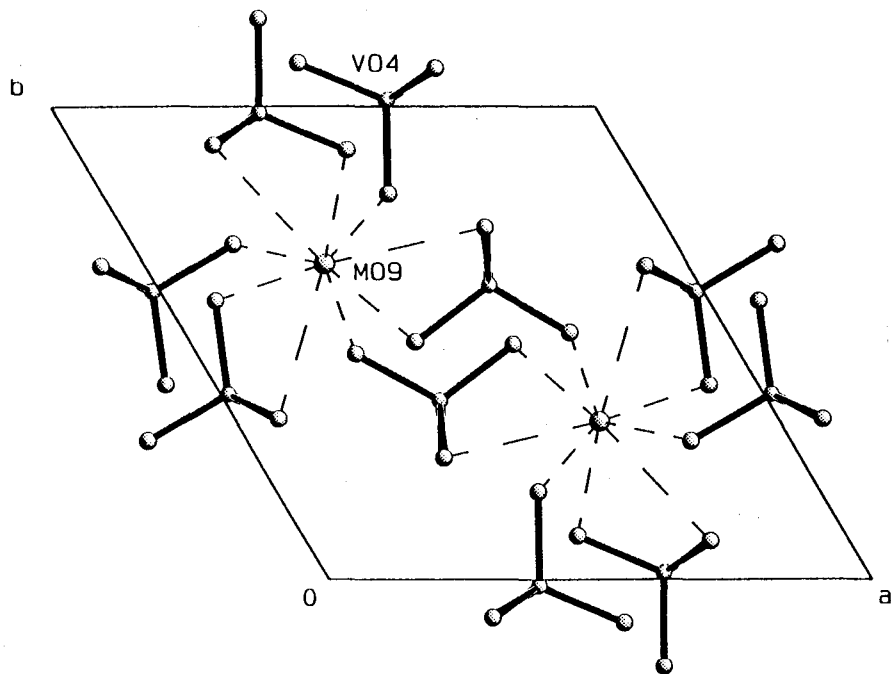


Figure II.9 : Polyèdres (MO_9) liés aux tétraèdres (VO_4) ; projection sur le plan (a, b)

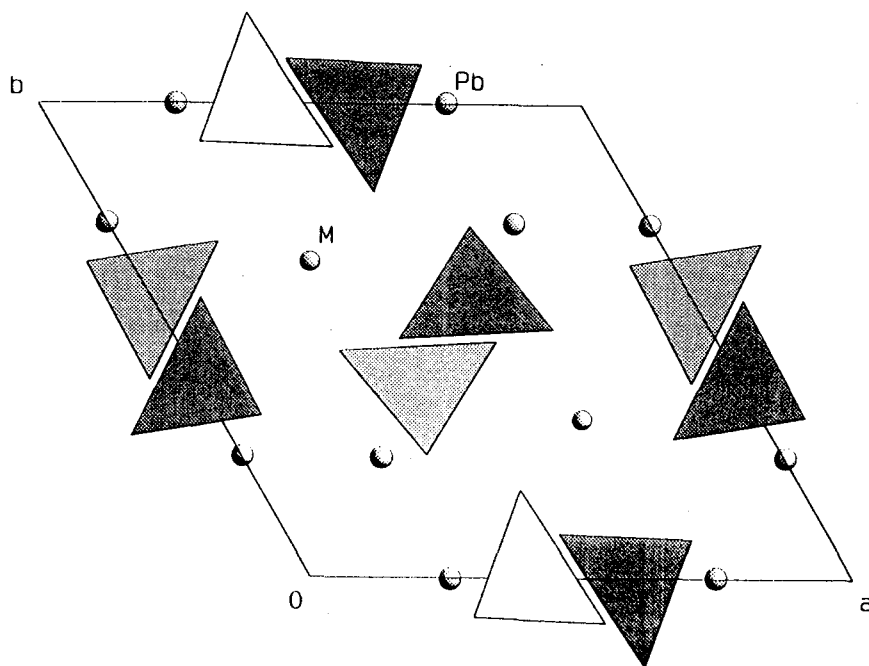


Figure II.10 : Projection sur le plan (a, b) de la structure de $KPb_4(VO_4)_3$

Quarton *et al.* suggère que les doublets non-liants des Pb(1) remplacent ces ions dans les apatites au plomb lacunaires [30]. Il apparaît d'ailleurs que les seules apatites présentant des lacunes contiennent du plomb [31], ce qui indique que la présence du doublet est nécessaire à la cohésion de la structure.

La figure II.11 présente la structure dans son ensemble. Les distances caractéristiques des entités polyatomiques sont reportées dans le tableau II.10.

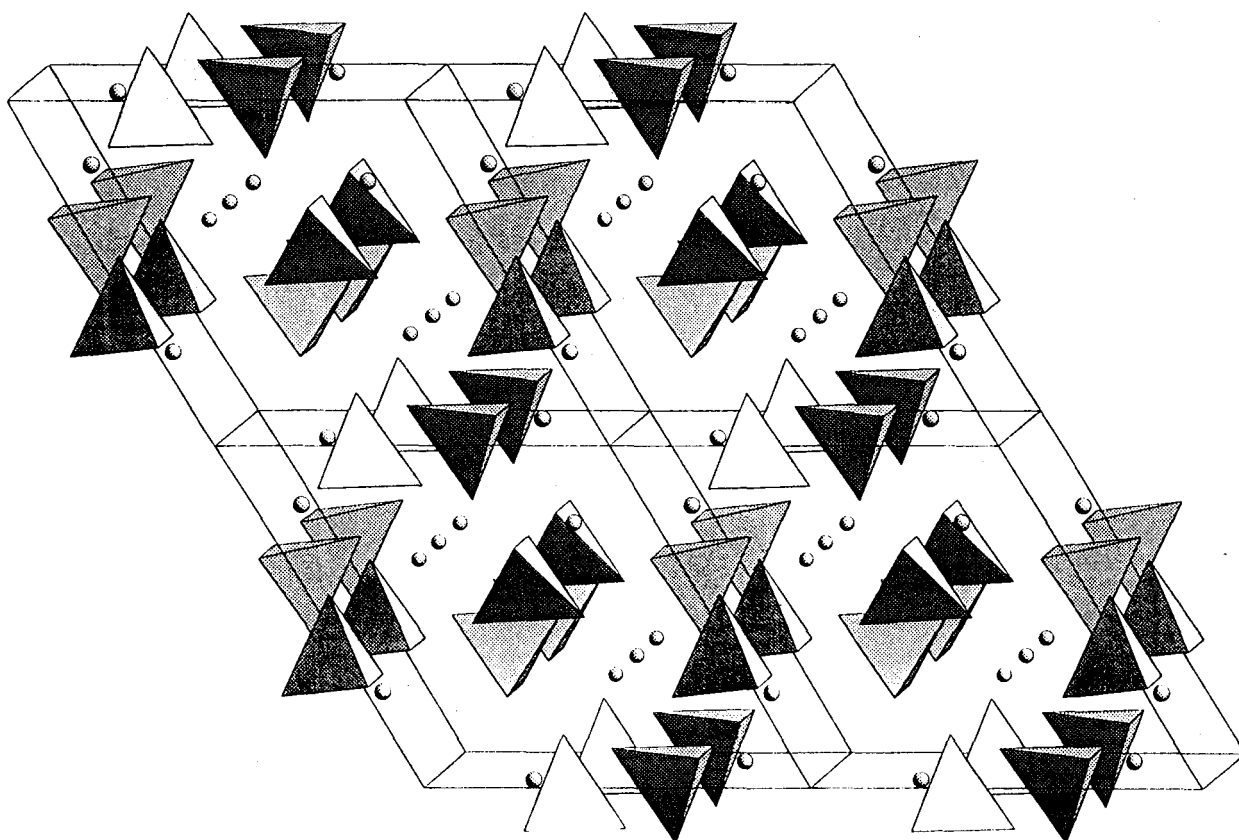


Figure II.11 : Structure de $KPb_4(VO_4)_3$; vue d'ensemble

Tableau II.8 : Positions atomiques

atome	x/a	y/b	z/c	site	facteur d'occupation
Pb(1)	0,2534(1)	0,2517(1)	$\frac{1}{4}$	6h	$\frac{1}{2}$
Pb(2)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,9872(3)	4f	x = 0,171(3)
K	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,9872(3)		$\frac{1}{3} - x$
V	0,3778(4)	0,9864(4)	$\frac{1}{4}$	6h	$\frac{1}{2}$
O(1)	0,815(2)	0,292(2)	$\frac{1}{4}$	6h	$\frac{1}{2}$
O(2)	0,081(1)	0,338(1)	0,430(2)	12i	1
O(3)	0,092(2)	0,589(2)	$\frac{1}{4}$	6h	$\frac{1}{2}$

Tableau II.9 : Coefficients d'agitation thermique anisotropes

atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	0,0108(4)	0,0103(4)	0,0225(4)	-	-	0,0044(3)
Pb(2)	0,0141(3)	-	-	-	-	-
K	0,0141(3)	-	-	-	-	-
V	0,006(1)	0,005(1)	0,011(1)	-	-	0
O(1)	0,006(6)	0,010(6)	0,03(1)	-	-	0,001(5)
O(2)	0,019(5)	0,027(5)	0,027(7)	0,013(5)	0	0,017(5)
O(3)	0,022(8)	0	0,04(1)	-	-	0

Tableau II.10 : Distances caractéristiques

tétraèdre VO ₄		environnement du K + Pb(1) : MO ₉	
V-O(1) ^v ₁₂₀	1,73(2)	M-O(1) ⁱⁱ ₁₁₁	2,46(2)
V-O(2) ^v ₀₁₀	1,69(1)	M-O(1) ^{iv} ₀₁₁	2,45(2)
V-O(2) ^{xii} ₀₁₀	1,69(1)	M-O(1) ^{vi} ₀₀₁	2,46(1)
V-O(3) ^v ₀₁₀	1,73(3)	M-O(2) ^{viii} ₀₀₁	3,05(1)
		M-O(2) ^{ix} ₁₁₁	3,06(1)
		M-O(2) ^{xii} ₀₁₁	3,06(1)
environnement du Pb(1) : PbO ₆			
Pb(1)-O(1) ^v ₁₁₀	2,65(1)	M-O(3) ⁱ ₀₀₁	2,88(2)
Pb(1)-O(2) ⁱ	2,65(1)	M-O(3) ⁱⁱⁱ ₁₁₁	2,88(2)
Pb(1)-O(2) ^{iv} ₀₀₁	2,49(1)	M-O(3) ^v ₀₁₁	2,89(1)
Pb(1)-O(2) ^{viii}	2,65(1)		
Pb(1)-O(2) ^x ₀₀₋₁	2,49(1)		
Pb(1)-O(3) ⁱⁱⁱ ₁₁₀	2,21(2)		

La notation O(1)^v₁₂₀ indique qu'il s'agit de l'atome O(1) auquel on applique la carte de symétrie v et la translation $1\bar{a} + 2\bar{b} + 0\bar{c}$. Les cartes de symétrie sont :

$$\begin{aligned}
 & \text{ii : } -x, -y, -z ; \text{ iii : } -y, x-y, z ; \text{ iv : } y, y-x, -z ; \text{ v : } y-x, -y, z ; \text{ vi : } x-y, x, -z \\
 & \text{vii : } -x, -y, z + \frac{1}{2} ; \text{ viii : } x, y, -z + \frac{1}{2} ; \text{ ix : } -y, x-y, -z + \frac{1}{2} ; \text{ x : } y, y-x, z + \frac{1}{2} \\
 & \text{xi : } x-y, x, z + \frac{1}{2} ; \text{ xii : } y-x, -x, -z + \frac{1}{2}
 \end{aligned}$$

II.4. Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence l'existence d'une forme haute température, β , de KPbVO_4 . La transition de phase correspond à une augmentation de symétrie qui conduit à la diminution de moitié des paramètres b et c , soit une division de la maille par quatre.

Les domaines de stabilité des différentes formes ont été établis. La forme α est stable en-dessous de 690°C . A cette température se produit une transition de phase du premier ordre. Au-delà, la forme β est stable. La transition n'est pas parfaitement réversible ; la trempe à l'air à partir de la forme β ou de la phase liquide ne conduisent pas à la forme α pure mais un recuit de quelques heures à 600°C est nécessaire.

La structure cristalline de $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$ a été affinée sur monocristal, confirmant ainsi son appartenance au type « apatite ».

Les conditions d'existence de $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$ en fonction de la température ont également été précisées. Ce composé est moins stable que le précédent. En effet, une élévation en température conduit à la dégradation progressive de $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$ qui se décompose en KPbVO_4 et $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$.

CHAPITRE III

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU DIAGRAMME TERNAIRE

PbO-Bi₂O₃-V₂O₅ :

SOLUTION SOLIDE DE TYPE SILLENITE ET NOUVEAUX

COMPOSES DEFINIS

Introduction

Le diagramme d'équilibre du système binaire $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$ a été établi au laboratoire par Boivin [9]. Il a permis notamment de mettre en évidence l'intérêt des phases de ce système du point de vue des propriétés électriques. A la suite de ce travail, une activité importante s'est développée au laboratoire sur les oxydes contenant du bismuth. On peut citer par exemple les matériaux conducteurs par ions O^{2-} dérivant de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [35, 36] ou de type $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ substitué, dits BIMEVOX [11, 32, 33, 34].

L'étude du système ternaire $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ s'intègre dans cet ensemble et constitue une extension de l'étude des phases isotypes de l'orthovanadate de plomb. En effet, la substitution du plomb par le bismuth dans ce composé, présenté dans le premier chapitre, équivaut à la description du système binaire $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2\text{-BiVO}_4$. Celui-ci appartient au système ternaire précédemment cité.

La recherche de nouvelles phases au sein d'un diagramme ternaire nécessite la connaissance des trois systèmes binaires, dont un rappel sera fait dans un premier temps. Puis les résultats obtenus lors de cette investigation seront exposés.

III.1. Rappels bibliographiques

III.1.1. Le système binaire $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$

Le diagramme d'équilibre de ce système binaire (figure III.1) a été établi par Boivin en 1975 [9]. Sa grande complexité ne permet pas de le décrire en quelques lignes. On se contentera de noter l'existence de cinq composés définis. La solution solide nommée α_2 , isotype de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, de structure fluorine déficitaire en ions O^{2-} ,

n'est stable qu'à haute température. Cette phase, de symétrie cubique à faces centrées type fluorine, (α_2) évolue en une phase α_1 de structure cubique centrée, type sillénite, lorsqu'elle est trempée à l'air. Il est important de noter que cette phase sillénite est métastable ; en effet, un recuit à 690°C conduit aux phases d'équilibre. Le seul produit stable de type sillénite dans ce système binaire est le composé défini $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$, qui subit une transition de phase réversible à 690°C. Sa forme haute température est cubique à faces centrées et appartient au domaine de solution solide α_2 .

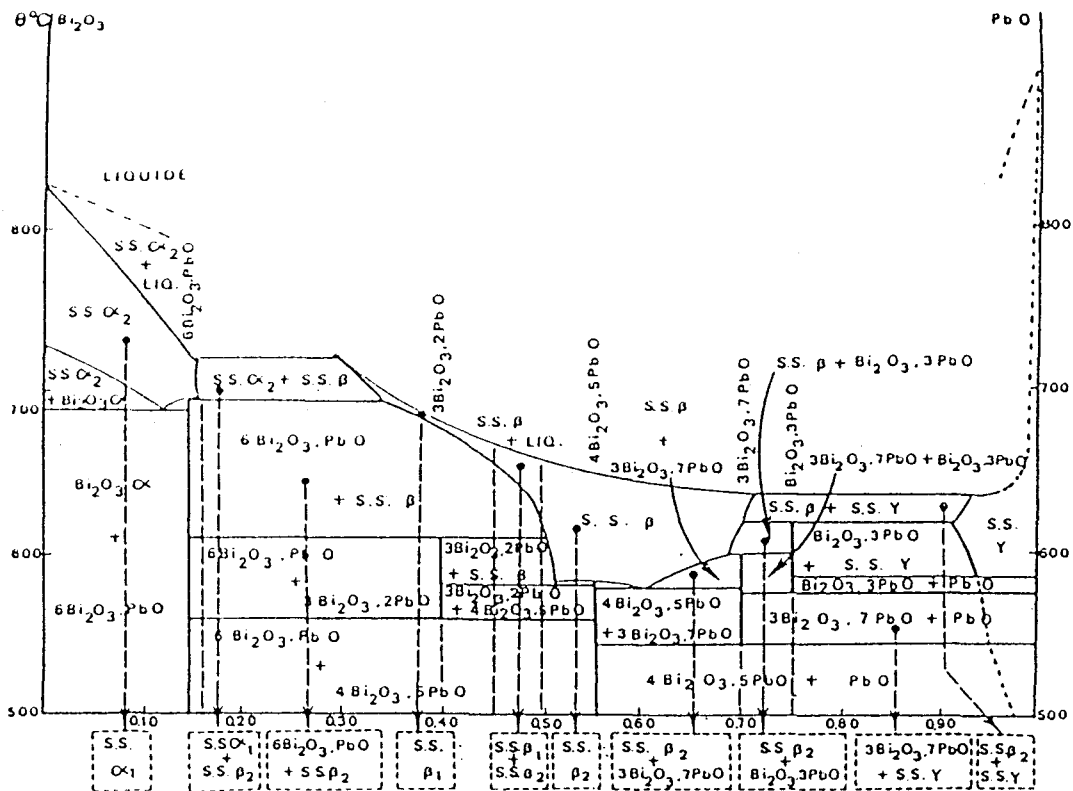


Figure III.1 : Diagramme de phase du système binaire $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$

Ce diagramme présente d'autres phases métastables (β_1 , β_2) obtenues par trempe. Seule une étude par thermodiffraction X permet d'obtenir le diagramme des phases d'équilibre tel qu'il est représenté sur la figure III.1.

III.1.2. Le système binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$

La figure III.2 présente le diagramme d'équilibre de phase du système binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ tel qu'il a été établi par Blinovskov *et al.* [37]. Quatre composés définis sont mis en évidence : $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$, $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et BiVO_4 . Il n'existe aucun domaine de solution solide.

Pour les compositions comprises entre $0 < n < 14$ ($n = \% \text{ molaire de } \text{V}_2\text{O}_5$), des réactions d'oxydoréduction ont lieu entre Bi_2O_3 et V_2O_5 , qui interdisent de faire figurer ce domaine de composition dans le diagramme d'équilibre de phases. L'existence d'autres composés définis tels que $\text{Bi}_4(\text{V}_2\text{O}_7)_3$, $\text{Bi}(\text{VO}_3)_3$ [38], $\text{Bi}_4\text{V}_6\text{O}_{21}$ [39] et $\text{Bi}_2\text{V}_6\text{O}_{18}$ n'a pas été confirmée. Par contre, $\text{Bi}_{1,33}\text{V}_2\text{O}_6$ a été caractérisé [40].

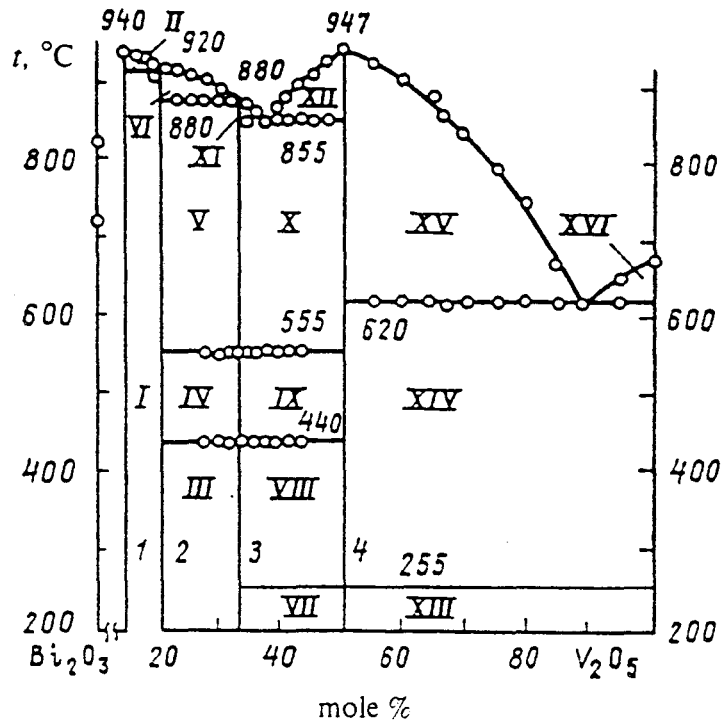


Figure III.2. Diagramme d'équilibre de phase du système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ 1) $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$, 2) $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$, 3) $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, 4) BiVO_4 . I) $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23} + \text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$; II) $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23} + \text{L}$; III) $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17} + \alpha \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$; IV) $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17} + \beta \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$; V) $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17} + \gamma \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$; VI) $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17} + \text{L}$; VII) $\alpha \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11} + \alpha \text{BiVO}_4$; VIII) $\alpha \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11} + \beta \text{BiVO}_4$; IX) $\beta \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11} + \beta \text{BiVO}_4$; X) $\gamma \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11} + \beta \text{BiVO}_4$; XI) $\gamma \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11} + \text{L}$; XII) $\beta \text{BiVO}_4 + \text{L}$; XIII) $\alpha \text{BiVO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$; XIV) $\alpha \text{BiVO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$; XV) $\beta \text{BiVO}_4 + \text{L}$; XVI) $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{L}$.

Les composés de ce système binaire présentent une gamme étendue de propriétés physico-chimiques : propriétés catalytiques [39], conduction ionique performante ($\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$) [10] ou ferroélasticité (BiVO_4) [2].

III.1.3. Le système binaire $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$

Le diagramme d'équilibre de phases tel qu'il a été proposé par Amadori en 1917 [41] (figure III.3) présente trois composés définis : $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [42], $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ et $\text{Pb}_8\text{V}_2\text{O}_{13}$, dont l'existence a été confirmée ultérieurement. Mais l'existence de deux autres composés définis a été mise en évidence depuis : $\text{Pb}_4\text{V}_2\text{O}_9$ [43] et PbV_2O_6 [44, 45].

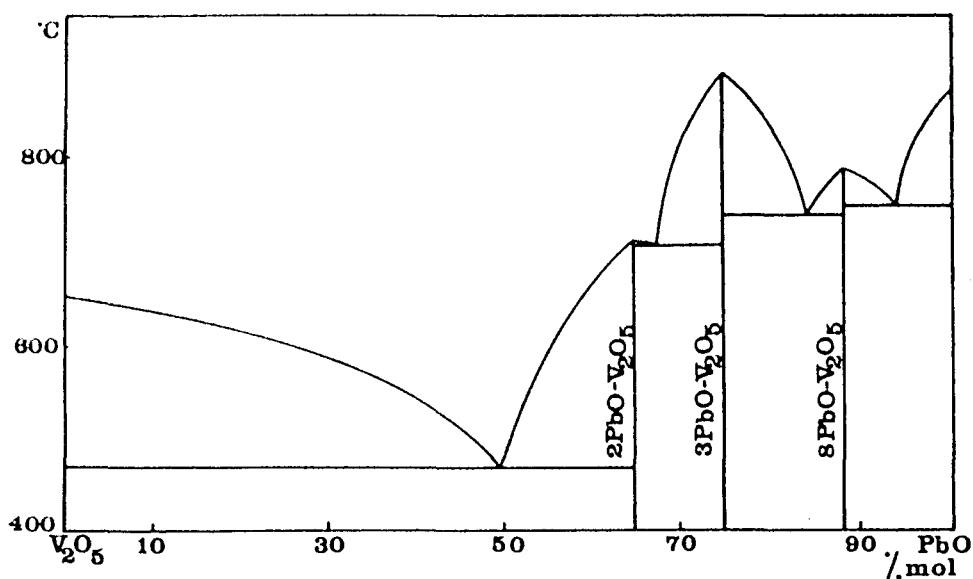


Figure III.3 : Diagramme de phases du système binaire $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$ d'après Amadori

III.1.4. Le système ternaire PbO-Bi₂O₃-V₂O₅

Au début de cette étude, deux composés définis étaient déjà connus.

PbBiVO₅, de symétrie triclinique, a été caractérisé par Brixner *et al.* [46]. Sa structure a été résolue par Pei-Ling *et al.* [47]. Mais les auteurs de ces deux travaux sont en désaccord quant à la centrosymétrie du groupe d'espace, proposant respectivement P1 et P $\bar{1}$.

Pb₃Bi(VO₄)₃, de structure eulytine, est répertorié dans le fichier JCPDS (44-646).

Lors de son travail de thèse, R. N. Vannier a étudié une partie du système ternaire afin de préciser les limites d'une solution solide de type Bi₄V₂O₁₁ [34]. Elle a également essayé de résoudre la structure de PbBiVO₅, sans succès, en raison du maillage systématique des cristaux obtenus. Cependant, son approche semble confirmer la non-centrosymétrie du groupe d'espace et donc l'hypothèse de Brixner.

En décembre 1994, Jie *et al.* ont publié un article intitulé « New phases and solid solutions in the systems PbO-Bi₂O₃-P₂O₅ / As₂O₅ / V₂O₅ » [48]. Ils présentent, dans le système ternaire qui nous intéresse, l'existence de deux nouveaux composés définis PbBi₃VO₈ et PbBi₆V₂O₁₅. Des essais réalisés afin de confirmer ces résultats n'ont pas été concluants jusqu'ici, la méthode de synthèse présentée par les auteurs manquant de précision.

Tous ces éléments sont reportés sur la figure III.4.

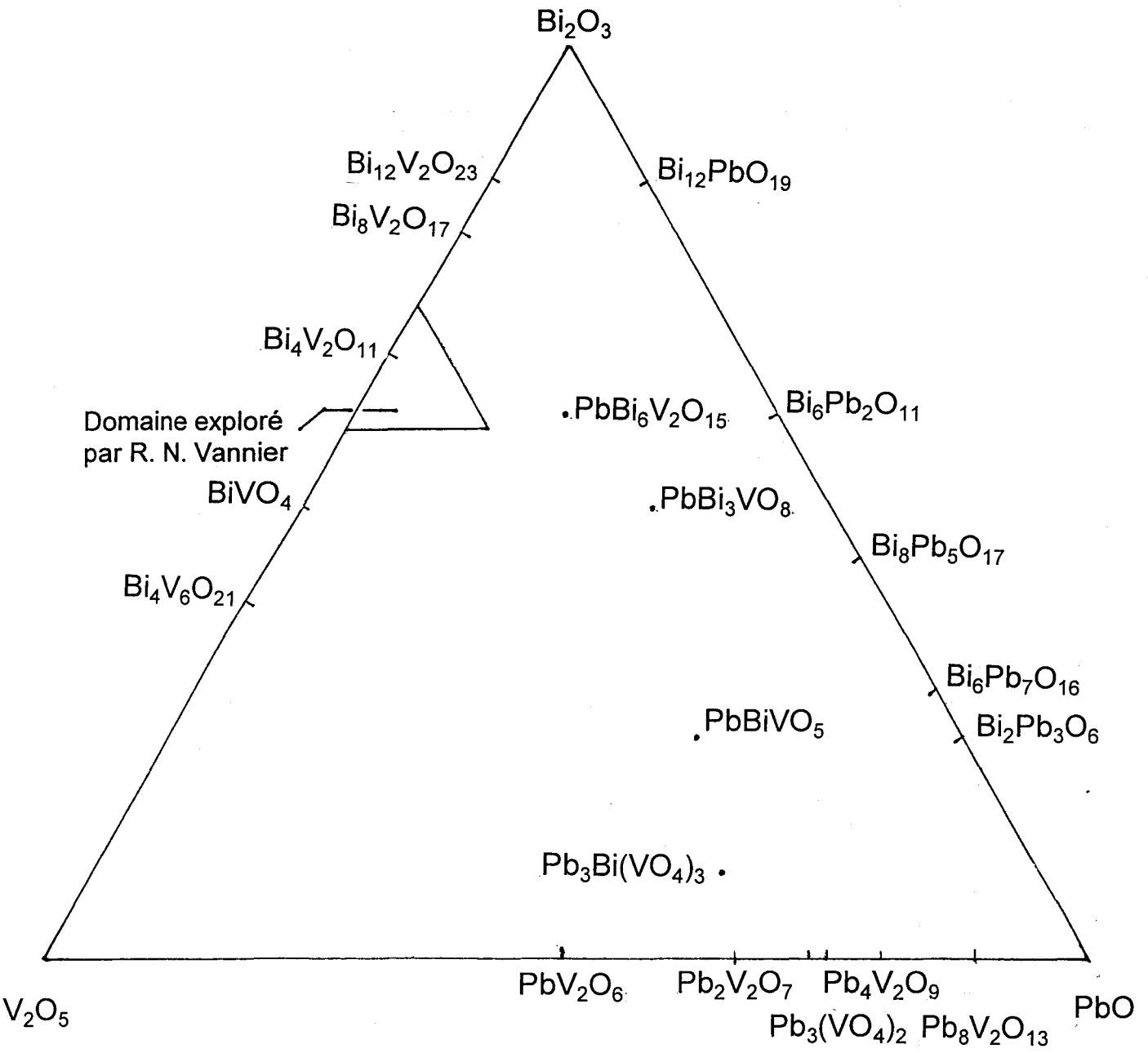


Figure III.4 : Diagramme ternaire $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$

III.2. Synthèse

Les synthèses sont réalisées par réaction à l'état solide des oxydes préalablement traités, à 300°C pour V_2O_5 et 600°C pour Bi_2O_3 et PbO . Les mélanges stoechiométriques des oxydes sont homogénéisés par broyage en mortier d'agate et placés dans une nacelle d'or. Un premier traitement thermique est réalisé à 570°C de façon à faire réagir V_2O_5 et à éviter ainsi la fusion qui se produit à 690°C. Le mélange est alors porté à 700°C pendant une durée variant de un jour à une semaine jusqu'à réaction complète et reproductibilité des clichés de diffraction X. Les produits sont ensuite trempés à l'air depuis la température de synthèse finale.

III.3. Domaine de solution solide de type sillénite

Des composés de structure type sillénite apparaissent fréquemment dans les domaines riches en bismuth de systèmes binaires à base d'oxyde de bismuth. La structure de référence a été déterminée par Abrahams *et al.* [49] pour $Bi_{12}GeO_{20}$. Depuis, une controverse est apparue et deux modèles sont utilisés. Pour certains auteurs, dont Abrahams, le bismuth est présent au degré d'oxydation +5 dans des sites tétraédriques, ce qui conduit à un nombre de vingt atomes d'oxygène par formule [50, 51]. D'autres contestent la présence de $Bi(V)$: le bismuth existe alors au

degré +3 et une partie des sites tétraédriques est inoccupée. Ainsi, la forme γ de Bi_2O_3 est formulée $\text{Bi}_{12}[\text{Bi}_{0,80}\square_{0,20}]\text{O}_{19,20}$ [52, 53].

Par ailleurs, certaines phases, telle que $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$, sont stables alors que d'autres sont métastables. Il est donc possible que l'existence de ces deux modèles soit en rapport avec la stabilité des phases. Mais nous n'entrerons pas plus avant dans ces considérations.

III.3.1. Investigation

Lors de l'exploration de la ligne $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dans le système ternaire, les clichés de certains produits riches en bismuth, synthétisés à 700°C puis trempés à l'air, ont montré les raies caractéristiques d'une phase de type sillénite. Afin de trouver éventuellement des composés dont le cliché s'indexe entièrement dans la maille cubique de ce type structural, des synthèses ont été réalisées pour des compositions situées sur des lignes parallèles à l'axe $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$, c'est-à-dire à taux de bismuth constant, et sur des lignes ayant pour origine Bi_2O_3 , c'est-à-dire à rapport $\text{PbO}/(\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5)$ constant. Un certain nombre de compositions ont répondu à cette attente et un domaine d'existence de la phase sillénite pure a pu être tracé. La figure III.5 montre les limites de ce domaine.

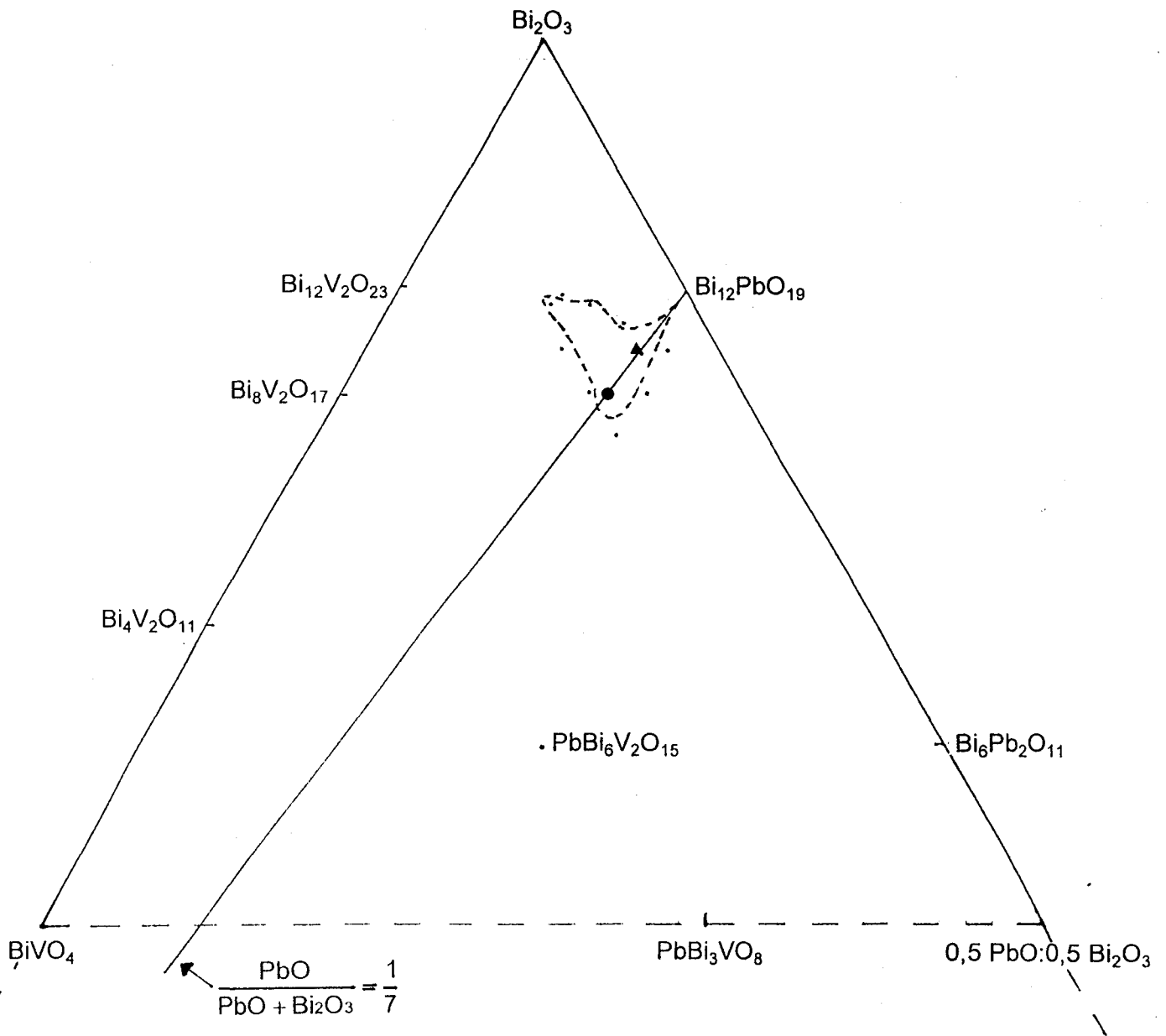


Figure III.5 : Diagramme ternaire PbO-Bi₂O₃-V₂O₅ (détail), limites de domaine de solution solide de type sillénite

III.3.2. Comportement thermique

Il convient de souligner que ces phases de type sillénite ont été obtenues par trempe à l'air comme dans le système PbO-Bi₂O₃. Il s'avère donc nécessaire d'étudier leur comportement en fonction de la température.

Parmi tous les échantillons synthétisés, deux ont été choisis en raison de leur proximité avec la ligne définie par le rapport $\frac{\text{PbO}}{\text{PbO} + \text{Bi}_2\text{O}_3} = \frac{1}{7}$ à laquelle appartient Bi₁₂PbO₁₉. Il s'agit des compositions 0,825 Bi₂O₃ : 0,135 PbO : 0,040 V₂O₅, signalée par un triangle sur le diagramme, et 0,800 Bi₂O₃ : 0,135 PbO : 0,065 V₂O₅, notée à l'aide d'un cercle sur la figure III.5. Ceci permet d'étudier l'influence de l'introduction de V₂O₅. Ces deux compositions seront nommées par la suite à l'aide de leur taux de Bi₂O₃ x = 0,825 et x = 0,800. Bi₁₂PbO₁₉ correspond à x = 0,857.

Les ATD des compositions x = 0,825 (figure III.6) et x = 0,800 présentent au chauffage un petit pic endothermique avant la fusion. Le thermodiffractogramme de la composition x = 0,825, figure III.7, montre nettement l'apparition progressive des raies de la forme cfc. Sur le thermodiffractogramme de la composition x = 0,800 (figure III.8), ces raies sont également observées, bien que moins intenses.

Les résultats sont récapitulés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Températures de transformation de trois sillénites du diagramme ternaire

x	Source	Apparition de la forme cfc (°C)	Fusion (°C)
0,857 (Bi ₁₂ PbO ₁₉)	[9]	690	725
0,825	ATD	705	865
	Thermodiff.	708	
0,800	ATD	745	875
	Thermodiff.	≈ 765	

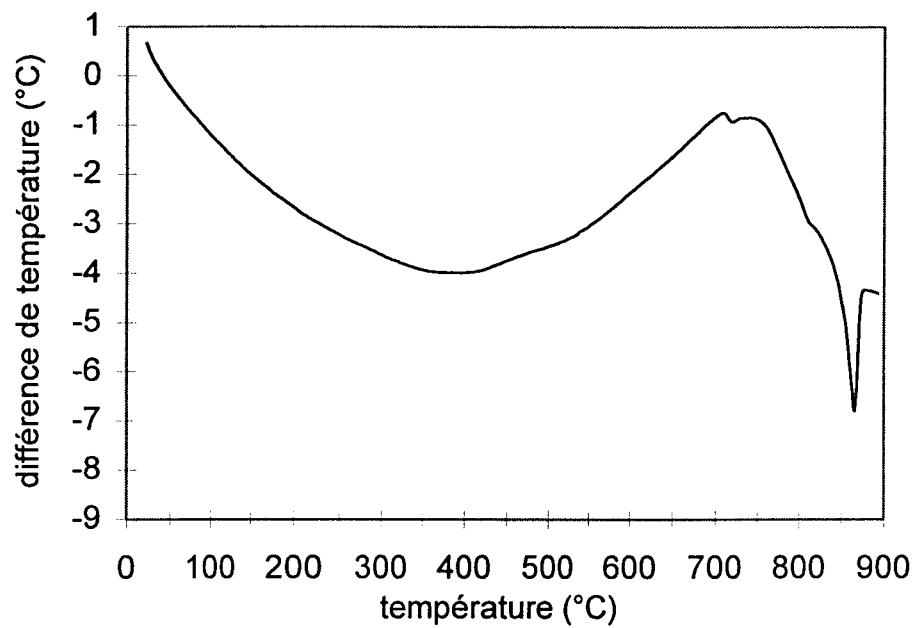


Figure III.6.: ATD de la composition $x = 0,825$

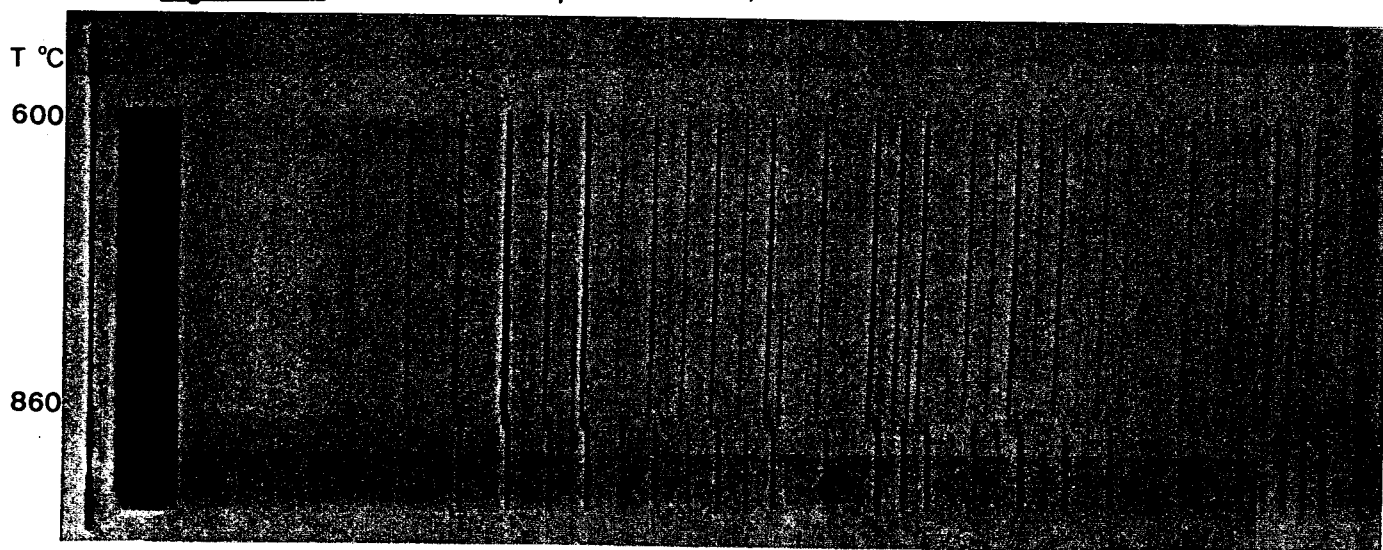


Figure III.7.: Thermodiffractogramme de $x = 0,825$

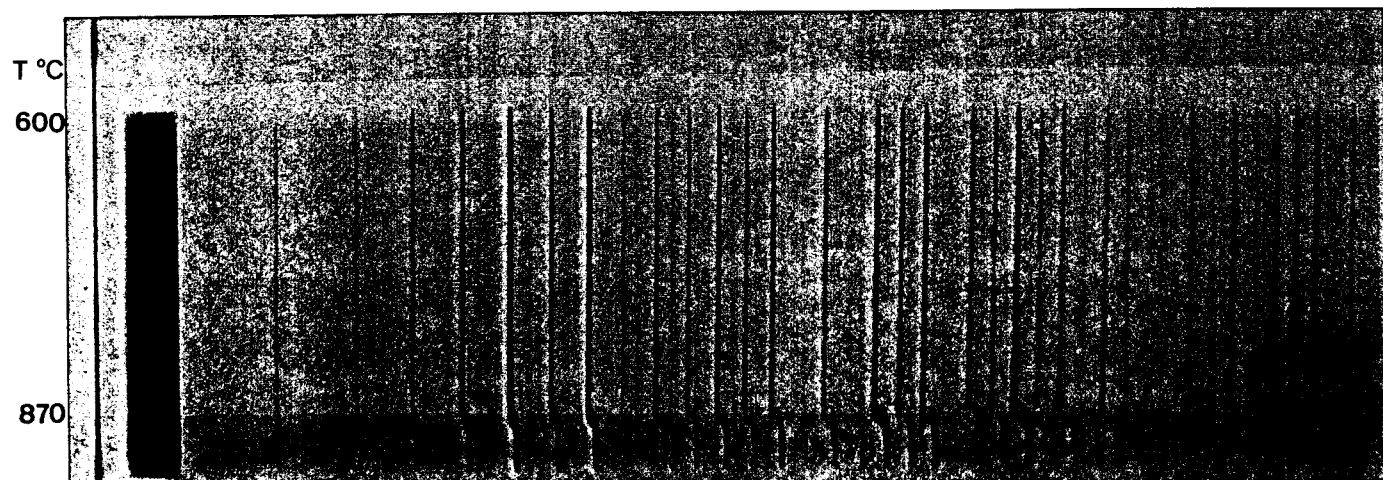


Figure III.8.: Thermodiffractogramme de $x = 0,800$

La présence simultanée des formes cfc et cc peut être due à une cinétique de transformation lente. Des diagrammes de diffraction X du composé $x = 0,800$ ont été enregistrés à 810°C toutes les heures pendant cinq heures puis toutes les 2 heures et demie. Ils sont présentés sur la figure III.9. Les réflexions attribuées à la forme cfc sont indexées. Les raies du porte-échantillon en platine apparaissent également sur les diagrammes.

L'évolution de l'intensité de trois raies de la forme cfc en fonction du temps est présentée sur la figure III.10. Leur intensité relative est évaluée par rapport à la réflexion la plus intense de la forme sillénite. On constate que si cette dernière ne disparaît pas totalement, la formation de la cfc se fait lentement cependant avec le temps.

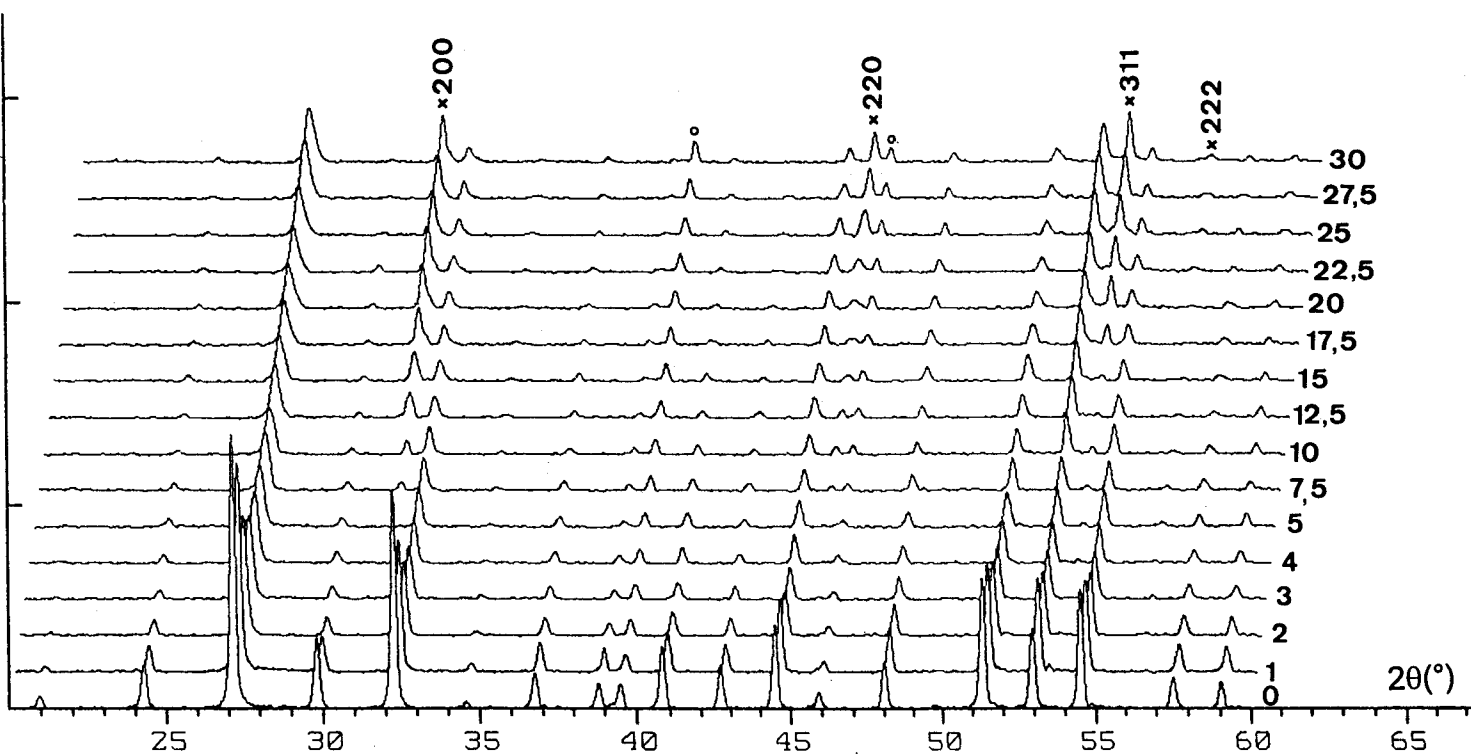


Figure III.9. : Diffractogrammes X de $x = 0,825$ à 810°C en fonction du temps

(heures) ; ° platine ; × cfc

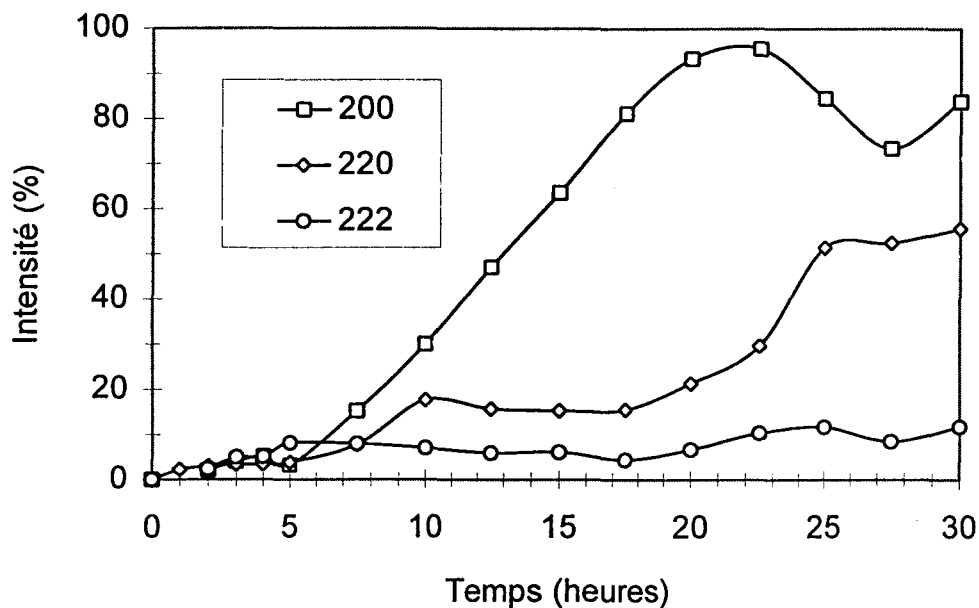


Figure III.10 : Evolution de l'intensité relative de certaines raies caractéristiques de la forme cfc en fonction du temps, à 810°C

Des mesures de conductivité ont également été réalisées. Elles sont présentées sur la figure III.11.

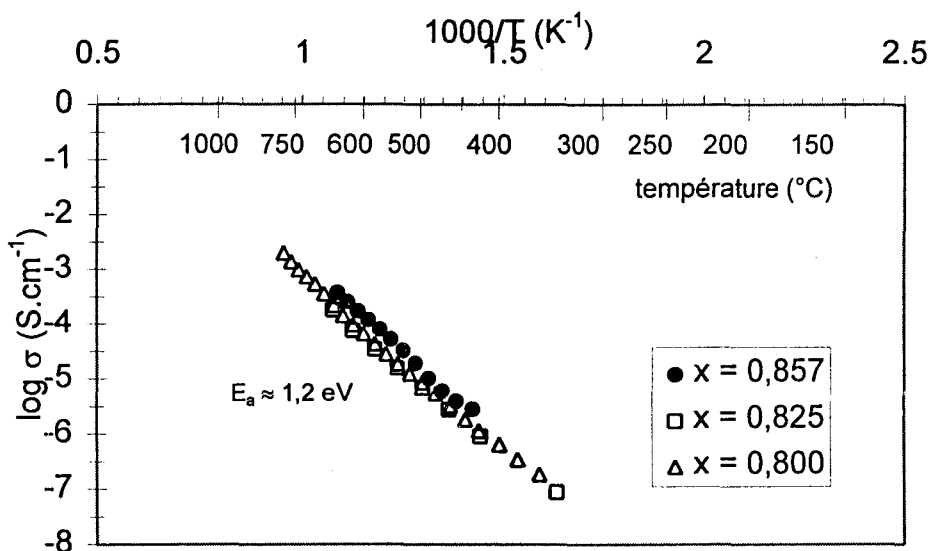


Figure III.11 : Diagramme d'Arrhénius de la conductivité pour trois sillénites

Comme pour $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$, les phases substituées contenant du vanadium manifestent un comportement de type semi-conducteur. La présence de ce dernier diminue la conductivité d'un demi ordre de grandeur. Par contre, les énergies d'activation, sont comparables, de l'ordre de 1,2 eV. L'apparition de la forme cfc n'est toutefois pas décelée. Ceci peut paraître surprenant car les températures maximales de mesure correspondent à des valeurs pour lesquelles la transformation en cfc est partielle pour les échantillons $x = 0,800$ et $x = 0,825$. Cependant, les mesures effectuées antérieurement ont montré que le mécanisme de conduction devient de type ionique lors de la transition sillénite \rightarrow fluorine. Il en est vraisemblablement de même dans le cas des échantillons contenant du vanadium mais la persistance d'une quantité non négligeable de sillénite pourrait jouer dans ce cas un rôle bloquant vis-à-vis des ions O^{2-} , empêchant ainsi l'observation de l'accroissement de conductivité devant normalement accompagner la transition.

III.3.3. Conclusion

L'introduction de vanadium dans $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ conduit à un agrandissement du domaine d'existence en température de la phase cfc mais il s'agit ici d'une coexistence avec la forme sillénite, cubique centrée. Cette forme étant stable, il s'agit d'un domaine de solution solide de $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$, au moins à proximité de la

$$\text{ligne} \frac{\text{PbO}}{\text{PbO} + \text{Bi}_2\text{O}_3} = \frac{1}{7}.$$

On connaissait déjà l'existence de nombreux oxydes de bismuth mixtes, de type sillénite, avec un métal autre que le bismuth. Il s'agit ici d'un exemple de composés contenant deux autres métaux, de formulation $\text{Bi}_{12(1-y)}\text{Pb}_{1-y}\text{V}_{2y}\text{O}_{19-14y}$ $y \leq \frac{1}{3}$, c'est-à-dire $x=0,800$.

III.4. Les composés définis originaux

III.4.1. Le système binaire PbO-BiVO₄

Les compositions étudiées correspondent à la formule $Pb_{1-x}Bi_xV_xO_{1+3x}$ avec x variant de 0 à 1. Des synthèses ont été réalisées sur cette ligne du système ternaire afin de rechercher l'existence éventuelle d'une solution solide de type $PbBiVO_5$ ($x = 0,5$). Deux nouveaux composés définis ont été identifiés, qui ne sont pas signalés par Jie *et al.* [47]. Il s'agit de Pb_4BiVO_8 ($x = 0,2$) et Pb_2BiVO_6 ($x = 1/3$). Le tableau III.2 présente les compositions des différentes phases du système binaire PbO-BiVO₄, formulées $Pb_{1-x}Bi_xV_xO_{1+3x}$.

Tableau III.2 : Compositions du système binaire PbO-BiVO₄

x	Phases identifiées
x = 0	PbO
0 < x < 0,20	PbO + Pb ₄ BiVO ₈
x = 0,20	Pb ₄ BiVO ₈
0,20 < x < 1/3	Pb ₄ BiVO ₈ + Pb ₂ BiVO ₆
x = 1/3	Pb ₂ BiVO ₆
1/3 < x < 0,50	Pb ₂ BiVO ₆ + PbBiVO ₅
x = 0,50	PbBiVO ₅
0,50 < x < 1	PbBiVO ₅ + BiVO ₄
x = 1	BiVO ₄

Il existe donc trois composés définis pour ce système binaire, qui peuvent s'écrire $n\text{PbO}\cdot\text{BiVO}_4$, $n = 1, 2$ et 4 . Ils sont reportés sur le diagramme ternaire de la figure III.12.

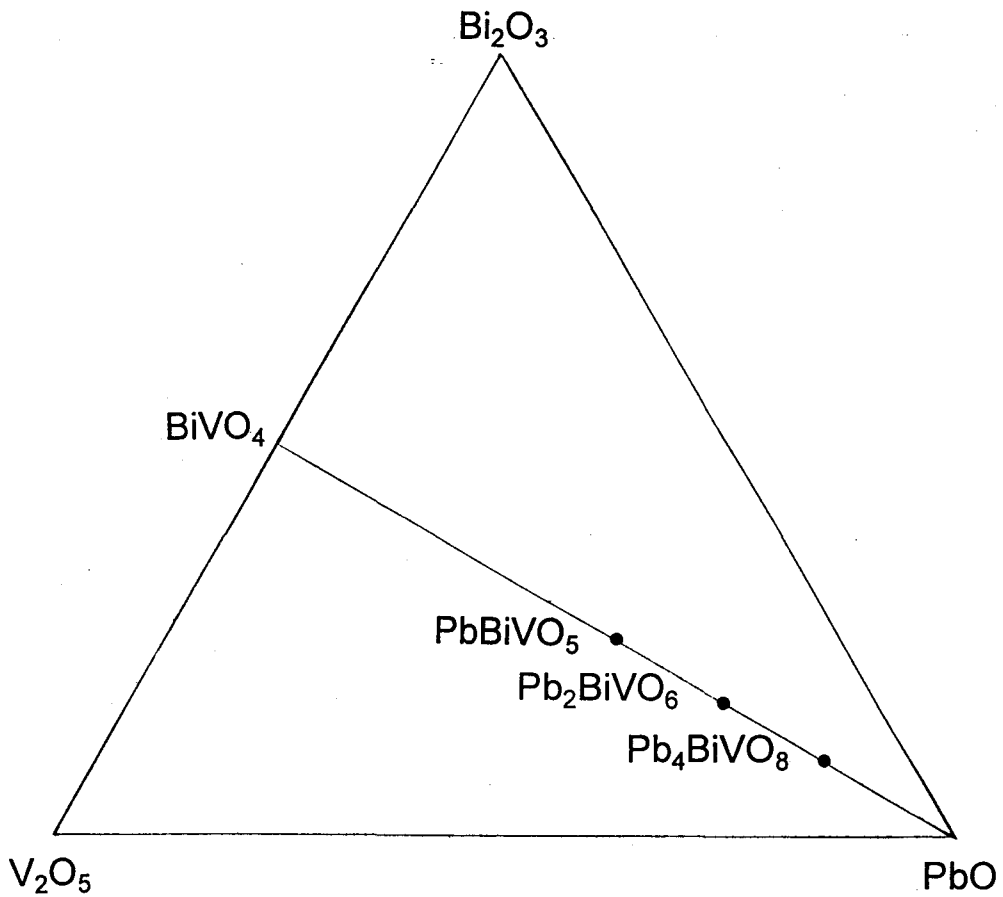


Figure III.12 : Composés définis du système binaire $\text{PbO}\cdot\text{BiVO}_4$, représentation dans le diagramme ternaire

Des synthèses réalisées dans le système ternaire ont montré qu'il n'existe pas de solution solide autour des nouveaux composés caractérisés, ni autour de PbBiVO_5 .

III.4.2. Pb_4BiVO_8

III.4.2.1. Caractérisation à température ambiante

Un diagramme de poudre a été enregistré sur le diffractomètre automatique Siemens D5000 de 12 à 65° en 2θ , par pas de $0,02^\circ$ avec un temps d'intégration de quinze secondes. Les valeurs des angles de Bragg ont été affinées grâce au logiciel Profile Fitting. Le programme d'indexation automatique TREOR [26] propose une maille de symétrie triclinique dont les paramètres indexent parfaitement le diagramme de poudre. Après affinement par méthodes des moindres carrés, on obtient :

$$\begin{array}{ll} a = 6,221(2)\text{\AA} & \alpha = 100,40(3)^\circ \\ b = 7,603(5)\text{\AA} & \beta = 102,18(2)^\circ \\ c = 10,457(4)\text{\AA} & \gamma = 90,03(3)^\circ \end{array}$$

Après plusieurs essais de synthèse, un monocristal a été obtenu par fusion et refroidissement lent d'une petite quantité de Pb_4BiVO_8 en nacelle d'or. Un test réalisé sur diffractomètre CAD4 confirme ces paramètres de maille. La faiblesse des intensités diffractées n'a pas permis d'entreprendre la résolution structurale.

La masse volumique a été mesurée sur poudre. Elle est en bon accord avec la masse volumique théorique évaluée sur la base de deux motifs par maille :

$$\rho_{\text{obs.}} = 8,57 \text{ g.cm}^{-3} \quad \rho_{\text{calc.}} = 8,49 \text{ g.cm}^{-3}$$

Le tableau III.3 présente le diagramme de diffraction des rayons X indexé. Celui-ci se présente de manière très particulière puisqu'une seule réflexion intense se manifeste. Ceci est probablement imputable à l'existence d'une orientation préférentielle des cristallites dues à l'échantillonnage. En effet, la poudre doit présenter une surface bien plane et est donc lissée sur le porte-échantillon. De plus, le cliché réalisé sur une chambre Guinier-de Wolff présente une répartition plus homogène des intensités et cette technique minimise d'ordinaire les orientations préférentielles.

Tableau III.3: Diagramme de diffraction X de Pb_4BiVO_8

h	k	l	d obs.	d calc.	I/I ₀ (%)
0	1	-1	6.599	6.609	< 1
1	0	0	6.071	6.076	1
1	0	-1	5.778	5.777	1
0	1	1	5.522	5.526	< 1
0	0	2	5.016	5.023	< 1
1	0	1	4.765	4.766	< 1
0	1	-2	4.576	4.579	< 1
0	1	2	3.853	3.852	< 1
0	2	0	3.736	3.736	< 1
1	0	2	3.518	3.518	1
0	0	3	3.347	3.348	100
1	0	-3	3.244	3.241	5
1	-2	-1	3.043	3.044	17
1	2	1	2.785	2.783	7
1	0	3	2.698	2.698	5
2	0	-3	2.541	2.537	2
2	1	1	2.511	2.510	8
1	1	3	2.407	2.412	< 1
1	2	2	2.385	2.386	< 1
2	-2	-1	2.369	2.366	< 1

h	k	l	d obs.	d calc.	I/I ₀ (%)
0	2	3	2.291	2.292	< 1
1	-2	-3	2.276	2.277	< 1
2	2	1	2.130	2.128	1
2	-1	3	2.044	2.044	1
1	-2	-4	1.942	1.943	1
0	2	4	1.926	1.926	4
2	1	3	1.904	1.904	2
3	1	1	1.818	1.817	3
2	-2	-4	1.784	1.783	1
1	-2	5	1.744	1.744	< 1
1	0	6	1.712	1.711	2
1	-2	-5	1.674	1.674	< 1
2	1	4	1.656	1.657	< 1
0	4	2	1.654	1.654	1
2	3	5	1.614	1.614	1
3	3	-1	1.590	1.591	< 1
1	-1	6	1.557	1.557	< 1
2	-1	-6	1.533	1.535	1
4	-1	-1	1.522	1.523	1
2	2	4	1.506	1.505	1
4	1	-4	1.436	1.436	1

III.4.2.2. Evolution en fonction de la température

L'analyse thermique différentielle (figure III.14) ne présente aucun pic avant l'endotherme de fusion à 780°C. Le cliché du résidu de l'ATD est identique à celui à température ambiante, la fusion est donc certainement congruente. Un thermodiffractogramme (figure III.15) a été réalisé entre 20 et 750°C sur un échantillon pulvérulent. Aucune modification du cliché n'est observée, ce qui confirme l'absence de transition de phase.

Des mesures de conductivité en fonction de la température ont été effectuées sur une pastille frittée à 750°C, de compacité 88%. Le diagramme d'Arrhénius, reproduit figure III.13, ne montre aucune modification pouvant être attribuée à une transition de phase. Les cycles chauffage-refroidissement successifs sont reproductibles une fois le premier chauffage réalisé. Pb_4BiVO_8 manifeste un comportement de semi-conducteur, la valeur de σ est peu élevée ($\sigma = 2.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 500°C), l'énergie d'activation est importante ($E_a = 1,1 \text{ eV}$).

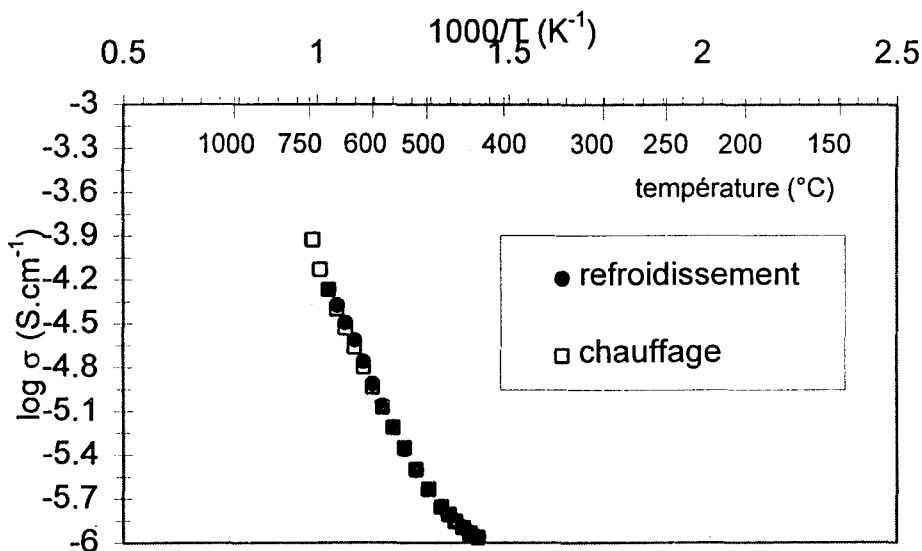


Figure III.13 : Diagramme d'Arrhénius de la conductivité de Pb_4BiVO_8 en fonction de la température

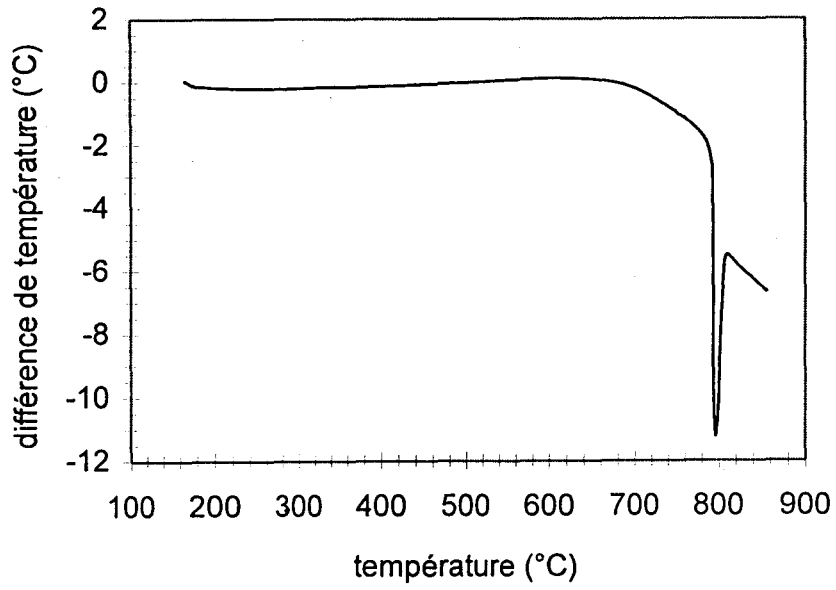


Figure III.14 : ATD de Pb_4BiVO_8

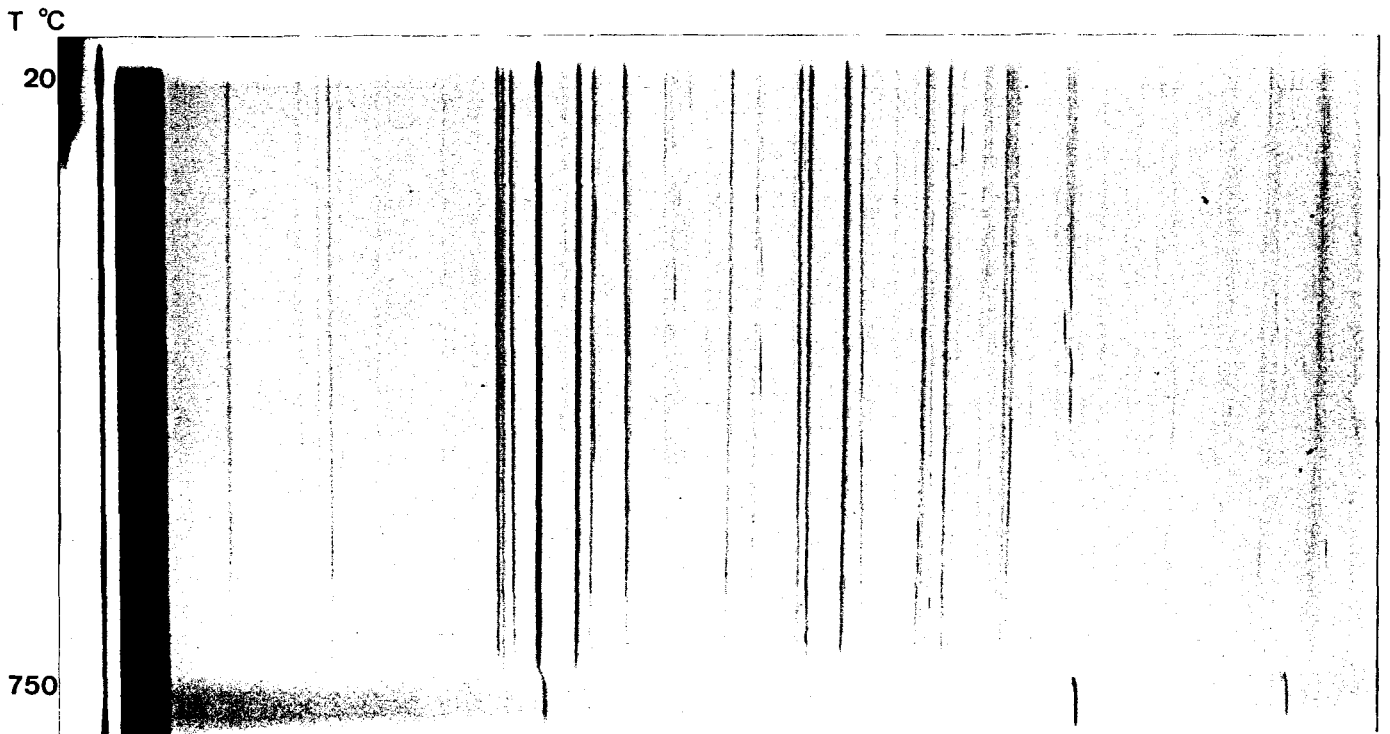


Figure III.15 : Thermodiffractogramme de Pb_4BiVO_8

III.4.3. Pb_2BiVO_6

Contrairement à l'habitude et pour des raisons de clarté, l'étude en fonction de la température sera présentée avant l'étude et la caractérisation cristallographique à température ambiante.

La composition 2:1 du système binaire PbO-BiVO_4 correspond à la formule Pb_2BiVO_6 . Synthétisé à 700°C puis trempé à l'air, le cliché X de ce produit est très complexe ; il ne correspond à aucune référence du fichier JCPDS ni à un mélange de phases.

De nombreux composés de formule $\text{M}^{\text{II}}_2\text{M}^{\text{III}}\text{XO}_6$ sont connus. Les cations pentavalents X les plus couramment rencontrés sont V^{5+} , P^{5+} , As^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} . Certains adoptent une structure type perovskite : $\text{Pb}_2\text{FeNbO}_6$, $\text{Pb}_2\text{NiNbO}_6$ [54], $\text{Pb}_2\text{YbNbO}_6$, $\text{Pb}_2\text{LuTaO}_6$ [55], d'autres une structure pyrochlore : $\text{Pb}_2\text{SbNbO}_6$ [56], $\text{Pb}_2\text{BiTaO}_6$ [57]. Un grand nombre d'entre eux sont ferroélectriques [58, 59]. Des composés isoformulaires de Pb_2BiVO_6 ayant un cation divalent autre que le plomb ont récemment été identifiés : Mg_2BiXO_6 ($\text{X} = \text{V}$ [60], P , As [61]), Cu_2BiXO_6 ($\text{X} = \text{V}$ [61], P [62]) ; ceux-ci étant isostructuraux. Le diffractogramme X de Pb_2BiVO_6 ne correspond à aucun de ces types structuraux.

III.4.3.1. Etude en fonction de la température : mise en évidence du polymorphisme

Une ATD (figure III.16) montre l'apparition, au chauffage, de deux pics endothermiques avant la fusion, qui se produit à 780°C . Au refroidissement, seul un pic exothermique est visible à 460°C . Le cliché X du résidu en fin d'ATD est

identique à celui de la phase initiale. Un thermodiffractogramme (figure III.17) met en évidence l'existence de trois transitions de phase. Les quatre phases obtenues successivement lors de la montée en température seront appelées α , β , γ et δ . La trempe de δ conduit à α .

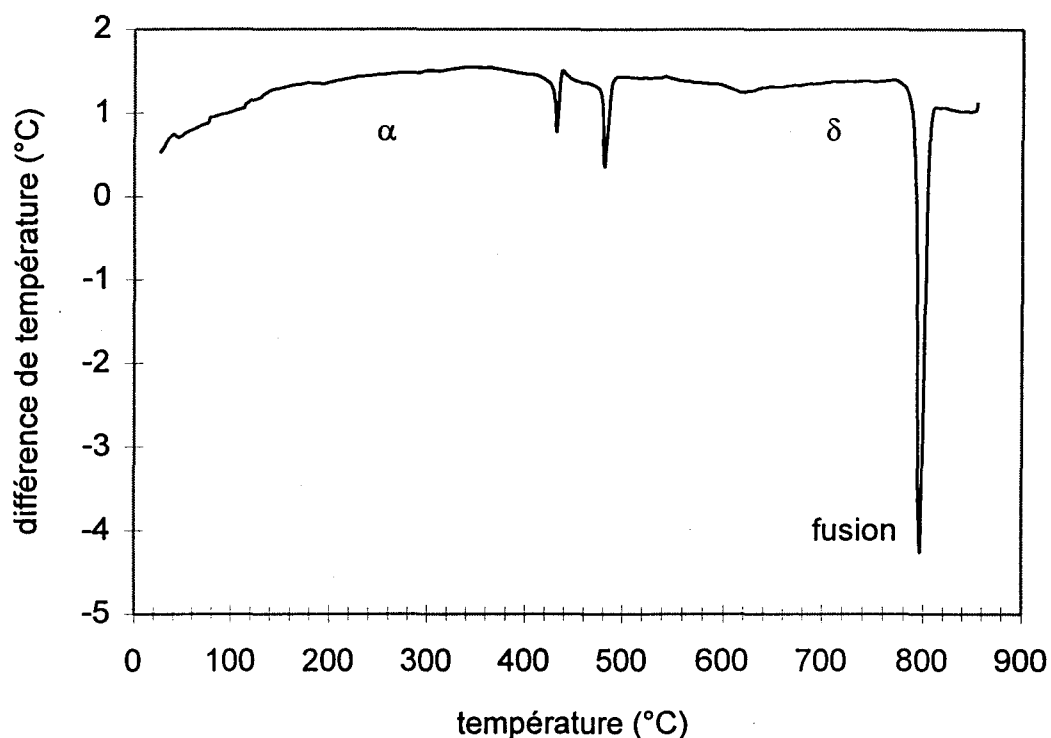
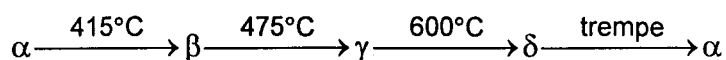


Figure III.16: ATD de Pb_2BiVO_6 α

L'interprétation de ces deux analyses conduit à la séquence de transitions suivante :



Les deux pics de l'ATD correspondent aux transitions $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \gamma$. La transition $\gamma \rightarrow \delta$ n'est accompagnée d'aucun effet thermique décelable. Le pic exothermique observé au refroidissement correspond à la transition $\delta \rightarrow \alpha$.

Une ATG réalisée à $1^\circ\text{C}/\text{mn}$, de la température ambiante à 700°C , ne montre aucune modification de masse.

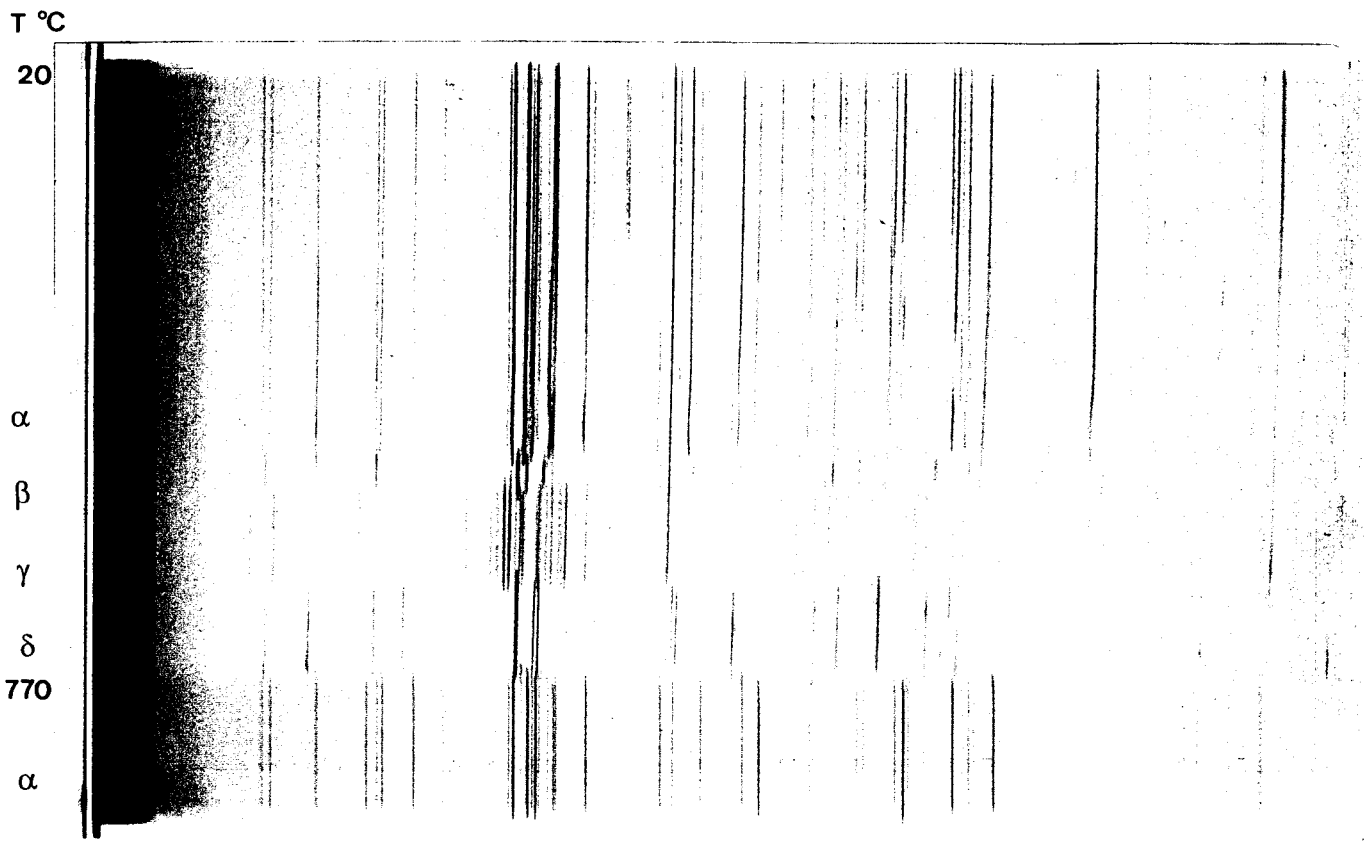


Figure III.17 : Thermodiffractogramme de $Pb_2BiVO_6 \alpha$

Des essais d'obtention de pastilles par mise en forme de bloc fondu et refroidissement à 10°C/heure ont été menés dans le but de remédier à la mauvaise tenue mécanique des pastilles frittées à 735°C. Ce but n'a pas été atteint mais le produit, après un tel traitement thermique, prend la forme γ .

A ce stade, une question se pose : de α ou γ , quelle est la forme stable à température ambiante ?

Il semble que γ soit la forme thermodynamiquement stable puisqu'elle est obtenue par refroidissement lent. Mais ceci impliquerait la présence d'un pic exothermique sur l'ATD (figure III.16) correspondant au retour à l'état stable, alors que uniquement deux pics endothermiques sont observés. En vue d'éclairer ce problème, des analyses complémentaires se sont avérées nécessaires.

4.3.2. Stabilité des différentes formes

Analyses thermiques de la forme α

Une analyse calorimétrique (figure III.18) a été réalisée au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Thermodynamique Métallurgique, URA CNRS 158 (Nancy) sur un appareil plus sensible.

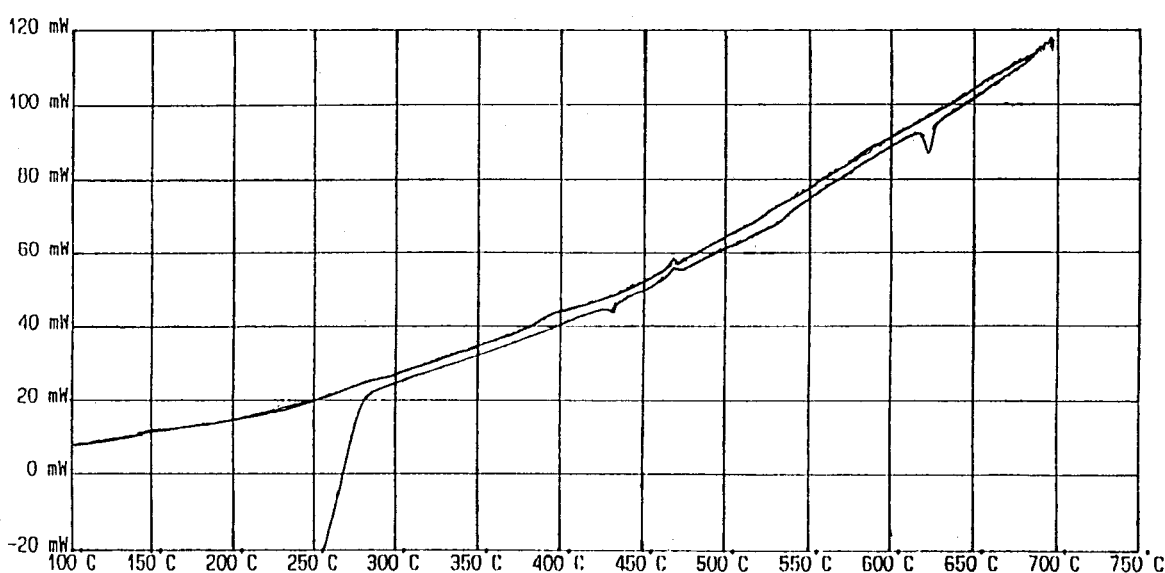
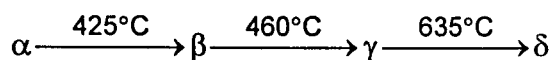


Figure III.18 : Analyse calorimétrique de $Pb_2BiVO_6 \alpha$ ($10^\circ C/h$)

La vitesse de chauffe ($10^\circ C/h$ soit $0,17^\circ C/mn$) est du même ordre de grandeur que celle à laquelle a été réalisé le cliché de thermodiffraction X ($0,3^\circ C/mn$). La courbe présente au chauffage un pic endothermique à $425^\circ C$, un pic exothermique à $460^\circ C$ et un pic endothermique à $635^\circ C$. Les trois transitions de phases observées sur le thermodiffractogramme X sont donc bien caractérisées. La convergence des résultats obtenus par ces deux techniques permet de proposer la séquence de transitions



Il n'y a qu'un pic exothermique au refroidissement à 460°C, il s'agit selon toute vraisemblance de la transition $\delta \rightarrow \alpha$.

L'ATD décrite précédemment (figure III.16) et une DSC, présentée sur la figure III.19, peuvent être interprétées d'une façon cohérente avec cette dernière analyse :

L'ATD présente uniquement deux endothermes, l'un à 415°C et l'autre à 475°C. Le premier est relatif à la transition $\alpha \rightarrow \beta$. Le second peut être attribué à $\beta \rightarrow \delta$ et dans ce cas, la transition $\beta \rightarrow \gamma$ ne se produit pas en raison de la vitesse de chauffage trop rapide ; ou bien il peut correspondre à la transition $\gamma \rightarrow \delta$ et le pic exothermique de la transition $\beta \rightarrow \gamma$ n'est pas visualisé, en raison de son caractère faiblement énergétique. Comme précédemment, le pic à 460°C au refroidissement correspond à la transition $\delta \rightarrow \alpha$. La DSC présente les mêmes pics et peut être interprétée de manière identique.

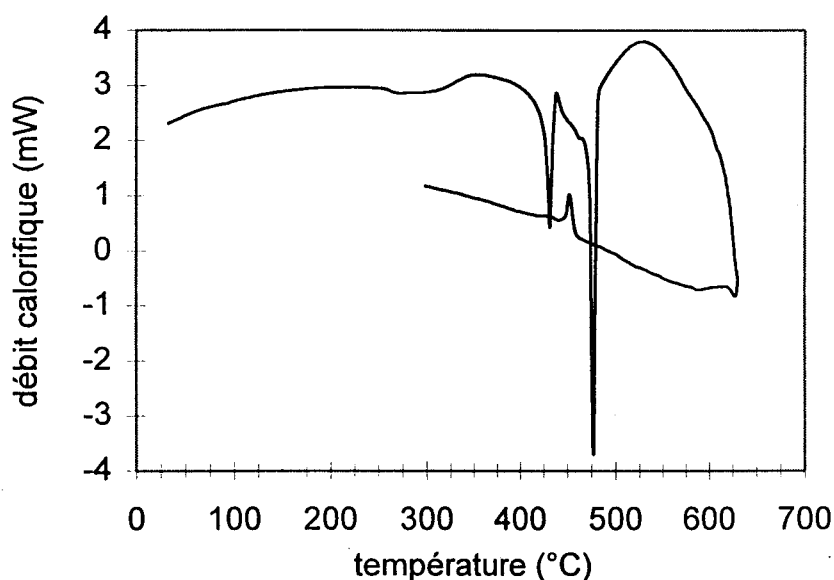


Figure III.19 : DSC de $\text{Pb}_2\text{BiVO}_6 \alpha$.



Obtention de la forme γ à température ambiante

Différents traitements thermiques ont été appliqués à Pb_2BiVO_6 sous forme α afin de déterminer les conditions d'obtention des autres variétés. Ils sont schématisés sur la figure III.20. Ils sont nommés en fonction de la forme initiale du produit (A pour α et G pour γ), de la température maximale de traitement et du mode de refroidissement (TA pour trempe à l'air, RL pour refroidissement lent ($10^\circ\text{C}/\text{h}$) et FC pour four coupé). Par exemple, A700TA indique que la forme α a été portée à 700°C et finalement trempée à l'air. Le chauffage est toujours réalisé à $100^\circ\text{C}/\text{h}$. Le produit est trempé à l'air à la température indiquée par un tiret, par exemple 460°C dans le cas de G550TA. Lorsque la température maximale atteinte n'est pas la température à partir de laquelle la trempe est effectuée, comme dans le cas précité, le refroidissement de l'une à l'autre est réalisé à $10^\circ\text{C}/\text{h}$.

Pour les recuits et les refroidissements lents, une petite quantité de poudre est placée dans une nacelle d'or. Lorsqu'une trempe à l'air est nécessaire, de la poudre en suspension dans l'éthanol absolu est déposée sur une feuille d'or ; après traitement thermique approprié, celle-ci est plaquée rapidement à la sortie du four sur un carreau de céramique à température ambiante, de façon à améliorer l'efficacité de la trempe.

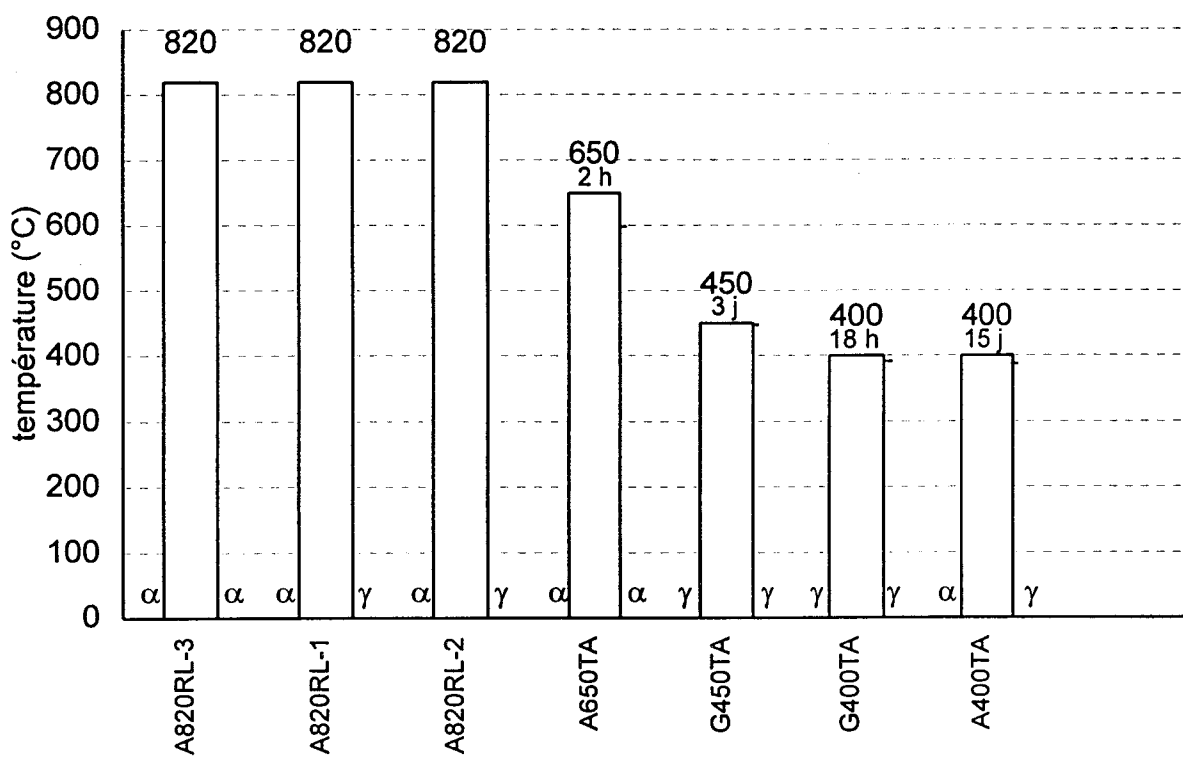
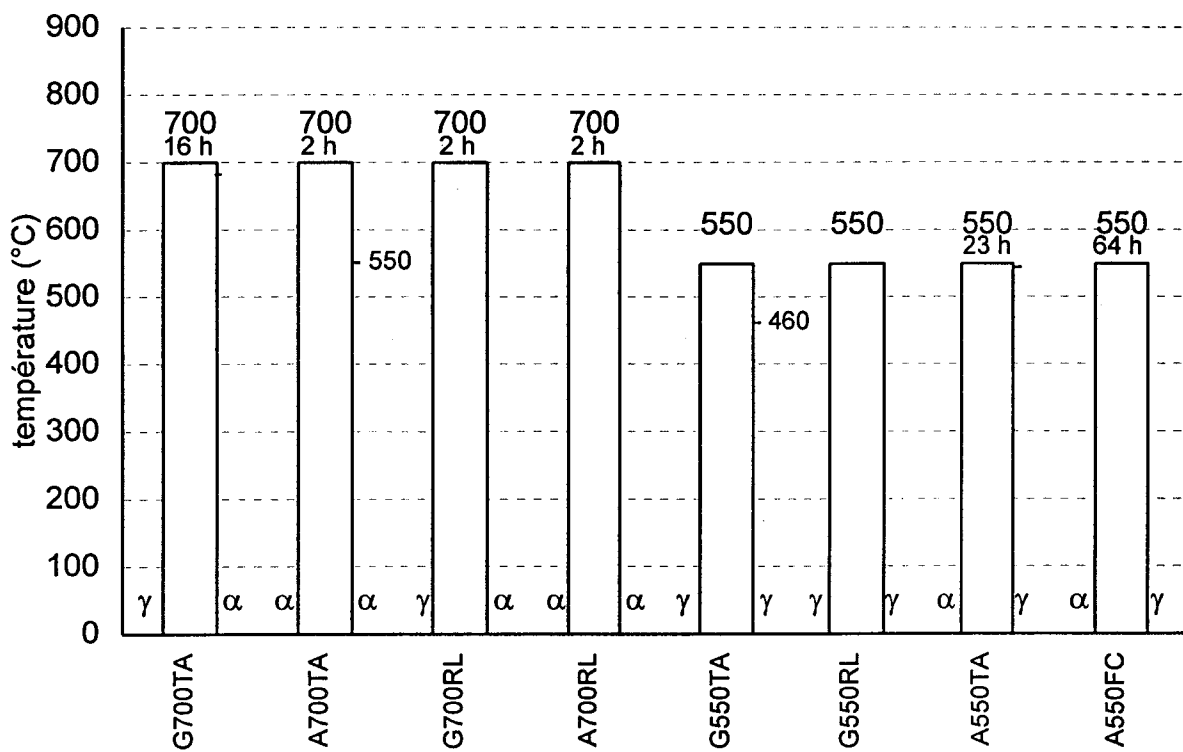


Figure III.20 : Traitements thermiques appliqués à Pb_2BiVO_6

La forme γ est obtenue à partir de α lors des traitements thermiques A820RL-1 et 2, A550FC, A550TA et A400TA.

Les traitements thermiques A820RL correspondent aux essais de mise en forme de pastille par bloc fondu décrits précédemment. Pour A820RL-1, le tube d'or était placé sous atmosphère ambiante et pour A820RL-2, il était placé dans un tube de silice scellé sous vide. Dans chaque cas, le tube contenait en fin de cycle de chauffe un mélange de poudre et de blocs opaques dont le cliché de diffraction est celui de la forme γ .

Les traitements A550FC, A550TA et A400TA indiquent qu'un recuit de 23h à 550°C ou de 15 jours à 400°C est nécessaire pour obtenir la forme γ à partir de α .

Ces essais ont permis la détermination de certaines conditions d'obtention de γ à température ambiante. Dans un premier temps, il faut synthétiser Pb_2BiVO_6 sous forme α puis un recuit de 24h à 550°C permet de l'obtenir sous forme γ .

Analyses thermiques de la forme γ

L'ATD (figure III.21) réalisée à 5°C/mn présente un pic endothermique à 660°C avant la fusion à 780°C, le cliché en fin de cycle est celui de α . Le pic au chauffage correspond à la transition $\gamma \rightarrow \delta$; ceci est confirmé par le thermodiffractogramme (figure III.22) réalisé à 0,3°C/mn. Ce diagramme montre que comme précédemment, la trempe de δ conduit à α .

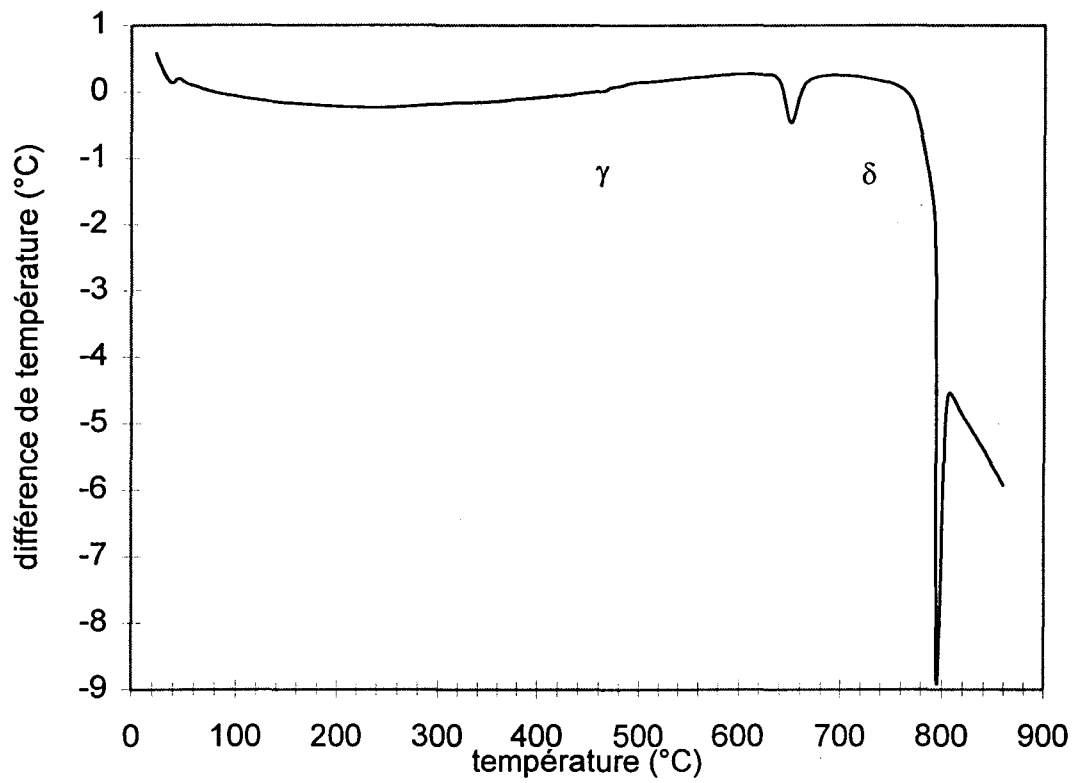


Figure III.21 : ATD de $Pb_2BiVO_6 \gamma$

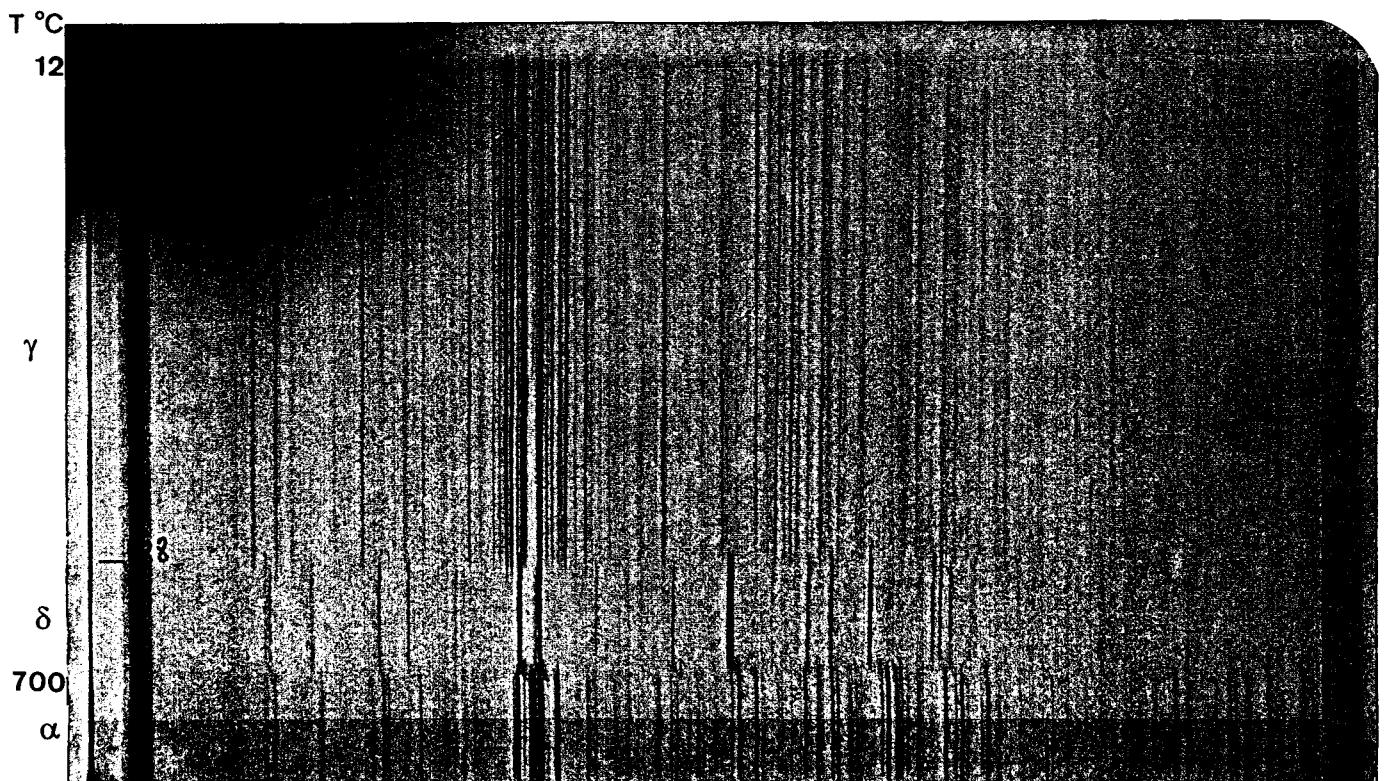


Figure III.22 : Thermodiffractogramme de $Pb_2BiVO_6 \gamma$

Afin d'identifier les phénomènes qui se produisent au refroidissement, et d'attribuer avec certitude le pic observé lors des refroidissements à la transition $\delta \rightarrow \alpha$, une ATD a été réalisée avec une succession de deux cycles thermiques à partir du produit sous forme γ : on chauffe l'échantillon au-delà de la formation de δ puis il est refroidi jusqu'à environ 200°C ; il est ensuite porté à la fusion et à nouveau refroidit.

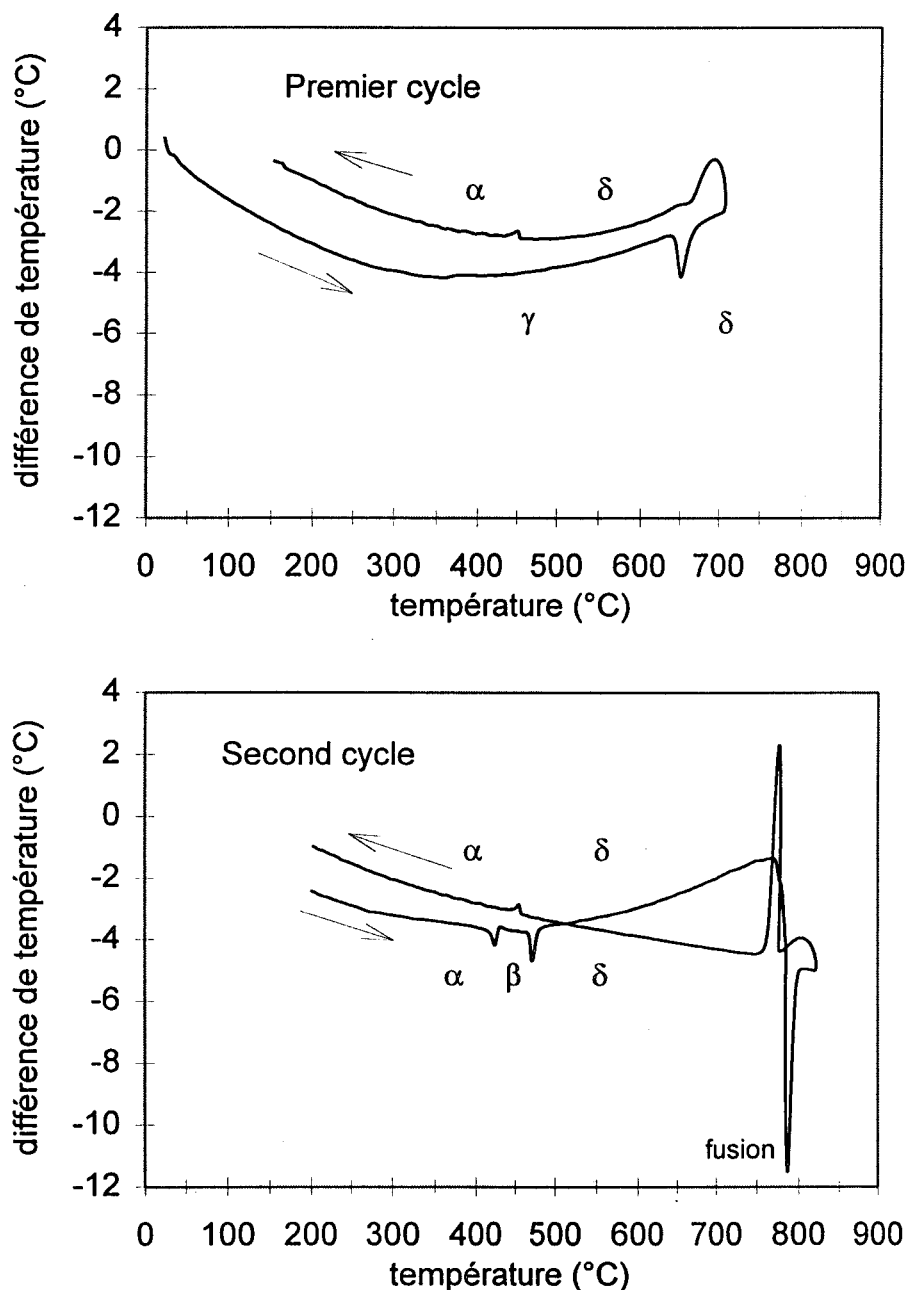
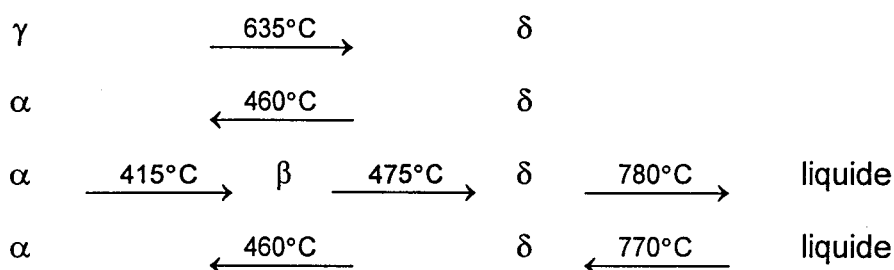


Figure III.23: Cycles d'ATD de Pb_2BiVO_6 : premier cycle (a) et second cycle (b)

L'interprétation est faite en comparant les figures III.16 et III.23a d'une part et III.21 et III.23b d'autre part. Le premier cycle est identique à l'ATD de la forme γ . On observe la présence d'un pic exothermique au refroidissement. Le deuxième cycle est identique à l'ATD de la forme α (figure III.16). Le pic au refroidissement du premier cycle correspond donc à la formation de la forme α . Au cours de cette analyse, le produit a subi les transformations suivantes :



Les traitements thermiques G550TA, G550RL, G450TA et G400TA indiquent que la forme γ est conservée jusqu'à la température de la transition $\gamma \rightarrow \delta$, quelque soit la durée des recuits et le mode de refroidissement.

Le traitement thermique G700TA confirme l'obtention de α à partir de δ quelque soit la phase initiale.

Les traitements thermiques A700RL et G700RL confirment l'attribution du pic observé au refroidissement sur la DSC à $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ à la transition $\delta \rightarrow \alpha$.

Conclusion sur le polymorphisme

Ces nombreuses analyses ont conduit au tracé du schéma de la figure III.24 qui présente l'enthalpie libre des phases en fonction de la température, l'enthalpie libre de la forme γ étant prise comme référence. Les températures qui y figurent sont celles de l'analyse réalisée à 10°C/h ; étant la plus lente, elle est la plus proche de l'équilibre thermodynamique. Il s'agit d'une représentation purement qualitative des résultats obtenus. C'est pourquoi il n'y a pas d'axe gradué pour l'enthalpie libre. Elle constitue simplement une aide à l'interprétation des phénomènes se produisant lors des traitements thermiques.

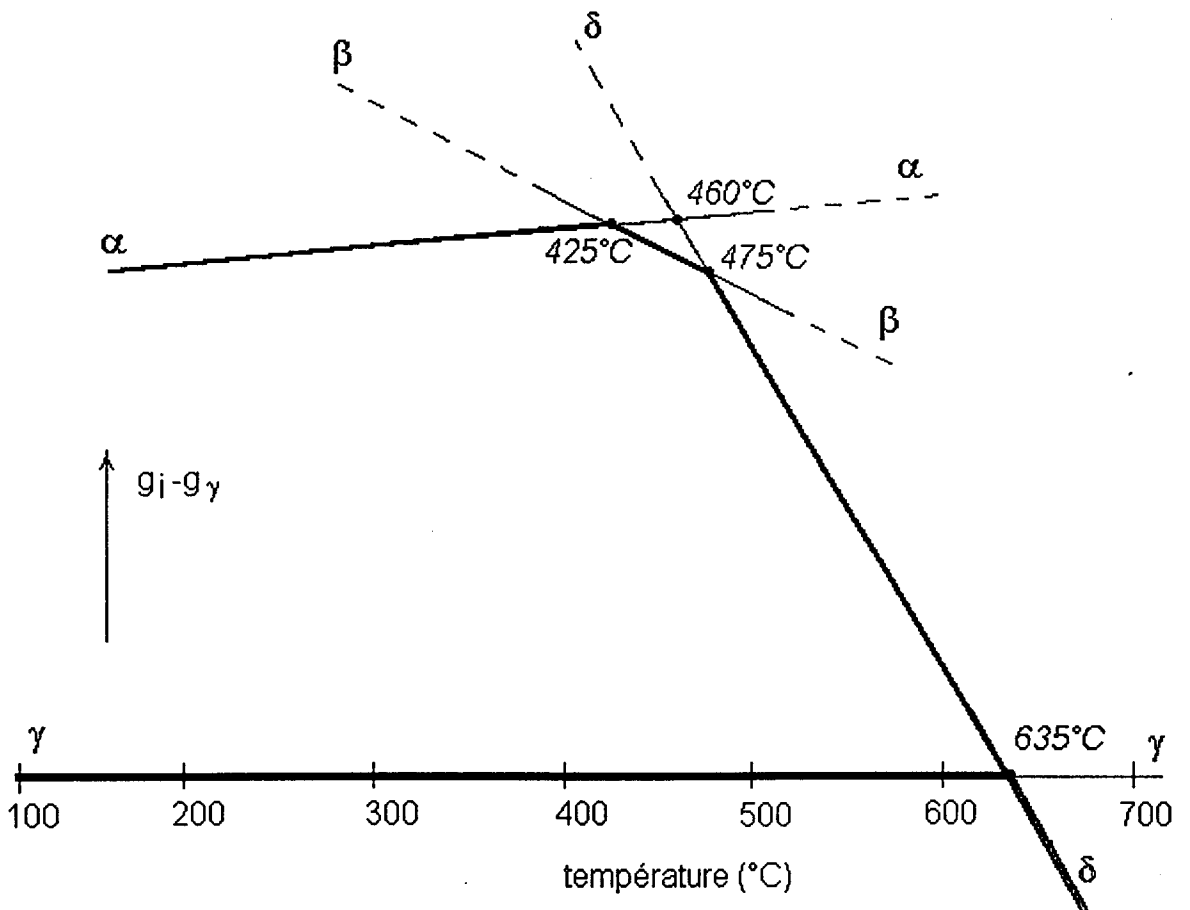


Figure III.24 : Représentation qualitative de la stabilité des formes allotropiques de Pb_2BiVO_6

Les principales conclusions quant aux transitions de phases sont les suivantes :

Au chauffage

$\alpha \rightarrow \beta$	425°C	métastable, irréversible, exothermique
$\alpha \rightarrow \gamma$	< 425°C	métastable, irréversible, exothermique, cinétique très lente
$\beta \rightarrow \gamma$	entre 425 et 475°C	métastable, irréversible, endothermique ; cinétique lente
$\gamma \rightarrow \delta$	635°C	stable, réversible, exothermique.

Au refroidissement

$\delta \rightarrow \gamma$	635°C	lorsqu'il y a eu fusion, refroidissement lent, le faible contact avec l'air ambiant étant limité (produit placé dans un tube).
$\delta \rightarrow \alpha$	460°C	dans les autres cas

La plupart des phénomènes se produisant lors du chauffage et du refroidissement de Pb_2BiVO_6 sont qualitativement éclairés. Une quantification s'avère aléatoire compte tenu de la faible énergie mise en jeu lors de certaines transitions et du domaine de température étendu des transformations. De plus, ceci ne représente que l'aspect thermodynamique mais la cinétique a également un rôle important qui mérite d'être souligné, d'autant plus qu'elle complique le travail d'interprétation des résultats. Pour mémoire, on peut rappeler le point suivant :

à partir de α , à 10°C/h, la séquence de transition est $\alpha \xrightarrow{425^\circ\text{C}} \beta \xrightarrow{460^\circ\text{C}} \gamma \xrightarrow{635^\circ\text{C}} \delta$

alors qu'à 10°C/mn, on a $\alpha \xrightarrow{415^\circ\text{C}} \beta \xrightarrow{475^\circ\text{C}} \delta$.

Et surtout : la forme α , métastable, est obtenue par réaction à l'état solide plus aisément que la forme γ , stable !

III.4.3.3. Caractérisation cristallographique

Les phases obtenues à température ambiante

Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres α et γ ont été enregistrés sur diffractomètre SIEMENS D5000 de 10 à 75° en 2θ par pas de 0,02° avec un temps d'intégration de quinze secondes. Les positions des angles de Bragg des réflexions ont été affinées à l'aide du logiciel Profile Fitting. Des essais de détermination de paramètres de maille ont été menés en utilisant le programme d'indexation automatique TREOR [26]. Aucun résultat satisfaisant n'a été obtenu.

Des essais de recristallisation ont été effectués à partir de la forme α et de la forme γ par fusion en nacelle d'or soudée puis refroidissement lent (2 à 5°C/h). Dans tous les cas, une petite quantité de la préparation était prélevée et broyée afin de réaliser un cliché de poudre : il était toujours identique à celui de la forme α , ce qui est surprenant compte tenu de la vitesse du refroidissement.

Aucun monocristal de bonne qualité n'a été obtenu mais des éclats ont été sélectionnés en raison de leur brillance et de leur transparence. Ils ont été testés par une ou plusieurs de ces techniques :

- Etude photographique par la méthode du cristal tournant et de Weissenberg
- Recherche de maille sur diffractomètre automatique quatre cercles PHILIPS
- Recherche de maille sur diffractomètre automatique Kappa Nonius CAD4

Quatre d'entre eux ont donné des résultats exploitables, en accord avec la masse volumique mesurée sur poudre α ($\rho_{\text{mesurée}} = 7,86 \text{ g.cm}^{-3}$). Ils sont présentés dans le tableau III.4. Pour mémoire, la masse volumique mesurée sur la poudre de forme γ est $\rho_{\text{mesurée}} = 7,71 \text{ g.cm}^{-3}$.

Tableau III.4 : Paramètres de maille obtenus par diverses méthodes sur quelques cristaux

monocristal		#1	#2	#3	#4
Etude photographique	paramètres	a = 14,92Å b = 23,7Å c = 15,01Å $\beta = 101,6^\circ$		a = 13,42Å b = 5,58Å c = 7,02Å $\beta = 111,9^\circ$	
	$\rho_{\text{calculée}}$	7,88		7,87	
	Z	32		3	
Diffractomètre PHILIPS	paramètres	a = 14,93Å b = 5,87Å c = 7,51Å $\beta = 101,6^\circ$			a = 14,66Å b = 5,82Å c = 7,68Å $\beta = 100,8^\circ$
	$\rho_{\text{calculée}}$	7,94			7,95
	Z	4			4
Diffractomètre NONIUS	paramètres	a = 15,00Å b = 23,5Å c = 15,02Å $\beta = 101,6^\circ$	a = 7,71Å b = 5,83Å c = 29,01Å $\beta = 94,3^\circ$		
	$\rho_{\text{calculée}}$	7,89	7,87		
	Z	32	8		

Ces paramètres de maille permettent tous d'indexer le cliché de poudre de la forme α . Il est donc impossible de trancher avec ces seules techniques. Mais l'étude photographique du cristal #3 indique qu'il est maclé. En effet, les points du réseau

réci-proque sont dédoublés à partir de la strate 1 et l'écart entre ces points augmente sur la strate 2.

Un échantillon pulvérulent de Pb_2BiVO_6 de forme α a été étudié par microscopie électronique à transmission. Les clichés de diffraction électronique obtenus sont présentés sur la figure III.25. Ils indiquent les paramètres de maille suivants :

maille monoclinique

$$a \approx 7,7 \text{ \AA}$$

$$b \approx 5,9 \text{ \AA} \quad \beta \approx 100^\circ$$

$$c \approx 29 \text{ \AA}$$

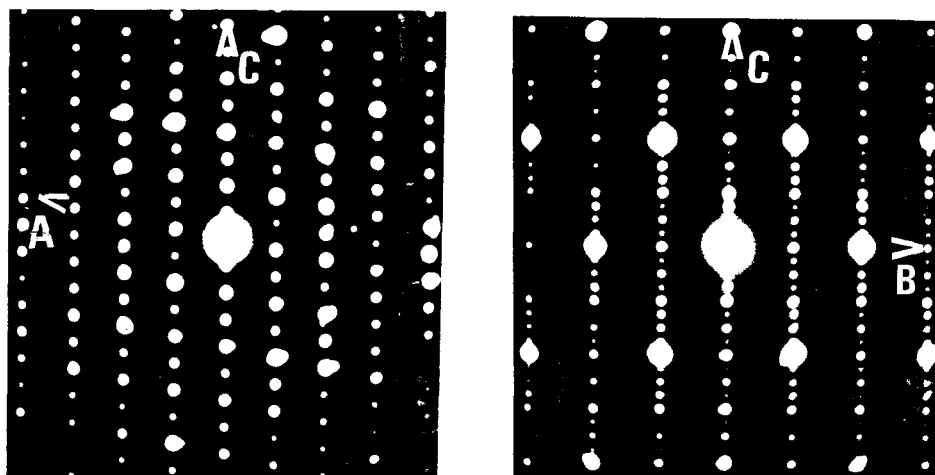


Figure III.25. : Clichés de diffraction électronique des plans (a, c) et (b, c)

Il semble donc que les paramètres obtenus sur le cristal #4 avec le diffractomètre PHILIPS soient corrects, avec une multiplication du paramètre a par 2. Les valeurs déterminées sur le cristal #2 sont également proches, avec une imprécision plus importante sur l'angle.

Après indexation du diagramme de poudre et affinement des paramètres de maille par moindres carrés, les résultats sont les suivants :

$$a = 7,642(6)\text{Å}$$

$$b = 5,812(5)\text{Å}$$

$$\beta = 100,3(1)^\circ$$

$$\rho_{\text{calc.}} = 8,11 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$Z = 8$$

$$c = 28,85(2)\text{Å}$$

Le diagramme de diffraction X est présenté dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Diagramme de diffraction X de Pb_2BiVO_6

h	k	l	d obs.	d calc.	I/I ₀ (%)
1	0	0	7.467	7.519	5
1	0	-2	7.151	7.198	3
0	1	0	5.752	5.812	15
1	0	4	4.766	4.754	4
1	1	0	4.591	4.598	10
1	1	-2	4.516	4.522	11
1	1	-4	4.092	4.067	15
2	1	-1	3.196	3.190	16
2	1	0	3.162	3.157	100
1	0	-9	3.107	3.114	4
2	1	1	3.081	3.087	11
2	1	-4	3.064	3.060	71
2	0	-7	3.037	3.041	14
1	0	8	3.013	3.008	42
2	1	2	2.992	2.988	7
2	0	5	2.909	2.904	75
0	2	1	2.892	2.891	27
2	1	4	2.728	2.736	5
2	0	6	2.721	2.716	1
2	1	-7	2.695	2.695	3
2	1	5	2.601	2.598	4
1	2	-4	2.593	2.588	2
3	0	-1	2.527	2.537	1
2	0	-10	2.487	2.490	2
3	0	-6	2.407	2.399	2
3	0	2	2.393	2.396	7
3	1	-2	2.345	2.333	3
1	0	11	2.320	2.317	7

h	k	l	d obs.	d calc.	I/I ₀ (%)
2	2	1	2.275	2.272	5
3	0	4	2.242	2.241	8
2	2	3	2.179	2.180	1
1	2	-9	2.127	2.124	5
2	2	-7	2.105	2.101	19
2	2	5	2.055	2.054	26
1	2	9	1.993	1.993	4
0	3	1	1.932	1.933	4
0	3	2	1.919	1.919	8
4	0	-4	1.904	1.903	3
2	2	-10	1.887	1.891	3
4	0	0	1.881	1.880	3
3	2	-6	1.851	1.850	9
2	2	8	1.838	1.840	9
4	1	-2	1.811	1.813	3
4	1	-5	1.795	1.796	5
4	1	2	1.738	1.738	6
3	1	9	1.729	1.729	15
4	0	-10	1.713	1.715	10
4	1	3	1.703	1.705	8
4	0	-12	1.621	1.619	9
2	3	5	1.611	1.612	3
0	1	17	1.604	1.605	6
3	1	-15	1.593	1.596	6
3	2	8	1.587	1.587	2
4	2	1	1.562	1.563	5
2	0	-18	1.556	1.557	6
3	0	-18	1.459	1.457	10

Les formes β et δ

Un cliché de thermodiffraction X a été réalisé entre 380 et 520°C de façon à étaler la zone présentant β . Le film a été impressionné une seconde fois par la diffraction de NH_4Br , afin de l'utiliser comme étalon. Les valeurs de 4θ ont été mesurées à la règle micrométrique et corrigées. On a procédé de même pour δ .

Le programme TREOR [26] a permis de trouver des paramètres de maille indexant la totalité des raies relevées pour les deux formes. Après affinement par moindres carrés, on obtient :

- pour β , à 458°C

maille orthorhombique $M_{13} = 11$ $F_{13} = 7$

$a = 8,381(6)\text{Å}$ $b = 16,65(1)\text{Å}$ $c = 4,859(6)\text{Å}$ $Z = 4$

- pour δ , à 650°C

maille quadratique $M_{20} = 11$ $F_{20} = 13$

$a = 12,110(2)\text{Å}$ $c = 9,472(8)\text{Å}$ $Z = 8$

En suivant sur le cliché de thermodiffraction X les modifications d'indexation de certaines raies au cours des transitions de phase, on a pu déterminer les matrices de passage de la forme α aux formes β et δ :

$$\begin{pmatrix} \bar{a}_\beta \\ \bar{b}_\beta \\ \bar{c}_\beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 1 & -\frac{1}{8} \\ -1 & 2 & -\frac{1}{4} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{8} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{a}_\alpha \\ \bar{b}_\alpha \\ \bar{c}_\alpha \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} \bar{a}_\delta \\ \bar{b}_\delta \\ \bar{c}_\delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & \frac{1}{4} \\ 1 & 0 & \frac{1}{4} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{a}_\alpha \\ \bar{b}_\alpha \\ \bar{c}_\alpha \end{pmatrix}$$

III.5. Conclusion

Cette première approche du système ternaire $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ permet de révéler une partie de sa richesse et de sa complexité.

Un domaine de solution solide de type sillénite a été mis en évidence. Son existence montre la possibilité d'associer deux cations à l'oxyde de bismuth au sein de ce type structural. Ceci ne modifie pas de façon sensible la conductivité de la sillénite. A haute température, pour les compositions étudiées, la coexistence systématique de formes cubique à faces centrées (fluorine) et cubique centrée (sillénite) a été observée.

Lors des investigations au sein du système binaire PbO-BiVO_4 , deux nouveaux composés définis ont été identifiés.

La maille de Pb_4BiVO_8 est de symétrie triclinique, de paramètres $a = 6,221(2)$ Å ; $b = 7,603(5)$ Å ; $c = 10,457(4)$ Å ; $\alpha = 100,40(3)^\circ$; $\beta = 102,18(2)^\circ$ et $\gamma = 90,03(3)^\circ$. Aucune transition de phase n'est identifiée avant la fusion qui se produit de façon congruente à 780°C .

Pb_2BiVO_6 est plus complexe puisqu'il présente quatre formes polymorphes, dénommées α, β, γ et δ . Le caractère métastable des formes α et β est mis en évidence. Les formes α et γ sont obtenues à température ambiante. Les paramètres

de maille de trois de ces formes sur quatre sont déterminés, ainsi que la matrice de passage de l'une à l'autre.

Jusqu'à présent, aucun essai de recristallisation n'a donné de résultat acceptable, permettant une résolution structurale sur monocristal, aussi bien pour Pb_4BiVO_8 que Pb_2BiVO_6 . En effet, lors d'une résolution structurale sur monocristal, les corrections d'absorption seront indispensables car le coefficient d'absorption μ est élevé ($\mu_{\text{Pb}_2\text{BiVO}_6} = 773 \text{ cm}^{-1}$ et $\mu_{\text{Pb}_4\text{BiVO}_8} = 881 \text{ cm}^{-1}$ avec $\lambda (\text{Mo K}\alpha) = 0,7107 \text{ \AA}$). Il est donc nécessaire d'obtenir des cristaux de forme géométrique bien définie. Ainsi, la résolution structurale de Pb_2BiVO_6 sur le cristal #4 n'a pas été amorcée en raison des difficultés rencontrées lors de l'indexation et de la mesure de ses faces. Les essais multiples et infructueux d'obtention de monocristaux non-maclés et de forme géométrique définie montrent la difficulté qu'ont ces deux composés à cristalliser macroscopiquement. Néanmoins, leur caractérisation structurale a pu être entreprise, moyennant la comparaison avec d'autres composés connus. Ceci fait l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE IV

COMPARAISON STRUCTURALE DES COMPOSES DEFINIS DES
SYSTEMES BINAIRES PbO-PbSO_4 ET PbO-BiVO_4

Introduction

Le système binaire PbO-BiVO_4 comprend trois composés définis $n\text{PbO-BiVO}_4$, $n = 1, 2, 4$. Un autre système binaire, PbO-PbSO_4 , présente également des composés définis $n\text{PbO-PbSO}_4$, $n = 1, 2, 4$ [63]. Dans les deux cas, il s'agit de systèmes binaires entre l'oxyde de plomb et un composé à anion tétraédrique.

Ces analogies autorisent à penser qu'il existe des similitudes entre les composés définis eux-mêmes. D'ailleurs, la comparaison entre les composés tels que $n = 1$, c'est-à-dire PbBiVO_5 et Pb_2SO_5 , a déjà été suggérée par Pei-Ling [47].

Dans un premier temps, un bref rappel bibliographique sera fait sur le système binaire PbO-PbSO_4 . Puis la comparaison des composés définis sera présentée.

IV.1. Le système binaire PbO-PbSO₄ : rappels bibliographiques

Les composés du système binaire PbO-PbSO₄ ont été étudiés depuis 1947 jusqu'à présent car ils se forment dans les accumulateurs au plomb lors de leur fonctionnement [64, 65].

Il existe un composé défini de formule nPbO·PbSO₄ pour n = 1, 2 et 4. Pour la valeur n = 3, seul le monohydrate 3PbO·PbSO₄·H₂O est stable [64]. Le diagramme d'équilibre de phases proposé par Esdaile est reproduit figure IV.1 [63].

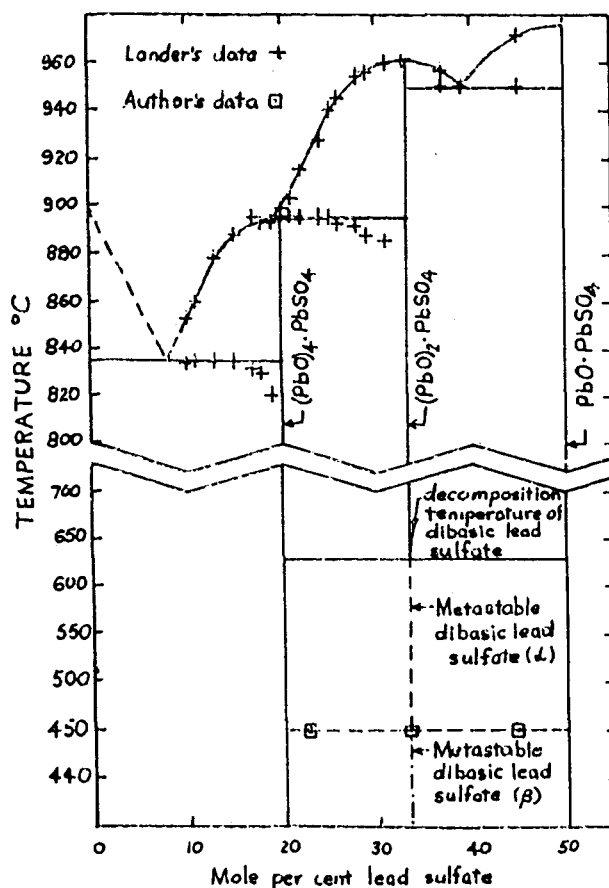


Figure IV.1 : Diagramme d'équilibre de phases du système PbO-PbSO₄

Les résultats concernant chaque composé sont récapitulés par la suite.

IV.1.1. n = 1 : Pb₂SO₅

Ce produit existe dans la nature et est connu sous le nom de Lanarkite. Certains auteurs le nomment sulfate de plomb monobasique [66] ou pentaoxosulfate de plomb [67]. Il est synthétisé couramment par réaction de l'oxyde de plomb PbO et du sulfate de plomb entre 400 et 500°C. Une étude par ATD ne révèle aucune transformation de phase avant la fusion qui se produit à 960°C [66].

Pb₂SO₅ cristallise dans une maille de symétrie monoclinique dans le groupe d'espace C2/m et ceci a été déterminé par Binnie dès 1951 [68]. La structure a été résolue sur monocristal par Binnie [68] et Sahl [69], ainsi que sur poudre par diffraction des rayons X et par diffraction neutronique à 5K par Mentzen *et al.* [67, 70]. Ce composé est répertorié dans le fichier JCPDS-CDF sous les numéros 712176 et A715873.

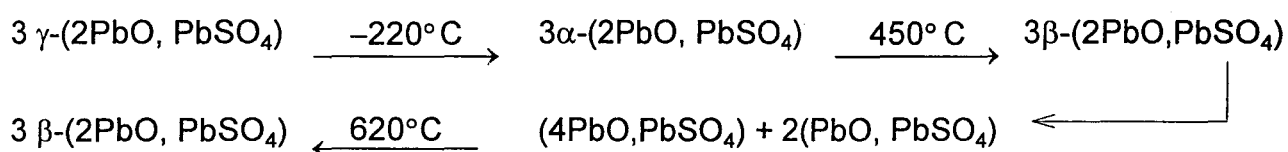
Les paramètres de maille proposés par Mentzen *et al.* [70] sont :

$$a = 13,746(3)\text{\AA} \quad b = 5,6964(9)\text{\AA} \quad c = 7,066(1)\text{\AA} \quad \beta = 115,79(1)^\circ$$

Sa structure est décrite comme étant composée de chaînes infinies de tétraèdres (OPb₄) parallèles à l'axe \bar{b} , lesquelles sont reliées entre elles par des tétraèdres (SO₄) à l'aide de ponts Pb-O-S [71].

IV.1.2. n = 2 : Pb₃SO₆

Il existe trois formes allotropiques de ce composé : γ , ferroélastique, stable en-dessous de la température de l'azote liquide ; α , paraélastique, stable jusqu'à 450°C et β , stable de 620°C à la fusion. Le schéma des transformations est le suivant [72, 73]:



β , instable au-dessus de 450°C, se décompose immédiatement en sulfates de plomb mono- et tétrabasiques, pour se reformer de façon stable à 620°C. Une étude thermodynamique et cinétique de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ a été réalisée par Boher *et al.* [74].

La forme γ est triclinique, de groupe d'espace $P\bar{1}$. Sa structure a été résolue sur poudre par diffraction neutronique à 2K et 45K (-271 et -228°C) [75]. Il est à noter que cette forme n'a pas été obtenue pure mais des domaines paraélastiques sont piégés dans la phase ferroélastique.

La forme α cristallise dans une maille de symétrie monoclinique, dans le groupe d'espace $P2_1/m$. Sa structure a été résolue sur monocristal par Sahl [76],

puis sur poudre par diffraction neutronique à 65 et 300K (-208 et 27°C) par Latrach *et al.* [77].

La forme β est de symétrie orthorhombique. Deux groupes d'espace sont possibles, $Cmc2_1$ et $Cmcm$ [78] mais la structure a été affinée sur poudre par diffraction X à 700°C dans ce dernier groupe.

Les deux structures α et β peuvent être décrites comme une succession de doubles chaînes infinies de tétraèdres (OPb_4), parallèles à \bar{b} pour α et à \bar{c} pour β . Comme dans le cas de Pb_2SO_5 , elles sont liées aux tétraèdres (SO_4) par des ponts Pb-O-S. La structure de γ diffère de celle de α par les distances interatomiques ; elle est une distorsion de la maille monoclinique de α [79].

Les paramètres de maille des différentes formes sont regroupés dans le tableau IV.1. La relation entre α et β est décrite par la matrice de passage suivante :

$$\begin{pmatrix} \bar{a}_\beta \\ \bar{b}_\beta \\ \bar{c}_\beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \bar{a}_\alpha \\ \bar{b}_\alpha \\ \bar{c}_\alpha \end{pmatrix}$$

Tableau IV.1 : Paramètres de maille des trois formes allotropiques de Pb_3SO_6

	γ	α		β
Référence	[75]	[77]	[79]	[79]
Température (K)	45	65	298	973
Echantillon	poudre	poudre	poudre	poudre
Rayonnement	neutrons	neutrons	RX	RX
a (Å)	7,1474(4)	7,1471(1)	7,1816(3)	9,6782(4)
b (Å)	5,7578(3)	5,7582(1)	5,7848(2)	11,9565(3)
c (Å)	8,0465(5)	8,0484(1)	8,0528(3)	6,0940(3)
α (°)	89,393(5)	90	90	90
β (°)	102,260(5)	102,283(1)	102,395(2)	90
γ (°)	88,614(4)	90	90	90

IV.1.3. $n = 3$: $\text{Pb}_4\text{SO}_7, \text{H}_2\text{O}$

Seul le monohydrate est stable jusqu'à 150°C [64]. Sa maille est de symétrie triclinique, avec les paramètres de maille suivants [80] : $a = 10,228(2) \text{ \AA}$; $b = 6,367(1) \text{ \AA}$; $c = 7,440(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 87,22(3)^\circ$; $\beta = 75,34(3)^\circ$ et $\gamma = 79,37(2)^\circ$

IV.1.4. $n = 4$: Pb_5SO_8

A température et pression normales, Pb_5SO_8 existe sous forme monoclinique avec les paramètres $a = 7,365(5) \text{ \AA}$; $b = 11,66(1) \text{ \AA}$; $c = 11,48(1) \text{ \AA}$ et $\beta = 90,96(2)^\circ$ [81]. Ils ont été déterminés sur poudre et une étude sur monocristal a apporté une confirmation de ces résultats. Kuzel [82] a également proposé des paramètres de maille proches. Sahl a étudié un monocristal présentant une surstructure et propose un paramètre a double [83].

Aucune tentative de résolution structurale n'a abouti mais Sahl propose un modèle structural d'après son étude sur monocristal et une analyse comparative des spectres ESCA de $n\text{PbO-PbSO}_4$, $n = 0, 1, 2$ et 4 permet de le confirmer [84]. Il est le même que celui des composés $n = 1$ et 2 ; des chaînes infinies de tétramères (O_4Pb_{10}), soit quatre tétraèdres (OPb_4), sont liées aux tétraèdres (SO_4) par des ponts Pb-O-S.

Une autre forme de ce composé a été identifiée sous une pression comprise entre 20 et 35 kbar et dans une gamme de température allant de 773 à 943 K (500-670°C) mais la détermination de ses paramètres de maille n'a pu être menée à son terme [85].

IV.2. Comparaison entre les deux systèmes binaires

IV.2.1. $n = 1$: Pb_2SO_5 et PbBiVO_5

Les paramètres de maille des deux composés sont récapitulés dans le tableau IV.2. Les relations entre eux sont décrites par les équations suivantes :

$$\begin{pmatrix} \bar{a}_{\text{Pb}_2\text{SO}_5} \\ \bar{b}_{\text{Pb}_2\text{SO}_5} \\ \bar{c}_{\text{Pb}_2\text{SO}_5} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \bar{a}_{\text{PbBiVO}_5} \\ \bar{b}_{\text{PbBiVO}_5} \\ \bar{c}_{\text{PbBiVO}_5} \end{pmatrix}$$

Tableau IV.2 : Comparaison des paramètres de maille des composés $n = 1$

	Pb_2SO_5 [67]	PbBiVO_5 [46]
a (Å)	13,746(6)	7,2082(5)
b (Å)	5,6964(9)	7,2802(6)
c (Å)	7,066(1)	5,6203(4)
α (°)	90	111,788(5)
β (°)	115,79(1)	95,207(5)
γ (°)	90	108,717(5)
Groupe d'espace	C2/m	$\bar{P}1$ ou P1

Pei-Ling [47] suggère une correspondance des atomes lourds des deux composés après décalage de l'origine à (-0,27 ; -0,04 ; -0,60). Les figures IV.2 à IV.4 montrent les liens qui existent entre les structures de ces deux composés. L'enchaînement des tétraèdres (OPb_4) parallèlement à \bar{b} dans la structure du sulfate est comparable à celui des tétraèdres (OBi_2Pb_2) dans celle de PbBiVO_5 (figure IV.2). La figure IV.3 réunit les projections parallèles à ces chaînes ; les positions des anions tétraédriques relativement à celles-ci est sensiblement la même dans les deux cas. La différence la plus notable est notée entre les deux représentations de la figure IV.4 : les deux unités formulaires de la maille de Pb_2SO_5 sont superposées sur celle de gauche, alors qu'un seul motif compose la maille de PbBiVO_5 , à droite.

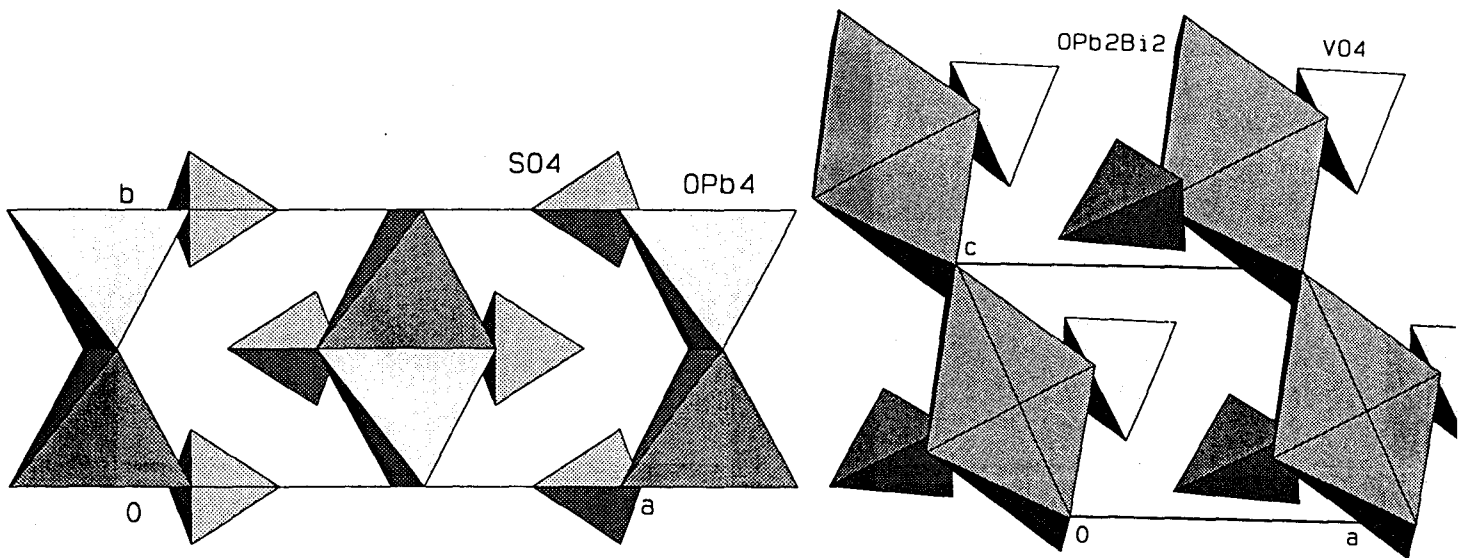


Figure IV.2 : Comparaison Pb_2SO_5 - $PbBiVO_5$; plan (a, c)

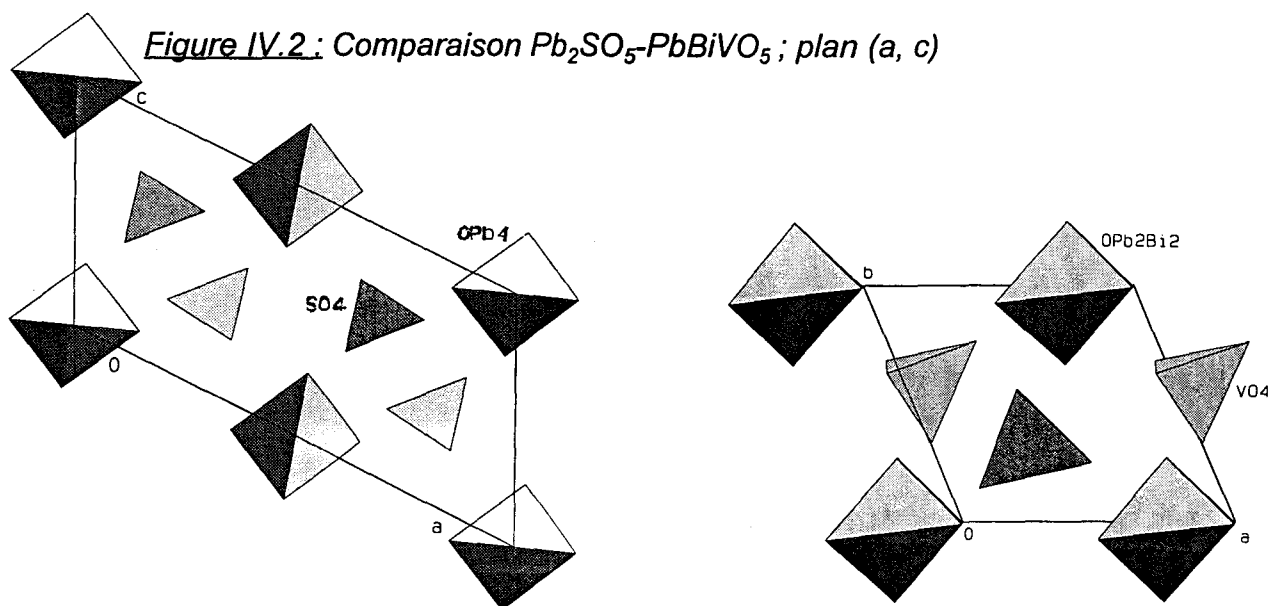


Figure IV.3 : Comparaison Pb_2SO_5 - $PbBiVO_5$; plan (a, b)

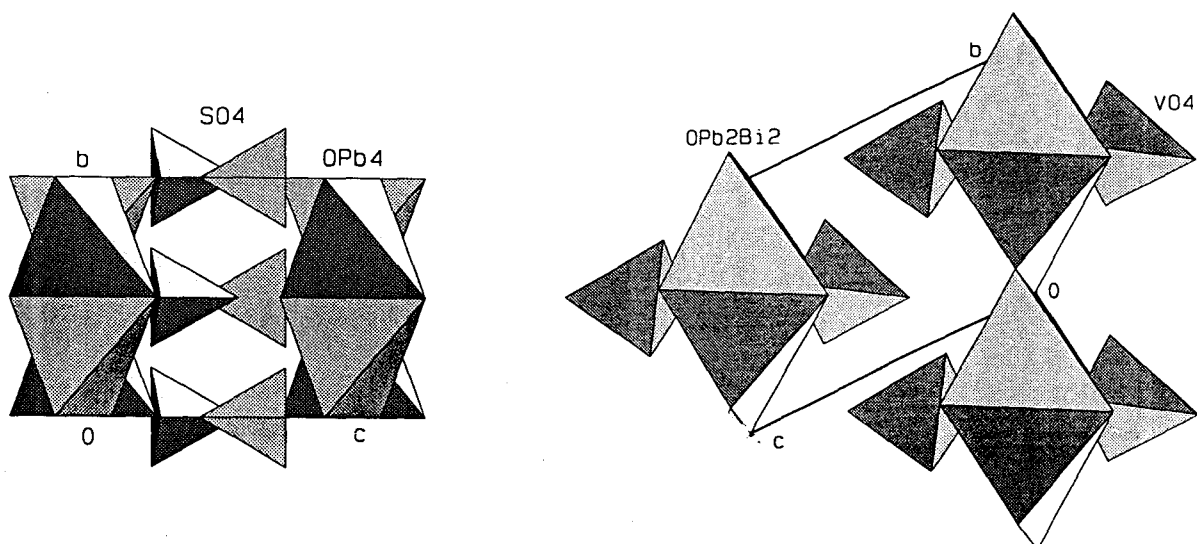


Figure IV.4 : Comparaison Pb_2SO_5 - $PbBiVO_5$; plan (b, c)

IV.2.2. n = 2 : Pb_3SO_6 et Pb_2BiVO_6

Les difficultés rencontrées lors de la caractérisation de ce composé ont été exposées dans le chapitre III. Deux des quatre formes de Pb_2BiVO_6 n'ont pu être obtenues à température ambiante. Plusieurs moyens ont été envisagés et appliqués simultanément afin d'amorcer une caractérisation structurale de ce composé.

Des substitutions ont été envisagées. La présence de deux cations ayant un doublet non-liant étant le caractère original à conserver, le vanadium est donc le cation à substituer. Le phosphore et l'arsenic partagent avec cet élément la particularité de pouvoir se situer en environnement tétraédrique avec l'oxygène. Dans un premier temps, le phosphore a été choisi au détriment de l'arsenic car la littérature [61] et l'expérience antérieure en synthèse acquise au laboratoire montrent que l'arsenic(V) est volatil.

Par ailleurs, l'emploi de la spectrométrie vibrationnelle permet d'émettre certaines hypothèses quant à l'arrangement structural de Pb_2BiVO_6 .

IV.2.2.1. Substitution du vanadium par le phosphore

Les synthèses ont été effectuées à partir des oxydes PbO et Bi_2O_3 traités comme précédemment et de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Fluka Chemika, pureté > 99%). Après pesée dans les proportions stoechiométriques, le mélange réactionnel est porté à 280°C pour permettre le départ de NH_3 et de H_2O puis à 570°C , chaque traitement étant suivi d'un broyage. La synthèse est complétée par un recuit à 700°C pendant

quatre jours avec broyages intermédiaires puis la composition est trempée à l'air depuis 700°C.

Caractérisation cristallographique de Pb_2BiPO_6 à température ambiante

Un diagramme de diffraction X a été enregistré sur D5000 de 10 à 75° par pas de 0,02° avec un temps d'intégration de quinze secondes. Les positions des pics sont affinées à l'aide du logiciel Profile Fitting. Le programme TREOR [26] a permis de trouver des paramètres de maille indexant la totalité du diagramme à partir des vingt réflexions les plus intenses, avec les figures de mérite $F_{20} = 14$ et $M_{20} = 17$. Après affinement par moindres carrés, les résultats, en accord avec la masse volumique mesurée sur poudre, sont :

$$\begin{array}{lll}
 a = 5,935(1) \text{ \AA} & b = 9,101(2) \text{ \AA} & c = 11,496(2) \text{ \AA} \\
 \rho_{\text{exp}} = 7,93 \text{ g/cm}^3 & \rho_{\text{th}} = 8,03 \text{ g/cm}^3 & Z = 4
 \end{array}$$

Le diagramme de diffraction est présenté dans le tableau IV.3.

Les clichés de diffraction des rayons X de Pb_2BiVO_6 δ et de Pb_2BiPO_6 montrent une certaine similitude. En comparant leurs paramètres de maille et les indices de certaines raies, on trouve la matrice de passage d'un système cristallin à l'autre :

$$\begin{pmatrix} a_{Pb_2BiPO_6} \\ b_{Pb_2BiPO_6} \\ c_{Pb_2BiPO_6} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a_{\delta Pb_2BiVO_6} \\ b_{\delta Pb_2BiVO_6} \\ c_{\delta Pb_2BiVO_6} \end{pmatrix}$$

Les écarts entre les paramètres de Pb_2BiPO_6 « mesurés » et calculés à l'aide de la matrice sont au moins en partie dus à la dilatation thermique, les paramètres de Pb_2BiVO_6 δ étant déterminés à 658°C alors que ceux de Pb_2BiPO_6 l'ont été à température ambiante.

Par ailleurs, on note que les paramètres de maille de Pb_2BiPO_6 sont équivalents à ceux de la forme β de Pb_3SO_6 (tableau IV.1).

Tableau IV.3 : Diagramme de diffraction X de Pb_2BiPO_6

h	k	l	d obs.	d calc.	I/I ₀ (%)
0	1	1	7,129	7,135	3
0	0	2	5,747	5,748	7
0	2	0	4,560	4,550	20
1	0	2	4,126	4,129	11
1	2	2	3,059	3,058	100
1	1	3	3,034	3,035	36
2	0	0	2,996	2,968	29
0	3	1	2,934	2,933	18
0	0	4	2,874	2,874	15
2	1	1	2,740	2,740	< 1
2	0	2	2,637	2,637	2
1	3	1	2,630	2,630	2
1	0	4	2,586	2,587	< 1
2	2	0	2,485	2,486	1
0	2	4	2,430	2,430	1
0	3	3	2,378	2,379	3
2	0	3	2,347	2,346	< 1
0	4	0	2,275	2,275	5
1	2	4	2,749	2,249	8
0	1	5	2,229	2,229	< 1

h	k	l	d obs.	d calc.	I/I ₀ (%)
1	3	3	2,208	2,208	1
2	3	0	2,123	2,121	< 1
1	1	5	2,086	2,087	16
2	0	4	2,065	2,065	15
0	0	6	1,916	1,916	3
3	1	1	1,907	1,907	2
2	2	4	1,879	1,880	1
3	0	2	1,871	1,871	1
2	3	3	1,855	1,856	1
0	3	5	1,833	1,832	8
2	4	0	1,805	1,804	5
0	4	4	1,783	1,784	4
3	2	2	1,730	1,730	13
1	5	1	1,721	1,721	4
1	2	6	1,693	1,693	4
3	3	1	1,639	1,640	1
2	0	6	1,610	1,610	3
1	5	3	1,584	1,584	9
1	1	7	1,560	1,560	10

Evolution de Pb_2BiPO_6 en fonction de la température

L'ATD (figure IV.5) ne présente aucun pic de transition avant la fusion à 860°C . L'absence de transition de phase est confirmée par le cliché de thermodiffraction X effectué entre 12 et 600°C (figure IV.6).

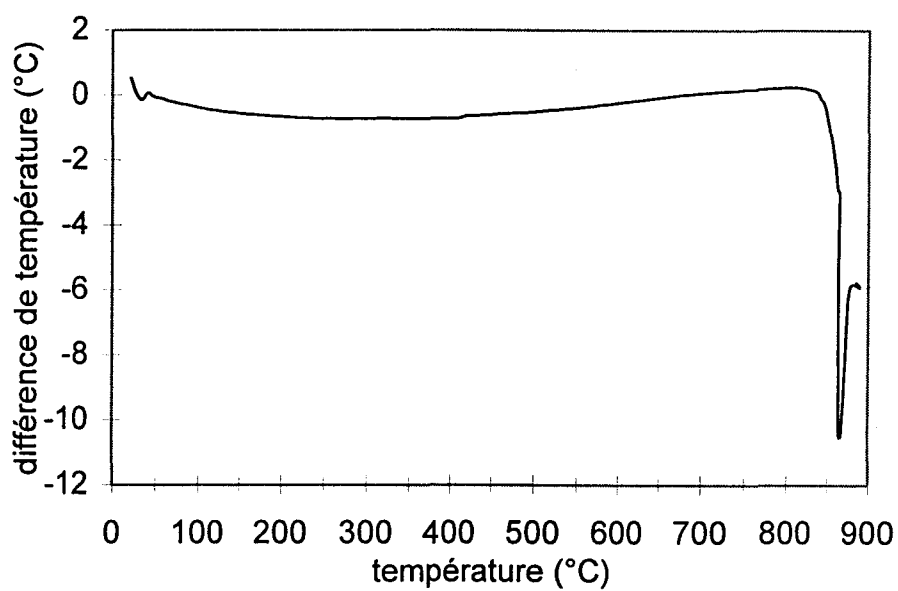


Figure IV.5 : ATD de Pb_2BiPO_6

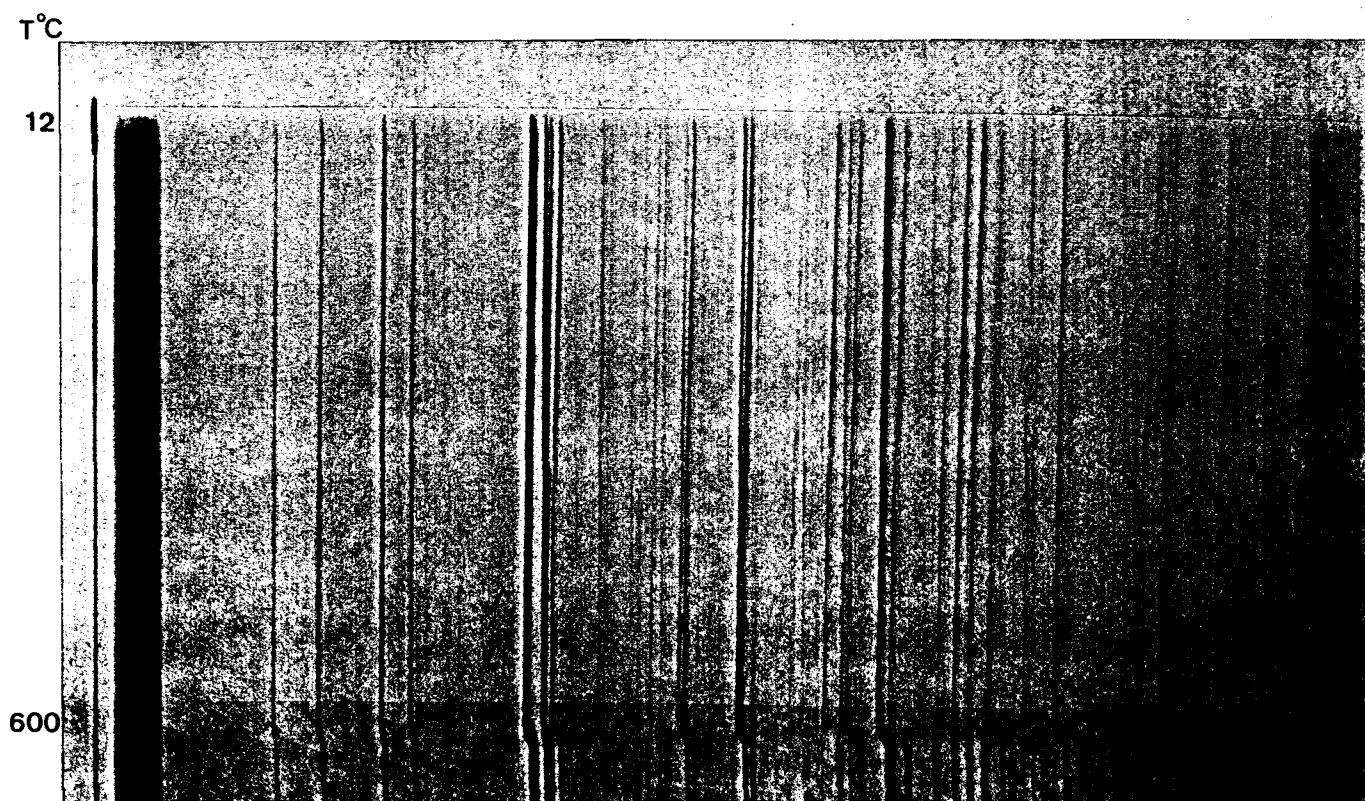


Figure IV.6 : Thermodiffractogramme de Pb_2BiPO_6

Evolution du système binaire à température ambiante

Les produits répondent à la formule $\text{Pb}_2\text{BiV}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_6$. La simple observation des clichés de diffraction X permet de distinguer deux domaines.

Pour $x < 0,20$, les clichés sont semblables à celui de la forme α de Pb_2BiVO_6 . La maille de cette forme permet d'indexer les angles de Bragg mesurés ; les paramètres sont affinés par moindres carrés.

Pour les composés correspondant à $x \geq 0,20$, les clichés évoluent régulièrement de $x = 0,20$ à $x = 1$ (Pb_2BiPO_6). Plusieurs tentatives d'indexation ont été réalisées. Celle utilisant la maille de $\text{Pb}_2\text{BiVO}_6 \delta$, apparentée à Pb_2BiPO_6 , n'a donné aucun résultat. La maille de Pb_2BiPO_6 permet l'indexation de toutes les réflexions observées lorsque x est supérieur à 0,20. Mais la qualité de l'affinement se détériore au fur et à mesure que x diminue (augmentation des erreurs sur les paramètres, de l'écart-type et de la différence entre les angles de Bragg mesurés et théoriques). Pour la composition $x = 0,20$, la maille de Pb_2BiPO_6 n'indexe pas deux réflexions, d'intensité 2 et 3% ; le programme TREOR ne propose pas de meilleure solution pour cette composition.

La gamme de composition $0,20 < x \leq 1$ semble donc être malgré tout un domaine de solution solide de type Pb_2BiPO_6 . Dans ce cas, lorsque x diminue, on peut s'attendre à voir la maille évoluer progressivement vers celle de la forme δ du vanadate, le domaine riche en vanadium étant une solution solide de ce produit sous sa forme α et le passage de la maille du phosphate à celle de la forme δ étant simple. Alors, le rapport $\frac{c}{a}$ devrait varier en fonction de la composition jusqu'à atteindre la valeur 2, valeur théorique pour $\text{Pb}_2\text{BiVO}_6 \delta$.

L'évolution de $\frac{c}{a}$ en fonction du taux de substitution est présenté figure IV.7.

On constate qu'il augmente régulièrement quand x diminue et tend bien vers 2.

On peut donc considérer que le domaine $0,20 < x < 1$ est une solution solide de type Pb_2BiPO_6 . L'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution est présentée figure IV.8.

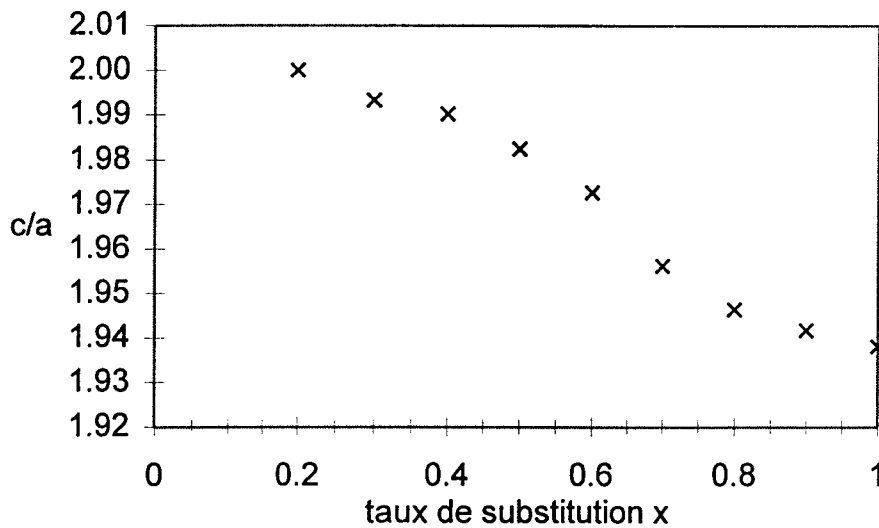


Figure IV.7.: Evolution du rapport c/a en fonction du taux de substitution

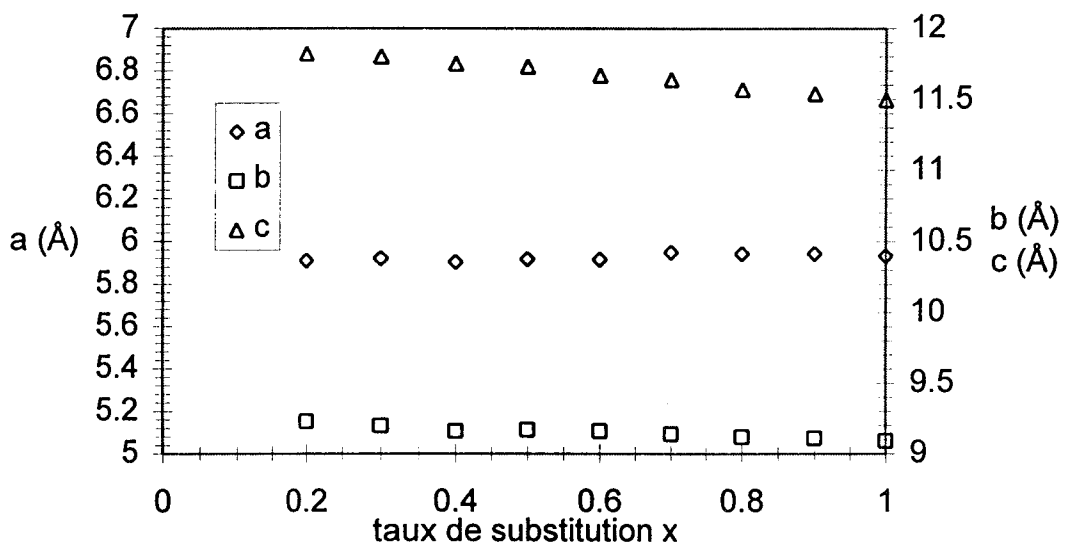


Figure IV.8.: Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution

Evolution des solutions solides en fonction de la température

Des ATD sur toutes les compositions et des DSC sur celles situées dans le domaine riche en vanadium ont permis de tracer le diagramme d'évolution de phases en fonction de la température présenté figure IV.9.

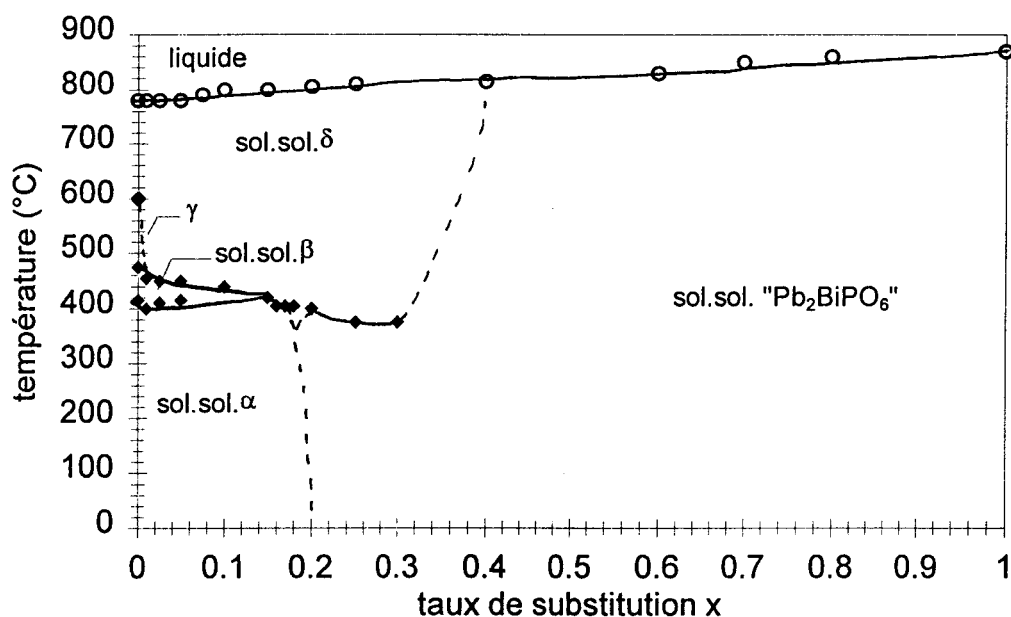


Figure IV.9 : Evolution des températures de transitions de phase en fonction du taux de substitution

Les compositions telles que $x < 0,20$ évoluent de manière semblable à Pb₂BiVO₆, avec cependant une disparition de la forme γ dès introduction de 2,5% de phosphore. Le thermodiffractogramme de la composition $x = 0,05$ (figure IV.10) confirme les attributions des domaines α , β et δ .

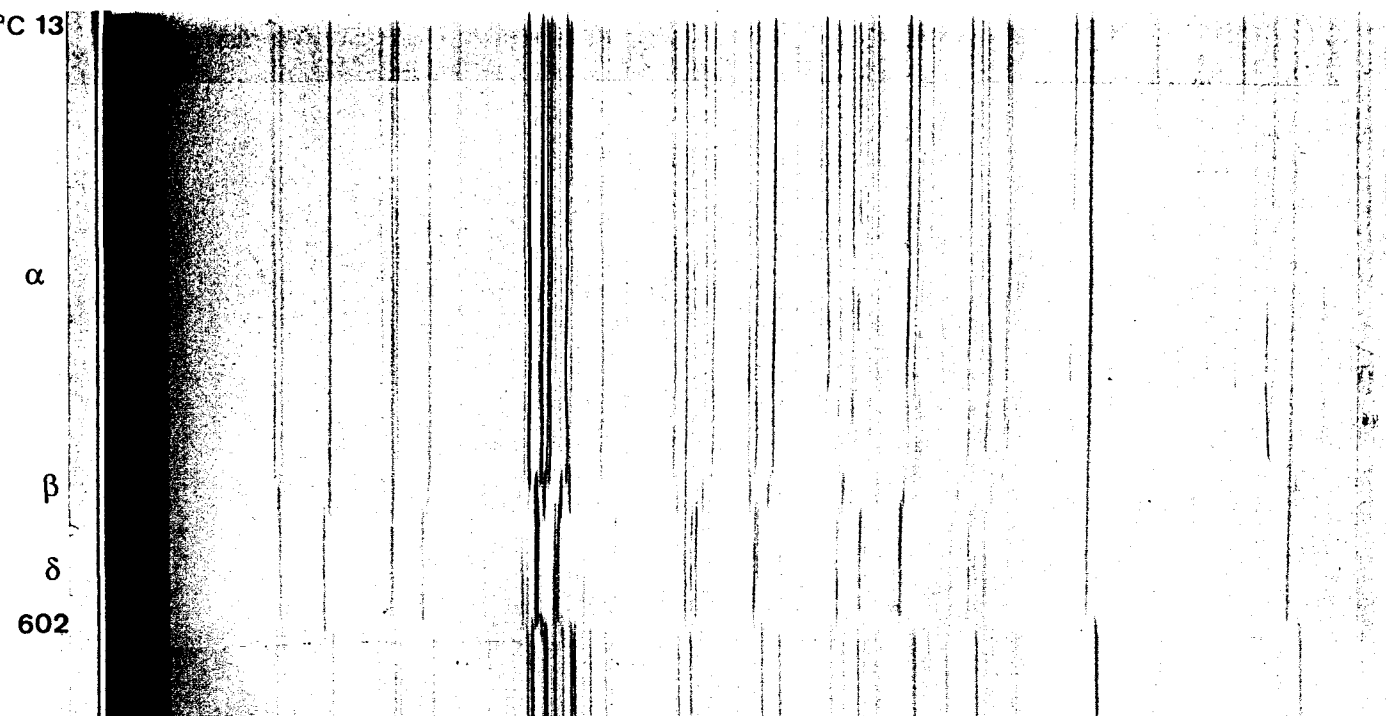


Figure IV.10 : Thermodiffractogramme de $Pb_2BiV_{1-x}P_xO_6$, $x = 0,05$

A température ambiante, les compositions $x \geq 0,20$ appartiennent à une solution solide de type Pb_2BiPO_6 . Les DSC des produits $0,20 \leq x \leq 0,35$ présentent un pic endothermique vers $350^\circ C$. Aucun effet thermique n'est décelé sur les ATD des compositions $x > 0,35$. Le thermodiffractogramme de la composition $x = 0,25$ montre le dédoublement de certaines raies à partir de $350^\circ C$ et vers $400^\circ C$ pour les compositions $x = 0,50$ et $0,80$. Ceci pourrait correspondre à une transition de phase "solution solide Pb_2BiPO_6 " \rightarrow "solution solide δ ". Cette hypothèse se situe dans la logique du système binaire mais seule une résolution structurale à température ambiante puis à haute température sur un monocristal de cette gamme de composition pourrait apporter une confirmation sans ambiguïté.

La disparition du phénomène thermique peut correspondre à une diminution de l'énergie mise en jeu lors de la transition en-deçà des limites de détection de l'appareillage, lorsque le taux de phosphore augmente.

IV.2.2.2. Spectrométrie de diffusion Raman

La substitution du vanadium par le phosphore a permis de mettre en évidence un nouveau composé défini apparenté à l'une des formes de Pb_2BiVO_6 . A ce stade, seuls sont connus les paramètres de maille et il est souhaitable de caractériser structuralement ces composés par spectrométrie vibrationnelle. A température ambiante, l'analyse est réalisée par comparaison avec des composés de formulation similaire et de structure connue, Mg_2BiXO_6 ($X = V, P$) [60, 61].

Comparaison des spectres de Pb_2BiXO_6 et Mg_2BiXO_6 ($X = V, P$) à température ambiante

Les composés au magnésium ont été préparés à partir des oxydes des métaux, de $MgCO_3$ et de $(NH_4)_2HPO_4$ par synthèse à l'état solide.

Les spectres enregistrés sur des échantillons finement broyés à l'aide d'un spectromètre informatisé à balayage RT30 DILOR, équipé d'un laser à Krypton ionisé sont présentés sur la figure IV.11 .

L'analyse spectrale confirme l'isomorphisme des composés Mg_2BiVO_6 et Mg_2BiPO_6 . Ils cristallisent dans le groupe d'espace $Cmcm$ avec $Z = 4$. Leur structure peut être décrite par des feuillets $(BiO_2)_\infty$ formés de pyramides à base carrée BiO_4 partageant une arête O-O et d'entités MgO_5 ayant un sommet O en commun, le tout développant des chaînes parallèles à l'axe c de la maille. Ces chaînes sont reliées par des tétraèdres peu déformés VO_4 ou PO_4 . La figure IV.12 présente la structure de Mg_2BiVO_6 [60].

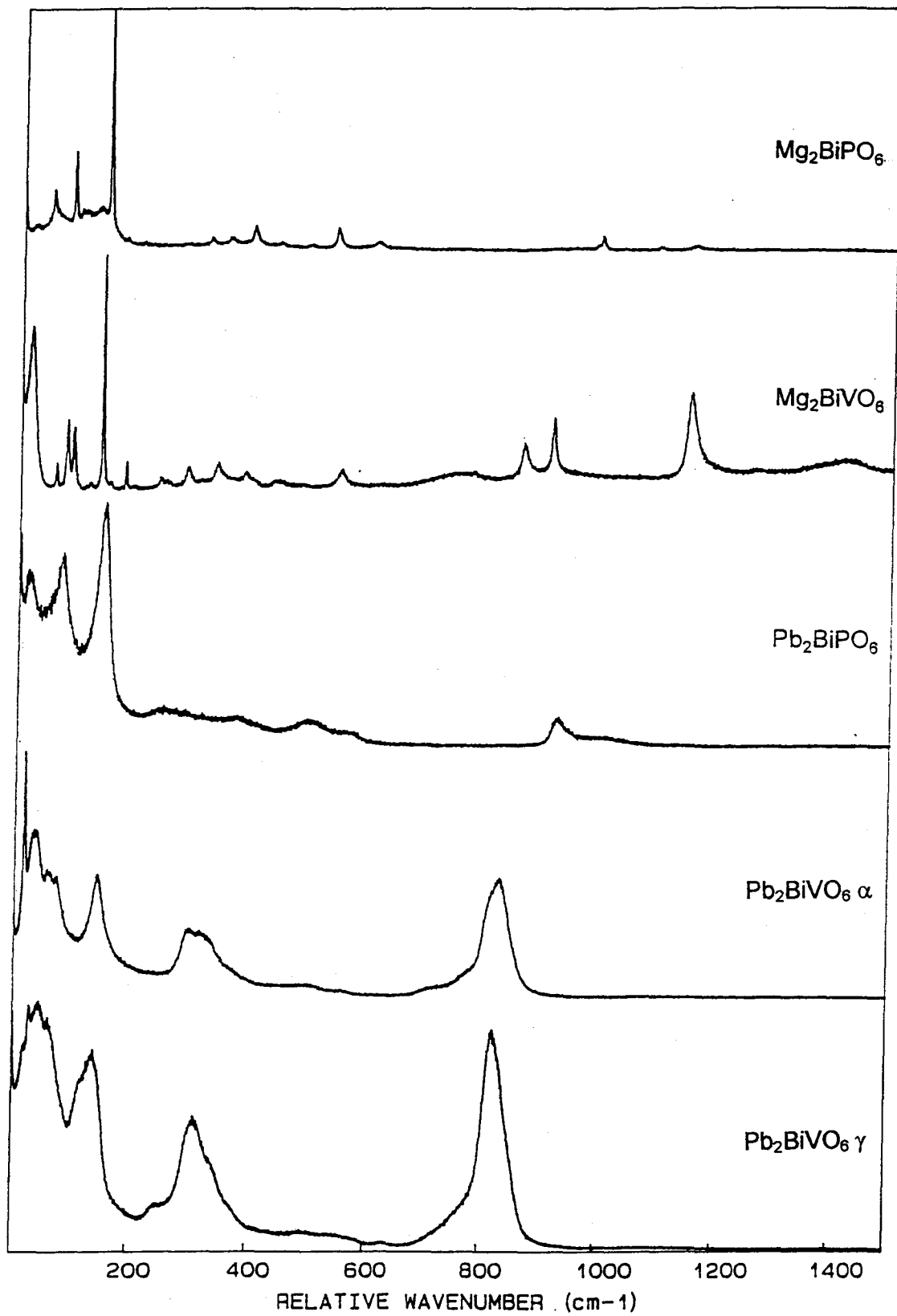


Figure IV.11: Spectres Raman de $A_2\text{BiXO}_6$; A = Mg, Pb; X = V, P

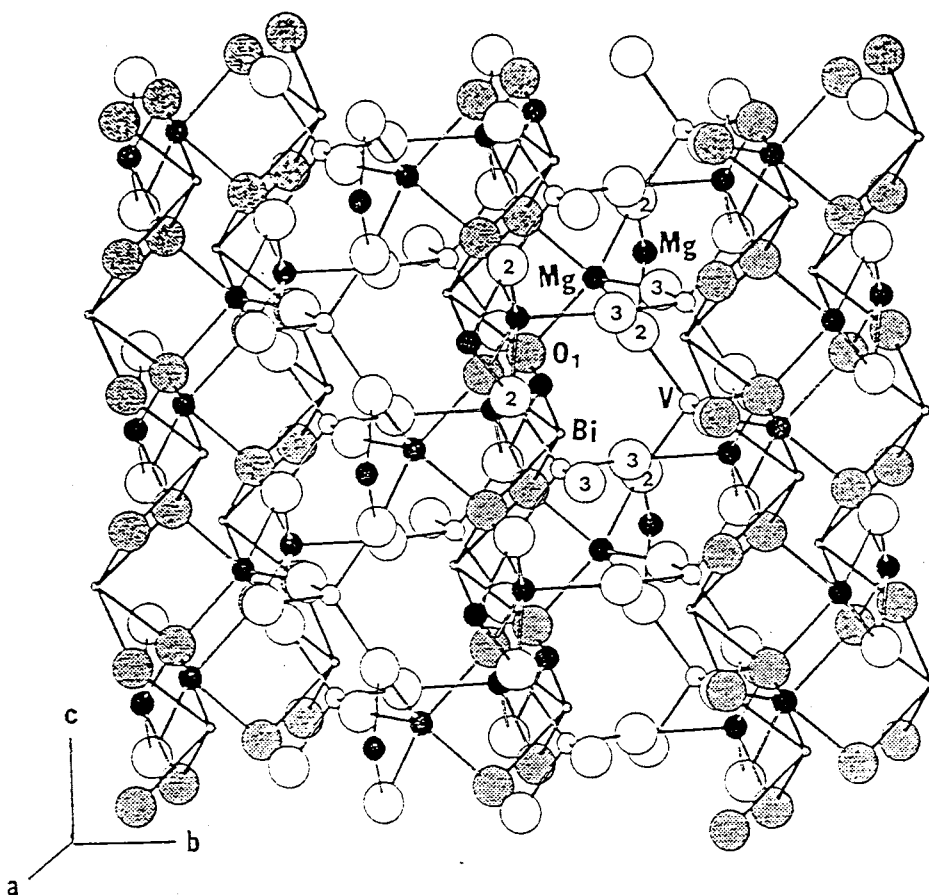


Figure IV.12 : Représentation de la structure de Mg_2BiVO_6

Bien que les clichés de diffraction des rayons X montrent que les composés au plomb cristallisent dans un système différent, l'analyse par spectrométrie vibrationnelle permet de mettre en évidence des similitudes structurales grâce à la localisation des modes de vibration interne des édifices polyatomiques et des modes externes de réseaux.

D'une manière générale, les spectres des composés au plomb présentent des bandes plus larges attribuables à une moins bonne cristallinité ou à un désordre statistique ou thermique de la structure.

Les raies caractéristiques des ions XO_4^{3-} de symétrie tétraédrique légèrement déformée peuvent être attribuées sans ambiguïté. Le tableau IV.4 rassemble les

valeurs des fréquences observées sur les spectres. Les valeurs des modes normaux de vibration de l'ion isolé et non déformé, trouvées dans la littérature, sont les suivantes :

PO₄ isolé [86]

$$\nu_1 (A_1) = 938 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_2 (E) = 420 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_3 (F_2) = 1017 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_4 (F_2) = 567 \text{ cm}^{-1}$$

VO₄ isolé [22]

$$\nu_1 (A_1) = 826 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_2 (E) = 336 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_3 (F_2) = 804 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_4 (F_2) = 336 \text{ cm}^{-1}$$

Tableau IV.4 : Nombres d'onde des vibrations de l'ion tétraédrique dans les différents composés

	Elongations ν_s et $\nu_{as} (XO_4^{3-}) \text{ cm}^{-1}$	Déformations angulaires δ_s et $\delta_{as}(XO_4^{3-}) \text{ cm}^{-1}$
Mg ₂ BiPO ₆	991 - 943	632 - 599 - 532 - 485 - 435 - 391
Pb ₂ BiPO ₆	946 - 924 - 1008	557 - 493 - 405 - 372
Mg ₂ BiVO ₆	911 - 864 - 773	544 - 433 - 392 - 381 - 307 - 285
Pb ₂ BiVO ₆ α	826 - 815 - 776 - 725	557 - 491 - 360 - 329 - 316 - 298
Pb ₂ BiVO ₆ γ	849 - 830 - 820 - 771	570 - 494 - 375 - 337 - 310

Deux bandes larges et peu intenses sont présentes dans le domaine 500-550 cm⁻¹. Elles ne sont pas attribuables à un pont V-O-V ou P-O-P que l'on attendrait plutôt à des nombres d'onde plus élevés, 650-800 cm⁻¹ ; mais il s'agit bien de liaisons faisant intervenir le vanadium ou le phosphore selon le cas car les bandes des phosphates sont situées vers les plus hauts nombres d'onde que les bandes des vanadates. Le second métal mis en jeu est plus lourd en raison de la position à plus basse fréquence que les ponts V-O-V ou P-O-P ; il s'agit du plomb et du bismuth

lorsqu'il est présent. Les deux bandes situées dans le domaine spectral 500-550 cm^{-1} correspondent à des vibrations des ponts V/P-O-Pb et V/P-O-Bi.

La bande de forte intensité présente sur tous les spectres, entre 143 et 150 cm^{-1} , n'est pas attribuable à un mode de réseau, les composés cristallisant dans des systèmes différents. Il s'agit plus probablement d'un mode interne auquel participent des éléments communs aux quatre composés et de masse importante, en raison de la basse fréquence de vibration. L'entité BiO_4 correspond à cette description. On peut attribuer cette raie à un mode interne de la pyramide à base carrée BiO_4 . Cette hypothèse est appuyée par la valeur de la distance Bi-O, 2,213 Å dans Mg_2BiVO_6 , inférieure à la somme des rayons ioniques, environ 2,4 Å, ce qui indique un certain caractère covalent. Un élargissement de cette bande sur les spectres des composés contenant du plomb est en accord avec l'existence de liaisons Pb-O similaires aux liaisons Bi-O.

La fluorescence du bismuth est visible, superposée à la diffusion Raman, sur les spectres des composés au magnésium.

Le spectre de Pb_2BiVO_6 présente une raie très fine à 22 cm^{-1} , signalée par une croix sur le spectre de $\text{Pb}_2\text{BiVO}_6 \alpha$ de la figure IV.11. Elle n'est pas visible sur les autres spectres et peut donc être attribuée à un mode de réseau. Sa finesse et sa position en fréquence incitent à l'attribuer à un mode mou (*soft mode*), caractérisant le plus souvent la ferroélasticité d'un matériau. Les essais de frittage ont été multipliés, sans succès. Ainsi, ni les mesures de la permittivité diélectrique, ni l'observation d'une hystérèse pour ce matériau n'ont pu être réalisées.

Evolution en fonction de la température : Pb_2BiVO_6

L'analyse à température ambiante a permis de mettre en évidence certaines caractéristiques de Pb_2BiVO_6 α et γ . Leur évolution en fonction de la température a été étudiée.

Un spectromètre identique à celui utilisé précédemment a permis d'obtenir les spectres de diffusion Raman à haute température. Le four adaptable sur la platine porte-échantillon et sa régulation ont été conçus au LASIR (Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, UPR CNRS 2631).

Les figures IV.13 et IV.14 montrent l'évolution spectrale de Pb_2BiVO_6 en fonction de la température, à partir de la forme α .

Les changements d'allure les plus significatifs se produisent aux très basses fréquences. Ils permettent de confirmer la séquence de transition $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ et le retour à la forme α après trempe. Le mode mou disparaît en même temps que la forme α . L'examen de la figure IV.13 donne les résultats suivants :

température (°C)	forme
température ambiante	α
340	$\alpha + \beta$
430	β
510	γ
630	δ
température ambiante (trempe)	α

Ceci est en accord avec les résultats obtenus par analyses thermiques et thermodiffraction X (cf. Chapitre III).

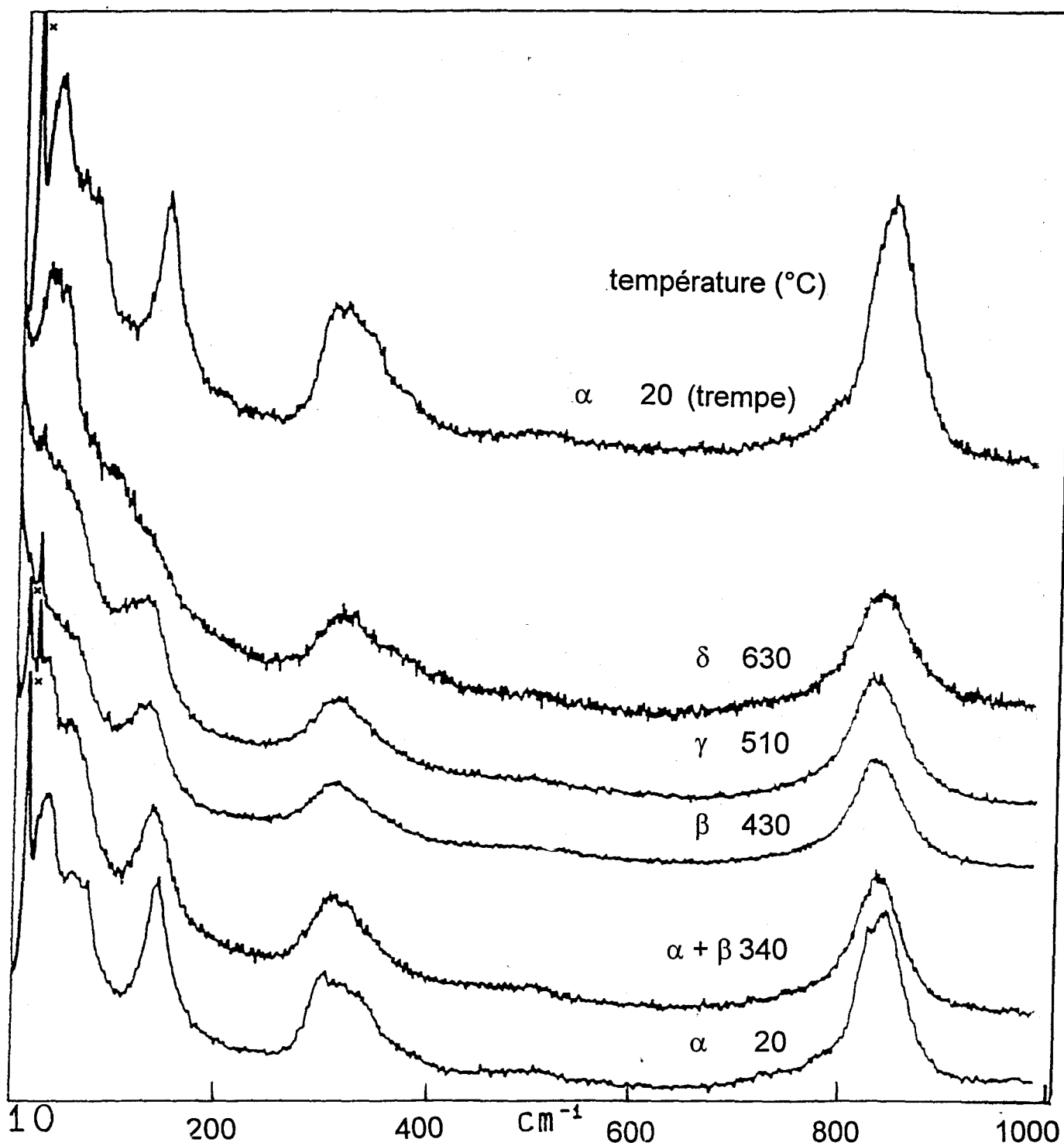


Figure IV.13: Spectres Raman de Pb_2BiVO_6 en fonction de la température

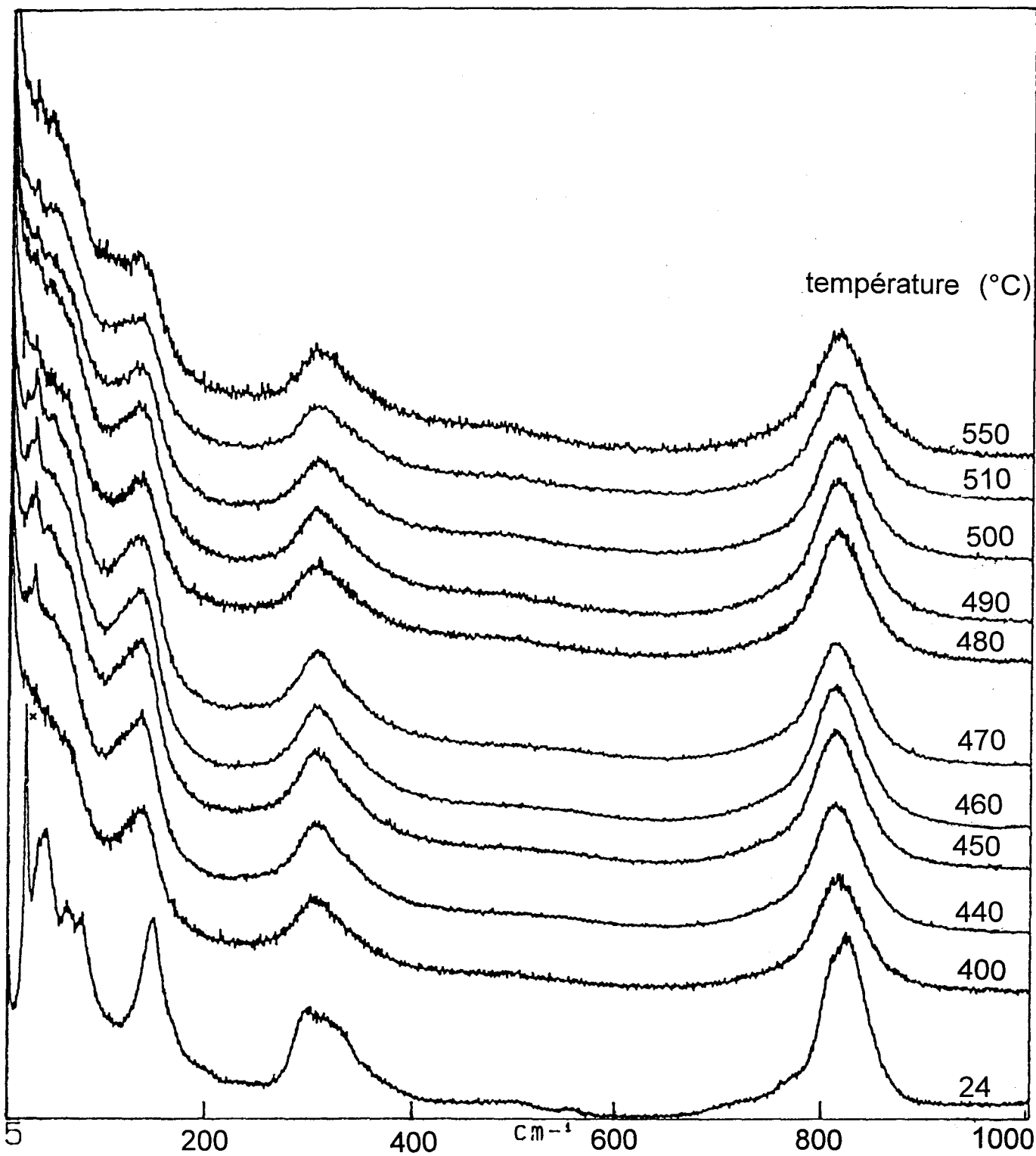


Figure IV.14 : Spectres Raman de Pb_2BiVO_6 en fonction de la température

De même, la figure IV.14 permet de mettre en évidence la séquence de transition $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$.

Quelque soit la température, les bandes vers 300 cm^{-1} et 800 cm^{-1} permettent de dire que l'ion VO_4^{3-} conserve une géométrie tétraédrique peu déformée.

La bande située à 146 cm^{-1} attribuée à un mouvement de la liaison Bi-O dans l'entité BiO_4 glisse vers des fréquences plus basses et diminue en intensité quand la température augmente. On peut donc conclure à un allongement de la liaison Bi-O.

La raie fine à 22 cm^{-1} , attribuée à un mode mou dans Pb_2BiVO_6 , disparaît progressivement en fonction de la température et n'est plus observée à 430°C (figure IV.13), ce qui correspond à la forme β .

On peut donc tirer de cette étude spectrale les conclusions suivantes :

- conservation de VO_4 tétraédrique pour toutes les formes
- conservation de l'entité BiO_4 avec allongement de la liaison Bi-O
- disparition du mode mou à partir de la forme β

De plus, les séquences de transition à partir de la forme α sont confirmées.

On observe les mêmes transitions qu'en thermodiffraction X.

IV.2.2.3. Structure cristalline de Pb_2BiPO_6

Une petite quantité de Pb_2BiPO_6 pulvérisé placé en nacelle d'or soudée est portée à 870°C pendant douze heures. Le produit est refroidi à $2^\circ\text{C}/\text{heure}$ jusqu'à 670°C puis à $5^\circ\text{C}/\text{heure}$ jusqu'à 460°C . Le four est alors coupé et la nacelle est retirée à 120°C . La préparation contient des cristaux jaunes. Certains sont broyés et le cliché de diffraction X est celui de Pb_2BiPO_6 .

IV.2.2.3.1. Résolution structurale sur monocristal

Choix du monocristal

Plusieurs cristaux de la préparation précédente ont été testés sur l'un ou l'autre des diffractomètres disponibles, Philips PW1100 ou CAD-4 Enraf-Nonius, par enregistrement de vingt cinq réflexions. Leur indexation complète avec les paramètres de maille déterminés sur poudre a pu être réalisée sur deux monocristaux ; les autres se sont avérés maclés.

Une étude photographique entreprise sur le premier échantillon par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg conduit, d'après les extinctions constatées au groupe d'espace Amma, c'est-à-dire classiquement Cmcm dans l'orientation de la maille selon $a \approx 9,1 \text{ \AA}$, $b \approx 11,5 \text{ \AA}$, $c \approx 5,9 \text{ \AA}$. L'exploration d'un quart d'espace réciproque dans cette orientation ($-16 \leq h \leq 16$; $0 \leq k \leq 12$; $0 \leq l \leq 8$) permet d'enregistrer 2064 réflexions, dont 1464 sont telles que $I > 3 \sigma(I)$. 998 réflexions indépendantes sont retenues parmi lesquelles une vingtaine ne répondent pas aux conditions d'extinction d'une face C centrée. Les corrections d'absorption sont réalisées sur ces réflexions indépendantes à l'aide d'un programme utilisant les méthodes analytiques [87]. Le facteur $R_{\text{int.}}$, correspondant au rapport de la somme des différences d'intensité entre réflexions équivalentes sur la somme des intensités, ne semble pas pouvoir diminuer au-delà d'une valeur-plancher de 15%, ce qui est insuffisant pour envisager une résolution structurale. Un profil dissymétrique observé systématiquement sur les raies testées, peut mettre en doute la qualité du cristal, et être la cause de ce problème.

Un espace réciproque entier ($-7 \leq h \leq 7$; $-11 \leq k \leq 11$; $-14 \leq l \leq 14$) a été exploré pour le second monocristal, dans l'orientation initialement choisie sur poudre. 658 réflexions indépendantes parmi les 2656 telles que $l > 3 \sigma(l)$, sont utilisées pour la résolution structurale. Les données expérimentales relatives à cette résolution structurale sont regroupées dans le tableau IV.5. Le monocristal étant de géométrie complexe, il est décrit par une forme simplifiée et ses dimensions sont affinées jusqu'à minimiser la valeur de R_{int} à 6,4% lors des corrections d'absorption. La description du cristal par ses faces et les distances du centre aux faces est présentée dans le tableau IV.6. Les facteurs de transmission sont $T_{min.} = 0,03389$ et $T_{max.} = 0,16187$.

Tableau IV.6 : Description du monocristal de Pb_2BiPO_6

Faces du cristal	distances (cm)
0 1 0	0,0040
0 1 $\bar{4}$	0,0030
0 $\bar{5}$ $\bar{2}$	0,0082
0 $\bar{1}$ 1	0,0050
0 2 5	0,0050
1 1 1	0,0079
$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{3}$	0,0066

Tableau IV.5: Données relatives à la résolution de la structure de Pb₂BiPO₆

Données cristallographiques	
Symétrie cristalline	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pnma (62)
Paramètres de maille	a = 5,930(4) Å b = 9,08(1) Å c = 11,473(6) Å
Volume	617,6 Å ³
Unités formulaires par maille	Z = 4
Masse volumique	$\rho_{\text{mes.}} = 7,93 \text{ g.cm}^{-3}$ $\rho_{\text{calc.}} = 8,07 \text{ g.cm}^{-3}$
Collecte des intensités	
Diffractomètre	Nonius CAD4
Longueur d'onde	Mo K α ; $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$
Monochromateur	graphite
Mode de balayage	ω -2 θ
Largeur de balayage	1,2
Domaine angulaire en θ exploré	2°-27°
Réflexions standards	11 $\bar{3}$, $20\bar{4}$, $23\bar{5}$
Réflexions mesurées	5199
Réflexions indépendantes $I > 3\sigma(I)$	658
Coefficient d'absorption	$\mu = 833 \text{ cm}^{-1}$
Affinement	
Nombre de paramètres variables	43
$R = \sum [F_o - F_c] / \sum F_o $	5,7%
$R_w = (\sum_w [F_o - F_c]^2 / \sum_w F_c ^2)^{1/2}$ avec $w = 9,624 / (\sigma^2(F) + 2,92 \cdot 10^{-4} \times F^2)$	5,2%
GOF = 2,344	

Détermination de la structure

Pour la suite de l'étude, on utilise le programme SHELX 76 [29]. Les méthodes directes permettent de placer un atome de bismuth et un atome de phosphore en site $4c$ ($x, \frac{1}{4}, z$) ainsi qu'un atome de plomb en position générale, site $8d$; puis on place deux oxygènes O(1) ($4c$) et O(2) ($8d$). L'affinement des positions atomiques et des coefficients d'agitation thermique isotrope pour les atomes Bi, Pb, O(1) et O(2) conduit à un facteur de reliabilité R voisin de 0,10. Une synthèse de Fourier-différence permet de positionner un troisième oxygène, O(3) en site $8d$. Ce dernier est proche du phosphore et un affinement du taux d'occupation converge vers $\frac{1}{2}$. Ceci conduit à $R = 0,073$ mais O(3) présente alors un coefficient d'agitation thermique élevé.

A ce point de la résolution structurale, on a localisé un motif formulaire mais les oxygènes situés autour du phosphore sont désordonnés. On choisit donc de reprendre la détermination des positions des oxygènes.

L'affinement de la structure avec les atomes lourds et le phosphore conduit à $R = 0,099$. Une synthèse de Fourier-différence fait alors apparaître O(1) et O(2) mais l'exploitation des cartes de densité électronique montre la présence autour du plomb d'un pic de densité (positif), d'un trou (négatif) puis d'un autre pic, ce qui indique un désordre du plomb. On introduit alors deux positions atomiques, Pb(1) et Pb(2), toutes deux en site $8d$, mais dont les taux d'occupation respectifs, corrélés, sont 75 et 25% après affinement ; les coefficients d'agitation thermiques anisotropes sont progressivement introduits et affinés pour Pb(1), les mêmes valeurs étant imposées

à Pb(2). Les positions des atomes d'oxygène sont ensuite définies à l'aide de synthèses de Fourier-différence sans ambiguïté pour O(1) et O(2). On observe à nouveau un désordre sur les oxygènes O(3) et O(6), O(4) et O(5), qui vérifient une entité (PO₄) tétraédrique, oscillant autour d'un axe P-O(1).

Finalement, l'affinement des taux d'occupation et des coefficients d'agitation thermique isotrope des oxygènes conduit à un facteur de reliabilité R de 0,057 et à un facteur de reliabilité pondéré R_w de 0,052. Ces valeurs sont acceptables compte tenu de la correction des données due à l'absorption (R_{int.} = 0,064).

Les positions atomiques et les taux d'occupation sont reportés dans le tableau IV.7 et les coefficients d'agitation thermique dans le tableau IV.8.

Le calcul des distances interatomiques permet de mettre en évidence les édifices suivants :

- pyramide à base carrée (BiO(2)₄)
- tétraèdre (PO₄)
- les atomes de plomb sont proches de O(2)

Un désordre important règne dans la structure :

- les tétraèdres (PO₄) sont désordonnés avec une répartition statistique des entités phosphate de 1:1 ; le phosphate (PO₄)₁ est défini par O(1), O(3) et O(6) et (PO₄)₂ est défini par O(1), O(4) et O(5)

- deux sites sont possibles pour le plomb, distants de 0,422(7) Å. Pb(1) est occupé à 75% alors que Pb(2) l'est à 25%.

Tableau IV.7 : Positions atomiques

(* valeurs non-affinées ; *, **, *** valeurs liées lors de l'affinement)

atome	x/a	y/b	z/c	site	taux d'occupation
Bi	0,2226(2)	$\frac{3}{4}$	0,6491(1)	4c	1 [*]
Pb(1)	0,2283(3)	0,0525(2)	0,8519(2)	8d	0,75 [*]
Pb(2)	0,2868(9)	-0,0193(7)	0,9872(3)	8d	0,25 [*]
P	-0,255(1)	$\frac{1}{4}$	-0,0644(8)	4c	1 [*]
O(1)	0,332(5)	$\frac{1}{4}$	0,685(2)	4c	1 [*]
O(2)	0,038(3)	0,096(2)	0,256(2)	8d	1 [*]
O(3)	0,10(1)	0,119(6)	0,539(5)	8d	0,5 ^{**}
O(4)	0,33(7)	0,123(6)	0,496(5)	8d	0,5 ^{**}
O(5)	-0,01(2)	$\frac{1}{4}$	0,566(8)	4c	0,5 ^{***}
O(6)	0,43(1)	$\frac{1}{4}$	0,475(8)	4c	0,5 ^{***}

Tableau IV.8 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope

(* , ** , *** valeurs liées lors de l'affinement)

atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi	0,0160(7)	0,0323(7)	0,0189(7)	-	-0,0010(6)	-
Pb(1) [*]	0,0209(6)	0,019(1)	0,027(1)	-	0,0047(7)	-
Pb(2) [*]	0,0209(6)	0,019(1)	0,027(1)	-	0,0047(7)	-
P	0,010(4)	0,039(4)	0,039(5)	-	-0,001(3)	-
O(1)	0,036(6)	-	-	-	-	-
O(2)	0,032(4)	-	-	-	-	-
O(3) ^{**}	0,09(1)	-	-	-	-	-
O(4) ^{**}	0,09(1)	-	-	-	-	-
O(5) ^{***}	0,11(2)	-	-	-	-	-
O(6) ^{***}	0,11(2)	-	-	-	-	-

Les sites Pb(2) et O(4) sont distants de 1,90(6)Å et ne peuvent donc pas être occupés simultanément. Il y a incompatibilité entre la présence d'un plomb dans le site Pb(2) et le positionnement du phosphate en $(\text{PO}_4)_2$; les deux désordres sont donc liés et il est surprenant qu'ils ne se produisent pas avec la même probabilité.

Par conséquent, le modèle structural tel qu'il est proposé ici est imparfait. Un monocristal de mauvaise qualité, voire maclé, ou des corrections d'absorption rendues imprécises par la forme complexe du cristal peuvent en être la cause.

Cependant, les résultats de cette résolution sur monocristal peuvent être utilisés comme modèle initial pour un affinement sur poudre par la méthode de Rietveld.

IV.2.2.3.2. Affinement structural sur poudre

La méthode développée par Rietveld depuis 1966 [88, 89, 90, 91] permettait l'affinement de structure à partir de spectres de diffraction neutronique d'échantillons polycristallins. Depuis, la méthode a été adaptée à la diffraction de rayons X et à la résolution structurale *ab initio*. Pour plus de détails, on se reportera au travail de thèse de N. Tancret [92].

Collecte des intensités

Un diagramme de diffraction X est enregistré sur diffractomètre automatique SIEMENS D5000 de 10 à 120°, par pas de 0,025°, avec un temps d'intégration à chaque point de mesure de 40 secondes, soit 49 heures d'acquisition et 4401 points collectés.

Affinement de la structure

Il a été réalisé à l'aide du programme FULLPROF [93].

Dans un premier temps, on effectue un affinement de profil total, dit *pattern matching*, qui permet d'affiner les valeurs de certaines constantes décrivant l'allure générale du diagramme (position des raies, largeur à mi-hauteur et paramètres de forme des raies, bruit de fond,...). La fonction pseudo-Voigt est utilisée pour représenter le profil des réflexions. Il s'agit d'une combinaison des fonctions de Lorentz et de Gauss. Ceci nécessite la connaissance des paramètres de maille et du groupe d'espace. Consécutivement à l'étude des monocristaux, une ambiguïté subsiste quant au groupe d'espace. Cmcn ne permettant pas d'indexer deux raies faibles ($I < 1\%$) du diffractogramme, notre choix s'est porté sur Pnma. A l'issue de cette première étape, les valeurs des facteurs d'accord sont acceptables :

$$\chi^2 = 2,59 \quad R_p = 0,0927 \quad R_{wp} = 0,129.$$

Dans un second temps, on introduit progressivement les positions atomiques, que l'on affine. L'affinement des positions atomiques du bismuth, du plomb en Pb(1) et du phosphore, obtenues consécutivement à la résolution sur monocristal ne pose pas de problème. Lorsque l'on affine la position du plomb à partir des coordonnées Pb(2), les calculs convergent vers le site Pb(1). Si on ajoute au site Pb(1) un second site Pb(2) avec une répartition statistique 75%/25%, les cycles de calcul ne convergent pas et les facteurs d'accord augmentent notablement. Le fait d'introduire les positions des atomes de plomb et de phosphore de la structure de $Pb_3SO_6 \beta$ comme valeurs initiales conduit aux mêmes résultats. Il semble donc qu'un seul site

existe pour le plomb. L'apparition d'un second site dans la résolution sur le second monocristal indique que celui-ci est certainement maclé.

L'affinement des positions des atomes d'oxygène est plus problématique. La principale raison à cela est le fait même qu'il s'agisse d'atomes d'oxygène, qui ont une contribution à l'intensité des réflexions bien inférieure à celle des atomes de plomb et de bismuth. Plusieurs cas sont envisagés, où l'on affine soit les positions résultant de l'étude du monocristal, avec l'une puis l'autre, ou encore les deux orientations du groupement phosphate résultant de l'étude du monocristal ; soit enfin les positions atomiques des oxygènes dans le modèle de $\text{Pb}_3\text{SO}_6 \beta$.

En aucun cas l'affinement des positions des oxygènes ne conduit à des distances interatomiques satisfaisantes. Le choix est fait de les fixer et de calculer alors dans tous les cas les spectres théoriques. Les résultats présentés ici ont été obtenus pour un phosphate ordonné, d'orientation $(\text{PO}_4)_2$ mais ils sont comparables dans les autres cas envisagés. Certaines positions atomiques étant fixes, on se contente d'affiner un facteur d'agitation thermique global pour la structure, évalué ici à 1,88. Les données relatives à cet affinement sont regroupés dans le tableau IV.9. Les spectres, calculé et expérimental, ainsi que leur différence sont rassemblés sur la figure IV.15. Les positions atomiques affinées, c'est-à-dire uniquement celles des atomes lourds, sont reportés dans le tableau IV.10.

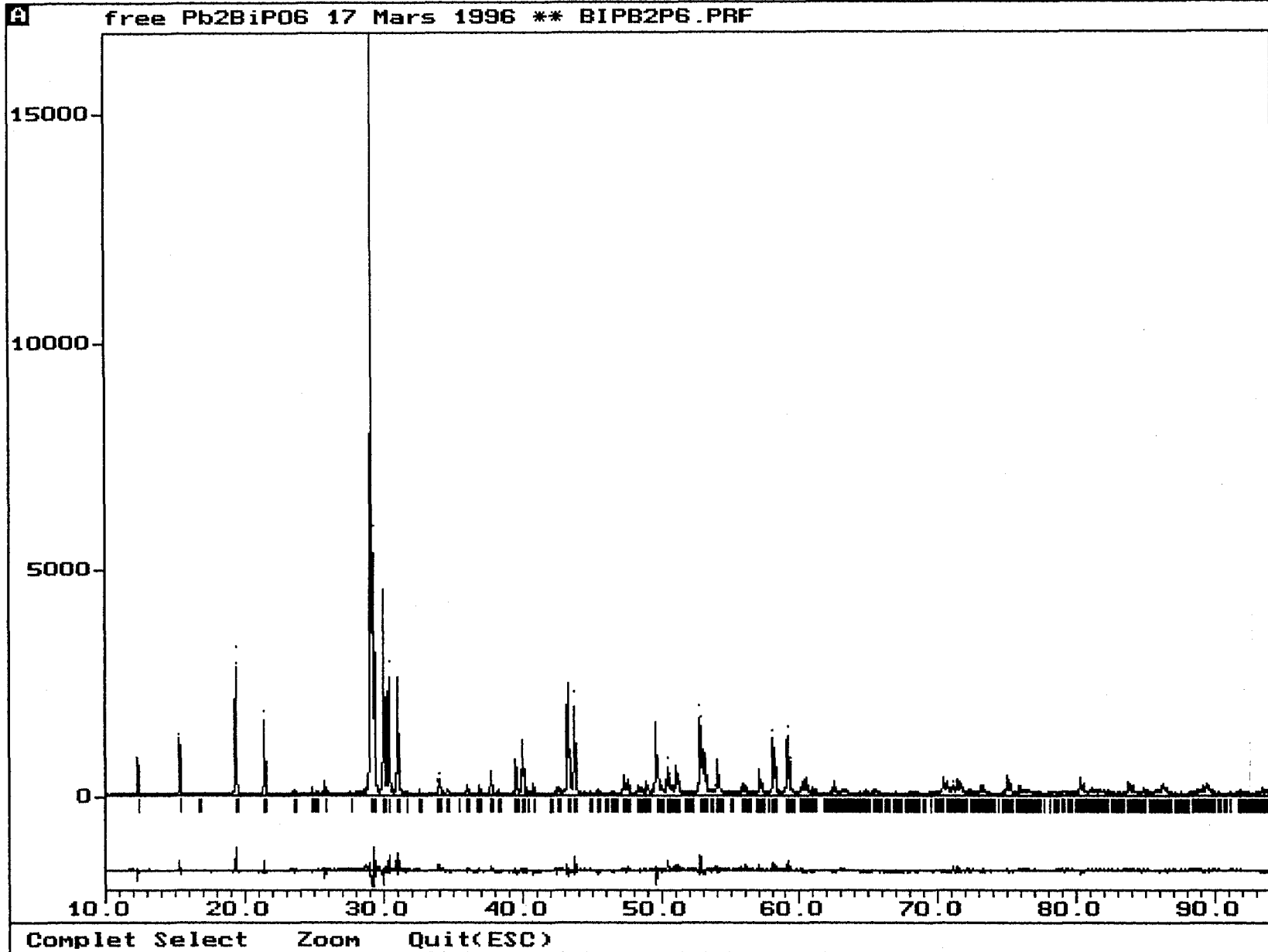


Figure IV.15 : Diffractogrammes de Pb_2BiPO_6 : expérimental, calculé et leur différence

Tableau IV.9: Données relatives à l'affinement sur poudre

Symétrie	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pnma
Paramètres de maille	a = 5,93616(9) Å b = 9,1008(1) Å c = 11,4994(2) Å
Domaine angulaire (θ en degrés)	10-120
Pas de mesure (degrés)	0,025
Temps d'intégration	40
Nombre de réflexions	995
Nombre de paramètres affinés	35
χ^2	3,54
R_p	11,4
R_{wp}	15,0
R_{exp}	7,99
R_{Bragg}	12,0
RF	13,3

Tableau IV.10: Positions atomiques affinées sur poudre

atome	x/a	y/b	z/c	site
Bi	0,2284(7)	$\frac{3}{4}$	0,6482(3)	4c
Pb(1)	0,2303(5)	0,0463(2)	0,8564(2)	8d
P	0,739(4)	$\frac{1}{4}$	0,937(1)	4c

Cet affinement par la méthode de Rietveld a permis de montrer que le désordre du plomb déterminé sur monocristal n'a pas de réalité physique. Par conséquent, le monocristal étudié est probablement maclé. L'existence du désordre des entités phosphate est incertain. Les positions atomiques des oxygènes, en particulier autour du phosphore, ne sont pas déterminées avec certitude jusqu'à présent. Néanmoins, un modèle structural peut être proposé pour Pb_2BiPO_6 .

IV.2.2.3.3. Description

Les positions atomiques obtenues lors de la résolution sur monocristal sont employées lors des calculs de distances interatomiques et de la réalisation des représentations picturales de la structure par souci d'homogénéité dans la provenance des résultats. En effet, les positions des oxygènes n'ont pas été affinées sur poudre.

La structure de Pb_2BiPO_6 peut être décrite par deux types d'enchaînements :

- enchaînement de dimères ($\text{O}_2\text{Pb}_4\text{Bi}_2$), composés de $n = 2$ tétraèdres (OBi_2Pb_2)
- enchaînement de pyramides à base carrée (BiO_4)

Dans chaque cas, les chaînes sont reliées entre elles par des tétraèdres (PO_4). Les distances interatomiques dans ces édifices sont reportés dans le tableau IV.11.

La description selon le premier type sera faite dans le paragraphe suivant, conjointement à la comparaison à la structure de Pb_3SO_6 β . Celle basée sur l'édifice atomique (BiO_4) permet de faire le lien avec l'analyse par spectrométrie vibrationnelle. En effet, des motifs permettent de comparer Pb_2BiPO_6 avec Mg_2BiPO_6 bien que leurs paramètres de maille soient différents. Pour mémoire, les paramètres de la maille orthorhombique de Mg_2BiPO_6 valent 7,801(2) Å, 11,888(3) Å et 5,273(2) Å, avec le groupe d'espace Cmcm [61].

Tableau IV.11 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques des édifices

Tétraèdre (PO ₄) ₁		Tétraèdre (PO ₄) ₂	
P-O(1) ^{iv} ₁₀₀	1,48(3)	P-O(1) ^{iv} ₁₀₀	1,48(3)
P-O(3) ^{iv} ₁₀₀	1,48(6)	P-O(4) ^{iv} ₁₀₀	1,480(6)
P-O(3) ^{vii} ₀₁₁	1,48(6)	P-O(4) ^{vii} ₀₁₁	1,48(6)
P-O(6) ^{iv} ₁₀₀	1,5(1)	P-O(5) ^{iv} ₁₀₀	1,5(1)
O(1) ^{iv} ₁₀₀ -P-O(3) ^{iv} ₁₀₀	112(5)	O(1) ^{iv} ₁₀₀ -P-O(4) ^{iv} ₁₀₀	112(5)
O(1) ^{iv} ₁₀₀ -P-O(3) ^{vii} ₀₁₁	112(5)	O(1) ^{iv} ₁₀₀ -P-O(4) ^{vii} ₀₁₁	112(5)
O(1) ^{iv} ₁₀₀ -P-O(6) ^{iv} ₁₀₀	112(9)	O(1) ^{iv} ₁₀₀ -P-O(5) ^{iv} ₁₀₀	110(9)
O(3) ^{iv} ₁₀₀ -P-O(3) ^{vii} ₀₁₁	107(8)	O(3) ^{iv} ₁₀₀ -P-O(4) ^{vii} ₀₁₁	103(8)
O(3) ^{iv} ₁₀₀ -P-O(6) ^{iv} ₁₀₀	106(9)	O(3) ^{iv} ₁₀₀ -P-O(5) ^{iv} ₁₀₀	110(10)
O(3) ^{vii} ₀₁₁ -P-O(6) ^{iv} ₁₀₀	106(9)	O(3) ^{vii} ₀₁₁ -P-O(5) ^{iv} ₁₀₀	110(10)
Pyramide (BiO ₄)		Base carrée	
Bi-O(2) ⁱⁱ ₀₀₁	2,35(3)	O(2) ⁱⁱ ₀₀₁ -O(2) ⁱⁱⁱ	2,97(4)
Bi-O(2) ⁱⁱⁱ	2,34(3)	O(2) ⁱⁱ ₀₀₁ -O(2) ^v ₀₁₁	2,80(4)
Bi-O(2) ^v ₀₁₁	2,35(3)	O(2) ⁱⁱⁱ -O(2) ^{viii} ₁₁₁	2,80(4)
Bi-O(2) ^{viii} ₁₁₁	2,34(3)	O(2) ^v ₀₁₁ -O(2) ^{viii} ₁₁₁	2,97(4)
O(2) ⁱⁱ ₀₀₁ -Bi-O(2) ⁱⁱⁱ	78(1)	O(2) ^v ₀₁₁ -Bi-O(2) ^{viii} ₁₁₁	78(1)
O(2) ⁱⁱ ₀₀₁ -Bi-O(2) ^v ₀₁₁	73(1)	O(2) ⁱⁱ ₀₀₁ -Bi-O(2) ^{viii} ₁₁₁	121(3)
O(2) ⁱⁱⁱ -Bi-O(2) ^{viii} ₁₁₁	73(1)	O(2) ⁱⁱⁱ -Bi-O(2) ^v ₀₁₁	121(3)
Tétraèdre (OBi ₂ Pb ₂)			
O(2)-Bi ⁱⁱ ₀₁₁	2,35(3)	Bi ⁱⁱ ₀₁₁ -O(2)-Bi ⁱⁱⁱ ₀₁₁	107(2)
O(2)-Bi ⁱⁱⁱ ₀₁₁	2,34(3)	Bi ⁱⁱ ₀₁₁ -O(2)-Pb ^v ₀₀₁	107(2)
O(2)-Pb ^v ₀₀₁	2,41(3)	Bi ⁱⁱ ₀₁₁ -O(2)-Pb ^{viii} ₁₀₀	123(2)
O(2)-Pb ^{viii} ₁₀₀	2,23(3)	Bi ⁱⁱⁱ ₀₁₁ -O(2)-Pb ^v ₀₀₁	118(2)
		Bi ⁱⁱⁱ ₀₁₁ -O(2)-	104(2)
		Pb ^v ₀₀₁ -O(2)-Pb ^{viii} ₁₀₀	109(2)

Les cartes de symétrie sont ii : -x, y+ $\frac{1}{2}$, -z ; iii : -x+ $\frac{1}{2}$, y+, z+ $\frac{1}{2}$; iv : x+ $\frac{1}{2}$, y, z+ $\frac{1}{2}$; v : -x, -y, -z ; vii : x- $\frac{1}{2}$, -y- $\frac{1}{2}$, -z- $\frac{1}{2}$; viii : -x- $\frac{1}{2}$, -y, z- $\frac{1}{2}$

Les groupements phosphate sont quasiment équivalents dans les deux structures ; les distances P-O sont légèrement plus courtes pour notre composé, les angles sont proches de ceux d'un tétraèdre idéal. Ceci est en accord avec les observations faites sur les spectres de diffusion Raman. La figure IV.16 met en évidence la rotation autour de la liaison P-O(1) commune aux tétraèdres $(PO_4)_1$ et $(PO_4)_2$.

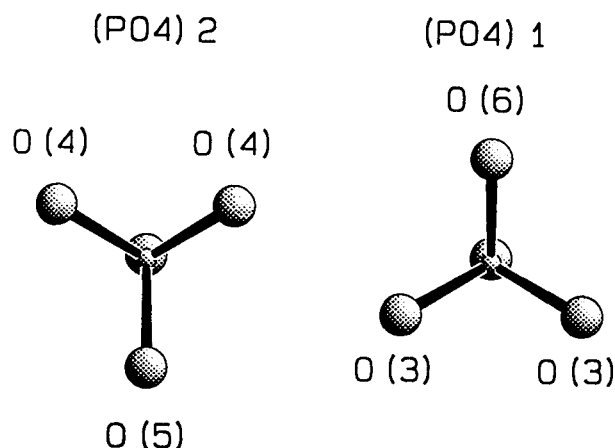
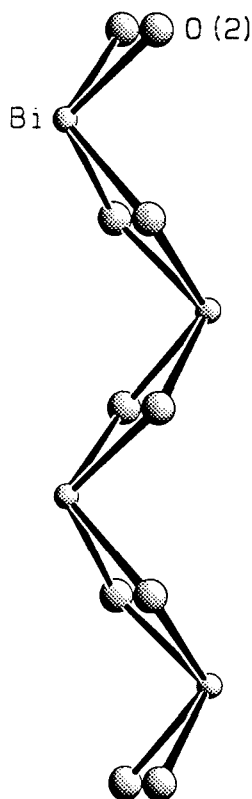


Figure IV.16 : Vue des groupements phosphate $(PO_4)_1$ et $(PO_4)_2$; projection le long de la liaison P-O(1)

Des chaînes $(BiO_2)_\infty$ de pyramides à base carrée (BiO_4) forment le squelette de la structure. Les pyramides partagent une arête O-O et leur sommet Bi est situé



alternativement de part et d'autre de la base carrée. La figure IV.17 permet de visualiser l'arrangement spatial de ces chaînes.

La chaîne $(BiO_2)_\infty$ est conservée mais les distances Bi-O sont plus importantes en présence de plomb, 2,35 Å en moyenne, qu'en présence de magnésium. La pyramide est moins régulière puisque deux longueurs différentes existent alors que les liaisons Bi-O de Mg_2BiPO_6 valent toutes 2,196 Å. Par contre, la

Figure IV.17 : Chaîne $(BiO_2)_\infty$ parallèle à a

distance est plus proche de celle qui existe dans les feuillets $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_\infty$ des phases d'Aurivillius, de l'ordre de 2,31 Å.

Dans la structure de Mg_2BiPO_6 , le magnésium se trouve entouré de cinq oxygènes, ce qui lui confère un environnement pyramidal à base carrée MgO_5 . Une telle configuration n'a pu être définie autour du plomb, même en faisant intervenir des distances interatomiques supérieures à 3 Å. L'environnement du plomb, dans une sphère de 3,5 Å de rayon, est décrit dans le tableau IV.12. en considérant les oxygènes O(2) situés à 2,42 et 2,23 Å, on peut définir un tétraèdre $(\text{OBi}_2\text{Pb}_2)$, comme il existe un tétraèdre $(\text{OBi}_2\text{Mg}_2)$ dans la structure de Mg_2BiPO_6 .

Tableau IV.12 : Environnement du plomb dans Pb_2BiPO_6

Distances interatomiques (Å)			
$\text{Pb-O}(2)^{\text{v}}_{001}$	2,41(3)	$\text{Pb-O}(2)^{\text{viii}}_{101}$	2,23(3)
$\text{Pb-O}(1)$	2,70(2)	$\text{Pb-O}(1)$	2,70(2)
$\text{Pb-O}(1)^{\text{iv}}_{\bar{1}01}$	2,99(2)	$\text{Pb-O}(1)^{\text{iv}}_{\bar{1}01}$	2,99(2)
$\text{Pb-O}(3)^{\text{iv}}_{001}$	2,63(6)	$\text{Pb-O}(4)^{\text{iv}}_{\bar{1}01}$	3,02(6)
$\text{Pb-O}(3)^{\text{vii}}_{101}$	2,83(6)	$\text{Pb-O}(4)^{\text{vii}}_{101}$	2,32(6)
$\text{Pb-O}(6)^{\text{iii}010}$	3,23(5)	$\text{Pb-O}(5)^{\text{iv}}_{001}$	2,56(8)
$\text{Pb-O}(6)^{\text{iv}}_{\bar{1}01}$	3,20(9)		

La figure IV.18 présente la structure dans son ensemble, avec les anions en position $(PO_4)_2$, dans l'orientation utilisée pour la représentation de la structure de Mg_2BiPO_6 de la figure IV.12. La comparaison de ces deux figures permet de percevoir les similitudes, en particulier les chaînes $(BiO_2)_\infty$. Les figures IV.19a et IV.19b sont également des représentations de cette structure, respectivement avec les phosphates $(PO_4)_1$ et $(PO_4)_2$; l'orientation utilisée ici est plus propice à la comparaison des deux positions de ce tétraèdre. La rotation autour de la liaison P-O(1) qui permet de passer de l'une à l'autre est ici visualisée au sein de la structure.

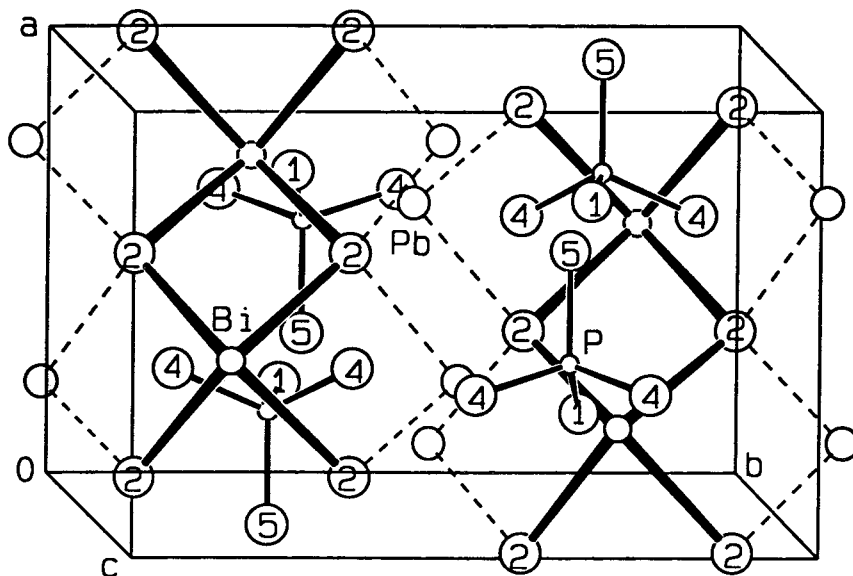


Figure IV.18. : Représentation d'une maille de Pb_2BiPO_6

Les modes des liaisons Bi-O et Pb-O, ainsi que les groupements tétraédriques phosphate sont bien visibles sur le spectre de diffusion Raman de Pb_2BiPO_6 . Cette étude a donc permis de confirmer les déductions faites de l'analyse spectroscopique et d'expliquer les similitudes entre les spectres de diffusion Raman des deux composés précités, mais a mis en évidence des différences structurales qui sont bien réelles.

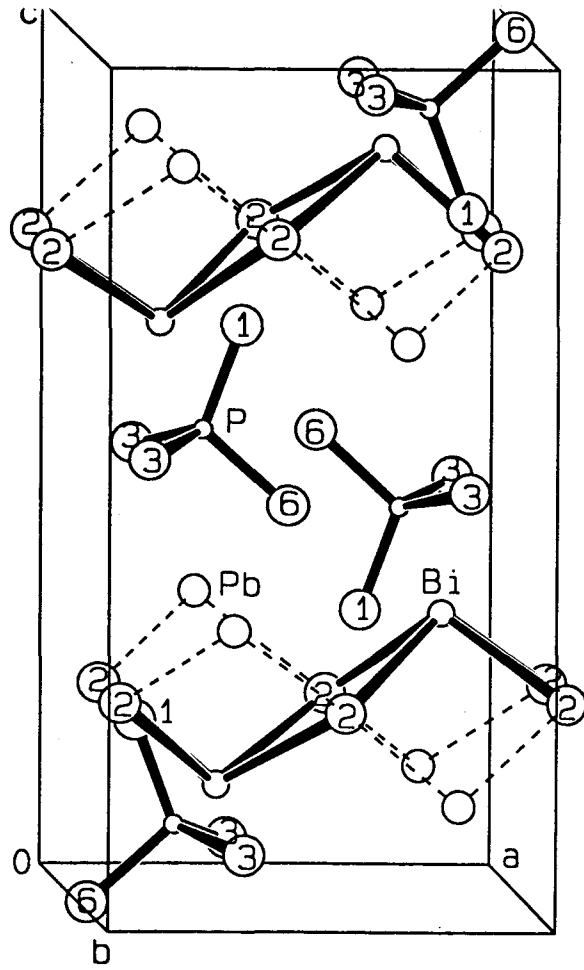


Figure IV.19a: Structure de Pb_2BiPO_6 ; vue d'ensemble de la maille; $(PO_4)_1$

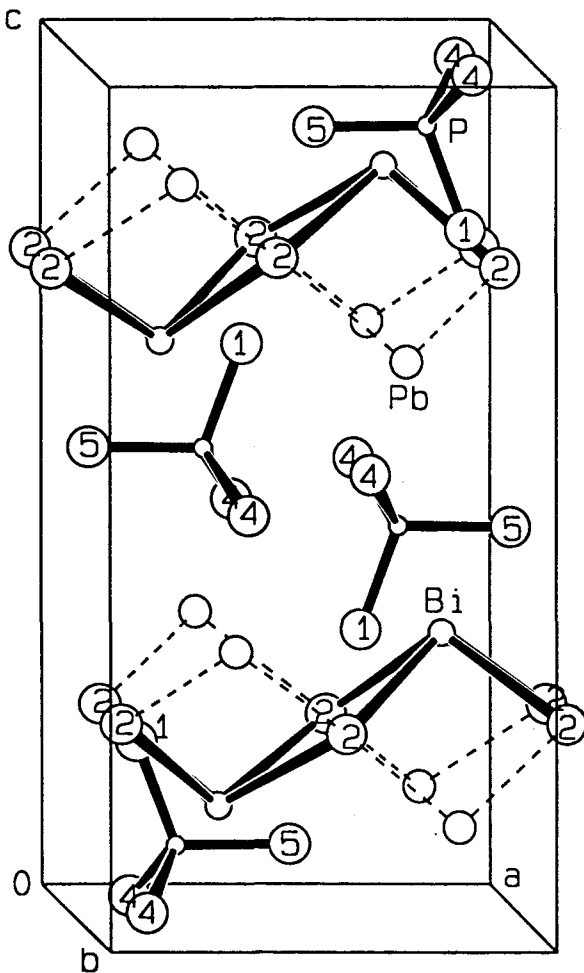


Figure IV.19b: Structure de Pb_2BiPO_6 ; vue d'ensemble de la maille; $(PO_4)_2$

IV.2.2.4. Pb₃SO₆ et Pb₂BiPO₆

L'examen des paramètres de maille des différentes formes du sulfate (tableau IV.1) engage à comparer la structure de Pb₂BiPO₆ avec celle de la forme β de Pb₃SO₆. Ces composés cristallisent tous deux dans une maille de symétrie orthorhombique. Leurs paramètres sont récapitulés dans le tableau IV.13.

Tableau IV.13 : Paramètres de maille de Pb₃SO₆ β et Pb₂BiPO₆

	Pb ₃ SO ₆ β [79]	Pb ₂ BiPO ₆
a (Å)	9,6782(4)	5,932(3)
b (Å)	11,9565(5)	9,093(4)
c (Å)	6,0940(3)	11,497(5)
Groupe d'espace	Cmcm	Pnma

Pour obtenir les mailles dans la même orientation, il faut effectuer une permutation circulaire des axes de Pb₂BiPO₆, ce qui correspond à la matrice

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \text{ Le groupe d'espace de Pb}_2\text{BiPO}_6 \text{ devient alors Pm}cn, \text{ ce qui équivaut,}$$

par rapport à Cmcm, à la perte d'un axe d'ordre 2 selon \bar{a} .

Les structures de Pb₂BiPO₆ et de β-Pb₃SO₆ sont équivalentes, avec un décalage d'origine de $\frac{1}{4}\bar{a} + \frac{1}{4}\bar{b} + \frac{1}{2}\bar{c}$, dans l'orientation de β-Pb₃SO₆. Les positions atomiques des atomes lourds de Pb₂BiPO₆ après permutation des axes et

changement d'origine sont présentés dans le tableau IV.14, avec les positions des atomes correspondants de $Pb_3SO_6 \beta$.

Tableau IV.14 : Comparaison des positions atomiques dans Pb_2BiPO_6 et $Pb_3BiSO_6 \beta$

Pb_2BiPO_6				$Pb_3SO_6 \beta$ [79]			
	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c
Bi	0,5	0,3991	0,7226	Pb(1)	0,5	0,3997	0,75
	0,5	0,6009	0,2226		0,5	0,6003	0,25
	0	0,8991	0,7226		0	0,8997	0,75
	0	0,1009	0,2226		0	0,1003	0,25
Pb	0,8025	0,6019	0,7283	Pb(2)	0,7782	0,5992	0,75
	0,8025	0,3981	0,2283		0,7782	0,4008	0,25
	0,6970	0,1019	0,7283		0,7218	0,0992	0,75
	0,6970	0,8980	0,2283		0,7218	0,8980	0,25
	0,1975	0,6019	0,7283		0,2218	0,5992	0,75
	0,1975	0,3981	0,2283		0,2218	0,4008	0,25
	0,3025	0,1019	0,7283		0,2782	0,0992	0,75
	0,3025	0,8980	0,2283		0,2782	0,8980	0,25
P	0	0,6856	0,245	S	0	0,6819	0,25
	0	0,3144	0,745		0	0,3181	0,75
	0,5	0,1856	0,245		0,5	0,1819	0,25
	0,5	0,8140	0,745		0,5	0,8181	0,75

Pour faciliter la comparaison, on peut décrire la structure de Pb_2BiPO_6 à l'aide de tétraèdres (OBi_2Pb_2), celle de Pb_3SO_6 étant décrite par des tétraèdres (OPb_4).

Des chaînes de doubles tétraèdres (OBi_2Pb_2), ou dimères ($O_2Bi_2Pb_4$), sont parallèles à l'axe \bar{a} . Les deux tétraèdres adjacents partagent une arête Bi-Bi pour former le dimère (figure IV.20). Ces motifs s'enchaînent parallèlement à \bar{a} en

mettant en commun une arête Pb-Bi. Les tétraèdres (PO_4) se situent le long de ces chaînes, dans les cavités formées par les tétraèdres (OBi_2Pb_2).

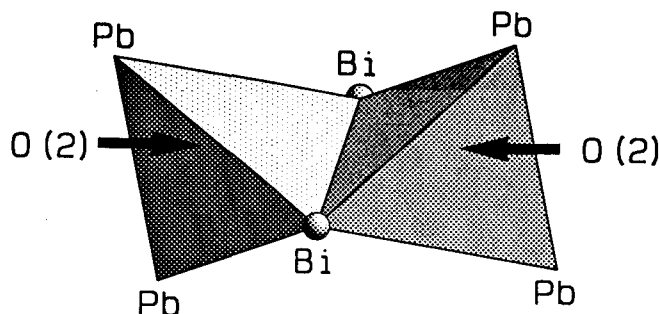


Figure IV.20 : Dimère de tétraèdres (OPb_2Bi_2)

Les figures IV.21 et IV.22 représentent des projections des structures de $Pb_3SO_6 \beta$ et de Pb_2BiPO_6 sur les plans (b, c) et (a, b) du sulfate. Elles mettent en évidence les analogies structurales ainsi que le changement d'origine.

On retrouve les mêmes motifs structuraux au sein des deux composés, chaînes de dimères et anions tétraédriques ; l'arrangement spatial des uns par rapport aux autres est semblable dans les deux structures, avec cependant une petite incertitude quant au positionnement exact du phosphate. Par contre, leur position dans la maille, et donc les coordonnées atomiques des atomes, sont différentes : la figure IV.21 met en évidence le décalage de $\frac{1}{2}\bar{c}$, la figure IV.22 ceux

de $\frac{1}{4}\bar{a}$ et $\frac{1}{4}\bar{b}$.

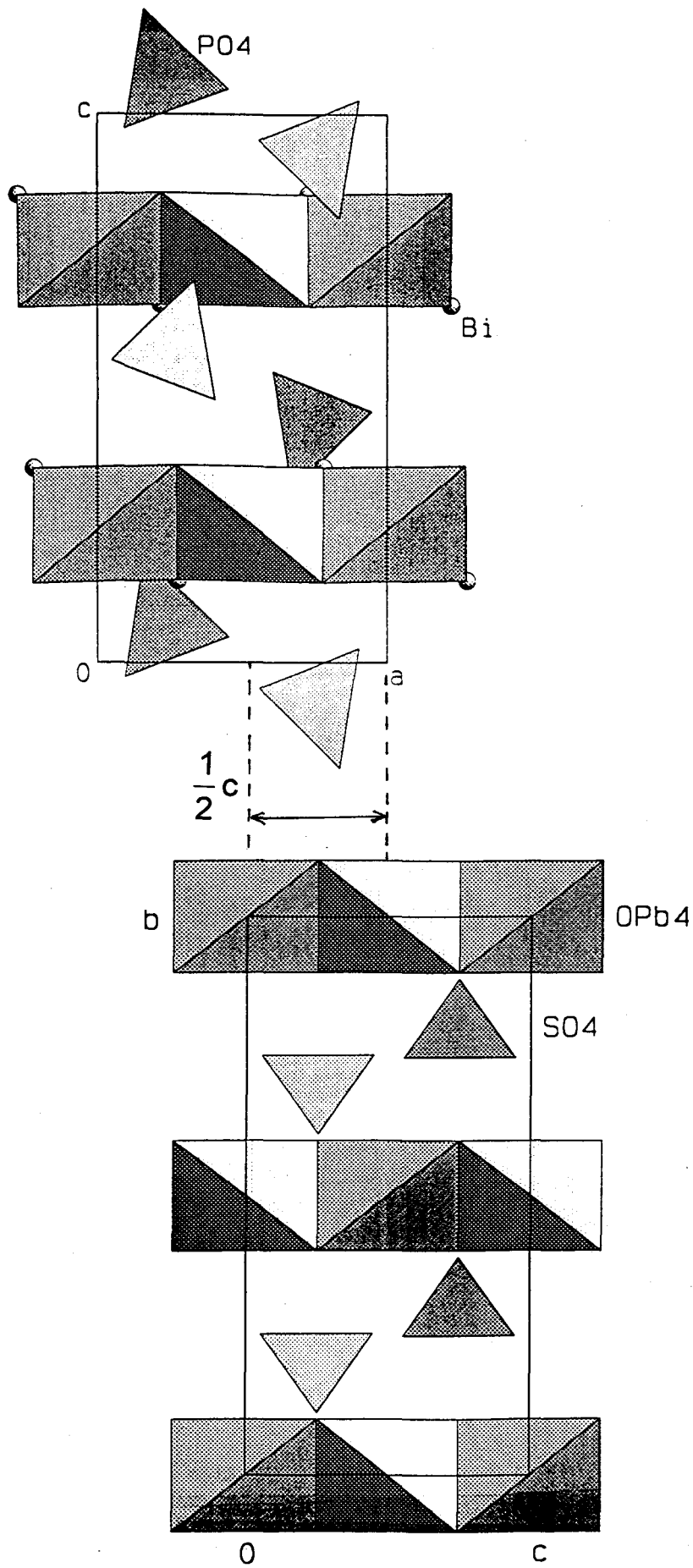


Figure IV.21 : Comparaison des structures de $Pb_3SO_6 \beta$ et Pb_2BiPO_6 ; plan (b, c)

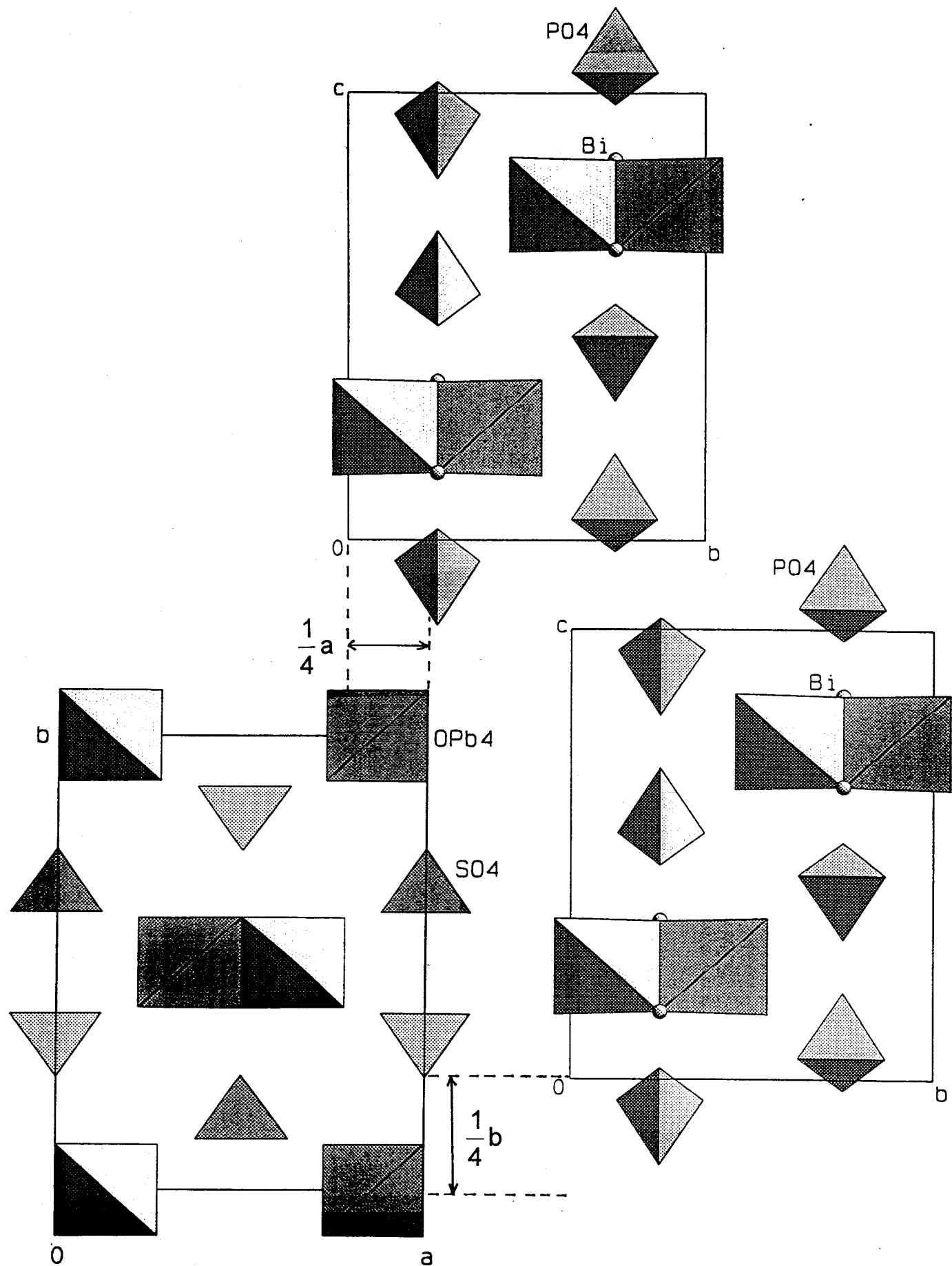


Figure IV.22 : Comparaison des structures de $Pb_3SO_6\beta$ et Pb_2BiPO_6 ; plan (a, b)

IV.2.2.5. Conclusion

Les résultats structuraux disponibles à présent, basés essentiellement sur l'identification sans ambiguïté des positions des atomes lourds, permettent une comparaison avec les structures d'autres composés.

La différence principale avec celle de Mg_2BiPO_6 réside dans l'environnement du plomb, qui n'est pas comparable à celui du magnésium ; ceci pourra être confirmé avec plus de précision lorsque les positions des oxygènes seront mieux définies. Les déductions faites de l'analyse par spectrométrie Raman, concernant l'existence de liaisons Bi-O et de groupements phosphate tétraédriques, sont cependant d'ores et déjà confirmées et la comparaison des spectres de Pb_2BiPO_6 et de Mg_2BiPO_6 justifiée.

La correspondance entre les positions des atomes lourds dans les mailles de Pb_2BiPO_6 et Pb_3SO_6 β autorisent la comparaison de ces deux composés et plus largement des systèmes binaires $PbO-BiXO_4$ et $PbO-PbSO_4$.

IV.2.3. $n = 4$: Pb_5SO_8 et Pb_4BiVO_8

Les structures de ces deux composés n'ont pas pu être résolues jusqu'à présent. Aucune matrice de passage entre les paramètres de maille n'a été trouvée mais le fait que leurs volumes de maille rapportés à une unité formulaire soient proches laisse supposer qu'il existe un lien étroit entre les structures de ces deux composés : $V/Z(Pb_5SO_8) = 244 \text{ \AA}^3$ et $V/Z(Pb_4BiVO_8) = 238 \text{ \AA}^3$. On peut donc supposer que Pb_4BiVO_8 est régit par le même principe structural que les deux autres composés du système binaire $PbO-BiVO_4$. Par analogie avec Pb_5SO_8 , la structure

est certainement formée d'un enchaînement infini de quatre tétraèdres $O(\text{Bi,Pb})_4$ et d'anions vanadate tétraédriques. Ce modèle est représenté figure IV.23 tel qu'il a été proposé par Porte et Mentzen.

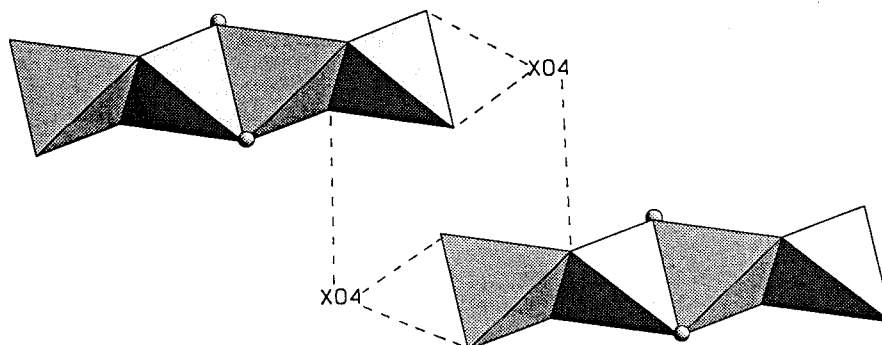


Figure IV.23 : Modèle structural de Pb_5SO_8 et Pb_4BiVO_8 d'après [84]

L'examen du spectre de diffusion Raman, figure IV.24, permet de vérifier cette hypothèse. Les vibrations caractéristiques de l'ion VO_4^{3-} sont $830, 819, 789$ et 737cm^{-1} pour les élongations, et $543, 407, 364, 383$ et 302cm^{-1} pour les déformations angulaires. Un pic fin et intense à 147cm^{-1} , similaire à celui observé sur les spectres des composés A_2BiXO_6 ($A = \text{Mg, Pb}$; $X = \text{V, P}$) (figure IV.11) est attribué à une vibration de la liaison Bi-O. Par conséquent, le spectre de vibration de Pb_4BiVO_8 est en accord avec le principe structural proposé.

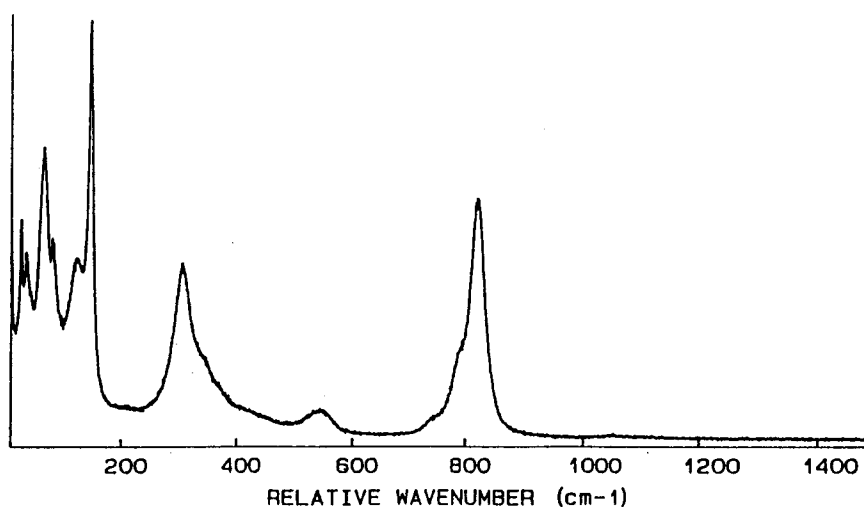


Figure IV.24 : Spectre de diffusion Raman de Pb_4BiVO_8

IV.3. Conclusion

Le fait d'employer simultanément la radiocristallographie, la spectrométrie vibrationnelle et la comparaison avec des phases de structure connue a permis d'avancer graduellement dans la connaissance structurale des composés définis du système PbO-BiVO₄ malgré l'absence de monocristaux de bonne qualité.

Le lien entre PbBiVO₅ et Pb₂SO₅ avait déjà été établi par Pei-Ling. Une représentation graphique de leurs deux structures a permis de préciser ce lien en soulignant les similitudes des motifs structuraux.

Un modèle structural a été proposé pour Pb₂BiPO₆, qui est en accord avec l'analyse vibrationnelle. Sa structure peut être comparé à celle de Pb₃SO₆ β, particulièrement quant à la position des atomes lourds. La filiation avec la structure de Mg₂BiPO₆ est également montrée, bien qu'elle ne puisse être qualifiée d'isotypie en raison des environnements différents du plomb et du magnésium. Cependant, cette phase peut être considérée comme isotype de Mg₂BiPO₆ au même titre que d'autres composés tels que Cu₂BiPO₆ [62, 92]. On considère la structure de Pb₂BiPO₆ comme étant très proche de celle de la forme δ de Pb₂BiVO₆, d'après la grande ressemblance qui existe entre leurs diffractogrammes, l'une conduisant certainement à celle de l'autre par le déplacement des atomes dans le sens d'une augmentation de symétrie.

La spectrométrie de diffusion Raman apporte des arguments étayant l'hypothèse d'une similitude entre Pb_4BiVO_8 et Pb_5SO_8 , confirmés par les valeurs des volumes des mailles de ces deux composés.

Ainsi, l'existence d'un lien structural entre les composés de formule $n\text{PbO}$, BiVO_4 et $n\text{PbO}$, PbSO_4 a été montrée. Toutes les structures des composés $n = 1, 2$ et 4 sont régies par le même modèle structural : des chaînes infinies de "n-mères" de tétraèdres (OPb_4) ou (OBi_2Pb_2), formulées $\text{O}_n\text{Bi}_2\text{Pb}_{2n}$, sont reliés entre eux par des groupements sulfate, orthophosphate ou orthovanadate tétraédriques XO_4 , avec un rapport de deux XO_4 pour un édifice "n-mère".

Afin d'être en accord avec ce modèle structural, il convient de formuler en fonction de n les composés définis du système binaire PbO-BiVO_4 de la façon suivante : $\text{Pb}_n\text{BiO}_n(\text{VO}_4)$. Il s'agit donc d'oxyvanadates.

La non-obtention de l'oxyvanadate $n = 3$ et l'existence de l'oxysulfate de plomb $\text{Pb}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)$ uniquement sous forme monohydratée indiquent que les trimères ($\text{O}_3\text{Bi}_2\text{Pb}_6$) et (O_3Pb_8) sont certainement instables ou nécessitent des conditions de synthèse différentes de celle employée dans ce travail. Pour des valeurs de n supérieures à quatre, il est probable que la présence de deux XO_4 pour un n-mère soit insuffisante pour assurer la cohésion de la structure. Ceci explique pourquoi les seules valeurs de n pour lesquelles un composé défini a été obtenu à ce jour sont $n = 1, 2$ et 4 .

CHAPITRE V

SPECTROMETRIE MOLECULAIRE

Introduction

Au cours des chapitres précédents, la spectrométrie de diffusion Raman est venue compléter les résultats obtenus par diffraction X. Notamment, la mise en évidence par spectrométrie de vibration des transitions entre les différentes phases de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ a permis de confirmer les limites de solution solide, aussi bien en composition qu'en température (chapitre I). Des hypothèses relatives à la structure de nouveaux composés ont pu être corroborées par l'analyse de spectres de diffusion Raman (chapitre IV).

Une étude plus approfondie des spectres vibrationnels sera entreprise dans ce chapitre en s'appuyant sur les structures cristallines lorsque celles-ci sont connues.

L'obtention de bandes supplémentaires, attribuables à la luminescence de l'euporium III, sur les spectres de diffusion Raman des composés de formule $\text{Pb}_{3-3x}\text{K}_{1,5x}\text{Eu}_{1,5x}(\text{VO}_4)_2$ permet d'utiliser l'ion Eu^{3+} en tant que sonde structurale. Cette possibilité a également été examinée pour les composés définis du système binaire PbO-BiVO_4 , qui ont été dopés à l'euporium par substitution du bismuth, afin d'en observer la luminescence.

Les spectres des composés étudiés, dopés ou non, seront présentés et commentés, après avoir exposé dans un premier temps les principes physiques des spectrométries de luminescence et de diffusion Raman.

V.1.- Principes des spectrométries moléculaires

V.1.1. Spectrométrie de diffusion Raman

Principe [94, 95]

L'effet Raman est un phénomène de changement de longueur d'onde qui accompagne la diffusion de la lumière par un édifice moléculaire en phase gazeuse, liquide ou solide, sous l'effet d'une excitation laser. Les niveaux énergétiques concernés sont les niveaux vibrationnels de la molécule.

Sous une excitation laser d'énergie $h\nu_0$, trois phénomènes contribuent à la diffusion de la lumière :

- la diffusion Rayleigh : aucun changement de niveau vibrationnel ne se produit, la longueur d'onde diffusée est la même que celle de la radiation incidente. Ce phénomène est le plus probable donc le plus intense.

- la diffusion Raman Stokes : le niveau vibrationnel final, d'énergie $h\nu_i$, est plus élevé que le niveau initial. La lumière diffusée correspond à la transition de ce niveau vibrationnel excité au niveau fondamental, l'énergie mise en jeu est $h(\nu_0 - \nu_i)$.

- la diffusion Raman anti-Stokes : le niveau vibrationnel final, d'énergie $h\nu_i$, est plus bas que le niveau initial, excité. La lumière diffusée relative à cette transition a une énergie $h(\nu_0 + \nu_i)$. Ce phénomène est moins intense que le précédent car il fait participer des électrons situés sur des états excités, d'énergies plus élevées et donc, d'après la loi de Boltzman, moins peuplés.

Ces trois phénomènes sont illustrés par la figure V.1.

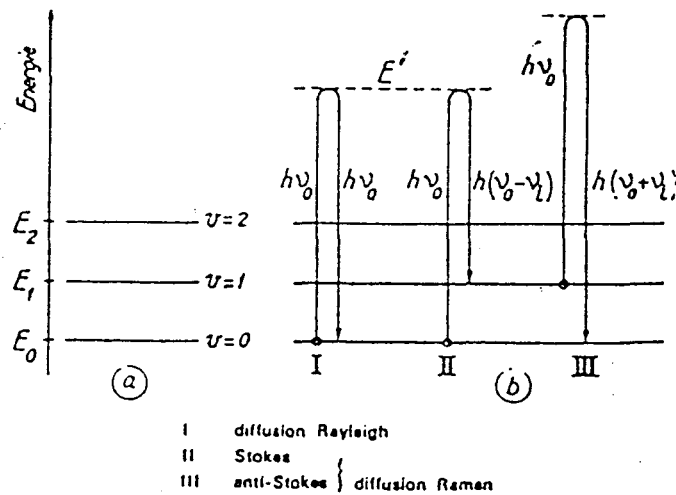


Figure V.1 : Phénomènes participant à la diffusion de la lumière : mécanismes transitionnels se produisant sous l'effet d'une excitation cohérente monochromatique

Les variations de quantité d'énergie sont faibles comparativement à l'énergie incidente du faisceau laser. C'est pourquoi les spectres de diffusion Raman sont représentés en fonction de la variation du nombre d'onde par rapport à la position de la raie excitatrice, c'est-à-dire en $\Delta\nu = \nu_0 - \nu_{\text{diffusé}}$. Un spectre de diffusion Raman est donc symétrique par rapport à cette référence ; $\Delta\nu = \nu_i$ pour le domaine Stokes et $\Delta\nu = -\nu_i$ pour la région anti-Stokes. Par conséquent, les nombres d'onde des vibrations obtenues pour un composé sont indépendants de la longueur d'onde excitatrice utilisée.

Toutes les transitions possibles ne sont pas observées ; des règles de sélection s'appliquent. Un mode de vibration est actif en diffusion Raman s'il s'accompagne d'une variation de polarisabilité, c'est-à-dire une modification de la capacité à se déformer du nuage de charges de la molécule sous l'influence d'un champ électrique. Ainsi, l'activité Raman est liée à la symétrie de la molécule. La

théorie des groupes appliquée dans l'approximation de Born-Oppenheimer permet de résoudre le problème complexe du dénombrement des modes de vibration d'un édifice polyatomique. Son groupe ponctuel déterminé à partir de ses opérations de symétrie permet de réaliser le dénombrement de ses modes normaux de vibrations et leur activité en spectrométrie vibrationnelle. Ceci est illustré par un exemple en rapport avec les spectres des composés qui seront étudiés par la suite.

La table de caractères du groupe ponctuel T_d , caractérisant une molécule tétraédrique telle que l'anion orthovanadate, est reproduite dans le tableau V.1.

Tableau V.1: Table de caractères du groupe de symétrie T_d

T_d	E	8 C_3	3 C_2	6 S_4	6 σ_d
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1

Le nombre de représentations irréductibles de même symétrie, ou modes de

vibration, est donné par la relation $n(\text{vib.}) = \frac{1}{g} \sum_i g_i \chi_{\text{vib.}} \chi_i^*$

avec g : ordre du groupe

g_i : nombre d'éléments de la $i^{\text{ème}}$ classe

χ_i^* : caractère conjugué de la $i^{\text{ème}}$ classe

$\chi_{\text{vib.}} = (Nr - 2) (2\cos\theta + 1)$ pour les opérations propres

$\chi_{\text{vib.}} = N_r (2\cos\theta - 1)$ pour les opérations impropres ; N_r étant le nombre d'atomes inchangés par l'opération de symétrie et θ la valeur de l'angle de rotation impliqué.

Sachant que $\chi(\alpha) = 2\cos\theta (2\cos\theta \pm 1)$ et $\chi(\mu) = 2\cos\theta \pm 1$, on détermine les activités en diffusion Raman et absorption infrarouge.

Tout ceci conduit à $\Gamma_{\text{vib.}} = 1A_1 + 1E + 2F_2$; $\Gamma_{\alpha} = 1A_1 + 1E + 1F_2$; $\Gamma_{\mu} = 1F_2$.

Dans le cas qui nous concerne d'une phase solide et cristallisée, un spectre de diffusion Raman est composé, d'une part, des modes internes relatifs aux vibrations des édifices moléculaires, et d'autre part, des modes externes de réseau, correspondant aux vibrations de la maille dans son ensemble. Deux méthodes peuvent être utilisées pour effectuer le dénombrement de ces différents modes : la méthode de Bhagavantam et Venkenharayudu [96] et celle dite du site de Halford [97]. La première nécessite la connaissance des symétries de site de tous les atomes de la maille alors que seules celles des entités monoatomiques et celles des éléments centraux des édifices polyatomiques sont indispensables à la seconde méthode. Cette dernière présente également l'avantage de donner le nombre de composantes théoriquement attendues pour chaque mode de vibration ; elle a été choisie pour effectuer les dénombrements. Une corrélation entre les groupes moléculaire, de site et facteur permet de dénombrer les modes de vibration internes des édifices polyatomiques. Le dénombrement des modes externes de réseau ne nécessite qu'une corrélation entre les groupes de site et facteur. Cette méthode sera illustrée par l'analyse de spectres expérimentaux. La spectrométrie vibrationnelle et

la diffraction des rayons X sont deux méthodes d'analyse structurale complémentaires.

Conditions opératoires

Un échantillon polycristallin, irradié par une source cohérente monochromatique issue d'un laser continu à argon ou krypton ionisé, diffuse de la lumière ; celle-ci est analysée par un spectromètre monocanal RT30 DILOR informatisé comportant trois étages dispersifs "fente d'entrée-collimateur-réseau-collimateur-fente de sortie" en montage additif. La rotation des réseaux permet le balayage en nombre d'onde et la description de tout le spectre.

Le détecteur utilisé est un photomultiplicateur en GaAs, couplé au spectromètre par l'intermédiaire d'un compteur de photons. Le signal filtré et amplifié est envoyé sur un système d'acquisition et de traitement de données.

Les spectres présentés ici ont été obtenus sur des échantillons pulvérulents posés en amas sur une tête plate. La raie excitatrice est la radiation située à 647,1 nm du laser à krypton ionisé, volontairement utilisé à faible puissance ; 25 mW à l'échantillon. Le domaine spectral qui a été exploré, exprimé en nombres d'onde relatifs à l'excitatrice, varie de quelques cm^{-1} à 1500 cm^{-1} .

V.1.2. Spectrométrie moléculaire de luminescence

La luminescence est un phénomène radiatif se produisant lors d'une désexcitation électronique. Elle est couramment observée pour les terres-rares.

Lorsqu'un élément participe à un édifice moléculaire, ses électrons subissent différentes influences qui modifient les énergies des niveaux électroniques :

- interaction coulombienne électron-noyau et électron-électron
- couplage spin-orbite

A cela, il convient d'ajouter l'influence de la matrice cristalline dans laquelle est inséré l'ion. Il s'agit du champ cristallin, qui lève la dégénérescence des niveaux électroniques en fonction de la symétrie du site occupé par l'ion.

Couplage spin-orbite

Les niveaux énergétiques sont caractérisés par des nombres quantiques :

n nombre quantique principal

L moment orbital total ; $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$

S nombre de spin total ; $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$

J moment cinétique total ; dans le cas général du couplage

spin-orbite (ou LS), J est tel que $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

Lorsque l'interaction spin-orbite est importante, le couplage jj se produit et on a alors $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$ puis le couplage jj proprement dit : $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$.

Les niveaux d'énergie s'écrivent $^{2S+1}L_J$; avec $2S+1$ la multiplicité du niveau et $2J+1$ sa dégénérescence.

Champ cristallin

L'influence du champ de ligands permet de lever la dégénérescence de l'ion libre en sous-niveaux. Ils peuvent être dénombrés à l'aide de la théorie des groupes, connaissant la symétrie du site occupé par l'ion. Dans le cas de l'ion Eu^{3+} , le nombre de composantes de chaque transition est fonction de la symétrie du site occupé par l'ion, ce qui lui confère la qualité de sonde structurale, souvent exploitée [98, 99]. Des exemples seront exposés lors de l'interprétation des spectres.

Application à l'ion Eu^{3+} et conditions expérimentales

Le diagramme d'énergie de l'ion europium au degré d'oxydation +3 est représenté figure V.2, d'après les tables de Dieke [100, 101]. 7F_0 est le niveau fondamental et 5D_0 est le premier niveau émetteur. Les transitions électroniques, en accord avec les règles de sélection, s'effectuent entre les niveaux 5D_i et 7F_j , pour peu que l'on apporte à l'ion une quantité d'énergie suffisante pour peupler au moins le niveau 5D_0 , localisé pour l'ion libre à 17256 cm^{-1} .

Lors de l'enregistrement de nos spectres de diffusion Raman, des bandes attribuables à la luminescence de l'ion Eu^{3+} ont pu être observées. L'exploitation du domaine anti-Stokes permet de mettre en évidence des transitions entre les niveaux ${}^5\text{D}_0$ et ${}^7\text{F}_j$.

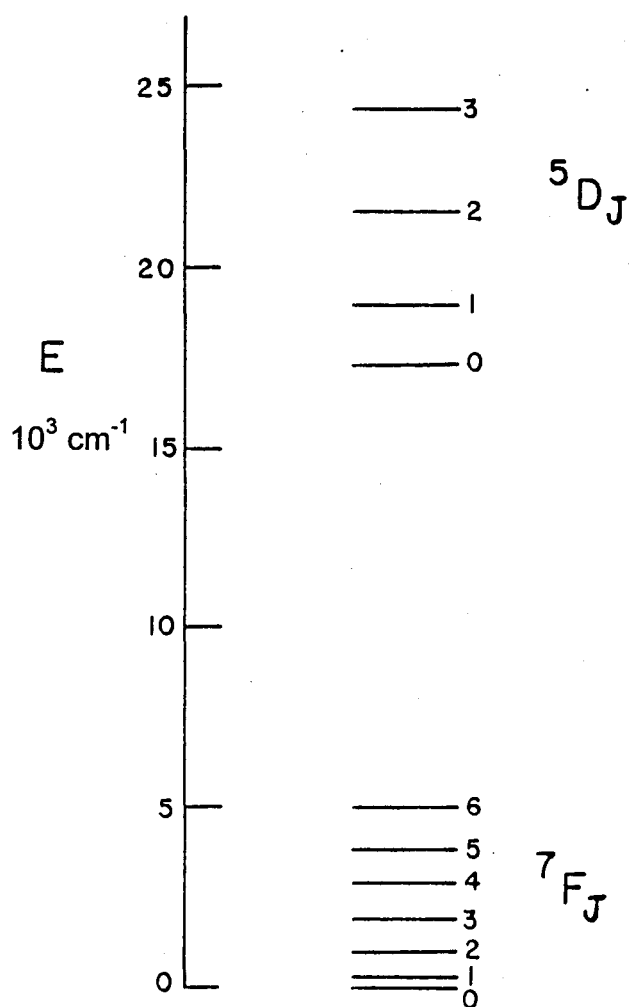


Figure V.2.: Diagramme des niveaux d'énergie de Eu^{3+} libre [100, 101]

V.2. Description et interprétation des spectres

V.2.1. $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ dopé

La substitution du plomb par le cation mixte « $\text{K}^+ + \text{Eu}^{3+}$ » dans $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$, présentée au chapitre I, nous a paru appropriée à une étude spectrométrique ; elle offre en effet la possibilité d'analyser un plus grand nombre d'échantillons de types structuraux $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ β aussi bien que γ , contrairement à la substitution par Eu^{3+} seul qui génère uniquement un domaine monophasé isotype de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ β peu étendu.

Il convient de rappeler que les échantillons formulés $\text{Pb}_{3-3x}\text{K}_{1,5x}\text{Eu}_{1,5x}(\text{VO}_4)_2$ sont monophasés et isotopes de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ β pour $0 \leq x \leq 0,04$ et monophasés, isotopes de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ γ pour $0,06 \leq x < 0,08$. La forme α est obtenue pour des températures inférieures à -40°C pour $x = 0,02$ et à -60°C pour $x = 0,04$.

Les structures cristallines des trois formes allotropiques de l'orthovanadate de plomb sont connues. Les données relatives aux modèles structuraux sont extraites des résultats de Kiat *et al.* [102].

V.2.1.1. Spectrométrie de diffusion Raman

Les spectres de diffusion Raman à température ambiante des compositions monophasées sont reproduits figure V.3. Ceux de la composition $x = 0,04$ à différentes températures sont réunis sur la figure V.4.

Dans un premier temps, on effectue pour chaque type structural le dénombrement théorique des modes de vibrations internes et externes à l'aide de la méthode du site de Halford [97]. Puis l'attribution des bandes observées sur les spectres de diffusion Raman est autant que possible réalisée, ceci étant facilité par la connaissance des domaines spectraux attendus pour les différents modes. Les modes internes de l'ion VO_4^{3-} sont localisés connaissant les fréquences de vibration théoriques de cet ion ; les modes externes de réseau sont situés dans le domaine de fréquence inférieur à 500 cm^{-1} .



Sous cette forme, l'orthovanadate de plomb cristallise dans une maille rhomboédrique, groupe d'espace $R\bar{3}m$ (D_{3d}^5), avec une unité formulaire par maille. Le vanadium occupe le site $6c$, de symétrie ponctuelle $3m$ (C_{3v}). Le plomb occupe deux sites cristallographiques : Pb(1), site $3a$ de symétrie $\bar{3}m$ (D_{3d}) et Pb(2), site identique à celui du vanadium.

Les modes internes sont dus au tétraèdre $(\text{VO}_4)^{3-}$. Comme cela est précédemment décrit, les modes de vibration de l'ion isolé sont $1A_1 + 1E + 2F_2$. Le tableau des corrélations entre le groupe ponctuel T_d , le groupe de site C_{3v} et le groupe facteur D_{3d} , qui permettent de dénombrer les modes internes de $(\text{VO}_4)^{3-}$, est reproduit tableau V.2.

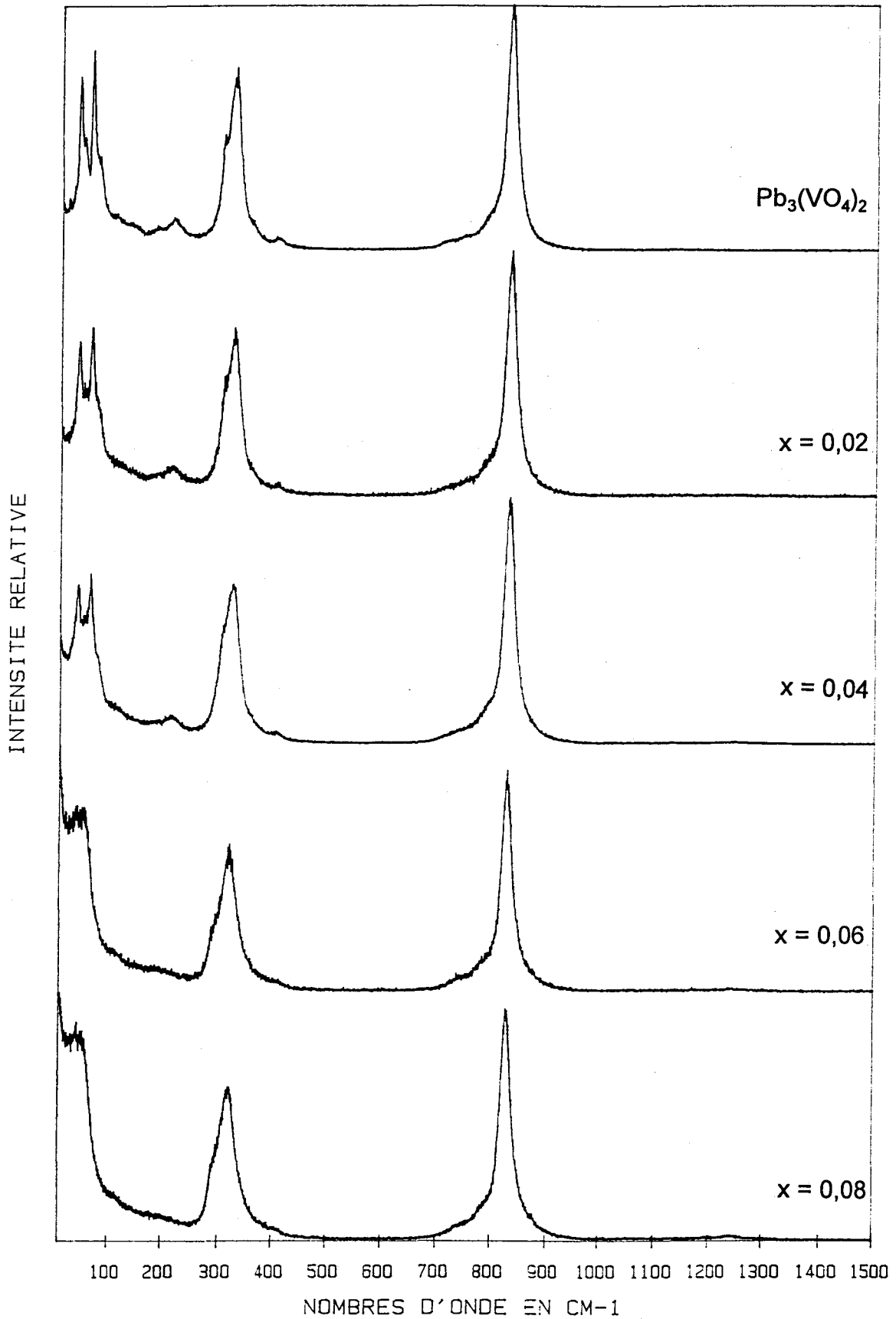


Figure V.3: Spectres de diffusion Raman de $Pb_{3-3x}K_{1.5x}Eu_{1.5x}(VO_4)_2$ pour différentes compositions

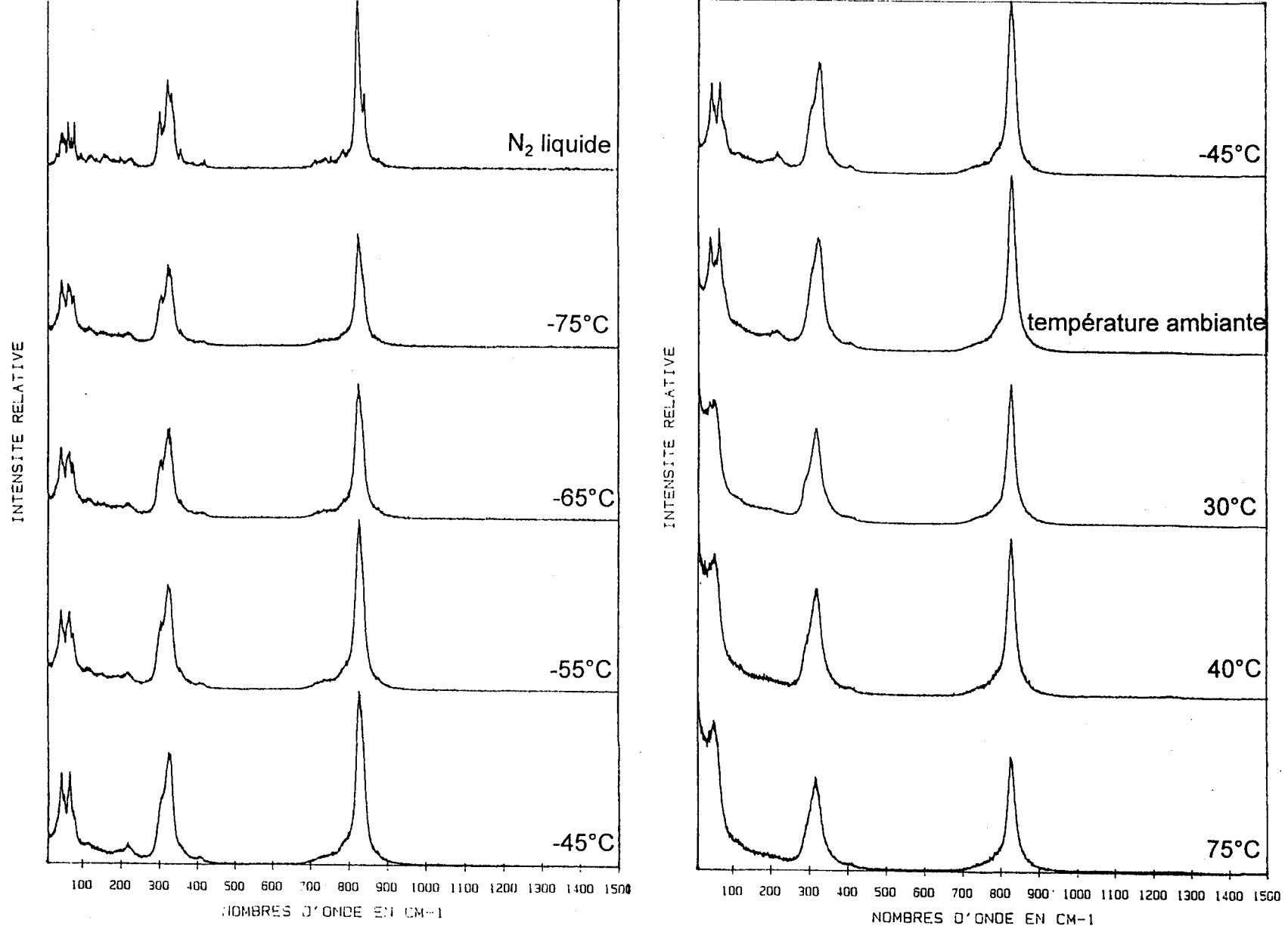


Figure V.4 : Spectres de diffusion Raman de $Pb_{3-3x}K_{1,5x}Eu_{1,5x}(VO_4)_2$ $x = 0,04$ à différentes températures

Tableau V.2: Corrélations entre les groupes moléculaire, de site et facteur pour la phase $Pb_3(VO_4)_2 \gamma$

Td	C_{3v}	D_{3d}	
$(\nu_1) A_1$	A_1	A_{1g}	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	A_2	A_{2g}	
$(\nu_2) E$	R_z	$E_g(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$	
F_1	E	A_{1u}	
$(\nu_3, \nu_4) F_2$	$(x, y) (R_x, R_y)$	A_{2u}	
		E_u	

Les modes E , E_g et E_u sont doublement dégénérés et les modes F_1 et F_2 le sont triplement.

D'après cette table de corrélations, les modes normaux de vibration du tétraèdre se décomposent en modes internes de la façon suivante :

$$\nu_1 \rightarrow A_{1g} + (A_{2u})$$

$$\nu_2 \rightarrow E_g + (E_u)$$

$$\nu_3 \rightarrow A_{1g} + (A_{2u}) + E_g + (E_u)$$

$$\nu_4 \rightarrow A_{1g} + (A_{2u}) + E_g + (E_u)$$

Les modes inactifs en diffusion Raman sont indiqués entre parenthèses.

Le spectre de diffusion Raman devrait donc présenter six composantes pour les modes internes, trois dans le domaine spectral des elongations ($2A_{1g}$ et $1E_g$) et trois dans celui des déformations angulaires ($1A_{1g}$ et $2E_g$).

L'échantillon de composition $x = 0,06$ possède à température ambiante la structure de la forme γ . Son spectre (figure V.3) présente dans le domaine de

nombre d'onde 700-900 cm^{-1} une bande très intense à 828 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation symétrique ν_1 (A_{1g}) ; d'autres d'intensité plus faible, sont localisées à 744 et 785 cm^{-1} attribuées à la vibration d'élongation antisymétrique ν_3 (A_{1g} et E_g). On observe la présence de trois maxima d'intensité situés dans le domaine des déformations angulaires à 289, 320 et 413 cm^{-1} . La bande à 320 cm^{-1} est vraisemblablement due au mouvement de déformation angulaire totalement symétrique issu du mode E de la fréquence ν_2 et les deux autres au mouvement antisymétrique relatif à la vibration ν_3 (F_2).

En ce qui concerne les modes externes, on ne considère que la corrélation entre le groupe de site et le groupe facteur. Il s'agit donc de la partie droite du tableau V.2 pour les ions $(\text{VO}_4)^{3-}$ et Pb^{2+} en site Pb(2). Il n'y a pas de corrélation pour le plomb en site Pb(2) puisque les symétries de site et du groupe facteur sont identiques.

Dans le cas des ions polyatomiques, on considère les mouvements de translation et de libration (rotation empêchée) alors que seuls les mouvements de translation sont pris en compte dans le cas des ions monoatomiques tels que Pb^{2+} .

Pour l'anion $(\text{VO}_4)^{3-}$, les modes externes sont $A_{1g} + (A_{2u}) + E_g + (E_u)$ pour les translations et $(A_{2g}) + (A_{1u}) + E_g + (E_u)$ pour les rotations empêchées. Pour les modes de translation de l'ion Pb^{2+} en site Pb(2), on attend $A_{1g} + (A_{2u}) + E_g + (E_u)$ et en site Pb(1), $(A_{2u}) + (E_u)$, tous deux inactifs en Raman. Il faut soustraire au total des modes externes les trois modes acoustiques qui sont $A_{2u} + E_u$. En diffusion Raman, les modes externes sont théoriquement caractérisés par cinq bandes.

Sur le spectre de diffusion Raman de la composition $x = 0,06$ à température ambiante, les modes externes sont caractérisés par une large bande à deux maxima à 42 et 54 cm^{-1} , ainsi que des massifs larges et peu intenses entre 80 et 250 cm^{-1} : deux sont relevés sans ambiguïté à 123 et 197 cm^{-1} . Une attribution univoque de ces bandes à un mode de vibration ne peut être réalisée que sur un monocristal orienté, par mesure du taux de dépolarisation en utilisant la convention de Porto [103], associée à une étude en fonction de l'abaissement de la température pour discerner les modes de translation des modes de libration.

Aucune incohérence n'apparaît entre le dénombrement des modes externes et le nombre de bandes observées sur les spectres de diffusion Raman des composés définis comme isotopes de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \gamma$ d'après l'analyse par diffraction des rayons X (chapitre I)



La forme β de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ est de symétrie monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$ (C_{2h}^5) avec deux unités formulaires par maille. Le vanadium occupe un site $4e$, de symétrie c_1 , comme $\text{Pb}(2)$. Le site $\text{Pb}(1)$ est $2a$, de symétrie C_i .

Le tableau des corrélations permettant d'obtenir les modes relatifs à l'anion $(\text{VO}_4)^{3-}$ est présenté tableau V.3.

Tableau V.3 : Corrélations entre les groupes moléculaire, de site et facteur de $(VO_4)^{3-}$ pour la phase $Pb_3(VO_4)_2 \beta$

T_d	c_1	c_2
$(\nu_1) A_1$	A	A_g x^2, y^2, z^2, xy
A_2		B_g yz, xz
$(\nu_2) E$ 2		A_u
F_1 3		B_u
$(\nu_3, \nu_4) F_2$ 3		

Les résultats du dénombrement des modes internes sont :

$$\nu_1 (A_1) \rightarrow A_g + B_g + (A_u) + (B_u)$$

$$\nu_2 (E) \rightarrow 2 [A_g + B_g + (A_u) + (B_u)]$$

$$\nu_3 (F_2) \rightarrow 3 [A_g + B_g + (A_u) + (B_u)]$$

$$\nu_4 (F_2) \rightarrow 3 [A_g + B_g + (A_u) + (B_u)]$$

Il y a dix-huit modes internes actifs en diffusion Raman, huit élongations et dix déformations angulaires. Le spectre de $Pb_3(VO_4)_2$ à température ambiante présente une forte raie et trois massifs de faible intensité, relatifs aux mouvements d'élongations à 830, 784, 742 et 715 cm^{-1} . La bande intense à 830 cm^{-1} correspond à la composante A_g de la vibration d'élongation totalement symétrique $\nu_1 (A_1)$. L'attribution des autres bandes est moins aisée, elles sont certainement relatives aux mouvements d'élongation antisymétrique de la fréquence $\nu_3 (F_2)$ de l'ion $(VO_4)^{3-}$. On constate que lorsque le plomb est partiellement substitué par l'euprium, le nombre de composantes observées diminue avec l'augmentation du taux de substitution. Le

spectre de la composition $x = 0,04$ ne présente plus que trois composantes des vibrations d'élongation, à 829, 789 et 741 cm^{-1} . La position en nombre d'onde de la bande la plus intense demeure inchangée au cm^{-1} près lorsque le taux de substitution passe de 0 à 0,04 ; ceci permet de dire qu'il a peu d'influence sur la géométrie du groupement vanadate.

Les déformations angulaires sont caractérisées par une bande assez intense à 327 cm^{-1} comportant un très net épaulement à 309 cm^{-1} , ils sont attribuables aux composantes de symétrie de l'espèce A_g de la fréquence ν_2 (E). Deux massifs plus larges et faibles à 357 et 405 cm^{-1} relatifs aux déformations angulaires antisymétriques de la fréquence ν_4 (F_2). De même que pour les élongations, le massif des déformations angulaires est moins bien défini quand le taux de substitution augmente. Cependant, quatre bandes sont toujours discernables pour $x = 0,04$; leur nombre d'onde relatif diminue d'une manière générale de 2 cm^{-1} par rapport au spectre de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$.

La corrélation entre le groupe représentant la symétrie du site occupé par Pb(1) et le groupe facteur est reportée dans le tableau V.4. Le dénombrement des modes externes conduit à trente translations, $8A_g + 8B_g + (7A_u) + (7B_u)$, et à douze rotations, $3A_g + 3B_g + (3A_u) + (3B_u)$; soit trente-neuf modes externes de réseau une fois ôtés les trois modes acoustiques ; vingt-deux de ces modes sont actifs en Raman.

Tableau V.4: Corrélation entre les groupes de site et facteur de Pb(1) pour la phase de type $Pb_3(VO_4)_2 \beta$

C_i		C_{2k}	
R_x, R_y, R_z	A_g	A_g	x^2, y^2, z^2, xy
		B_g	yz, xz
x, y, z	A_u	A_u	
		B_u	

Sur le spectre de l'orthovanadate de plomb non-substitué, les modes externes de réseau sont caractérisés par deux bandes intenses distinctes à 43 et 66 cm^{-1} , chacune présentant un épaulement vers les hauts nombres d'onde, respectivement à 53 et 75 cm^{-1} . Entre 80 et 250 cm^{-1} , quatre massifs larges et peu intenses sont observés à 105, 141, 196 et 205 cm^{-1} . On n'en discerne plus que deux (120 et 214 cm^{-1}) sur le spectre du composé $x = 0,04$ alors que les deux doublets sont toujours présents, bien que moins bien défini. Ce motif spectral est caractéristique de la forme $Pb_3(VO_4)_2 \beta$.

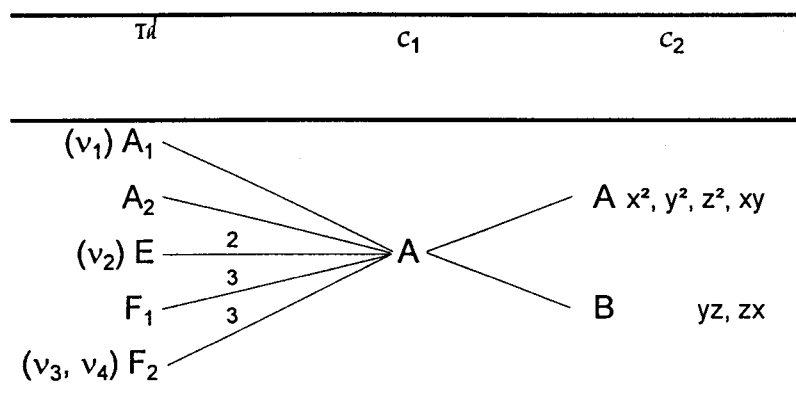
$Pb_3(VO_4)_2 \alpha$

Les composés isostructuraux de la forme α de l'orthovanadate de Plomb possèdent une maille de symétrie monoclinique, groupe d'espace $A2 (c_2^3)$. Les atomes de vanadium ainsi que les atomes de plomb Pb(2) occupent des sites 4c, de

symétrie ponctuelle c_1 . Les autres atomes de plomb occupent des sites 2a, de symétrie c_2 .

Les corrélations entre les différents groupes de symétrie permettant de dénombrer les modes internes de l'ion $(VO_4)^{3-}$ sont présentés dans le tableau V.5.

Tableau V.5: Corrélation entre les groupes moléculaire, de site et facteur de $(VO_4)^{3-}$ pour la phase $Pb_3(VO_4)_2 \alpha$.



Le dénombrement conduit à dix-huit modes internes, tous actifs en Raman, répartis de la façon suivante :

$$v_1 (A_1) \rightarrow A + B$$

$$v_2 (E) \rightarrow 2A + 2B$$

$$v_3 (F_2) \rightarrow 3A + 3B$$

$$v_4 (F_2) \rightarrow 3A + 3B$$

Les modifications spectrales observées sur le spectre de la composition $x = 0,04$ à la température de l'azote liquide, environ -200°C (77K), suggèrent qu'il correspond probablement à celui de la forme α . Une confirmation par diffraction des rayons X ne peut être apportée car le matériel disponible au laboratoire ne permet

pas de réaliser de cliché à une telle température mais l'analyse par DSC réalisée sur cette composition laisse penser que la transition $\alpha \rightarrow \beta$ se produit à -60°C . La très basse température permet d'obtenir un spectre de raies fines bien résolues.

Le domaine spectral $650\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ présente de nombreuses composantes relatives aux vibrations d'élongation de V-O. Les deux raies les plus intenses à 823 et 841 cm^{-1} sont attribuables à la fréquence $\nu_1 (A_1)$. La bande à 823 cm^{-1} présente une dissymétrie vers les hauts nombres d'onde : un extremum est relevé à 829 cm^{-1} et indique qu'il s'agit en réalité d'un ensemble de plusieurs raies intenses non-résolues. L'obtention de plusieurs composantes est vraisemblablement due à des distances V-O différentes dans le tétraèdre $(\text{VO}_4)^{3-}$. En effet, alors que les longueurs des liaisons V-O sont sensiblement égales dans les structures de type β ($1,69$ à $1,74\text{ \AA}$) et γ ($1,70\text{ \AA}$), elles varient notablement de l'une à l'autre dans la structure de la forme α . Les valeurs sont $1,94\text{ \AA}$, $1,73\text{ \AA}$, $1,70\text{ \AA}$ et $1,58\text{ \AA}$ à 85 K . Gillespie et Robinson [104] proposent une loi de variation linéaire entre les logarithmes de la fréquence de vibration et de la distance interatomique pour la liaison S-O :

$$\log \nu_{\text{S-O}} = A \log r_{\text{S-O}} + B.$$

Si l'on considère qu'une loi de ce type existe pour les liaisons V-O, en attribuant la vibration à 841 cm^{-1} à une distance de $1,58\text{ \AA}$ et 828 cm^{-1} à $1,69\text{ \AA}$ d'après la forme γ , l'existence de la liaison de $1,94\text{ \AA}$ se traduirait par une bande de vibration vers 804 cm^{-1} ; or une telle bande n'est pas observée sur le spectre. En effet, cette loi logarithmique est applicable uniquement dans le cas où la liaison possède un caractère partiel ou total de double-liaison. La somme des rayons ioniques de V^{5+} et O^{2-} d'après Ahrens [105] est de $1,99\text{ \AA}$, valeur proche de la

distance interatomique V-O la plus longue, ce qui laisse supposer que cette liaison présente plutôt un caractère covalent simple. La loi de variation proposée par Gillespie n'est donc pas valable dans ce cas et ceci explique que la valeur de la fréquence de vibration d'élongation symétrique de cette liaison n'est pas celle attendue.

La finesse de la bande située à 840 cm^{-1} comparée à la largeur de celle relevée à 823 cm^{-1} prouve que cette dernière est l'enveloppe de plusieurs composantes. Une évaluation des aires sous pics, en les assimilant à des triangles, montre qu'il existe un rapport d'intensité 3:1 entre les bandes à 823 et 840 cm^{-1} . Toutes ces observations concourent à l'interprétation suivante : la bande à 840 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison de longueur $1,58\text{ \AA}$ alors que l'ensemble de trois composantes ayant son maximum à 823 cm^{-1} comprend les vibrations d'élongation symétrique des trois autres liaisons du tétraèdre $(\text{VO}_4)^{3-}$.

Ce domaine spectral présente également de nombreuses composantes de plus faible intensité relevées à $720, 739, 759$ et 784 cm^{-1} ; elles correspondent au mode F_2 de la vibration ν_3 de l'ion $(\text{VO}_4)^{3-}$.

Les bandes attribuables aux déformations angulaires sont également nombreuses ; neuf plus ou moins intenses sont observables à $300, 312, 322, 333, 340, 357, 390, 409$ et 420 cm^{-1} . Les quatre premières constituent les composantes A_g et B_g de la fréquence ν_2 (E) et les cinq dernières, moins intenses, sont les composantes de la fréquence ν_4 (F_2).

Le dénombrement des modes externes prévoit vingt et une vibrations, γ compris les modes acoustiques, toutes actives en Raman. On peut donc s'attendre à observer dix-huit raies sur le spectre. Parmi les quatorze bandes relevées, les plus intenses se situant dans le domaine des nombres d'onde compris entre 40 et 90 cm^{-1} , à 33, 43, 50, 53, 63, 71, 80, 97, 122, 139, 160, 185, 203 et 224 cm^{-1} . Les modes théoriquement prévus sont quasiment tous observés.

Les spectres à différentes températures de la composition $x = 0,04$ (figure V.4) mettent en évidence les transitions de phases successives $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \gamma$. D'une manière générale, le nombre de composantes des différents massifs diminue, en relation avec les symétries de site et facteur.

Les phases sont essentiellement différenciées par l'allure spectrale des modes externes, particulièrement dans le domaine des très bas nombres d'onde, entre 40 et 90 cm^{-1} . La forme α est caractérisée par quatre bandes sensiblement de même intensité ; la forme β présente dans ce domaine spectral un doublet de bandes intenses dont chaque composante présente un épaulement du côté des hauts nombres d'onde ; les modes de réseau de la forme γ sont caractérisés par une bande intense à deux maxima. On constate donc que le nombre de composantes des modes de réseau diminue, alors que leur intensité augmente, quand la température, ou le taux de substitution, augmentent.

V.2.1.2. Spectrométrie moléculaire de luminescence

Le dénombrement des composantes des transitions électroniques et la détermination de leur activité fait intervenir la symétrie ponctuelle du site occupé par l'euporium. Dans chaque forme cristalline, l'ion Eu^{3+} peut occuper les sites du plomb, c'est-à-dire Pb(1) ou Pb(2), qui sont toujours de symétrie ponctuelle différente, quel que soit le type structural du composé. Le tableau synoptique V.6 rassemble les décompositions en représentations irréductibles pour les deux sites potentiellement occupés par Eu^{3+} dans les trois formes cristallines de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$, avec différentes valeurs du moment cinétique total J. On se limite à $J \leq 2$, les transitions faisant intervenir des valeurs supérieures étant rarement observées pour nos échantillons dans les conditions expérimentales présentées précédemment. Le caractère de la luminescence dans l'hypothèse d'un champ cristallin faible, retenu pour les ions

terres-rares, d'une opération de symétrie est tel que $\chi(\alpha) = \frac{\sin(J + \frac{1}{2})\alpha}{\sin \frac{\alpha}{2}}$.

Le tableau V.7 réunit les transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$, $j \leq 2$, avec la nature de la transition. Les règles de sélection indiquent que seules sont autorisées les transitions dipôle magnétique (DM) ou dipôle électrique (DE). La présence d'un centre d'inversion (i) dans la symétrie ponctuelle du site favorise les DM ; c'est le cas pour la symétrie ponctuelle D_{3d} par exemple. Une valeur de ΔJ paire favorise les DE alors qu'une valeur impaire favorise les DM.

Tableau V.6 : Décomposition en représentations irréductibles des niveaux électroniques de Eu^{3+} dans la matrice $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$

Symétrie de site	J	représentations irréductibles
<i>Pb₃(VO₄)₂ γ</i>		
	0	A _{1g}
D _{3d}	1	A _{2g} + E _u
	2	A _{1g} + E _g + E _u
<i>Pb₃(VO₄)₂ β</i>		
	0	A ₁
c ₃	1	A ₂ + E
	2	A ₁ + 2 E
<i>Pb₃(VO₄)₂ β</i>		
	0	A _g
c _i	1	A _g + 2 A _u
	2	3 A _g + 2 A _u
<i>Pb₃(VO₄)₂ β</i>		
	0	A
c ₁	1	3 A
	2	5 A
<i>Pb₃(VO₄)₂ α</i>		
	0	A
c ₂	1	A + 2 B
	2	3 A + 2 B
<i>Pb₃(VO₄)₂ α</i>		
	0	A
c ₁	1	3 A
	2	5 A

Tableau V.7 : Transitions électroniques possibles entre 5D_0 et 7F_j

Symétrie de site	transition	nature	ΔJ	Activité		
<i>Pb₃(VO₄)₂ γ</i>						
<i>D_{3d}</i>	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	$A_{1g} \rightarrow A_{1g}$	A_{1g}	-	pair	interdite
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$A_{1g} \rightarrow A_{2g}$	A_{2g}	DM	impair	favorisée
		$A_{1g} \rightarrow E_u$	E_u	DE	impair	défavorisée
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$A_{1g} \rightarrow A_{1g}$	A_{1g}	-	pair	interdite
		$A_{1g} \rightarrow E_g$	E_g	DM	pair	défavorisée
		$A_{1g} \rightarrow E_u$	E_u	DE	pair	favorisée
<i>c₃</i>	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	$A_1 \rightarrow A_1$	A_1	DE	pair	autorisée
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$A_1 \rightarrow A_2$	A_2	DM	impair	autorisée
		$A_1 \rightarrow E$	E	DE + DM	impair	autorisée
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$A_1 \rightarrow A_1$	A_1	DE	pair	autorisée
		$2 (A_1 \rightarrow E)$	E	DE + DM	pair	autorisée
	<i>Pb₃(VO₄)₂ β</i>					
<i>c_i</i>	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	$A_g \rightarrow A_g$	A_g	DM	pair	défavorisée
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$A_g \rightarrow A_g$	A_g	DM	impair	favorisée
		$2 (A_g \rightarrow A_g)$	A_u	DE	impair	défavorisée
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$3 (A_g \rightarrow A_g)$	A_g	DM	pair	défavorisée
		$2 (A_g \rightarrow A_u)$	A_u	DE	pair	favorisée
	<i>c₁</i>	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	$A \rightarrow A$	A	DE + DM	pair
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$		$3 (A \rightarrow A)$	A	DE + DM	impair	autorisée
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$		$5 (A \rightarrow A)$	A	DE + DM	pair	autorisée
<i>Pb₃(VO₄)₂ α</i>						
<i>c₂</i>	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	$A \rightarrow A$	A	DE + DM	pair	autorisée
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$A \rightarrow A$	A	DE + DM	impair	autorisée
		$2 (A \rightarrow B)$	B	DE + DM	impair	autorisée
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$3 (A \rightarrow A)$	A	DE + DM	pair	autorisée
		$2 (A \rightarrow B)$	B	DE + DM	pair	autorisée
	<i>c₁</i>	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	$A \rightarrow A$	A	DE + DM	pair
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$		$3 (A \rightarrow A)$	A	DE + DM	impair	autorisée
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$		$5 (A \rightarrow A)$	A	DE + DM	pair	autorisée

Les spectres de diffusion Raman enregistrés dans le domaine anti-Stokes lorsque l'on irradie avec une longueur d'onde excitatrice de 647,1 nm (15454 cm^{-1}) présentent des bandes dues à la luminescence de Eu^{3+} . En toute logique, ceci ne devrait pas se produire puisque l'énergie apportée par l'excitatrice n'est pas suffisante pour peupler le premier niveau émetteur ${}^5\text{D}_0$ qui se trouve à 17256 cm^{-1} d'après Dieke. Nous reviendrons sur ce point précis par la suite. Malheureusement, l'intensité de la luminescence observée dans ces conditions expérimentales est faible, ce qui rend l'observation de toutes les composantes des transitions difficile et masque les informations structurales que l'on pourrait en déduire. Des spectres de luminescence ont donc été enregistrés en utilisant la longueur d'onde excitatrice 514,5 nm du laser à argon ionisé. Le choix des échantillons s'est porté sur $x = 0,04$ et $x = 0,06$, ces deux compositions étant de formes cristallines différentes à température ambiante. Ces spectres sont réunis figure V.5.

La plupart des bandes relevées sur le spectre correspondent à des transitions électroniques de l'ion Eu^{3+} , mais certaines, de plus faible intensité, sont relatives aux interactions entre niveaux électroniques et modes de vibration : il s'agit de *vibroniques*.

Les niveaux ${}^5\text{D}_0$, ${}^5\text{D}_1$ et ${}^5\text{D}_2$ se situent respectivement à 17256, 18984 et 21504 cm^{-1} dans l'ion libre [100]. La longueur d'onde excitatrice 514,5 nm équivaut à 19436 cm^{-1} . Les transitions peuvent se produire au départ des niveaux ${}^5\text{D}_0$ et ${}^5\text{D}_1$, avec une plus grande probabilité pour le premier niveau émetteur.

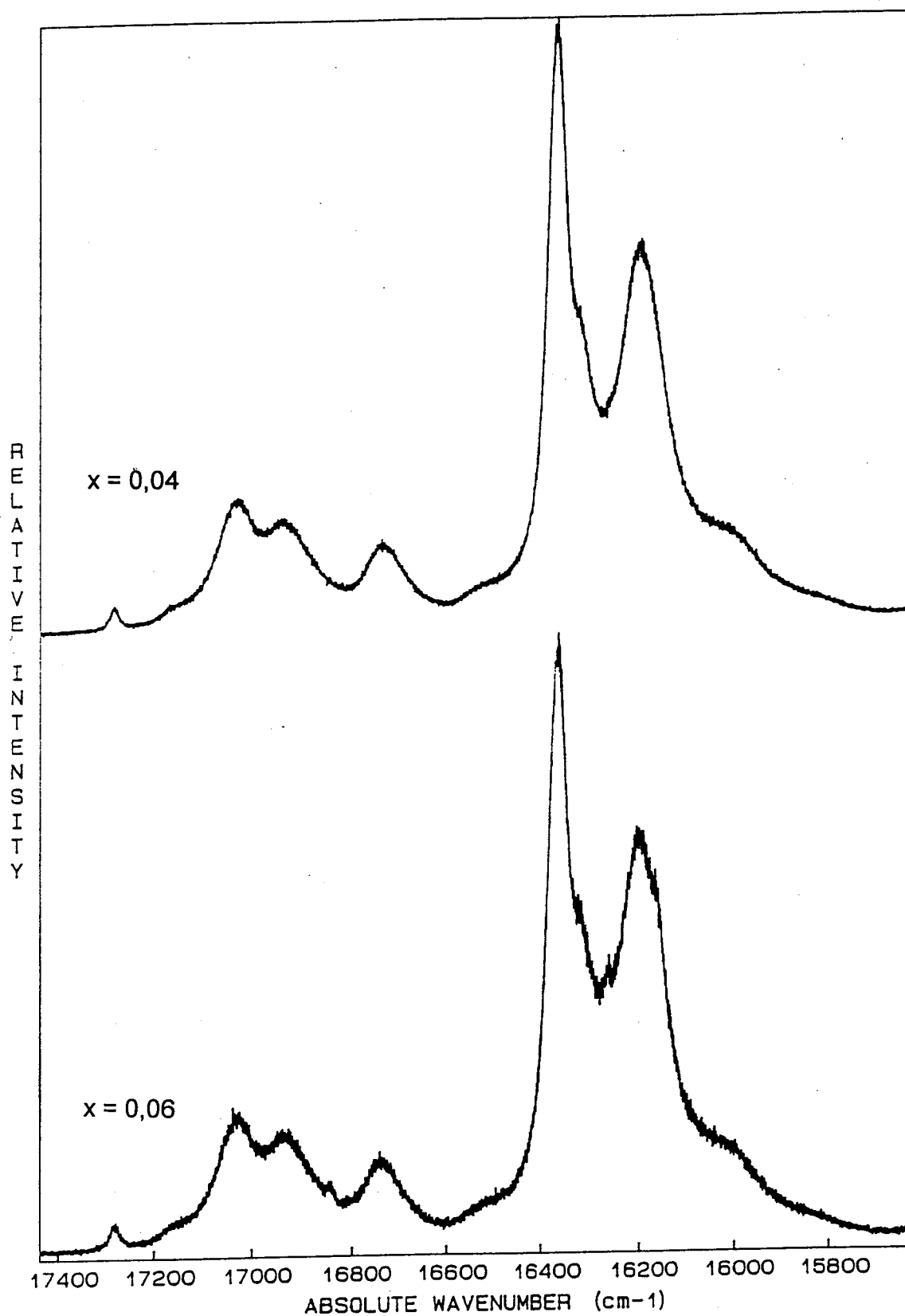


Figure V.5: Spectres de diffusion Raman de $Pb_{3-3x}K_{1,5x}Eu_{1,5x}(VO_4)_2$ $x = 0,04$ et $x = 0,06$, $\lambda_{exc.} = 514,5$ nm

Les spectres de la figure V.5 montrent de minimes modifications spectrales, ce qui confirme le peu de différence structurale existant entre ces deux formes de l'orthovanadate de plomb. Le tableau V.8 rassemble les valeurs des bandes relevées sur les spectres, en nombre d'onde absolu, et leur attribution.

Tableau V.8 : Bandes de luminescence et vibroniques relevées sur les spectres de diffusion Raman anti-Stokes des composés $Pb_{3,3x}K_{1,5x}Eu_{1,5x}(VO_4)_2$ $x = 0,04$ et $x = 0,06$

ν (cm^{-1})		attribution
$x = 0,04$ forme β	$x = 0,06$ forme γ	
15832	15861	${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$ ou vibronique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$
16025	16008	
16200	16164	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
	16199	
	16265	
	16321	
16366	16363	
16527 (16200 + 327)	16517 (16199+318)	vibronique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ + déformation angulaire
16739 (16321 + 418)	16740 (16321 + 419)	
16937	16844	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
	16935	
	17032	
17032	17030	
17177	17156	${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$
17285	17281	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$

Dans les deux cas, la largeur de la bande attribuée à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ est un indice de l'existence d'un désordre. Le nombre important de composantes observées pour la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ sur le spectre du composé de forme γ indique une probable occupation des deux sites du plomb par l'euporium, d'après le dénombrement (cf. tableau V.7). En ce qui concerne la forme β , le nombre de bandes observées ne permet pas de trancher quant à l'occupation préférentielle d'un site ou de l'autre par Eu^{3+} . Cependant, l'absence de sélectivité dans la forme γ et le peu de différence de concentration en terre-rare entre les deux composés invite à penser que la substitution se produit indifféremment dans les deux sites occupés par le plomb.

Luminescence assistée

Les spectres de diffusion Raman anti-Stokes des composés monophasés isotopes de $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ enregistrés avec la longueur d'onde excitatrice à 647,1 nm du laser à krypton ionisé sont réunis sur la figure V.6. Dans le domaine exploré, la seule bande correspondant à un phénomène de diffusion Raman est située à -830 cm^{-1} en nombre d'onde relatif soit 16284 cm^{-1} en nombre d'onde absolu ; elle est notée R sur les spectres. Les autres bandes correspondent à la luminescence de Eu^{3+} ou à des vibroniques. Elles sont toutes observées sur les spectres enregistrés avec la longueur d'onde excitatrice à 514,5 nm. Pour la composition $x = 0,04$, il s'agit des transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ à 17284 cm^{-1} ; ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ à 17032 et 16937 cm^{-1} et ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ à 16366 et 16194 cm^{-1} , la composante intermédiaire à 16320 cm^{-1} se situant dans le pied de la bande Raman. On retrouve également la vibronique à 16740 cm^{-1} . L'écart entre les valeurs relevées sur les deux spectres enregistrés avec des longueurs d'onde excitatrices différentes est de l'ordre de la précision de la mesure.

Des transitions électroniques sont donc possibles, alors que le niveau émetteur se trouve à une énergie supérieure à celle apportée par le faisceau laser, qui est ici de 15454 cm^{-1} . Le niveau ${}^5\text{D}_0$, premier niveau émetteur, se situe dans ces composés à 17280 cm^{-1} , ce qui implique un manque d'énergie de 1826 cm^{-1} en nombre d'onde.

Un tel phénomène a déjà été observé par J. Ghamri [17] sur les composés du système binaire $\text{BiVO}_4\text{-EuVO}_4$, dans les mêmes conditions opératoires. Elle propose plusieurs hypothèses pour l'expliquer. D'une part, la longueur d'onde excitatrice se trouve en résonance avec les transitions électroniques ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$. D'autre part, la

présence de bismuth semble jouer un rôle dans le transfert d'énergie qui permet aux électrons de Eu^{3+} d'atteindre le niveau émetteur.

Cette dernière hypothèse ne peut s'appliquer à nos composés et la résonance de la longueur d'onde excitatrice avec la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ ne permet pas d'expliquer le peuplement du niveau ${}^5\text{D}_0$. Par contre, une combinaison de vibrations fondamentales du réseau cristallin peuvent y contribuer. Le gap énergétique entre l'excitation et le niveau ${}^5\text{D}_0$ peut être comblé par la première harmonique de la vibration d'élongation symétrique ν_1 et des combinaisons d'autres vibrations, modes internes ou externes. Dans le cas de l'orthovanadate de plomb, on peut envisager une contribution de plusieurs modes externes, situés aux bas nombres d'onde : $1826 - 2 \times 830 = 166 \text{ cm}^{-1} = 2 \times 52 + 66$, modes externes de la forme β .

Ainsi, la luminescence de Eu^{3+} peut être assistée par les vibrations propres au réseau, on parlera d'*assistance par phonons*. Les vibrations de l'entité tétraédrique VO_4^{3-} contribuent énergétiquement pour une part importante au peuplement du premier niveau émetteur de Eu^{3+} , ${}^5\text{D}_0$; les composés dont les fréquences de vibration permettent de compléter l'apport énergétique de l'excitatrice jusqu'au premier niveau émetteur sont donc potentiellement des *exhausteurs de luminescence*.

La luminescence est peu intense dans le cas de l'orthovanadate de plomb dopé ; les combinaisons entre la longueur d'onde excitatrice et les vibrations n'apportant pas exactement la quantité d'énergie équivalent au niveau ${}^5\text{D}_0$. Au delà d'une dizaine de cm^{-1} de différence, l'efficacité de l'assistance par phonon décroît de façon radicale.

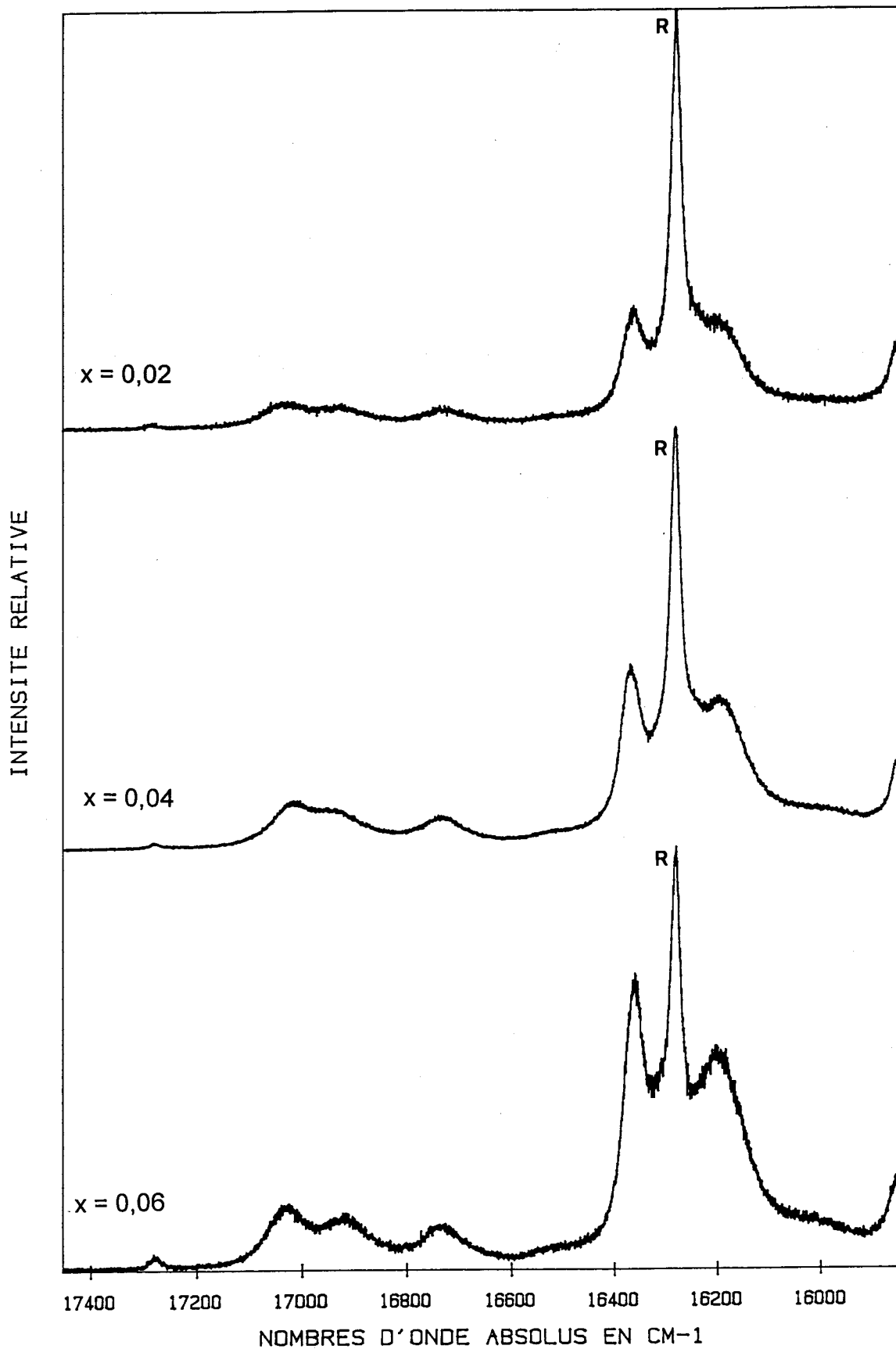


Figure V.6 : Spectres de diffusion Raman anti-Stokes de $Pb_{3-3x}K_{1,5x}Eu_{1,5x}(VO_4)_2$
 $x = 0,02$, $x = 0,04$ et $x = 0,06$, $\lambda_{exc.} = 647,1 \text{ nm}$



V.2.2. Pb_4BiVO_8 dopé

La structure des composés définis $n\text{PbO}$, BiVO_4 peut être décrite par un enchaînement de "n-mères" de tétraèdres (OPb_2Bi_2), les chaînes étant liées entre elles par l'intermédiaire d'édifices orthovanadate VO_4 également tétraédriques. Dans le cas de Pb_4BiVO_8 , n est égal à quatre et la structure comprend des tétramères ($\text{O}_4\text{Bi}_2\text{Pb}_8$).

V.2.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

La maille triclinique de Pb_4BiVO_8 permet d'indexer tous les angles de Bragg des composés dopés. L'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de dopage x, présentés figure V.7, montrent qu'il s'agit d'une solution solide.

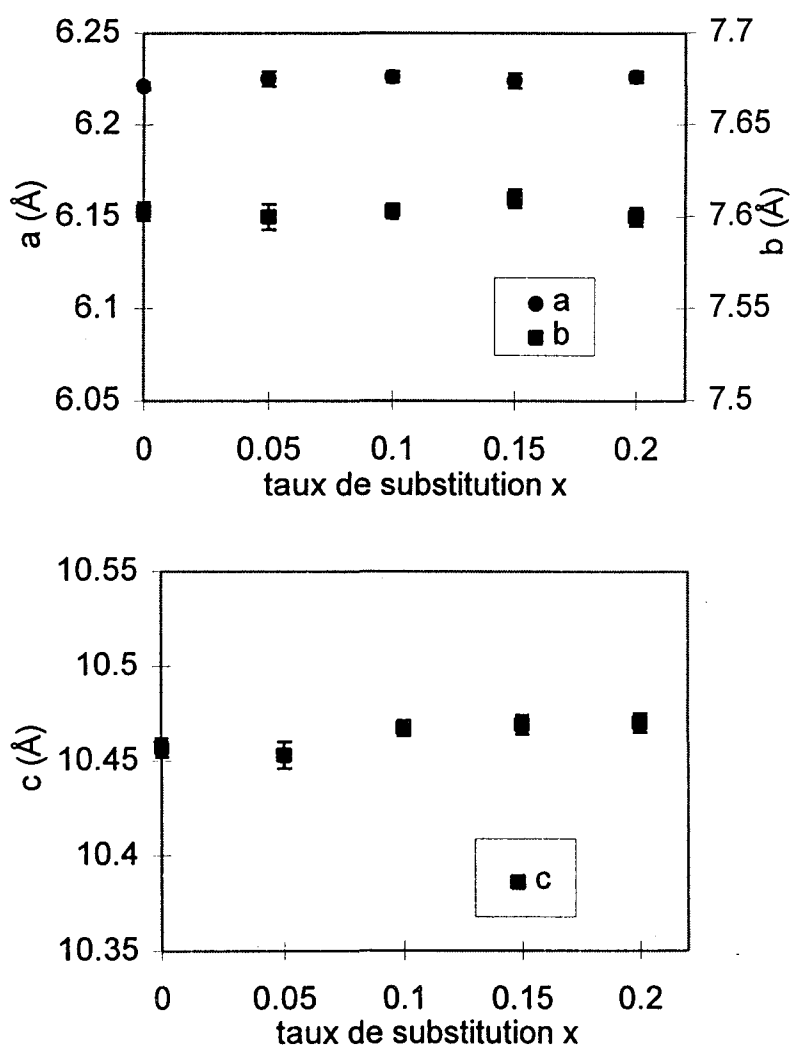


Figure V.7: Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution pour la solution solide $\text{Pb}_4\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_8$

V.2.2.2. Spectrométrie de diffusion Raman

La figure V.8 rassemble les spectres de diffusion Raman du composé non dopé et des composés dont le bismuth a été substitué par 5 et 20% d'euporium. La structure de Pb_4BiVO_8 n'étant pas connue, on ne peut réaliser les dénombrements des modes internes et externes comme précédemment. Cependant, l'examen des spectres peut apporter des informations structurales.

Ces trois spectres montrent la même allure ; aucune bande supplémentaire attribuable à un phénomène de diffusion Raman n'apparaît.

Modes internes de $(\text{VO}_4)^{3-}$

Le domaine relatif aux vibrations d'élongation présente trois composantes, à 819, 790 et 738 cm^{-1} sur le spectre de Pb_4BiVO_8 . La plus intense à 819 cm^{-1} , attribuable aux élongations symétriques ν_1 , se déplace très peu en nombre d'onde puisqu'elle est située à 820 cm^{-1} sur le spectre du composé dopé $x = 0,20$. Les deux autres composantes quant à elles glissent vers les nombres d'onde plus élevés.

Le domaine des déformations angulaires est composé d'un massif de bandes s'échelonnant vers les hauts nombres d'onde à partir d'une bande assez intense à 302 cm^{-1} . La position en nombre d'onde de cette bande principale n'est pas influencée par le taux d'euporium ; des épaulements indiquent la présence de trois bandes dont les maxima se trouvent à 339, 364 et 407 cm^{-1} sur le spectre du composé non dopé. Lorsque l'euporium substitue 5% du bismuth, ce massif se "contracte", les bandes faibles se déplaçant vers les bas nombres d'onde de quelques cm^{-1} . Puis, lorsque le taux de substitution augmente, elles se déplacent à nouveau vers les nombres d'onde élevés et se situent à 335, 360 et 409 cm^{-1} .

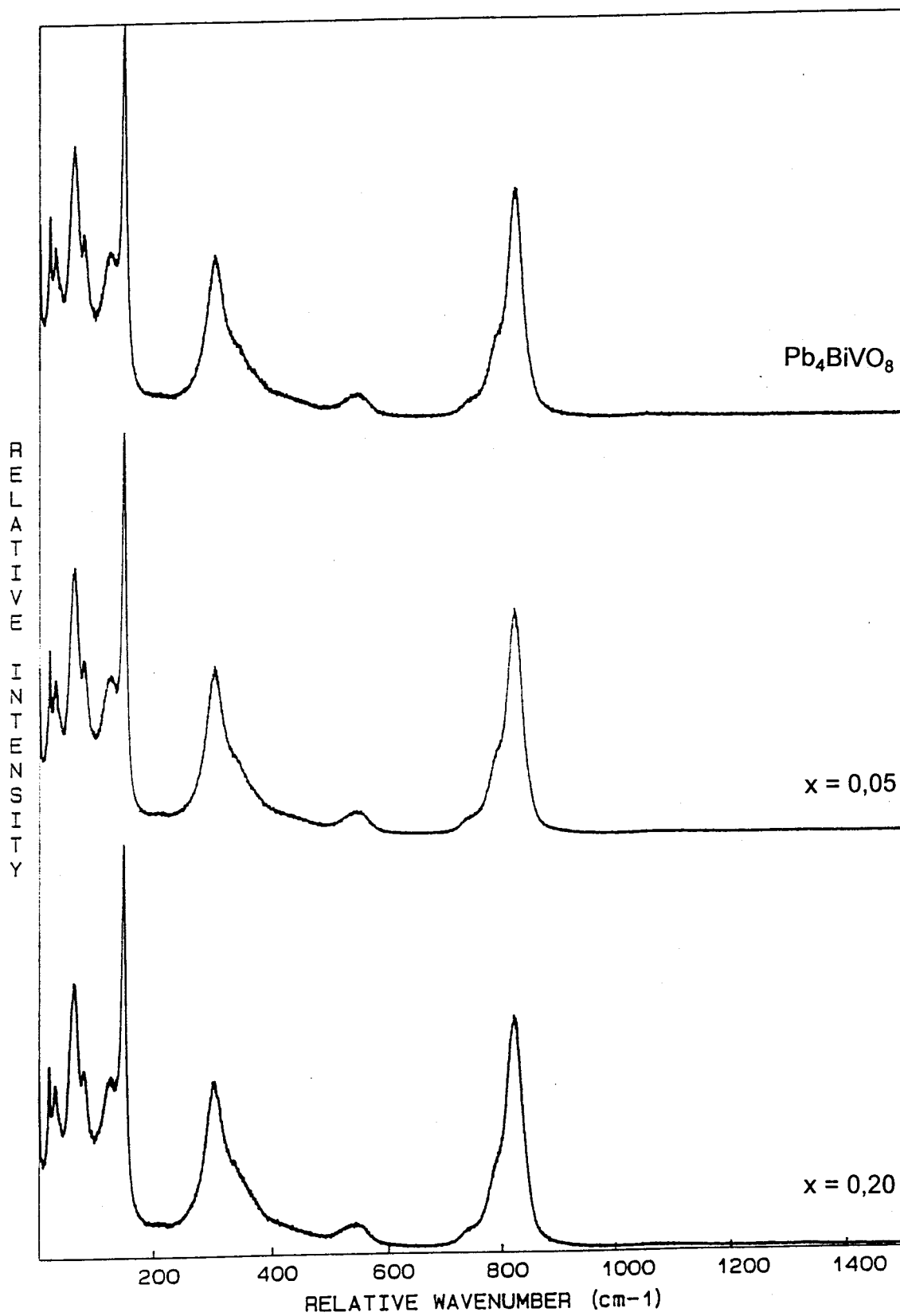


Figure V.8 : Spectres de diffusion Raman Stokes de Pb_4BiVO_8 , $Pb_4Bi_{1-x}Eu_xVO_8$ $x = 0,05$ et $x = 0,20$

Pont V-O-(Bi, Pb)

La bande à 543 cm^{-1} est attribuée à un mouvement du pont V-O (Pb, Bi) d'après l'étude comparative menée au chapitre IV. Son maximum ne bouge pas lorsque le bismuth est substitué mais elle s'élargit notablement. Pour le taux de dopage le plus élevé, une seconde composante à 516 cm^{-1} peut être discernée.

Modes internes de (OPb₂Bi₂)

L'hypothèse structurale énoncée au chapitre IV pour Pb₄BiVO₈ propose la présence d'un motif tétraédrique, probablement déformé, (OPb₂Bi₂). Par analogie avec d'autres composés, la bande intense et bien définie à 147 cm^{-1} est attribuée à une vibration d'élongation de la liaison Bi-O. Cette bande est toujours présente sur les spectres des produits substitués, avec les mêmes qualités de définition. Elle se déplace très légèrement vers les faibles nombres d'onde et se trouve à 146 cm^{-1} sur le spectre du composé $x = 0,04$; ceci indique une augmentation de la longueur de la liaison.

La bande à 80 cm^{-1} est attribuée à une déformation angulaire de ce même édifice polyatomique, comme cela a été fait pour Pb₂BiVO₆ et Pb₂BiPO₆ dans le chapitre précédent. Elle se déplace de 1 cm^{-1} vers les faibles nombres d'onde en présence de 20% d'euporium.

Modes de réseau

On relève six bandes d'intensité et de largeur variables dans le domaine des modes externes sur le spectre de Pb_4BiVO_8 : un premier groupe de deux bandes fines à 24 et 34 cm^{-1} avec un épaulement à 41 cm^{-1} , puis une bande fine à 60 cm^{-1} et enfin une bande large et extrêmement faible vers 210 cm^{-1} .

L'allure spectrale des modes de réseau est identique sur les spectres des produits contenant de l'euprium, sans changement de nombre d'onde sensible.

Commentaires

La substitution du bismuth par l'euprium dans Pb_4BiVO_8 a peu d'incidence sur la géométrie du tétraèdre $(\text{VO}_4)^{3-}$, ce qui n'est pas surprenant. Par contre, on pourrait s'attendre à des modifications plus significatives des vibrations attribués aux mouvements de l'édifice $(\text{OPb}_2\text{Bi}_2)$ puisque l' Eu^{3+} occupe certainement un site dans cette entité. Le taux de substituant introduit jusqu'à présent dans la structure peut être trop faible pour induire une modification notable des nombres d'onde et des allures spectrales.

La confirmation de l'existence d'une solution solide est apportée par la conservation de l'allure des spectres. L'introduction d'euprium conduit à des changements peu importants qui n'indiquent pas de bouleversement structural. Pb_4BiVO_8 peut donc être considéré comme une matrice-hôte de l'euprium.

V.2.2.3. Spectrométrie moléculaire de luminescence

La figure V.9 réunit les spectres de diffusion Raman anti-Stokes enregistrés dans le domaine -2000 à -400 cm^{-1} pour les trois compositions étudiées dans le paragraphe précédent. Le spectre du composé exempt d'euporium ne présente que des bandes provoquées par la diffusion Raman anti-Stokes. Par contre, des bandes supplémentaires apparaissent sur les spectres des autres composés, attribuées à la luminescence de l'ion Eu^{3+} .

Le tableau V.9 rassemble les valeurs des transitions électroniques mesurées sur le spectre en nombres d'onde absolus.

Tableau V.9 : Transitions électroniques observées sur les spectres, en cm^{-1}

	$\text{Pb}_4\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_8$ $x = 0,05$	$\text{Pb}_4\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_8$ $x = 0,20$
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	17233	17235
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	16936	16932
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	16344	16338

Les bandes de luminescence sont larges et peu intenses, il est donc malaisé d'identifier plus d'une bande par transition électronique, même si la largeur de la bande correspond à la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ laisse supposer l'existence de plusieurs composantes.

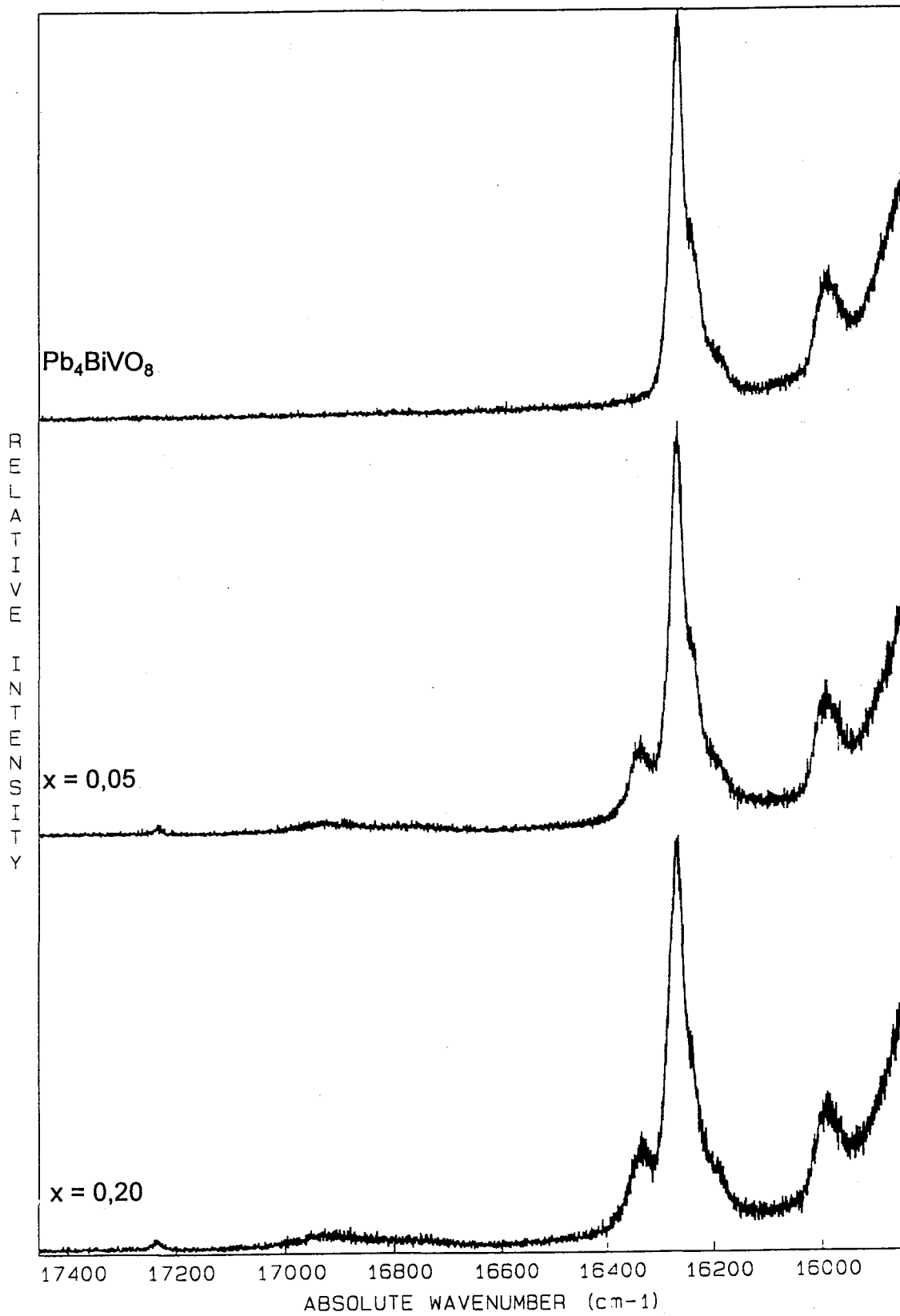


Figure V.9.: Spectres de diffusion Raman anti-Stokes de Pb_4BiVO_8 , $\text{Pb}_4\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_8$ $x = 0,05$ et $x = 0,20$

Une bande est relevée à 16758 et 16747 cm^{-1} sur les spectres de $x = 0,05$ et $x = 0,20$ respectivement. Il s'agit de vibroniques, combinaison entre une transition électronique et une vibration, ici la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ et la vibration de déformation angulaire de l'ion vanadate située vers 410 cm^{-1} pour les deux composés.

Ces bandes de luminescence permettent de reconstruire partiellement les diagrammes des niveaux d'énergie de Eu^{3+} dans cette matrice. Les valeurs d'énergie, en nombre d'onde (cm^{-1}), des niveaux ${}^5\text{D}_0$, ${}^7\text{F}_2$ et ${}^7\text{F}_1$ déduites d'après les spectres, sont reportées dans le tableau V.10 avec celle de l'ion Eu^{3+} libre pour comparaison. D'une manière générale, tous les niveaux électroniques voient leur énergie diminuer en raison de l'influence du champ cristallin.

Tableau V.10 : Energies des niveaux électroniques de Eu^{3+} libre et dans la matrice Pb_4BiVO_8 en cm^{-1}

	Eu^{3+} libre	$x = 0,05$	$x = 0,20$
${}^5\text{D}_0$	17256	17233	17235
${}^7\text{F}_2$	1008	889	897
${}^7\text{F}_1$	360	297	303

Luminescence assistée

L'observation de bandes de luminescence alors que l'énergie excitatrice est inférieure au niveau ${}^5\text{D}_0$ se produit à nouveau. On considère, comme dans le cas de l'orthovanadate de plomb dopé, une assistance par phonons. Le gap énergétique est

de 1779 cm^{-1} entre 5D_0 (17233 cm^{-1}) et l'excitation apportée par le faisceau laser (15454 cm^{-1}). La bande ν_1 des vibrations d'élongations symétriques se situe à 819 cm^{-1} donc sa première harmonique contribue pour 1638 cm^{-1} dans l'assistance par phonons. Il manque alors 141 cm^{-1} qui peuvent être comblés par la vibration de la liaison Bi-O à 147 cm^{-1} .

La luminescence est cependant peu intense en raison de l'accord imparfait entre l'énergie manquante et l'apport par phonons ; un écart à l'idéalité de 6 cm^{-1} est suffisant pour ne quasiment plus observer la luminescence.

V.2.3. Pb_2BiVO_6 dopé

V.2.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les produits synthétisés répondent à la formule $\text{Pb}_2\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_6$ et sont trempés à l'air depuis 700°C en fin de synthèse. Dans le cas de Pb_2BiVO_6 , ce traitement conduit à la forme α ; par contre, un recuit de vingt-quatre heures à 550°C permet la transformation de cette variété en forme γ . Un tel traitement appliqué aux échantillons contenant de l'euporium a systématiquement conduit à un mélange contenant au moins deux phases, α et γ . Pour cette raison, l'étude présentée ici sera limitée aux échantillons ayant subi une trempe à l'air.

Les clichés de diffraction des rayons X des produits trempés montrent une évolution régulière de $x = 0$ (Pb_2BiVO_6) à $x = 0,20$. La composition $x = 0,05$ présente un cliché identique à celui de la forme α alors que le cliché pour $x = 0,20$ est similaire

à celui de la forme δ . Les diagrammes de diffraction X des compositions $x = 0,05$ à $0,15$ s'indexent dans la maille monoclinique de la forme α . Les paramètres de maille de la composition $x = 0,20$, $a = 11,92(2)$ Å et $9,17(2)$ Å, sont proches de ceux de la forme δ , $a = 12,110(2)$ Å et $c = 9,472(2)$ Å à 650°C .

V.2.3.2. Spectrométrie de diffusion Raman

Les spectres de Pb_2BiVO_6 en fonction de la température, présentés dans le chapitre III, sont reproduits ici sur la figure V.10. Leur examen permettra de caractériser les spectres des produits dopés à l'aide des modes de réseau ; les domaines spectraux des modes internes de $(\text{VO}_4)^{3-}$ diffèrent peu d'une forme allotropique à l'autre.

La figure V.11 rassemble les spectres de Pb_2BiVO_6 et des composés dopés à 5 et 20% d'euporium, ceux-ci étant les plus proches des formes α et δ .

Le spectre de $\text{Pb}_2\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_6$ $x = 0,05$ présente quasiment la même allure que celui de Pb_2BiVO_6 sur tout le domaine spectral balayé, aussi bien en ce qui concerne les modes de réseau que les modes internes.

Les vibrations d'élongation de l'édifice tétraédrique vanadate sont signalées par une bande dissymétrique dont le maximum est localisé à 817 cm^{-1} et un épaulement vers 877 cm^{-1} . De même, la large bande des déformations angulaires est toujours présente ; elle s'affine en présence d'euporium et les deux composantes principales initialement à 317 et 299 cm^{-1} sont alors notées à 318 et 301 cm^{-1} .

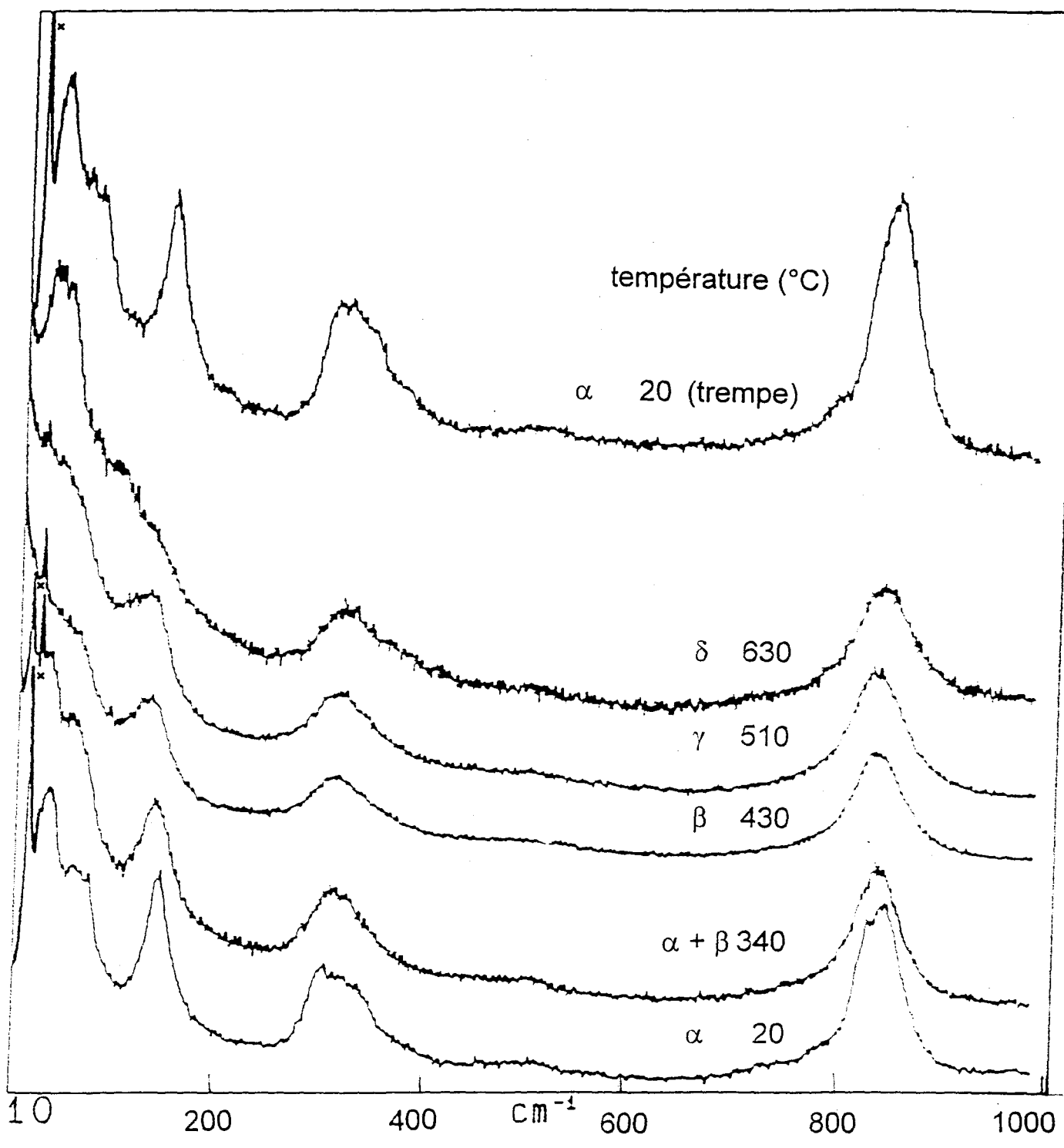
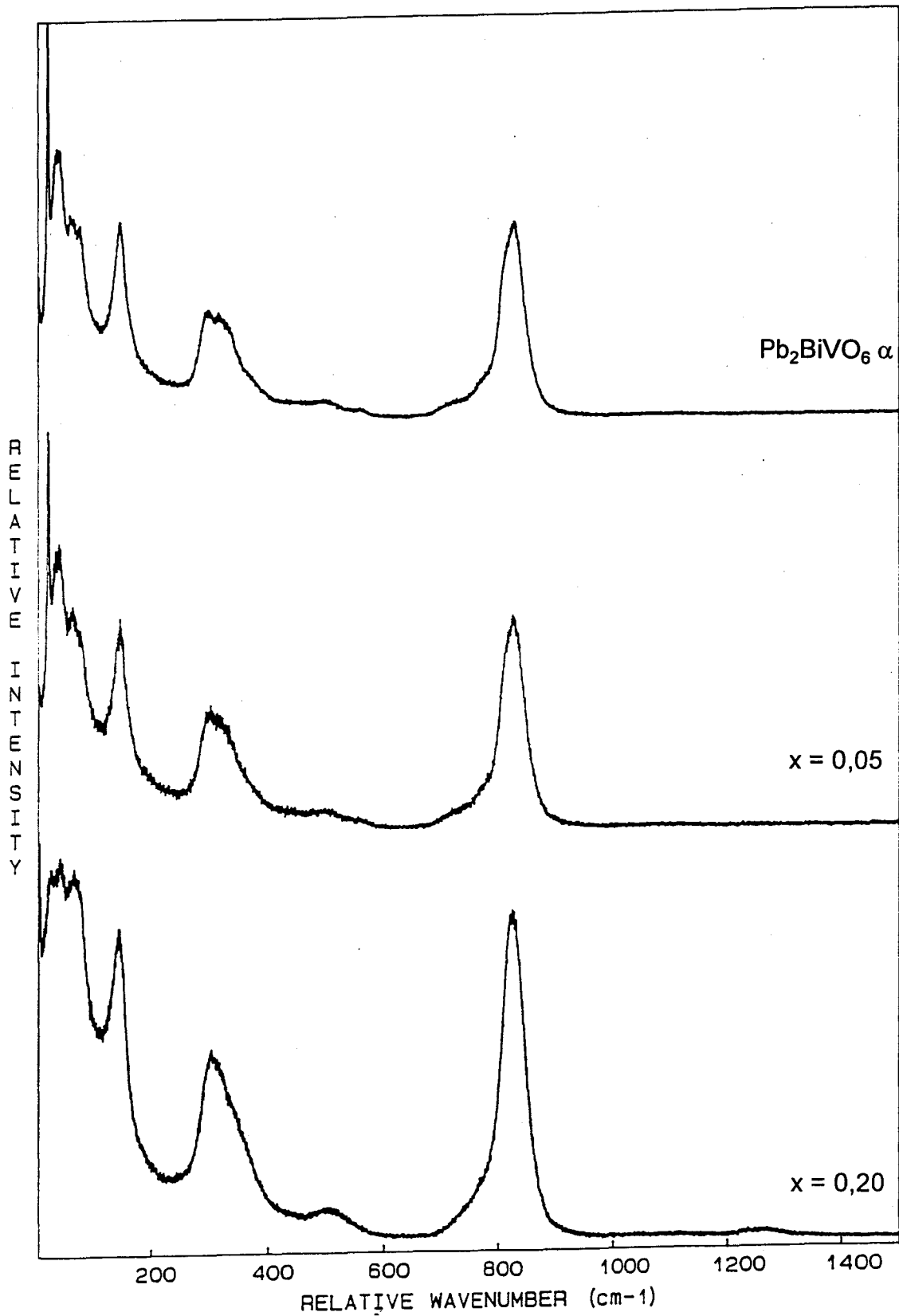


Figure V.10 : Spectres de diffusion Raman Stokes de Pb_2BiVO_6 , en fonction de la température



*Figure V.11 : Spectres de diffusion Raman Stokes de Pb_2BiVO_6 , $Pb_2Bi_{1-x}Eu_xVO_6$
 $x = 0,05$ et $x = 0,20$*

Les vibrations du pont V-O-(Pb, Bi) glissent de 559 et 499 cm^{-1} à 556 et 492 cm^{-1} . On retrouve la bande relativement intense mais large attribuée aux mouvements des liaisons Bi-O et Pb-O ; elle se situe à 146 cm^{-1} sur les deux spectres des produits de forme α .

Les modes de réseau présentent la même allure avec une bande qui se déplace de 37 à 39 cm^{-1} et un doublet qui reste à 65 et 77 cm^{-1} .

Le mode mou est observé à 22 cm^{-1} comme sur le spectre de Pb_2BiVO_6 , ce qui est le principal indice de conservation de la forme α pour un taux de dopage d'euporium de 5%.

L'évolution la plus notable sur le spectre du composé $x = 0,20$ se situe au niveau des modes de réseau, bien que les modes internes soient eux-aussi modifiés.

La bande relative aux vibrations d'élongation augmente en intensité et s'affine ; elle semble simple avec un maximum à 826 cm^{-1} . Les bandes attribuées aux déformations angulaires évoluent de la même manière, présentant toujours deux composantes à 332 et 304 cm^{-1} .

Les modes de réseau sont intenses, avec trois composantes principales à 27, 43 et 67 cm^{-1} . Leur allure spectrale est analogue à celle des modes externes du spectre de Pb_2BiVO_6 à 900 K (627°C). Ceci est en accord avec les conclusions de la caractérisation cristallographique.

V.2.3.3. Spectrométrie de luminescence

Des bandes attribuées à la luminescence de Eu^{3+} sont observées sur les spectres de diffusion Raman anti-Stokes des composés contenant cet ion, présentés figure V.12. Le tableau V.11 rassemble les bandes observées et leur attribution.

Tableau V.11 : Transitions électroniques observées sur les spectres, en cm^{-1}

	$\text{Pb}_2\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_6$ $x = 0,05$	$\text{Pb}_2\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_6$ $x = 0,20$
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	17249	17240
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	16902	16917
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	16178	16157

Ceci permet de reconstruire une partie du diagramme des niveaux électroniques de Eu^{3+} dans cette matrice. Les résultats sont reportés dans le tableau V.12.

Tableau V.12 : Energies des niveaux électroniques de Eu^{3+} libre et dans la matrice Pb_2BiVO_6 en cm^{-1}

	Eu^{3+} libre	$x = 0,05$	$x = 0,20$
${}^5\text{D}_0$	17256	17249	17240
${}^7\text{F}_2$	1008	1071	1083
${}^7\text{F}_1$	360	347	323

L'assistance partielle par phonons est apportée par les bandes de vibration d'élongation de la liaison V-O du tétraèdre $(\text{VO}_4)^{3-}$ à 828 cm^{-1} et de la liaison Bi-O à 146 cm^{-1} .

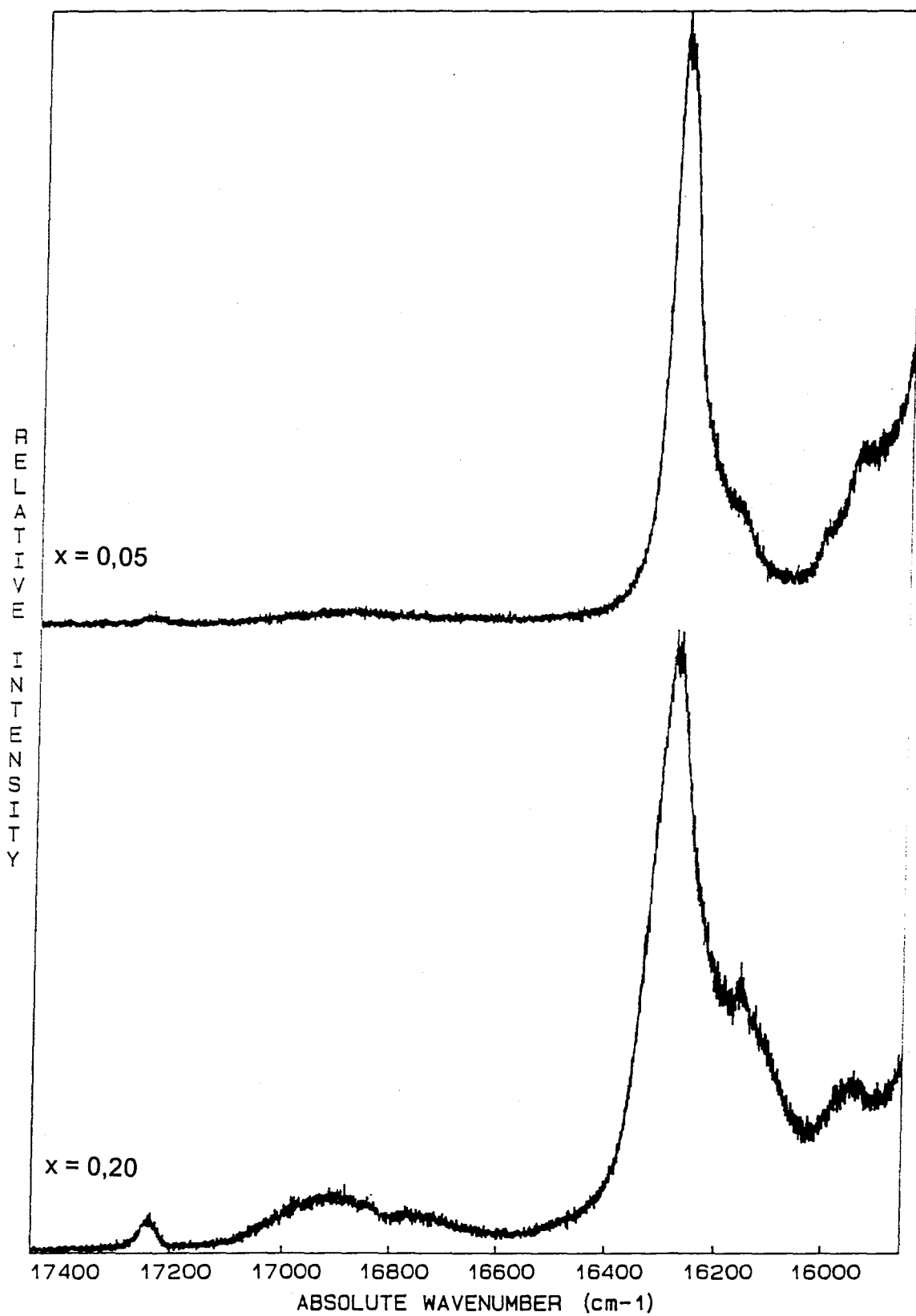


Figure V.12 : Spectres de diffusion Raman anti-Stokes de Pb_2BiVO_6 , $Pb_2Bi_{1-x}Eu_xVO_6$, $x = 0,05$ et $x = 0,20$

V.2.4. PbBiVO₅ dopé

V.2.4.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Des échantillons de formule PbBi_{1-x}Eu_xVO₅ ont été synthétisés pour $x = 0,05$; $0,10$; $0,15$ et $0,20$. Les clichés X de poudre mettent en évidence la présence de EuVO₄ dès $x \geq 0,10$. Les paramètres de la maille triclinique de PbBiVO₅ permettent d'indexer toutes les réflexions observées sur le diagramme de diffraction X du produit de composition $x = 0,05$.

V.2.4.2. Spectrométrie de diffusion Raman

Le spectre de diffusion Raman de l'échantillon identifié comme monophasé par diffraction X a été enregistré. Il est présenté conjointement à celui de PbBiVO₅ sur la figure V.13.

Le spectre du produit contenant de l'euprium présente des massifs, peu intenses mais bien réels, à 260 , 830 et 877 cm^{-1} ; repérés par des flèches sur la figure V.13. Ce sont les bandes les plus intenses et caractéristiques du spectre de EuVO₄. Un nouveau traitement thermique du produit à 760°C ne permet pas de les faire disparaître. Il convient donc de considérer cette échantillon comme un mélange, son caractère polyphasé résultant non pas d'une réaction incomplète mais de l'existence d'un équilibre thermodynamique entre une phase de type PbBiVO₅ et EuVO₄ pour la composition considérée.

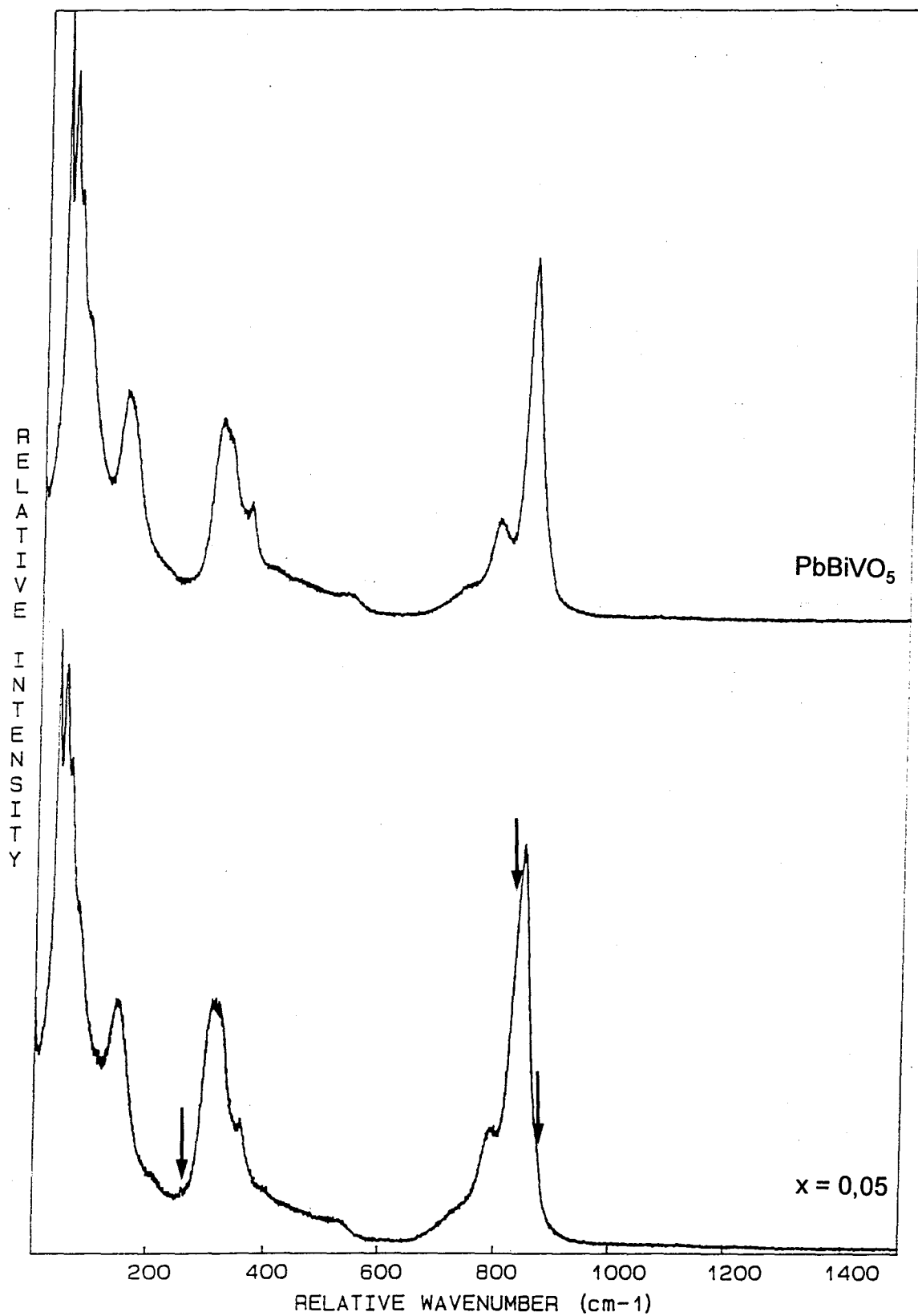


Figure V.13 : Spectres de diffusion Raman Stokes de $PbBiVO_5$ et $PbBi_{1-x}Eu_xVO_5$
 $x = 0,05$

Des décalages en nombre d'onde de certaines bandes indiquent la modification de la structure de la matrice. La substitution d'une petite quantité de bismuth a donc été réalisée ; le spectre est celui du composé contenant le maximum d'euporium substituant dans PbBiVO_5 , auquel s'ajoute celui de EuVO_4 . Il est possible de comparer les spectres du composé non dopé et du composé contenant de l'euporium, en faisant abstraction de celui de EuVO_4 .

Les vibrations d'élongation du tétraèdre $(\text{VO}_4)^{3-}$ sont caractérisées par une bande intense à 847 cm^{-1} (élongations symétriques) et deux bandes plus faibles à 730 et 788 cm^{-1} (élongations antisymétriques) pour PbBiVO_5 . En présence de Eu^{3+} , les maxima de ce massif sont mal définis en raison de la largeur des bandes qui le compose. La bande attribuée à la fréquence $\nu_1 (A_1)$ se déplace vers les hauts nombres d'onde. L'écart en nombre d'onde des composantes du doublet des élongations antisymétriques augmente. Les nombres d'onde relevés sont 846 , 790 et 729 cm^{-1} .

Le massif des déformations angulaires est composé de trois bandes proches à 308 , 320 et 359 cm^{-1} sur le spectre de l'échantillon exempt d'euporium et à 310 , 321 et 358 cm^{-1} sur celui du composé dopé. On observe donc un total de six modes internes pour l'ion vanadate.

Deux bandes larges et faibles sont attribuées à des mouvements du pont V-O-(Bi, Pb) autour de 500 cm^{-1} . Elles sont relevées à 519 et 477 cm^{-1} sur le spectre de PbBiVO_5 et à 529 et 479 cm^{-1} sur celui du produit contenant de l'euporium.

La bande relevée à 148 cm^{-1} pour PbBiVO_5 , 149 cm^{-1} sur la même matrice dopée à l'euporium, correspond à une vibration de la liaison (Bi, Pb)-O ; c'est sa largeur qui incite à l'attribuer aussi bien à Bi-O qu'à Pb-O.

La bande à 81 cm^{-1} en l'absence d'euporium, 78 cm^{-1} pour le produit de composition $\text{PbBi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{VO}_5$, est attribuée aux déformations angulaires de ce même édifice moléculaire, par analogie avec les spectres de Pb_4BiVO_8 et Pb_2BiVO_6 .

Trois bandes intenses et fines correspondent aux modes externes ; elles apparaissent sensiblement aux mêmes fréquences et présentent la même allure que l'échantillon contiennent ou non de l'euporium.

V.3. Conclusion

Les spectrométries de diffusion Raman et de luminescence et la radiocristallographie ont montré une fois de plus leur complémentarité.

L'isotypie entre l'orthovanadate de plomb et certaines phases obtenues par substitution partielle du plomb par du potassium et de l'euporium a été confirmée. Leurs spectres de diffusion Raman ont été interprétés à la lumière des structures cristallines.

La comparaison des spectres de diffusion Raman des composés définis du système binaire PbO-BiVO_4 et des échantillons dans lesquels le bismuth est partiellement substitué par l'euporium, confirme les domaines de solution solide délimités par diffractométrie X. La présence d'une seconde phase, EuVO_4 , est mise en évidence par spectrométrie pour une concentration inférieure au seuil de détection de la diffraction des rayons X, par exemple lors de la substitution dans PbBiVO_5 .

Pour chacune des phases, les modes de vibration observés sur les spectres sont en accord avec les modèles structuraux proposés dans le chapitre précédent.

L'euporium III est souvent utilisé comme sonde structurale, par l'exploitation de ses propriétés de luminescence. L'examen des bandes de luminescence observées lors de l'excitation des niveaux $^5\text{D}_0$ et $^5\text{D}_1$ dans les composés $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ substitués permet de conclure à une substitution simultanée sur les deux sites cristallographiques occupés par le plomb.

La luminescence de Eu^{3+} est également observée alors que le faisceau laser n'apporte qu'une énergie insuffisante à l'excitation des niveaux émetteurs. Un tel phénomène a déjà été constaté par le passé [17] et a été expliqué par la présence de bismuth et la résonance des transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ avec la longueur d'onde excitatrice. Des cas semblables se sont également produits pour des composés exempts de bismuth [106], ce qui privilégie un autre processus.

Bien que peu intense, la luminescence est observée pour les produits isotopes de l'orthovanadate de plomb et pour les oxyvanadates mixtes de plomb et de bismuth dopés par Eu^{3+} . Un phénomène d'assistance par phonon peut l'expliquer. L'énergie d'excitation des électrons est apportée majoritairement par le faisceau laser et les vibrations d'édifices au sein du réseau cristallin apportent également leur contribution. Les valeurs en fréquence de ces vibrations sont d'une extrême importance pour une bonne efficacité de l'assistance. En effet, la somme des différentes contributions doit correspondre avec le meilleur accord possible à la valeur du niveau émetteur. En premier lieu, les vibrations d'élongation des liaisons V-O des entités tétraédriques participent à l'excitation électronique mais leur intervention n'est pas suffisante et la contribution d'autres modes s'avère nécessaire. Ce complément est apporté par des vibrations de déformations du groupement vanadate dans le cas de l'orthovanadate de plomb substitué et des vibrations d'élongation des liaisons Bi-O et Pb-O dans le cas des oxyvanadates de plomb et de bismuth. La position en nombre d'onde de ces vibrations sur les spectres Raman semble très favorable à une bonne assistance par phonons mais l'accord n'étant pas parfait, l'intensité reste faible.

Les anions tétraédriques tels que $(\text{PO}_4)^{3-}$ et $(\text{AsO}_4)^{3-}$ présentent des vibrations d'élongation symétrique pour des nombres d'onde sensiblement différents (938 cm^{-1} pour $(\text{PO}_4)^{3-}$ [86] et 837 cm^{-1} pour $(\text{AsO}_4)^{3-}$ [107]) de celle de $(\text{VO}_4)^{3-}$. Leur utilisation dans des substitutions affectant les matériaux précédents pourrait être un moyen judicieux pour optimiser l'assistance par phonons et donc les performances de matrices pour l'euporium de ces matériaux.

CONCLUSION GENERALE

Plusieurs orthovanadates mixtes de plomb, déjà connus pour certains, originaux pour d'autres, ont été étudiés au cours de ce travail.

Différentes substitutions du plomb dans l'orthovanadate de plomb ont été entreprises, par des cations de différentes natures : divalents (Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), trivalents (Bi^{3+} et Eu^{3+}), mixtes mono- et trivalents ($K^+ + Bi^{3+}$ et $K^+ + Eu^{3+}$). L'étude de l'évolution des volumes de maille en fonction du taux de substitution a confirmé la disparition de l'activité du doublet non-liant du plomb(II) lors de la transition entre les formes allotropiques β et γ ; l'étude thermique montre l'abaissement systématique des températures de transition de phase induit par les diverses substitutions.

Les deux orthovanadates mixtes de plomb et de potassium précédemment signalés, $KPbVO_4$ et $KPb_4(VO_4)_3$, ont été étudiés, plus particulièrement sous l'aspect de leur évolution thermique :

La forme haute température de $KPbVO_4$ apparaît à $690^\circ C$, sa maille se déduit de celle stable à température ambiante par réduction de moitié des paramètres b et c.

$KPb_4(VO_4)_3$ se décompose à $720-760^\circ C$ en $Pb_3(VO_4)_2$ et $KPbVO_4$. Sa structure cristalline, de type apatite, a été affinée sur monocristal.

L'exploration du diagramme ternaire $PbO-Bi_2O_3-V_2O_5$ a mis en évidence, outre un domaine de solution solide de type sillénite, deux composés définis inédits, appartenant, comme $PbBiVO_5$, au système binaire $PbO-BiVO_4$: il s'agit de Pb_2BiVO_6

et Pb_4BiVO_8 . Ce dernier possède une maille de symétrie triclinique, dont les paramètres sont $a = 6,221(2)$, $b = 7,603(5)$, $c = 10,457(4)$, $\alpha = 100,40(3)$, $\beta = 102,18(2)$ et $\gamma = 90,03$. Aucune transition de phase n'a été mise en évidence avant la fusion à 780°C . Le comportement de Pb_2BiVO_6 est plus complexe. Ce composé existe sous quatre formes allotropiques : α et β sont métastables alors que γ et δ sont thermodynamiquement stables. Une représentation schématique de la filiation des différentes formes en fonction du traitement thermique a été proposée. Les paramètres de maille déterminés sont :

pour α , symétrie monoclinique, $a = 7,642(6)$, $b = 5,812(5)$, $c = 28,85(2)$ et $\beta = 100,3(1)$

pour β , symétrie orthorhombique, $a = 8,381(6)$, $b = 16,65(1)$ et $c = 4,859(6)$

pour δ , symétrie quadratique, $a = 12,110(2)$ et $c = 9,472(8)$.

Des monocristaux de qualité suffisante afin d'étudier la structure n'ont pu être obtenus. Par contre, la substitution du vanadium par le phosphore a conduit à des cristaux de meilleure qualité pour une phase homologue Pb_2BiPO_6 , cristallisant dans une maille orthorhombique de paramètres $a = 5,935(1)$, $b = 9,101(2)$, $c = 11,496(2)$. Celle-ci est apparentée à la forme haute température δ de Pb_2BiVO_6 . La résolution structurale, bien que partielle, a permis de positionner avec précision les atomes de bismuth, plomb et phosphore. Elle a conduit à proposer un modèle structural pour Pb_2BiPO_6 , pouvant être étendu à Pb_2BiVO_6 et généralisé à PbBiVO_5 et Pb_4BiVO_8 . Ce modèle est conforté par l'analyse par spectrométrie de diffusion Raman et par la comparaison avec les composés définis du système binaire PbO-PbSO_4 . Ceux-ci peuvent être formulés $n\text{PbO}$, PbSO_4 , d'une façon analogue à ceux du système

binaire PbO-BiVO_4 peuvent s'écrire $n\text{PbO}, \text{BiVO}_4$ ($n = 1, 2, 4$). Leur structure consiste en un enchaînement de "n-mères" de tétraèdres (OPb_2Bi_2) ou (OPb_4), les chaînes étant liées entre elles par des groupements tétraédriques XO_4 . Il s'agit donc d'oxyvanadates qu'il convient d'écrire $\text{PbBiO}(\text{VO}_4)$, $\text{Pb}_2\text{BiO}_2(\text{VO}_4)$ et $\text{Pb}_4\text{BiO}_4(\text{VO}_4)$, soit plus généralement $\text{Pb}_n\text{BiO}_n(\text{VO}_4)$; ce formalisme étant celui retenu dorénavant pour les composés définis du système PbO-PbSO_4 , oxysulfates de plomb.

L'analyse spectrométrique par diffusion Raman est en accord avec les structures cristallines des différentes formes de l'orthovanadate de plomb et les modèles structuraux proposés pour les oxyvanadates mixtes de bismuth et de plomb. Tous ces composés, dopés à l'euporium, par substitution du bismuth ou du plomb, montrent la luminescence de la terre-rare dans des conditions opératoires pourtant théoriquement inadaptées. Un processus d'assistance par phonon de la luminescence est proposé pour expliquer ce phénomène. Le meilleur accord de l'apport énergétique par les vibrations des édifices cristallins, primordial ici, n'étant pas généralement atteint, la luminescence observée est de faible intensité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. JONA et G. SHIRANE, *Ferroelectric Crystals*, Dover Publications Inc., New York (1993)
- [2] E. F. DUDNIK, *Ferroelectrics*, **21**, 595, (1978)
- [3] L. H. BRIXNER, R. B. FLIPPEN et W. JEITSCHKO, *Mater. Res. Bull.*, **10**, 1327 (1975)
- [4] V. V. GENE, E. F. DUDNIK et E. V. SINYAKOV, *Sov. Phys. Solid State*, **16**(11), 2299 (1975)
- [5] H. KASATANI, T. UMEKI, H. TERAUCHI et Y. ISHIBASHI, *J. Phys. Soc. Of Japan*, **60**(4), 1169 (1991)
- [6] D. VIVIEN, *Ann. Chim. Fr.*, **20**, 211 (1995)
- [7] F. AUZEL, *Opto*, **65**, 24 (1992)
- [8] V. CHAN, *Pour la Science*, **217**, 50 (1995)
- [9] J. C. BOIVIN, *Thèse d'Etat*, Lille, 1975
- [10] M. F. DEBREUILLE-GRESSE, *Thèse de Doctorat*, Lille (1986)
- [11] S. LAZURE, C. VERNOCHET, R. N. VANNIER, G. NOWOGROCKI et G. MAIRESSE, *Solid State Ionics*, acceptée (1996)
- [12] M. KETATNI, *Thèse de Doctorat*, Lille (1995)
- [13] M. DIOURI, *Thèse de Doctorat*, Lille (1988)
- [14] W. CARRILLO-CABRERA et H. G. VON SCHNERING, *Zeit. Für Kristall.*, **205**, 271 (1993)
- [15] P. SÜSSE et M. J. BUERGER, *Zeit. Für Kristall* , **131**, 161 (1970)

- [16] J. M. LONGO et L. R. CLAVENNA, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **272**, 45 (1976)
- [17] J. GHAMRI, *Thèse de Doctorat*, Lille (1990)
- [18] S. P. SIROTINKIN, YU. V. OBOZHENKO et N. N. NEVSKII, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, **34**(12), 1716 (1989)
- [19] B. V. SLOBODIN et N. V. KISELEVA, *Russ. J. Of Inorg. Chem.*, **39**(3), 471 (1994)
- [20] L. BENARAFI, *Thèse d'Etat*, Rabat (1985)
- [21] M. F. DEBREUILLE-GRESSE et F. ABRAHAM, *J. Solid State Chem.*, **71**, 466 (1987)
- [22] K. NAKAMOTO, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3^{ème} édition, p. 142-143
- [23] R. D. SHANNON, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976)
- [24] J. LE BELLAC, J. M. KIAT et P. GARNIER, *J. Solid State Chem.*, **114**, 459 (1995)
- [25] M. T. ROBINSON, *J. Phys. Chem.*, **62**, 925 (1958)
- [26] P. E. WERNER, L. ERIKSSON et M. WESTDAHL, *J. Appl. Crystallogr.*, **18**, 367 (1985)
- [27] fiche PDF # 31-1041, fiche CDF # 709708
- [28] M. MATHEW et W. E. BROWN, *American Crystallographic Association, Winter Meeting*, Honolulu, abstract G8 (1979)
- [29] G. M. SHELDRICK, *SHELX 76*, programme pour la détermination de structures cristallines, Université de Cambridge, Grande-Bretagne

- [30] M. QUARTON, M. T. OUMBA et W. FREUNDLICH, *Mater. Res. Bull.*, **19**, 1063 (1984)
- [31] I. MAYER, S. COHEN et J. R. MATALON, *J. Of Solid State Chem.*, **36**, 271 (1981)
- [32] F. ABRAHAM, M. F. DEBREUILLE-GRESSE, G. MAIRESSE et G. NOWOGROCKI, *Solid State Ionics*, **28-30**, 529 (1988)
- [33] F. ABRAHAM, J. C. BOIVIN, G. MAIRESSE et G. NOWOGROCKI, *Solid State Ionics*, **40/41**, 934 (1990)
- [34] R. N. VANNIER, *Thèse de Doctorat*, Lille, 1991
- [35] M. OMARI, M. DRACHE, P. CONFLANT et J. C. BOIVIN, *Solid State Ionics*, **40/41**, 929 (1990)
- [36] M. DRACHE, P. CONFLANT et J. C. BOIVIN, *Solid State Ionics*, **57**, 245 (1992)
- [37] Y. A. BLINOVSKOV et A. A. FOTIEV, *Russ. J. of Inorganic Chem.*, **32(1)**, 145 (1987)
- [38] N. P. SMOLYANINOV et I. N. BELYAEV, *Russ. J of Inorganic Chem.*, **8(5)**, 632 (1963)
- [39] P. K. SINHAMAHAPATRA et S. K. BHATTACHARYYA, *J. Thermal Analysis*, **15**, 233 (1979)
- [40] K. B. R. VARMA, G. N. SUBBANNA, T. N. GURU ROW et C. N. R. RAO, *J. Mater. Res.*, **5(11)**, 2718 (1990)
- [41] M. AMADORI, *Atti R. Ist. Veneto Sci.*, **76**, 419 (1917)
- [42] R. D. SHANNON et C. CALVO, *Can. J. Chem.*, **51**, 70 (1973)
- [43] R. H. HODENBERG, *Deutschen Keramischen Gesellschaft*, **49**, 243 (1972)
- [44] B. D. JORDAN et C. CALVO, *Can. J. Chem.*, **52**, 2701 (1974)

- [45] G. CALESTANI, G. D. ANDREETTI, A. MONTENERO et M. BETTINELLI, *Acta Cryst.*, **C41**, 177 (1985)
- [46] L. H. BRIXNER et C. M. FORIS, *Mat. Res. Bull.*, **9**, 273 (1974)
- [47] W. PEI-LING et L. DE-YU, *Acta Physica Sinica*, **34**(2), 235 (1985)
- [48] Y. C. JIE et W. EYSEL, *Powder Diffr.*, **10**(2), 76 (1995)
- [49] S.C. ABRAHAMS, P. B. JAMESON et J. L. BERNSTEIN, *J. Chem; Phys.*, **47**, 4034 (1967)
- [50] V. N. BATOG, V. I. PAKHOMOV, G. M. SAFRONOV et P. M. FEDOROV, *Inorg. Mater.*, **9**, 1400 (1973)
- [51] A. WATANABE, S. TAKENOUCI, P. CONFLANT, J. P. WIGNACOURT, M. DRACHE et J. C. BOIVIN, *J. Solid State Chem.*, **103**, 57 (1993)
- [52] S. F. RADAEV, V.I. SIMONOV, Y. F. KARGIN et V. M. SKORIKOV, *Eur. J. Solid State Inorg. hem.*, **29**, 383 (1992)
- [53] J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD et B. FRIT
- [54] A. I. AGRANOVSKAYA, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Fiz.*, **24**, 1275 (1960)
- [55] M. F. KUPRIYANOV et E. G. FESENKO, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Fiz.*, **29**, 6 (1965)
- [56] L. G. NIKIFOROV, V. V. IVANOVA, Yu. N. VENEVTSEV et G. S. ZHDANOV, *Inorg. Mat.*, **4**(3), 319 (1968)
- [57] L. G. NIKIFOROV, S. I. URBANOVICH et V. V. SHUVALOV, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, **55**(7), 1065 (1981)
- [58] G. A. SMOLENSKII, A. I. AGRANOVSKAYA, S. N. POPOV et V. A. ISUPOV, *Sov. Phys. Technical Phys.*, **28**, 1981 (1958)

- [59] Yu. N. VENEVTSEV, A. A. BUSH, E. D. POLITOVA, S. Yu. STEFANIVICH, A. V. FIRSOV, I. N. DANILENKO, L. I. KOSSE, A. V. ASTAF'IEV, N. E. SKOROHODOV, A. Yu. SCHASHKOV, B. S. MEDVEDEV, A. E. MIRKIN, S. I. REIMAN, N. V. RANNEV, V. A. EFREMOV et V. K. TRUNOV, *Ferroelectrics*, **63**, 217 (1985)
- [60] J. HUANG et A. W. SLEIGHT, *J. of Solid State Chem.*, **100**, 170 (1992)
- [61] J. HUANG, Q. GU et A. W. SLEIGHT, *J. of Solid State Chem.*, **105**, 599 (1993)
- [62] F. ABRAHAM, M. KETATNI, G. MAIRESSE et B. MERNARI, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **31**, 313 (1994)
- [63] J. D. ESDAILE, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 71 (1966)
- [64] H. BODE et E. VOSS, *Electrochim. Acta*, **1**, 318 (1959)
- [65] S. GRUGEON-DEWAELE, F. JOLIVEAU, J. M. TARASCON, A. DELAHAYE-VIDAL et A. DE GUIBERT, *Actes du Congrès LABAT 96*, (juin 1996)
- [66] G. TRIDOT, J. C. BOIVIN et D. THOMAS, *J. of Thermal Analysis*, **1**, 35 (1969)
- [67] B. F. MENTZEN et A. LATRACH, *J. Appl. Cryst.*, **16**, 430 (1983)
- [68] W. P. BINNIE, *Acta Crystallogr.*, **4**, 471 (1951)
- [69] K. SAHL, *Zeit. für Kristall.*, **139**, 99 (1970)
- [70] B. F. MENTZEN, A. LATRACH et J. BOUIX, *Mater. Res. Bull.*, **19**, 549 (1984)
- [71] F. BOSSELET, B. F. MENTZEN et J. BOUIX, *Mater. Res. Bull.*, **20**, 1329 (1985)
- [72] J. C. BOIVIN, D. THOMAS et G. TRIDOT, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **267**, série C, 532 (1968)
- [73] P. BOHER, B. F. MENTZEN, P. GARNIER et A. LATRACH, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **300**, série II, 173 (1985)

- [74] P. BOHER, P. GREGOIRE, P. GARNIER et B. F. MENTZEN, *J. of Thermal Analysis*, **32**, 79 (1987)
- [75] A. LATRACH, B. F. MENTZEN et J. BOUIX, *Mater. Res. Bull.*, **20**, 1081 (1985)
- [76] K. SAHL, *Zeit. für Kristall.*, **156**, 209 (1981)
- [77] A. LATRACH, B. F. MENTZEN et J. BOUIX, *Mater. Res. Bull.*, **20**, 853 (1985)
- [78] P. BOHER, J. F. BERAR, B. F. MENTZEN et A. LATRACH, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **298**, série II, 635 (1984)
- [79] B. F. MENTZEN, A. LATRACH, J. BOUIX, P. BOHER et P. GARNIER, *Mater. Res. Bull.*, **19**, 925 (1984)
- [80] F. VALLAT-JOLIVEAU, A. DELAHAYE-VIDAL, M. FIGLARZ et A. DE GUIBERT, *J. Power Sources*, **55**, 97 (1995)
- [81] B. F. MENTZEN, J. C. VIALA, A. SARTRE et J. BOUIX, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **293**, série II, 1053 (1981)
- [82] H. J. KUZEL, *Neues Jahrb. Mineral.*, **110** (1978)
- [83] K. SAHL, *Zeit. für Kristall.*, **141**, 145 (1975)
- [84] L. PORTE et B.F. MENTZEN, *Mat. Res. Bull.*, **19**, 1047 (1984)
- [85] B. BONNETOT, B. F. MENTZEN et J. BOUIX, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **301**, série II(7), 487 (1985)
- [86] E. STEGER et K. HERZOG, *Z. Anorg. Allgchem.*, **331**, 169 (1964)
- [87] J. De MEULENAER et H. TOMPA, *Acta Crystallogr.*, **19**, 1014 (1965)
- [88] H. M. RIETVELD, *Acta Crystallogr.*, **20**, 508 (1966)
- [89] H. M. RIETVELD, *Acta Crystallogr.*, **21**, A228 (1966)
- [90] H. M. RIETVELD, *Acta Crystallogr.*, **22**, 151 (1967)
- [91] H. M. RIETVELD, *Acta Crystallogr.*, **23**, 65 (1969)

- [92] N. TANCRET, *Thèse de Doctorat*, Lille, 1995
- [93] J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, M. T. FERNANDEZ-DIAZ et J. L. MARTINEZ, *J. of Physics : Condensed Matter*, **3**, 3215 (1991)
- [94] M. DELHAYE, *Techniques de l'Ingénieur*, P2864
- [95] M. H. BARON, M. BRIDOUX, J. CORSET, P. DHAMELINCOURT, F. FILLAUX, B. MARCHON, E. PICQUENARD, O. POIZAT, A. REGIS et M. C. VITORGE, *Techniques de l'Ingénieur*, P2865
- [96] S. BHAGAVANTAM et T. VENKATARAYUDU, *Prod. Ind. Acad. Sc.*, **A9**, (1939)
- [97] R. S. HALFORD, *J. Chem. Phys.*, **14**, (1946)
- [98] B. I. LAZORIAK, R. SALMON, V. N. GOLUBA, C. PARENT et P. HAGENMULLER, *Eur. J. of Solid State Chem.*, **26**(4), 455 (1989)
- [99] B. PIRIOU, Y. F. CHEN et S. VILMINOT, *Eur. J. of Solid State Chem.*, **32**(5), 467 (1995)
- [100] G. H. DIEKE, H. M. CROSSWHITE et B. DUNN, *J. Opt. Soc. Amer.*, **51**, 820 (1961)
- [101] G. H. DIEKE et H. M. CROSSWHITE, *Appl. Optics*, **2**, 675 (1963)
- [102] J. M. KIAT, P. GARNIER et M. PINOT, *J. of Solid State Chem.*, **91**, 339 (1991)
- [103] S. P. PORTO, P. A. FLEURY et T. C. DAMEN, *Phys. Rev.*, **154**, 522 (1967)
- [104] R. J. GILLESPIE et E. A. ROBINSON, *Can. J. Chem.*, **41**, 2071 (1963)
- [105] L. H. AHRENS, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **2**, 155 (1952)
- [106] A. LORRIAUX-RUBBENS, J. L. BLIN, L. RGHIOUI, F. WALLART, J. P. WIGNACOURT, A. MIZRAHI, M. DRACHE et P. CONFLANT, *Proceedings of the Fourteenth International Conference on Raman spectroscopy*, 567 (1994)
- [107] H. SIEBERT, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **275**, 225 (1954)

