

gen 20006656

# THESE

présentée à  
l'Université des Sciences et Technologie de Lille

pour obtenir le grade de  
**Docteur**  
Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivités

par : **Christine VERNOCHET**  
Ingénieur E.N.S.C.L.



## ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES BIMEVOX DOPES AU ZINC

Soutenue le 03 Juillet 1997

F. ABRAHAM  
M. BACMANN  
E. BORDES  
S. ISLAM  
P. LABRUNE  
G. MAIRESSE

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examinateur  
Examinateur  
Examinateur

**En premier lieu, je tiens à remercier le Professeur F. Abraham, directeur du Laboratoire de Cristallochimie et Physico-chimie du Solide de Lille, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.**

**Je suis infiniment reconnaissante au Professeur J.C. Boivin qui, grâce à sa pédagogie, m'a donné envie de découvrir la chimie du solide et m'a accueillie au sein de son laboratoire pour y effectuer ma thèse.**

**Un grand merci à Mesdames M. Bacmann et E. Bordes d'avoir bien voulu donner de leur temps pour juger ce travail en tant que rapporteur.**

**Au Docteur S. Islam, qui a accepté de faire partie du jury, j'adresse de sincères remerciements pour son accueil à Guildford lors de notre collaboration, ainsi que pour ses nombreuses explications quant aux méthodes de simulation.**

**Je voudrais aussi remercier Monsieur Labrune de la société Air Liquide d'avoir aimablement accepté de participer au jury de cette thèse.**

**Je remercie particulièrement le professeur G. Mairesse, mon directeur de thèse, qui a su me faire part de ses nombreuses connaissances et de son expérience des BIMEVOX, charmants composés un rien complexes. J'ai eu un grand plaisir à travailler au sein de son équipe sur un sujet passionnant.**

**Merci au Professeur G. Nowogrocki qui arrive toujours à résoudre (ou au moins contourner) les problèmes liés à ces sales bêtes que sont les ordinateurs.**

**Je rends hommage à R.N. Vannier qui est la preuve vivante qu'on peut passer sa jeunesse à St Gaultier et être une spécialiste des BIME, BIMO, BIW j'en passe et des meilleurs. Rose-Noëlle, irrémédiablement débordée, trouve toujours une réponse intelligente aux questions qui, elles, ne le sont pas forcément (je la conseille à toute personne en difficulté). Merci pour ta disponibilité et tes "c'est bien mais ... " accompagnés de  $\frac{3}{4}$  d'heure minimum de remarques constructives.**

**Je remercie également mes "chefs-TP" qui m'ont permis d'aborder l'enseignement dans les conditions idéales : Messieurs Pouillard, Canonne, Conflant (à qui je dois aussi les DXHT et tout le matériel nécessaire à ma recherche), Charlotte et Fanny.**

**J'ai une pensée particulière pour Laurence, dompteuse de diffracto caractériel, qui garde le sourire même quand on réclame les résultats d'analyse dans les 3 secondes 2/3 qui suivent la demande. Merci aussi à Nora, reine des clichés RX, ATG, ATD, DSC, Fluo (et elle ne va pas s'arrêter là...). Merci à André qui m'a rappelé qu'il y a quelques lointaines années, j'ai su ce qu'étaient des générateurs de tension, ampèremètres et autres pinces croco.**

**Merci à Marielle pour son travail en microscopie électronique à transmission sur nos composés.**

**J'exprime ma plus grande sympathie à tous les membres du labo, permanents ou non, qui donnent à ce laboratoire sa bonne humeur ; plus particulièrement à Olivier et son humour rarement drôle, Nathalie spécialiste du Fullprof, Saïd le grenoblois (encore que je le soupçonne de m'avoir menti sur ses origines), Virginie qui est une colleuse efficace entre deux coups de gueule. Merci beaucoup à Odile et son inaltérable sourire, malgré mes sautes d'humeur et à qui je décerne le prix des découpages-collages.**

**Un ENORME MERCI à Nathalie qui m'a supporté pendant trois ans et qui, par sa patience et sa gentillesse m'a aidé à surmonter beaucoup d'épreuves sur le plan professionnel et personnel.**

**Merci à mes parents préférés pour leur soutien téléphonique (France Telecom envisage de nous donner des actions).**

**Je ne saurais oublier mes amis qui, par une présence, une parole, un ricard, ont fait partie de ma vie pendant ces trois années, en espérant que ça dure longtemps : Céline, Christophe (celui de Céline), Fred (Elis-man et pétanqueur), Gilles, Hélène (celle qui est une fille comme les autres), Nathalie (encore elle!!!), Sophie, Valérie et Vincent (aussi Elis-man et aussi pétanqueur à croire que c'est un critère de recrutement chez Elis). Merci à tous.**

**Je finirais par celui qui m'est le plus cher, Christophe, qui pendant ces quelques années de vie commune (et ce n'est pas fini!), a été d'un soutien incommensurable (vous avez dit incommensurable?) même si sa vie professionnelle l'a éloigné ces derniers mois.**

**De nouvelles aventures m'attendent et je suis enchantée d'avoir travaillé entourée de vous tous pendant ma thèse.**

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
---------------------	----------

<b>CHAPITRE1 : NOUVELLES METHODES DE SYNTHESE DE BIMEVOX</b>	<b>6</b>
--	----------

<b>1. Mécanisme de synthèse</b>	<b>6</b>
---------------------------------	----------

1.1. ATD	6
----------	---

1.2. Diffraction des rayons X sur poudre	7
--	---

1.3. Discussion	9
-----------------	---

<b>2. Nouvelles méthodes de synthèse</b>	<b>14</b>
--	-----------

<b>2.1. Synthèse micro-onde</b>	<b>14</b>
---------------------------------	-----------

2.1.1. Forme de la nacelle	15
----------------------------	----

2.1.2. Temps d'exposition aux micro-ondes	15
---	----

2.1.3. Temps de recuit	16
------------------------	----

2.1.4. Discussion	17
-------------------	----

<b>2.2. Synthèse sous courant électrique</b>	<b>18</b>
--	-----------

2.2.1. Essais sous courant continu	19
------------------------------------	----

2.2.2. Essais sous courant alternatif	20
---------------------------------------	----

<b>3. Conclusion</b>	<b>21</b>
----------------------	-----------

# CHAPITRE 2 : BIZNVOX ET BITIVOX : DOMAINES D'EXISTENCE ET ASPECT STRUCTURAL \_\_\_\_\_ 24

<b>1. Rappels sur <math>Bi_4V_2O_{11}</math> et les BIMEVOX</b>	<b>24</b>
<b>2. A propos du zinc et du titane</b>	<b>28</b>
<b>3. Diagramme ternaire <math>Bi_2O_3</math>-<math>V_2O_5</math>-<math>ZnO</math></b>	<b>28</b>
<b>4. Présentation des solutions solides BIZNVOX et BITIVOX</b>	<b>31</b>
4.1. Synthèses par voie solide	31
4.2. Identification	32
4.3. Comparaison de nos domaines de solution solide avec la littérature	32
4.4. Extension et limites du domaine de solution solide BIZNVOX	36
4.4.1. Zone riche en vanadium	36
4.4.2. Zone riche en zinc	36
4.4.3. Zone riche en bismuth	37
Mesures de densité.....	39
Détermination de la structure du composé $\gamma$ -BIZNVOX $x=0.200$ $y=0.053$ à partir de la diffraction des rayons X sur poudre	40
Préparation de l'échantillon.....	40
Affinement par méthode de Rietveld et résultats.....	41
Structure du composé $\gamma$ -BIZNVOX $x=0.200$ $y=0.053$ à partir de la diffraction des neutrons.	44
4.5. Extension et limites du domaine de solution solide BITIVOX	47
Zone riche en bismuth.....	48
Mesures de densité.....	49
Structure sur poudre à partir de données fournies par diffraction des rayons X : Méthode de Rietveld.....	50
4.6. Conclusion	53
<b>5. Phases incommensurables</b>	<b>53</b>
5.1. Généralités	53
5.2. Cas des BIZNVOX	54

5.2.1. Informations recueillies par diffraction des rayons X sur poudre	54
5.2.2. Informations recueillies par microscopie électronique à transmission	57
5.2.3. Informations recueillies par microscopie électronique haute résolution	57
5.2.4. Informations recueillies par diffraction des neutrons sur poudre	68
<b>5.3. Cas des BITIVOX</b>	<b>71</b>
<b>6. Conclusion</b>	<b>72</b>

## **CHAPITRE 3 : ETUDE EN TEMPERATURE DES COMPOSES DE LA SOLUTION SOLIDE BIZNVOX** **76**

<b>1. ETUDE SOUS AIR</b>	<b>76</b>
<b>1.1. Rappels sur le comportement de <math>\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}</math></b>	<b>76</b>
1.1.1. Diffraction des rayons X sur poudre	76
1.1.2. D.S.C.	78
1.1.3. Mesures de conductivité	79
<b>1.2. BIZNVOX</b>	<b>81</b>
1.2.1. Diffraction des rayons X sur poudre	81
1.2.2. DSC	91
1.2.3. Conduction ionique	93
A propos de la spectroscopie d'impédance complexe.....	93
<i>Principe</i> .....	93
<i>Appareillage</i> .....	96
<i>Préparation des échantillons</i> .....	97
Contribution électronique à la conduction.....	97
<i>Principe, appareillage et préparation des échantillons pour les mesures de nombre de</i>	
<i>transport</i> .....	97
<i>Résultat des mesures de nombre de transport</i> .....	100
Conduction ionique des BIZNVOX.....	100
<i>Influence du taux de zinc</i> .....	103
<i>Influence du taux de bismuth</i> .....	105
<b>1.3. Transition <math>\gamma' \rightarrow \gamma</math></b>	<b>105</b>

<b>2. ETUDE SOUS <math>H_2</math></b>	<b>109</b>
2.1. Rappels sur $Bi_4V_2O_{11}$	109
2.2. BIZNVOX	112
2.2.1. Influence du taux de zinc	113
2.2.2. Influence du taux de bismuth	115
2.3. Conclusion	120

## **CHAPITRE 4 : MODELISATION DE LA**

### **STRUCTURE DE $Bi_4V_2O_{11}$** **123**

<b>1. Technique de simulation</b>	<b>125</b>
1.1. Energie du système	125
1.2. Minimisation de l'énergie	127
<b>2. Simulation de la structure de <math>Bi_4V_2O_{11}</math></b>	<b>127</b>
2.1. Choix de la maille utilisée pour la simulation	128
2.2. Distribution des lacunes	129
2.3. Calcul des paramètres de Buckingham	135
2.3.1. Affinement des paramètres de Buckingham	135
2.3.2. Comparaison des deux modèles	138

### **CONCLUSION** **143**

# INTRODUCTION



# INTRODUCTION

Le phénomène de conduction du courant par un matériau est le résultat d'un transfert de charge sous l'influence d'un champ électrique externe. On peut distinguer trois types de conducteurs :

- les conducteurs électroniques (métaux, semi-conducteurs, supraconducteurs), pour lesquels le transport de courant est assuré par des électrons (ou des trous).

- les conducteurs ioniques pour lesquels des ions assurent le transport du courant.

- les conducteurs mixtes, où électrons et ions interviennent à la fois avec des contributions variables.

Les électrolytes solides conducteurs par ions oxyde sont utilisés comme :

- capteurs à oxygène : ils connaissent un développement important pour le contrôle de la combustion des chaudières industrielles, ou de la richesse du mélange air-carburant dans les moteurs à explosion (capteurs  $\lambda$ )...

- piles à combustibles

- pompes électrochimiques à oxygène qui permettent l'introduction ou l'extraction de l'oxygène d'une enceinte ou d'un gaz en circulation.

Dans ces domaines, les matériaux utilisés actuellement sont essentiellement à base de zircon stabilisée qui présente de bonnes propriétés de conduction au dessus de 800°C.

A la fin des années 80, a été mis en évidence , dans notre laboratoire, un nouveau composé à base d'oxyde de bismuth et de vanadium :  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ <sup>1</sup>, qui présente de très bonnes propriétés de conduction. La substitution partielle du vanadium par d'autres cations tels que le cuivre, nickel, ... a permis de stabiliser sa forme haute température,  $\gamma$ , à température ambiante et d'obtenir des électrolytes très

---

<sup>1</sup>F. Abraham, M.F. Debrouille-Gresse, G. Mairesse et G. Nowogrocki, Solid State Ionics, 1988, 28-30, 529

bons conducteurs dès 300°C. Une nouvelle famille de matériaux est apparue : les BIMEVOX<sup>(2,3)</sup>, qui correspondent à la formulation  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_z$ . Ils sont aujourd'hui reconnus comme les meilleurs conducteurs par ions oxydes.

Si la structure moyenne de ces composés est très simple, leur structure réelle est au contraire très complexe. Plusieurs thèses ont déjà été consacrées à l'étude de ces matériaux<sup>(4,5,6,7,8,9,10,11)</sup> et ont conduit à de nombreuses publications, mais de nombreux phénomènes demeurent jusqu'à présent largement inexpliqués dans ces composés très complexes.

La structure moyenne de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  est assez proche de celles de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  ou  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , premiers membres des phases d'Aurivillius. Elle résulte de l'alternance de couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  et de feuillets de type perovskite  $\text{VO}_{3,5}^{2-}$  lacunaires en oxygène et responsables des bonnes propriétés conductrices du matériau.

Suivant la température,  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  présente trois formes allotropiques :  $\alpha$  de l'ambiante à environ 440°C,  $\beta$  entre 440°C et 580°C et  $\gamma$  au dessus de 580°C jusqu'à la fusion (~885°C). Elles peuvent toutes trois être décrites dans une maille moyenne  $a_m \sim 5.53\text{Å}$ ,  $b_m \sim 5.61\text{Å}$  et  $c_m \sim 15.29\text{Å}$ .

Si la structure de la forme haute température a été résolue dans le groupe d'espace  $I4/mmm$  avec  $a_\gamma = a_m/\sqrt{2}$ , celles des formes  $\alpha$  et  $\beta$  n'ont pas été complètement résolues. La forme  $\beta$  présente une distorsion orthorhombique et la forme  $\alpha$  une distorsion monoclinique avec des surstructures induisant respectivement une multiplication par 2 et 3 du paramètre de maille  $a_m$ .

La complexité de ce composé s'explique en partie par l'aptitude qu'a le vanadium (+V) à occuper différentes coordinations : tétraédrique, pyramidale à base carrée, bipyramidale à base triangulaire, octaédrique. La substitution partielle du vanadium par différents cations permet, suivant le cas (nature du dopant, taux de substitution), de stabiliser, à température ambiante, les formes  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ . Ce sont

<sup>2</sup>F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse et G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, 1990, 40/41, 934

<sup>3</sup>J.C. Boivin, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham et G. Nowogrocki, *ISSI Letter*, n°4, 14, 3 (1992)

<sup>4</sup>B. Serien-Verdonck, Thèse soutenue à l'université de Lille en 1991

<sup>5</sup>R.N. Vannier, Thèse soutenue à l'université de Lille en 1992

<sup>6</sup>S. Lazure, thèse soutenue à l'Université de Lille en décembre 1996

<sup>7</sup>F. Delmaire, thèse soutenue à l'Université de Lille en février 1997

<sup>8</sup>E. Pernot, thèse soutenue à l'université Joseph Fourier de Grenoble en 1994

<sup>9</sup>O. Joubert, Thèse soutenue à l'Université de Nantes en 1993

<sup>10</sup>F. Petitbon, Thèse soutenue à l'Université de Grenoble en octobre 1996

<sup>11</sup>C. Muller, Thèse soutenue à l'université Joseph Fourier de Grenoble en 1996

généralement les phases de type structural  $\gamma$  qui présentent les meilleurs propriétés de conduction par ions oxyde et de nombreux dopants permettent de les stabiliser :  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ ...<sup>12</sup>

Les études les plus détaillées ont jusqu'à présent porté sur des dopants choisis parmi les ions des métaux de transition :  $\text{Co}^{\text{II}}$  (6,11),  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  13,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (2,14,15,16), qui sont, par nature, susceptibles d'exister sous plusieurs états de valence et donc d'introduire une composante électronique supplémentaire à la conductivité anionique.

Il nous a donc paru intéressant d'étudier un BIMEVOX dopé par un cation qui, de par sa structure électronique stable, évitait ce paramètre supplémentaire et notre choix s'est porté sur le zinc  $\text{Zn}^{2+}$  ( $3d^{10}$ ).

Avant d'aborder l'étude approfondie des BIZNVOX, l'étude du mécanisme réactionnel de la synthèse des BIMEVOX a été reprise. Puis de nouvelles méthodes de synthèse, par micro-onde ou sous champ électrique, ont été envisagées. Ce sera l'objet du premier chapitre.

Le second chapitre est consacré à l'étude de la solution solide BIZNVOX. La solution solide BITIVOX est présentée en parallèle.

Un troisième chapitre traite du comportement des BIZNVOX en température, d'une part sous air et d'autre part sous atmosphère réductrice, afin de suivre la réductibilité de ce composé, paramètre fondamental pour le pompage.

Enfin, nous présenterons, dans un dernier chapitre, une approche du calcul énergétique de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  et de l'affinement de la structure par minimisation de cette énergie.

<sup>12</sup> S. Lazure, C. Vernochet, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, Solid State Ionics. 90, 1996, 117-123

<sup>13</sup> Y. L. Yang, L. Qiu, W.T.A. Harrison, R. Christoffersen et A.J. Jacobson, J. Mater. Chem., 1997, 7(2), 243-248

<sup>14</sup> T. Iharada, A. Hammouche, J. Fouletier, M. Kleitz, J.C. Boivin et G. Mairesse, Solid State Ionics, 1991, 48, 257

<sup>15</sup> E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. Fouletier, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham et G. Nowogrocki, Solid State Ionics, 1994, 70/71, 259

<sup>16</sup> A.J. Francklin, A.V. Chadwick et J.W. Couves, Solid State Ionics, 1994, 70/71, 215

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- F. Abraham, M.F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse et G. Nowogrocki, Solid State Ionics, 1988, 28-30, 529
- 2- F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse et G. Nowogrocki, Solid State Ionics, 1990, 40/41,934
- 3- J.C. Boivin, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham et G. Nowogrocki, ISSI Letter, n°4, 14, 3 (1992)
- 4- B. Serien-Verdonck, Thèse soutenue à l'université de Lille en 1991
- 5- R.N. Vannier, Thèse soutenue à l'université de Lille en 1992
- 6- S. Lazure, thèse soutenue à l'Université de Lille en décembre 1996
- 7- F. Delmaire, thèse soutenue à l'Université de Lille en février 1997
- 8- E. Pernot, thèse soutenue à l'université Joseph Fourier de Grenoble en 1994
- 9- O. Joubert, Thèse soutenue à l'Université de Nantes en 1993
- 12- F. Petitbon, Thèse soutenue à l'Université de Grenoble en octobre 1996
- 11- C. Muller, Thèse soutenue à l'université Joseph Fourier de Grenoble en 1996
- 12- S. Lazure, C. Vernochet, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, Solid State Ionics, 90, 1996, 117-123
- 13- Y. L. Yang, L. Qiu, W.T.A. Harrison, R. Christoffersen et A.J. Jacobson, J. Mater. Chem., 1997, 7(2), 243-248

**14-** T. Iharada, A. Hammouche, J. Fouletier, M. Kleitz, J.C. Boivin et G. Mairesse, Solid State Ionics, 1991, 48, 257

**15-** E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. Fouletier, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham et G. Nowogrocki, Solid State Ionics, 1994, 70/71, 259

**16-** A.J. Francklin, A.V. Chadwick et J.W. Couves, Solid State Ionics, 1994, 70/71, 215

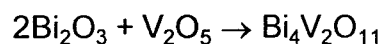
CHAPITRE 1 :  
NOUVELLES METHODES DE  
SYNTHESE DE BIMEVOX

# CHAP1 : NOUVELLES METHODES DE SYNTHÈSE DE BIMEVOX

## 1. Mécanisme de synthèse

Afin d'expliquer le mode opératoire utilisé pour la synthèse des BIMEVOX, il est intéressant de comprendre comment cette synthèse se déroule.

On peut penser être en présence d'un mécanisme simple, schématisé par la réaction suivante :



et qu'en traitant le mélange initial durant un temps  $t$  à la température de synthèse  $T$  on obtienne  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  pur. Dans le même esprit, si la synthèse n'est pas terminée, on aura un mélange de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Pour déterminer si le mécanisme de synthèse est bien décrit par cette simple réaction, une analyse thermique et une étude en diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la température ont été réalisées sur un BIMEVOX. L'échantillon initial est le mélange stoechiométrique de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{ZnO}$  permettant d'aboutir au composé  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{5.2}$  (BIZNVOX.20).

### 1.1. ATD

L'analyse thermique différentielle est réalisée à l'aide d'un appareil Dupont Instrument 1090B Thermal Analyser à une vitesse de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . (fig1)

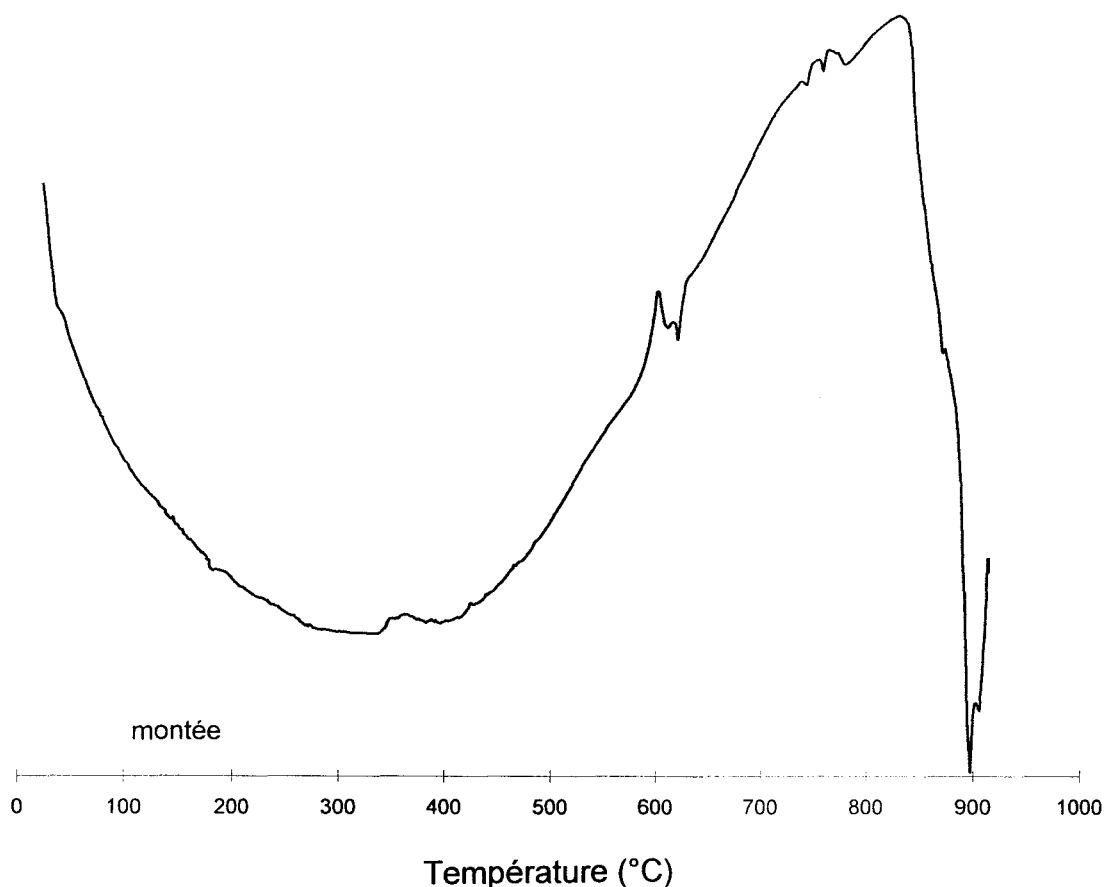


Figure 1 : ATD du mélange stoechiométrique  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0.4\text{V}_2\text{O}_5\text{-}0.2\text{ZnO}$

Hormis la fusion vers  $820^\circ\text{C}$ , trois principaux phénomènes endothermiques sont observés. Le premier entre  $350$  et  $400^\circ\text{C}$ , le second entre  $580$  et  $620^\circ\text{C}$  et enfin le dernier entre  $710$  et  $780^\circ\text{C}$ .

Le mécanisme réactionnel semble beaucoup plus compliqué que celui précédemment décrit. Afin de déterminer à quoi correspondent ces phénomènes, une thermodiffraction en chambre Guinier-Lenné a été réalisée.

### 1.2. Diffraction des rayons X sur poudre

Cette thermodiffraction est réalisée à la vitesse de  $0.3^\circ\text{C}/\text{min}$ . La différence de vitesse de chauffe entre les deux méthodes va entraîner un décalage des températures correspondant aux différents phénomènes. Cependant aucune gamme de vitesse commune aux deux méthodes n'est envisageable. En effet, dans le cas de la thermodiffraction, la vitesse de chauffe doit être lente pour que le film ait le



temps d'être impressionné. Dans le cas de l'ATD, la vitesse doit être plus rapide afin d'éviter une dispersion des effets thermiques.

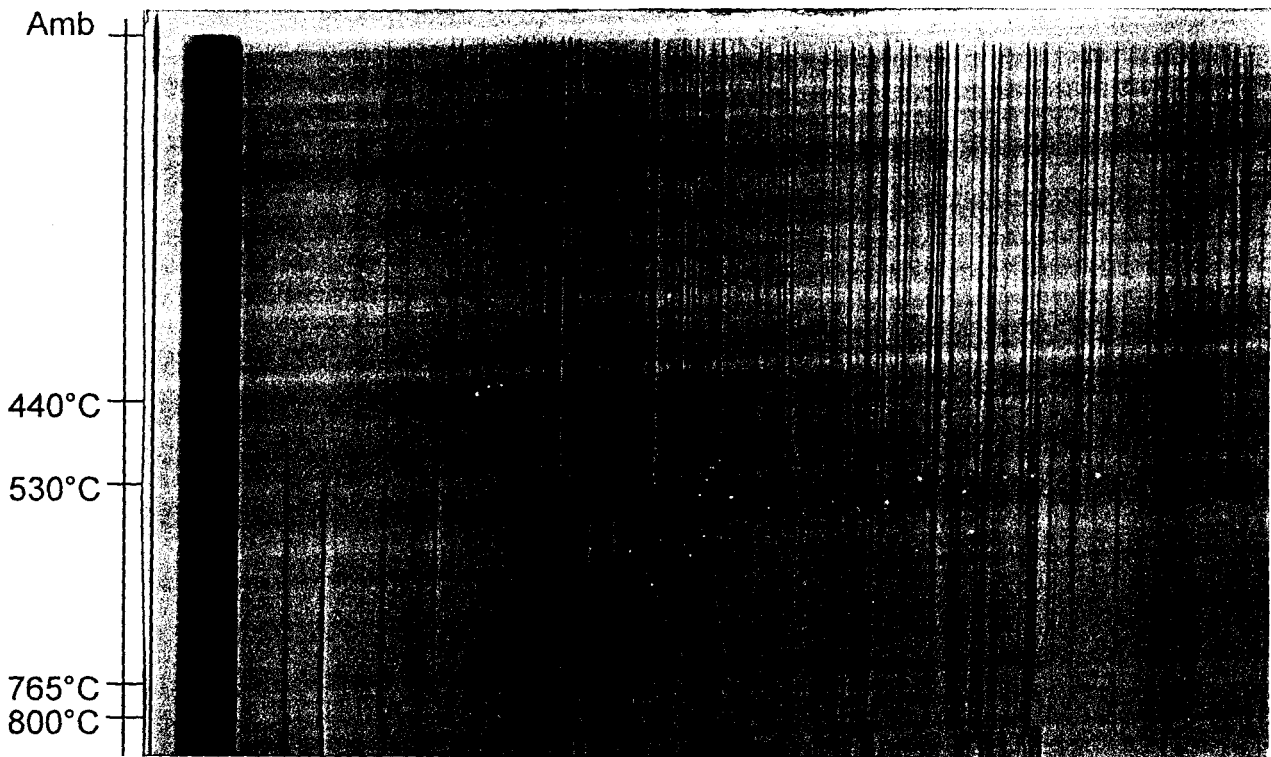


Figure 2 : Thermodiffraction du mélange stoechiométrique  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0.4\text{V}_2\text{O}_5\text{-}0.2\text{ZnO}$  en chambre Guinier-Lenné

De la température ambiante jusqu'à environ  $440^\circ\text{C}$  seules les raies caractéristiques de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sont visibles (en effet  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{ZnO}$  diffractent trop peu par rapport à un composé contenant du bismuth pour être visibles) ; la réaction n'a donc encore pas commencé.

Vers  $440^\circ\text{C}$   $\text{BiVO}_4$  apparaît et le mélange  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{+BiVO}_4$  est présent jusqu'à  $530^\circ\text{C}$  environ. Après cette température,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  disparaît pour laisser place à  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$  et une phase de type  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Le mélange  $\text{BiVO}_4\text{+Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}\text{+''Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}\text{''}$  persiste dans une large gamme de température en proportions variables, jusqu'à  $765^\circ\text{C}$  environ.

Entre  $765$  et  $800^\circ\text{C}$  seuls  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$  et la phase type  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  sont présents.

On n'obtient pas le BIMEVOX pur car on travaille avec une petite quantité de produit dispersé sur une grille, ce qui pose des problèmes d'homogénéité lors de la réaction.

### 1.3. Discussion

Il est possible de rapprocher ces résultats de ceux de l'ATD :

- le premier phénomène, observé entre 350 et 400°C en ATD, correspond à l'apparition de  $\text{BiVO}_4$
- le second phénomène, apparaissant en ATD entre 580 et 620°C, est dû à la disparition de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et à l'apparition de  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$  et de la phase type  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$
- le dernier phénomène, observé entre 710 et 780°C en ATD, est lié à la disparition de  $\text{BiVO}_4$  par réaction avec  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ .

Le second phénomène apparaît sensiblement à la même température que le début de fusion de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , comme le montre l'ATD de ce dernier (fig3).

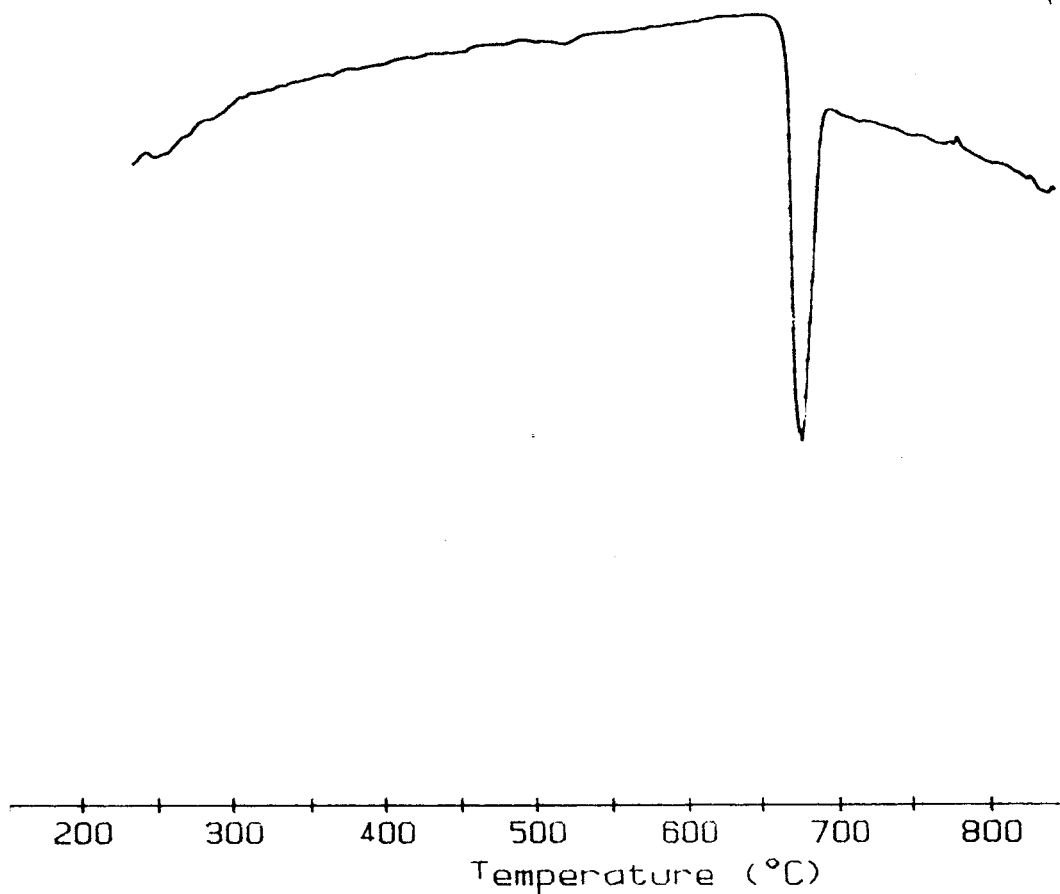


Figure 3 : ATD de  $\text{V}_2\text{O}_5$

En effet, à cette température, les grains de  $\text{V}_2\text{O}_5$  restant se ramollissent et vont enrober les grains de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , ce qui va faciliter la réaction. De ce fait on obtient à

la température de synthèse (vers 800°C), un composé qui se présente sous forme de grains anguleux (fig4) et non pas de plaquettes comme on pourrait s'y attendre avec un composé à structure lamellaire. Par contre, si on traite le BIMEVOX à une température supérieure à sa température de synthèse, les grains anguleux laissent place à des plaquettes (fig5). Une fois le BIMEVOX synthétisé et la température de synthèse dépassée, il y a croissance des grains qui, en accord avec la structure en couche de notre composé, vont prendre la forme de plaquettes.

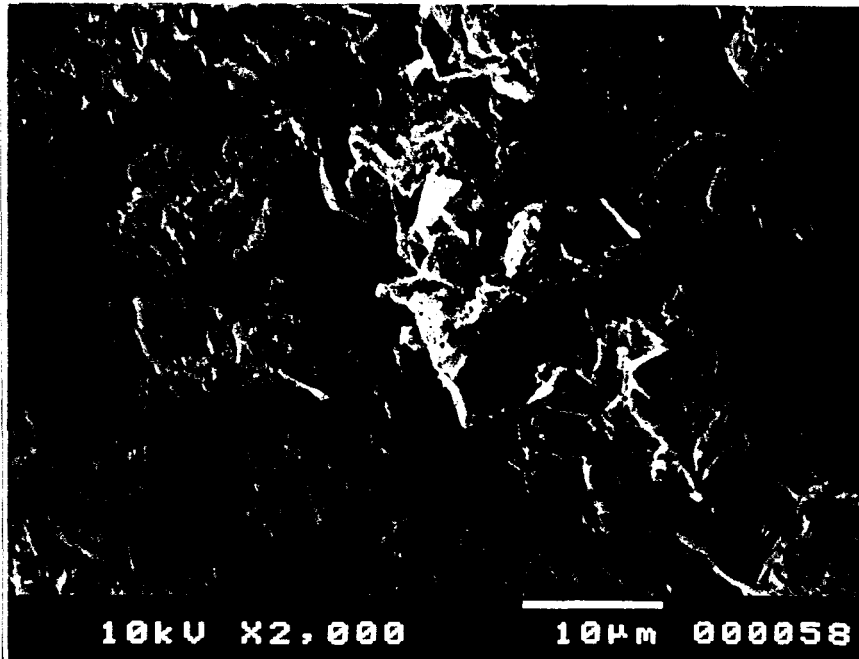


Figure 4 : Cliché MEB d'un BIMEVOX traité à sa température de synthèse

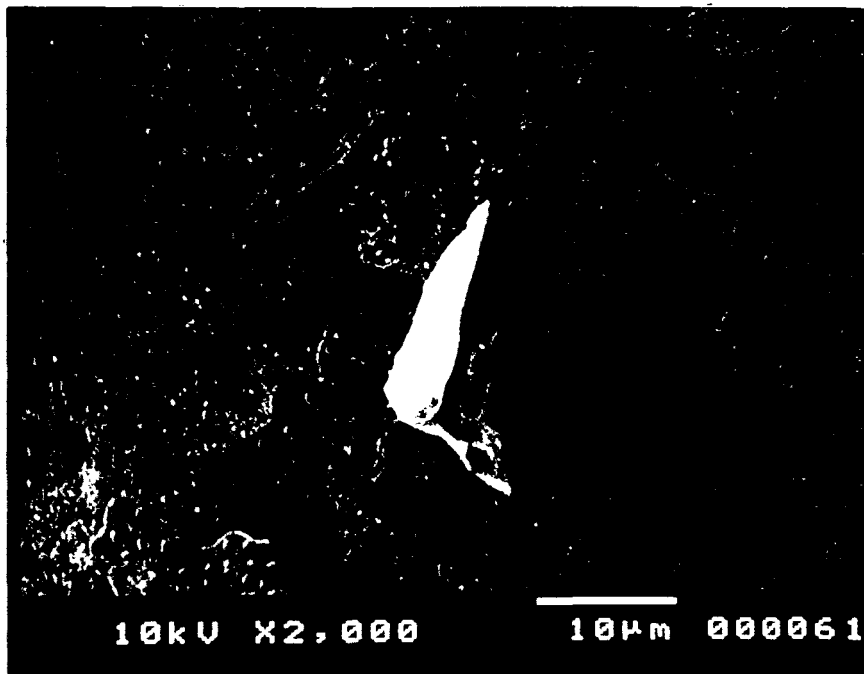
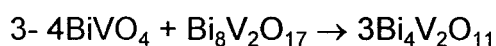
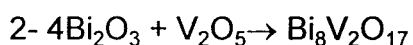
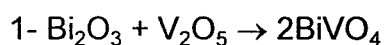


Figure 5 : Cliché MEB d'un BIMEVOX traité à une température 10°C supérieure à celle de synthèse

Cette étude a permis de mettre en évidence la présence de composés intermédiaires lors de la synthèse des BIMEVOX. Ces composés intermédiaires sont des phases encadrant  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  dans le binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  (chap2) : l'une plus riche en bismuth ( $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ ) et l'autre plus riche en vanadium ( $\text{BiVO}_4$ ). Ils vont ensuite réagir pour aboutir au BIMEVOX. Cependant, sans broyage intermédiaire assurant l'homogénéité de l'échantillon, il n'est pas possible d'aboutir au BIMEVOX pur. Pour ce qui est de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , en partant des proportions stoechiométriques  $2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ , il n'est pas possible d'obtenir ce composé pur. En effet, la grande facilité qu'a le bismuth à substituer le vanadium dans ce composé conduit au produit  $\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{O}_z$  créant un excès de vanadium compensé par la présence de  $\text{BiVO}_4$  comme impureté.

Le mécanisme de synthèse de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (ou des BIMEVOX) est donc beaucoup plus complexe que celui annoncé au début de ce chapitre. On peut le schématiser en trois étapes :



Comme le montre ce mécanisme,  $\text{BiVO}_4$  et  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$  sont les intermédiaires de synthèse résultant de la réaction entre  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$  ; ensuite ils réagissent ensemble pour aboutir à  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (ou le BIMEVOX). Cependant si  $\text{BiVO}_4$  et  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$  sont synthétisés séparément et mélangés dans les proportions stoechiométriques suivant la réaction  $4\text{BiVO}_4 + \text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17} \rightarrow 3\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , le composé  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (ou le BIMEVOX) n'est pas obtenu pur après traitement thermique. Il est possible d'expliquer ce manque de réactivité par une aire spécifique trop petite. Quand  $\text{BiVO}_4$  et  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$  apparaissent in-situ, on est en présence de grains plus fins ce qui permet une meilleure réactivité.

Non seulement l'aire spécifique doit être importante pour que  $\text{BiVO}_4$  et  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$  puissent réagir dans de bonnes conditions, mais il faut aussi s'assurer de l'homogénéité du mélange. Si ces critères ne sont pas respectés, il restera en fin de traitement thermique des traces de  $\text{BiVO}_4$  et  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$  accompagnant  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (ou le BIMEVOX). Il est possible de faire disparaître ces intermédiaires par le protocole

généralement décrit pour la synthèse des BIMEVOX : traitements successifs de 24<sup>h</sup> à 600°C puis 24<sup>h</sup> à 700°C et enfin 24<sup>h</sup> à 800°C avec des broyages intermédiaires.

En effet, si on traite le mélange stoechiométrique  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0.4\text{V}_2\text{O}_5\text{-}0.2\text{ZnO}$  24h à 600°C, on obtient le mélange suivant (fig6) : une grande quantité de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , les intermédiaires de synthèse  $\text{BiVO}_4$  et  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$  ainsi que du BIZNVOX qui apparaît déjà.

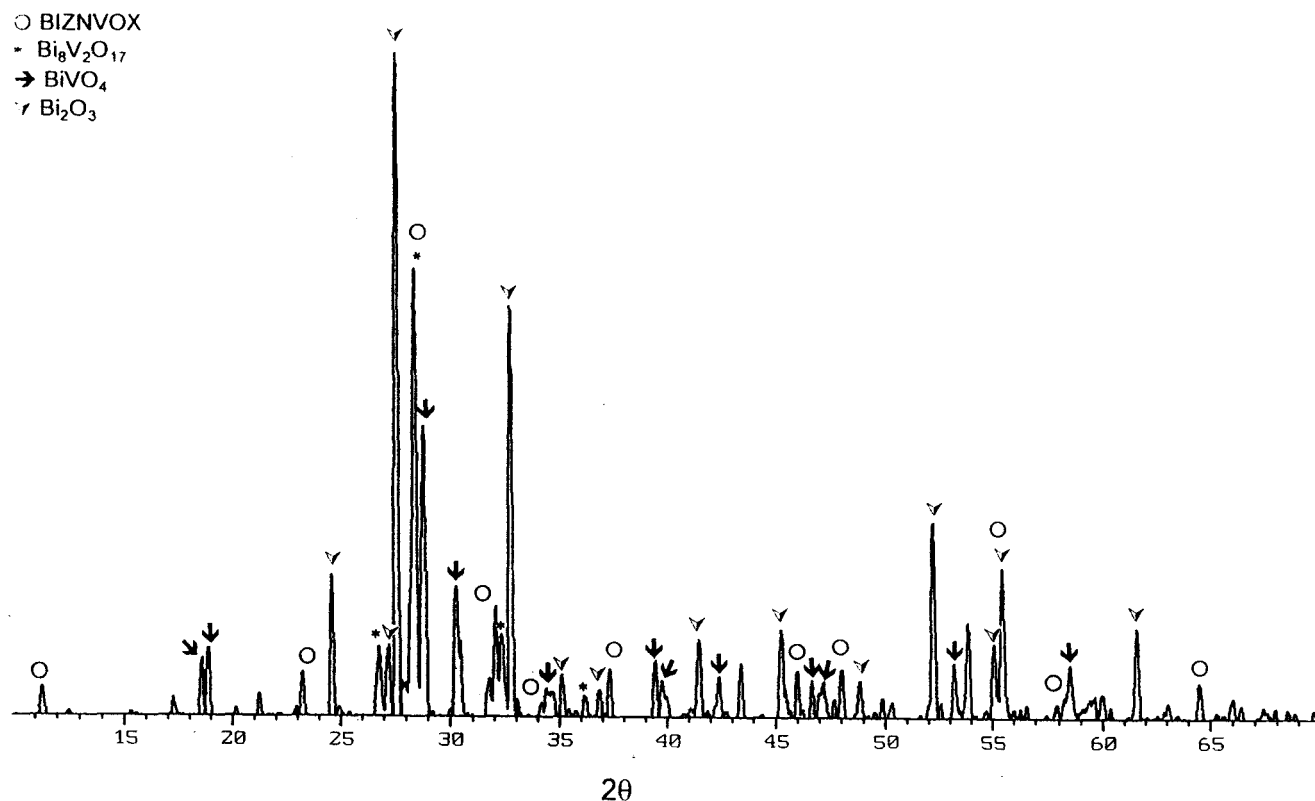


Figure 6 : Diffractogramme D5000 du mélange stoechiométrique  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0.4\text{V}_2\text{O}_5\text{-}0.2\text{ZnO}$  porté 24<sup>h</sup> à 600°C

Si ensuite on le porte 24h à 700°C, on arrive à (fig7) un mélange constitué majoritairement de BIZNVOX accompagné des intermédiaires de synthèse  $\text{BiVO}_4$  et  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ . Il reste encore un peu de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  non réagi à ce stade de la synthèse.

---

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre à température ambiante présentés dans ce mémoire, sont réalisés à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000, équipé d'un tube à anticathode de cuivre ( $\lambda=1.54056$ ), d'un monochromateur arrière et d'un porte-échantillon tournant. Un domaine angulaire compris entre 10 et 70° en  $2\theta$  est exploré avec un pas de mesure de 0.02° et un temps d'intégration de 1.5s.

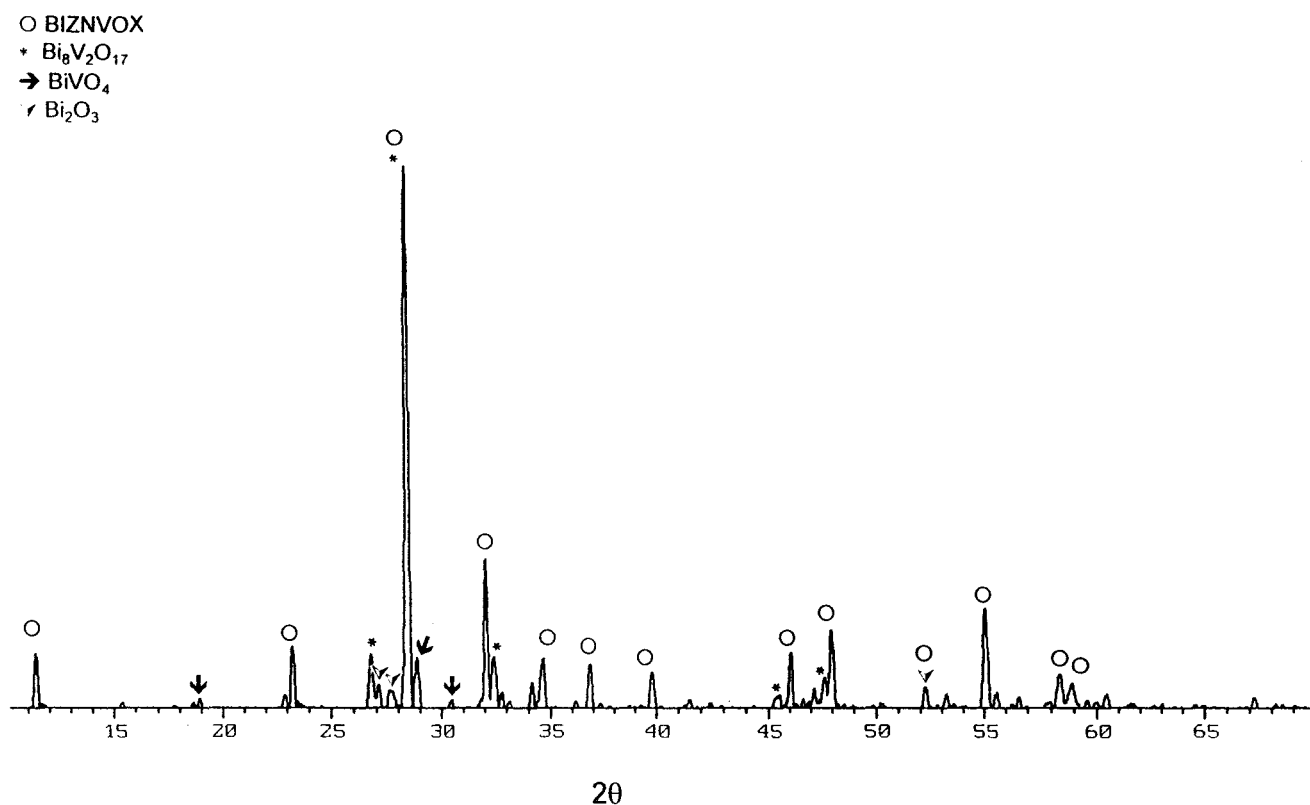


Figure 7 : Diffractogramme D5000 du mélange stoechiométrique  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0.4\text{V}_2\text{O}_5\text{-}0.2\text{ZnO}$  porté 24<sup>h</sup> à 600°C puis 24<sup>h</sup> à 700°C

Et enfin après 24h supplémentaires à 800°C, on aboutit au BIMEVOX pur (fig8).

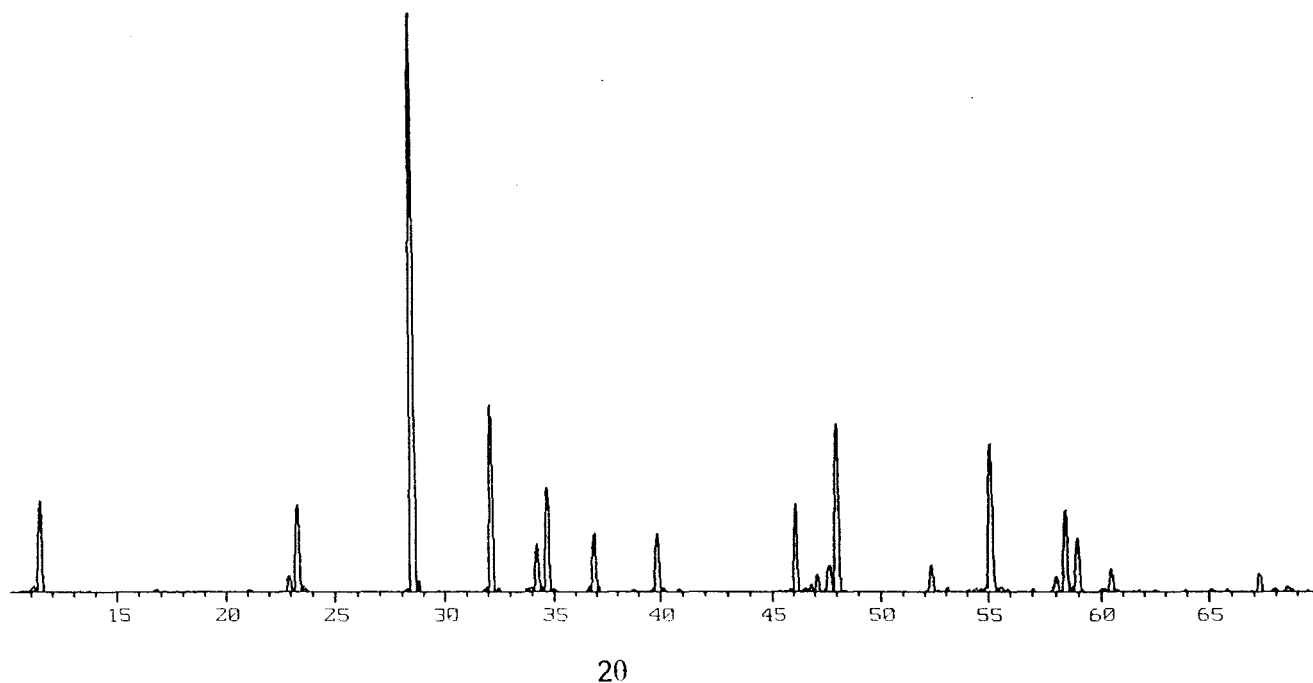


Figure 8 : Diffractogramme D5000 du BIZNVOX.20 à la fin de la synthèse

Le mécanisme de synthèse étant compliqué, les trois traitements successifs à 600, 700 et 800°C sont nécessaires pour aboutir à un BIMEVOX pur. Cette complexité de la synthèse explique pourquoi des auteurs comme Hardcastel<sup>1</sup> et Zhou<sup>2</sup>, qui ont tenté de synthétiser  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  avec un unique traitement thermique, obtiennent des quantités significatives de  $\text{BiVO}_4$  dans leur produit final, comme le font apparaître leurs spectres Raman et RMN.

## 2. Nouvelles méthodes de synthèse

### 2.1. Synthèse micro-onde de BIZNVOX

Il a été mis en évidence que la radiation micro-onde peut être utilisée afin d'accélérer la synthèse de certains composés traditionnellement réalisée par réaction à l'état solide<sup>(3,4,5)</sup>, ou pour améliorer le frittage de certaines céramiques<sup>(6,7)</sup>. Ces diverses études montrent que l'effet essentiel des micro-ondes est imputable à une élévation de température au coeur du matériau. En effet, certains oxydes métalliques comme  $\text{V}_2\text{O}_5$  ou  $\text{WO}_3$  peuvent interagir avec les micro-ondes et être chauffés jusqu'à 700°C et plus. Cependant, un effet spécifique aux micro-ondes n'est pas exclu ; la théorie de Johnson<sup>8</sup> met l'accent sur l'ionisation à haute température de l'atmosphère dans la cavité micro-onde, et les effets de recombinaison associés. Ces effets pourraient conduire à une désorption préférentielle de certains ions ( $\text{O}^{2-}$  plutôt que  $\text{Al}^{3+}$  dans le cas de l'alumine) d'où un fort accroissement de la diffusion de surface. Le fait d'augmenter la vitesse de diffusion même localement, va permettre de faciliter la synthèse de nos produits.

Nous avons travaillé avec un four micro-onde domestique fournissant une puissance de 750W. Les échantillons sont traités dans une nacelle en alumine. Pour

<sup>1</sup>F.D. Hardcastel, I.E. Wachs, H. Eckert, D.A. Jefferson, J. Solid State Chem. 90, 194-210 (1991)

<sup>2</sup>W. Zhou, D.A. Jefferson, H. He, J. Yuan et D.J. Smith, Philosophical Magazine Letters, 1997, Vol. 75, N°2, 105-110

<sup>3</sup>D.R. Baghurst, A.M. Chippindale et D.M.P. Mingos, Nature 332, 311 (1988)

<sup>4</sup>D.R. Baghurst et D.M.P. Mingos, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 829 (1988)

<sup>5</sup>P.D. Ramesh, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli et K.J. Rao, J. Mater. Res. 9, 3025 (1994)

<sup>6</sup>M.A. Janney, C.L. Calhoun et H.D. Kimrey, J. Am. Ceram. Soc., 75 (2) 341-46 (1992)

<sup>7</sup>F.T. Ciacchi, S.A. Nightingale et S.P.S. Badwol

<sup>8</sup>Y.L. Tian, D.L. Johnson et M.E. Brodwin, pp925-32 dans Ceramic Transactions, Vol1, Ceramic Powder Science II. Edité par G.L. Messing, E.R. Fuller Jr et H. Hausner, American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1988

préparer 5g de BIZNVOX.20, diverses variables ont été étudiées : le temps d'exposition aux micro-ondes, le temps de recuit et la forme de la nacelle.

### 2.1.1. Forme de la nacelle

Pour ce qui est de la nacelle, deux possibilités ont été envisagées : une nacelle parallélépipédique (8cm \* 4cm \* 1cm) où le mélange initial est étalé, et une nacelle cylindrique (diamètre 2cm et hauteur 3cm) où le mélange initial est plus compact. Afin d'obtenir un résultat satisfaisant avec la nacelle parallélépipédique il faut deux passages dans le four micro-onde avec un broyage intermédiaire ; ce qui n'est pas nécessaire avec la nacelle cylindrique. Il est donc plus intéressant de travailler avec une nacelle où le mélange initial est regroupé.

### 2.1.2. Temps d'exposition aux micro-ondes

Après un temps de 15 min, on a un mélange (I) de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ ,  $\text{BiVO}_4$  et  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  avec encore une très grande quantité de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  non réagi (fig9).

- BIZNVOX
- \*  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$
- $\text{BiVO}_4$
- ▽  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

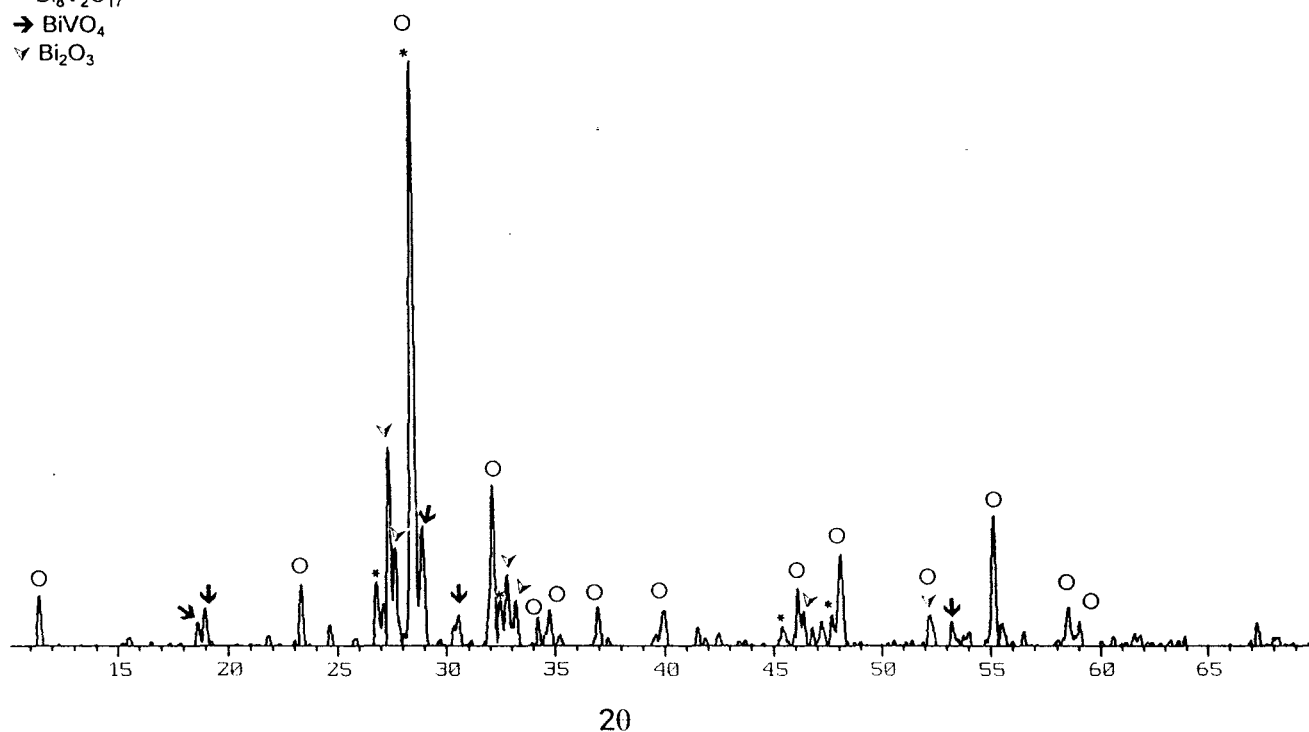


Figure 9 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du mélange (I)



Si le temps d'exposition est de 35min, on a un mélange de  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$  et  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . La réaction est beaucoup plus avancée : mélange (II) (fig10).

○ BIZNVOX  
\*  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$

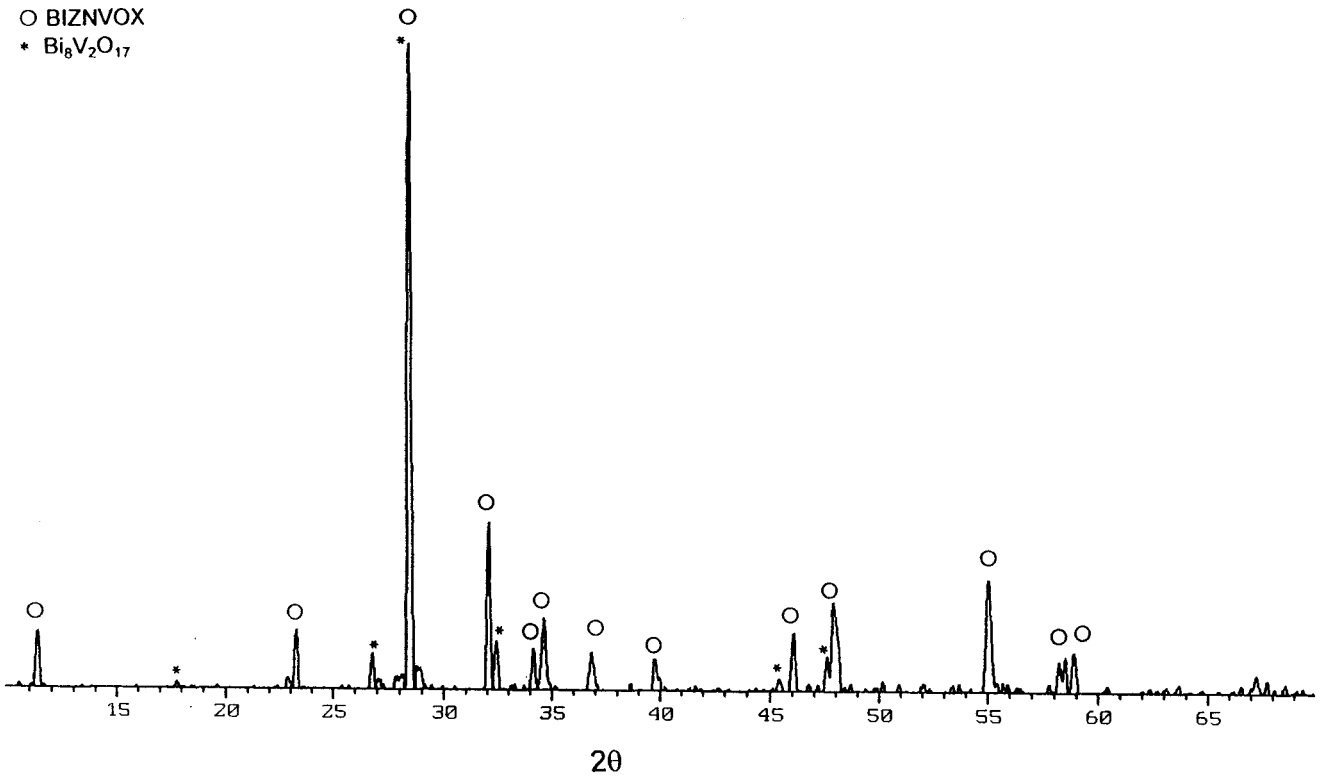


Figure 10: Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du mélange (II)

### 2.1.3. Temps de recuit

Après broyage, en portant le mélange (II) 1h à 800°C, on aboutit au BIZNVOX.200 pur (fig11).

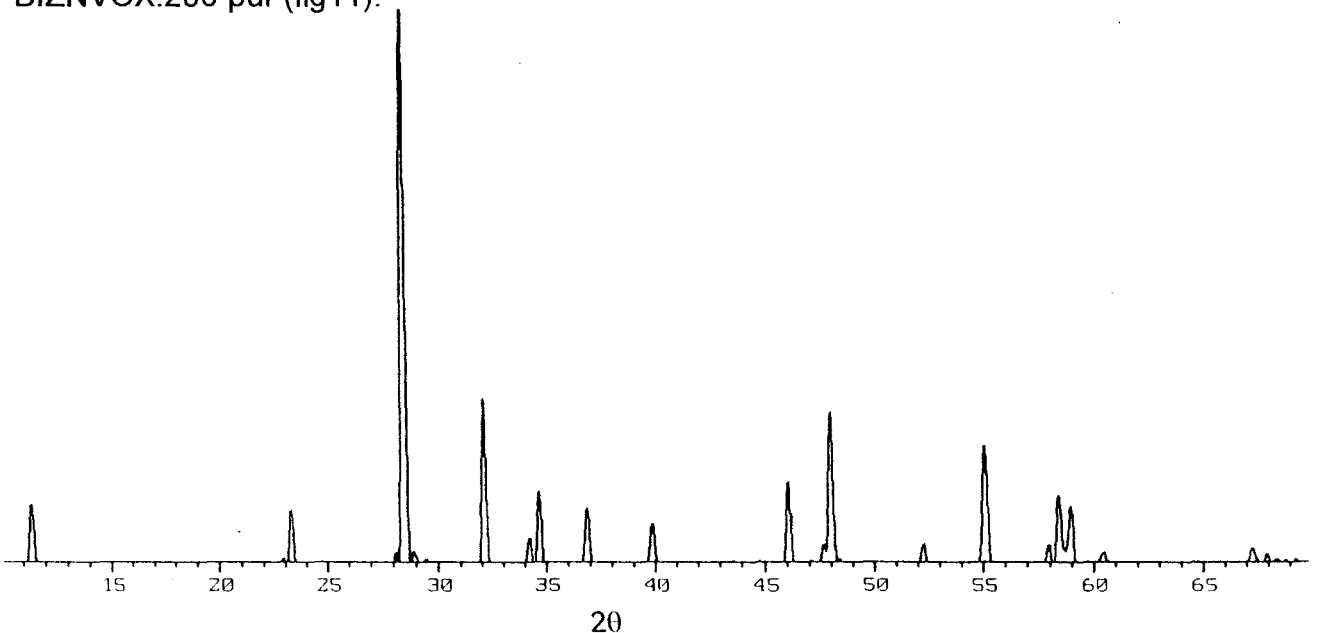


Figure 11: Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du mélange (II) recuit 1h à 800°C

Mais si on traite le mélange (I) pendant 1h à 800°C, il reste des traces de  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$  non négligeables (fig12).

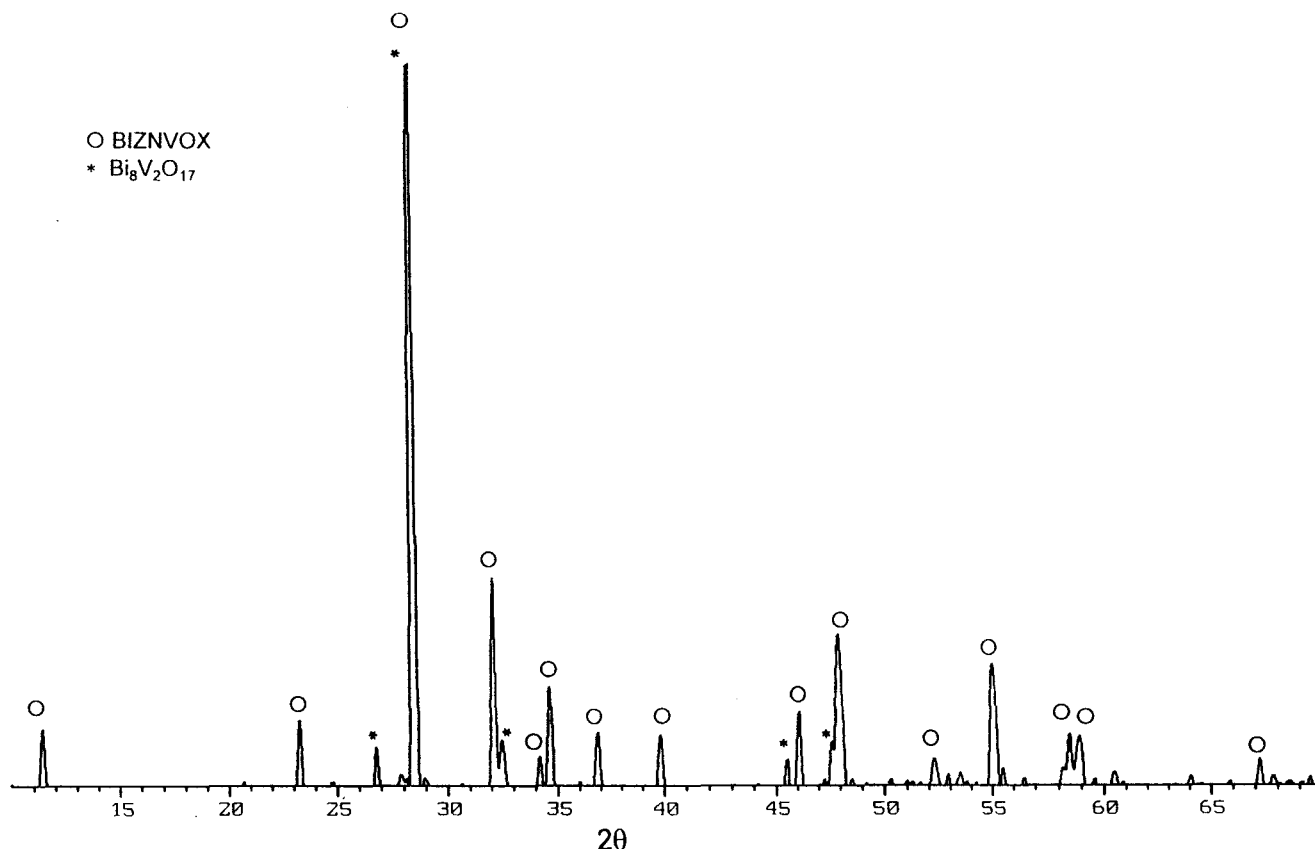


Figure 12: Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du mélange (I) recuit 1h à 800°C

#### 2.1.4. Discussion

On a donc réussi à synthétiser environ 5g de BIZNVOX.20 en 1h35min alors que la synthèse en chimie du solide classique demande trois jours. Ce résultat reste très intéressant même si on ne différencie pas l'effet spécifique des micro-ondes de l'effet thermique.

Les essais de synthèse de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , n'ont, eux, pas été concluants contrairement aux affirmations de K.J. Rao<sup>9</sup>. Il reste systématiquement des traces de  $\text{BiVO}_4$ , dont la présence a été expliquée précédemment dans le cas du mélange stoechiométrique  $2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ .

<sup>9</sup>B. Vaidhyanathan, M. Ganguli et K.J.Rao, Mat. Res. Bull., vol30, N°9, (1995) 1173-1177

## 2.2. Synthèse sous courant électrique de BICOVOX

Un des paramètres important lors des synthèses à l'état solide est la diffusion des diverses espèces pour qu'elles puissent réagir les unes avec les autres. Le but de cette synthèse est d'utiliser les forts coefficients de diffusion (qui se traduisent par une conductivité importante) des ions  $O^{2-}$  dans  $Bi_4V_2O_{11}$  (et les BIMEVOX) pour favoriser la réactivité chimique entre  $Bi_2O_3$  et  $V_2O_5$  (et  $MeO_x$ ). Ceci nécessite la diffusion de bismuth vers le vanadium et/ou de vanadium vers le bismuth.

Pour ce faire on utilise une pastille de 0.5g et 8mm de diamètre du mélange stoechiométrique  $Bi_2O_3-0.425V_2O_5-0.15CoO$  dans le montage de la figure 13 (nous avons choisi de travailler avec le BICOVOX.15 dont l'étude au moment de ces essais était plus complète que celle des BIZNVOX). Cette pastille est portée, sous une tension fixée, à une température suffisante (à déterminer) pour que la réaction commence. Dès qu'un peu de BICOVOX.15 (bon conducteur ionique) est synthétisé, l'intensité du courant, initialement nulle, augmente à une vitesse spectaculaire. On diminue alors la tension de façon à avoir une intensité de courant fixe. Ce courant permet d'accélérer la diffusion des ions dans le matériau et par là-même d'accélérer la réaction.

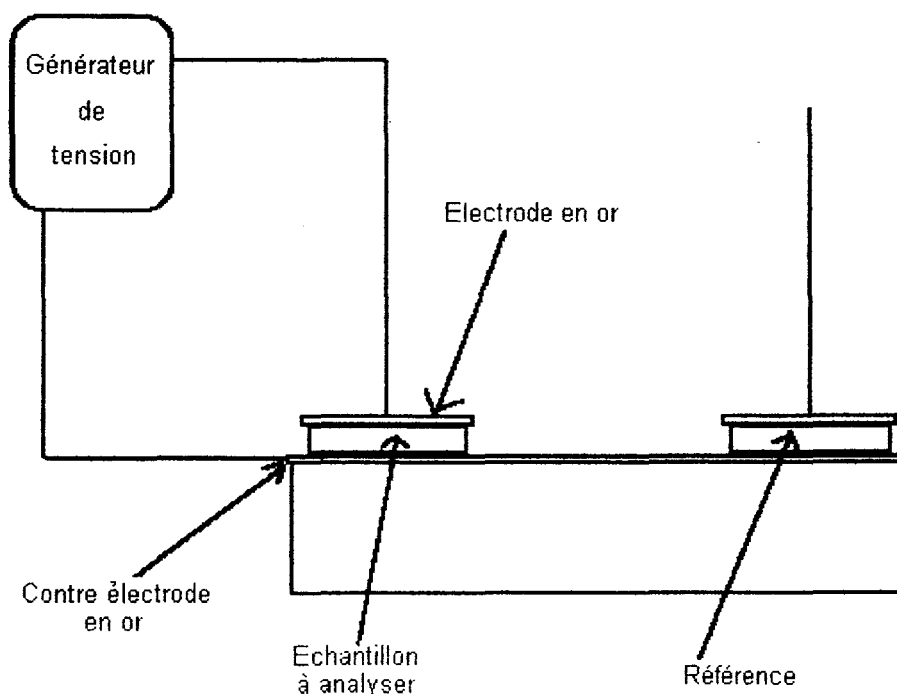


Figure 13 : Montage des essais de synthèse sous courant électrique

Afin de vérifier l'effet du champ électrique, un échantillon de référence de même composition est placée dans les mêmes conditions que l'échantillon, mais à ses bornes, aucune différence de potentiel n'est appliquée.

### 2.2.1. Essais sous courant continu

De nombreux essais ont été réalisés ; les plus significatifs sont reportés dans le tableau suivant.

N° Manip	Température du four	Durée de la tenue sous courant	Tension maximale initialement fixée	Intensité maximale	Résultats
1	500°C	3h	20V	L'intensité observée reste quasiment nulle tout au long de l'essai	Pas de différence entre la <b>référence et l'échantillon</b> : mélange de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ + $\text{BiVO}_4$
2	600°C	3h	20V	fixée à 0.001A	Pas de différence entre la <b>référence et l'échantillon</b> : mélange de BICOVOX+ $\text{BiVO}_4$ + $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$
3	600°C	3h	20V  Tension finale: 9V	fixée à 0.2A	<b>Référence</b> : mélange de BICOVOX+ $\text{BiVO}_4$ + $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ <b>Echantillon</b> : mélange de BICOVOX+ $\text{BiVO}_4$ + $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ avec moins des deux derniers composés que dans la référence

La température de 500°C est trop faible ; la synthèse n'ayant pas encore débuté, on n'a pas dans l'échantillon de composé assez conducteur pour permettre la diffusion des ions. Ceci se traduit par une intensité qui reste quasiment nulle.

Par contre, à 600°C, la réaction a débuté et, à partir d'une certaine intensité du courant, elle est accélérée.

Un inconvénient apparaît néanmoins avec le courant continu : il y a migration des ions  $\text{O}^{2-}$  vers le pôle positif, d'où création d'un déficit de charge négative au pôle négatif et accumulation d'ions négatifs au pôle positif d'où la création d'un champ qui s'oppose à celui généré. C'est pourquoi les essais suivants ont été effectués sous courant alternatif pour aboutir à de meilleurs résultats.

### 2.2.2. Essais sous courant alternatif

Dans ce cas aussi de nombreux essais ont été effectués. Comme le montrent les résultats de ceux reportés dans le tableau suivant, le courant alternatif apporte une nette amélioration.

N° Manip	Température du four	Durée de la tenue sous courant	Tension maximale initialement fixée	Intensité maximale	Résultats
4	500°C	9h	20V  Tension finale: 7.2V	fixée à 0.3A	<b>Référence</b> : mélange de BICOVOX+BiVO <sub>4</sub> +Bi <sub>8</sub> V <sub>2</sub> O <sub>17</sub> <b>Echantillon</b> : BICOVOX+Bi <sub>8</sub> V <sub>2</sub> O <sub>17</sub> et presque plus de BiVO <sub>4</sub>
5	600°C	9h	20V  Tension finale: 9.5V	fixée à 1A	<b>Référence</b> : mélange de BICOVOX+BiVO <sub>4</sub> +Bi <sub>8</sub> V <sub>2</sub> O <sub>17</sub> <b>Echantillon</b> : mélange de BICOVOX et d'un peu de Bi <sub>8</sub> V <sub>2</sub> O <sub>17</sub>
6	600°C	6h	20V  Tension finale:15V	fixée à 1.5A	<b>Référence</b> : mélange de BICOVOX+BiVO <sub>4</sub> +Bi <sub>8</sub> V <sub>2</sub> O <sub>17</sub> <b>Echantillon</b> : BICOVOX pur

Des essais à 550°C n'ont pas permis d'aboutir à un résultat concluant.

Par contre, on arrive à synthétiser du BICOVOX.15 pur à 600°C avec une intensité de courant électrique de 1.5A. Ainsi l'influence réelle du champ électrique, bien que constatée, est difficile à préciser. Plusieurs effets sont sans doute cumulés:

- la diffusion attendue
- une texturation due à une importante densité de courant comme déjà observé sur des céramiques à base de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>10</sup>
- un effet joule local aux environs des lignes de champ. Ceci est confirmé par un cliché MEB du cœur de la pastille de l'échantillon 6 (fig14), où il apparaît des plaquettes. On a vu précédemment que pour nos produits, les plaquettes n'apparaissent qu'avec un traitement à une température supérieure à 810°C (alors que la température du four était de 600°C).

<sup>10</sup>M. Denis-Dumelie, G. Nowogrocki et J.C. Boivin, Advanced Ceramics in chemical Process Engineering, British ceramic proceedings, édité par B.C.H. Steele et D.P. Thompson, n°43 Décembre 1988, 151-162

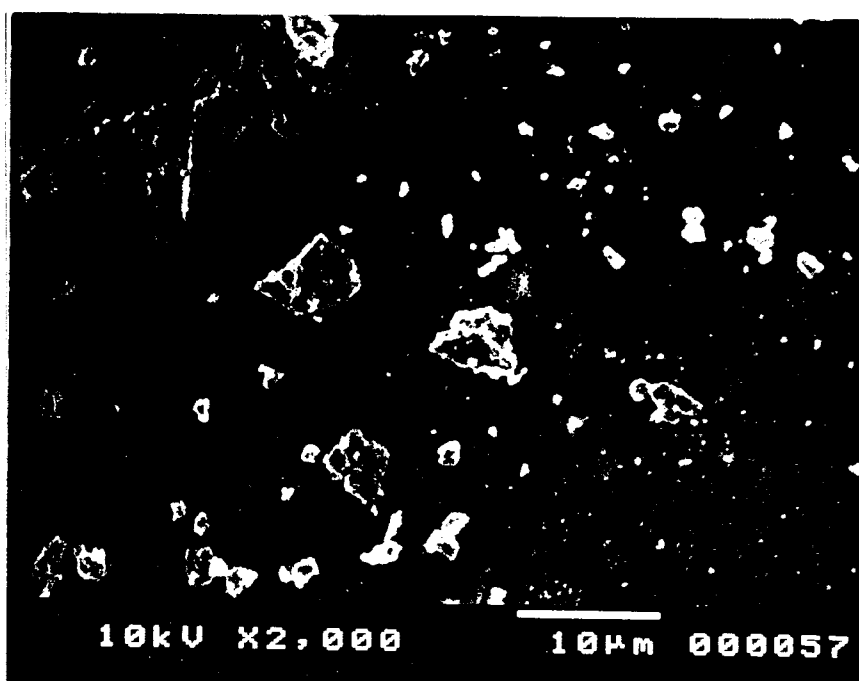
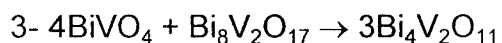
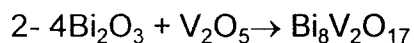
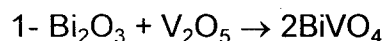


Figure 14 : Photo MEB du coeur de l'échantillon 6

Cependant la variation spectaculaire de l'intensité du courant accompagnant l'apparition de BIMEVOX dans la pastille met en évidence l'effet de diffusion des ions quand la pastille est placée dans un champ électrique.

### 3. Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence la présence des intermédiaires de synthèse  $\text{BiVO}_4$  et  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$  lors de la préparation de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (ou de BIMEVOX) et d'avancer le mécanisme de synthèse suivant :



Ces intermédiaires de synthèse sont retrouvés comme impuretés à la fin de la réaction, si cette dernière n'a pas été réalisée dans de bonnes conditions. Afin de les éliminer, le protocole à suivre est le suivant : 24h à 600°C, 24h à 700°C puis 24h à 800°C avec des broyages intermédiaires.

Cette synthèse par chimie du solide classique dure trois jours. Il est possible de préparer des BIMEVOX en 1h35min en exposant le mélange 35min aux micro-

ondes puis en le portant 1h à 800°C après l'avoir broyé. Même s'il n'a pas été possible d'évaluer l'effet des micro-ondes, cette méthode de synthèse est très intéressante ; elle permet de synthétiser des quantités de BIMEVOX non négligeables en peu de temps.

Une autre méthode de synthèse est possible pour les BIMEVOX : il s'agit de porter une pastille du mélange initial à 600°C et d'appliquer à ses bornes une tension alternative qui va accélérer la réaction. L'accélération de la diffusion n'est pas le seul effet du champ électrique, il va aussi engendrer une augmentation de la température par effet Joule au voisinage des lignes de champ et une texturation des grains.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- F.D. Hardcastel, I.E. Wachs, H. Eckert, D.A. Jefferson, J. Solid State Chem. 90, 194-210 (1991)
- 2- W. Zhou, D.A. Jefferson, H. He, J. Yuan et D.J. Smith, Philosophical Magazine Letters, 1997, Vol. 75, N°2, 105-110
- 3- D.R. Baghurst, A.M. Chippindale et D.M.P. Mingos, Nature 332, 311 (1988)
- 4- D.R. Baghurst et D.M.P. Mingos, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 829 (1988)
- 5- P.D. Ramesh, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli et K.J. Rao, J. Mater. Res. 9, 3025 (1994)
- 6- B.M.A. Janney, C.L. Calhoun et H.D. Kimrey, J. Am. Ceram. Soc., 75 (2) 341-46 (1992)
- 7- F.T. Ciacchi, S.A. Nightingale et S.P.S. Badwol
- 8- Y.L. Tian, D.L. Johnson et M.E. Brodwin, pp925-32 dans Ceramic Transactions, Vol1, Ceramic Powder Science II. Edité par G.L. Messing, E.R. Fuller Jr et H. Hausner, American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1988
- 9- B. Vaidhyanathan, M. Ganguli et K.J.Rao, Mat. Res. Bull., vol30, N°9, (1995) 1173-1177
- 10- M. Denis-Dumelie, G. Nowogrocki et J.C. Boivin, Advanced Ceramics in chemical Process Engineering, British ceramic proceedings, édité par B.C.H. Steele et D.P. Thompson, n°43 Décembre 1988, 151-162



**CHAPITRE 2 :**  
**BIZNVOX ET BITIVOX :**  
**DOMAINES D'EXISTENCE ET**  
**ASPECT STRUCTURAL**

## CHAP2 : BIZNVOX et BITIVOX : domaines d'existence et aspect structural

### 1. Rappels sur $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et les BIMEVOX

$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , mis en évidence en 1986, présente des propriétés de conduction ionique par ion oxyde très intéressantes<sup>(1,2)</sup>. Ce composé présente trois formes allotropiques suivant la température  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  dont la structure est proche de celle des phases d'Aurivillius : une succession de couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  et  $\text{VO}_{3.5}^{2-}$  où les feuillets de type perovskite  $\text{VO}_{3.5}^{2-}$  présentent des lacunes en oxygène. La structure de la forme haute température  $\gamma$  quadratique peut être représentée de façon idéalisée comme suit :

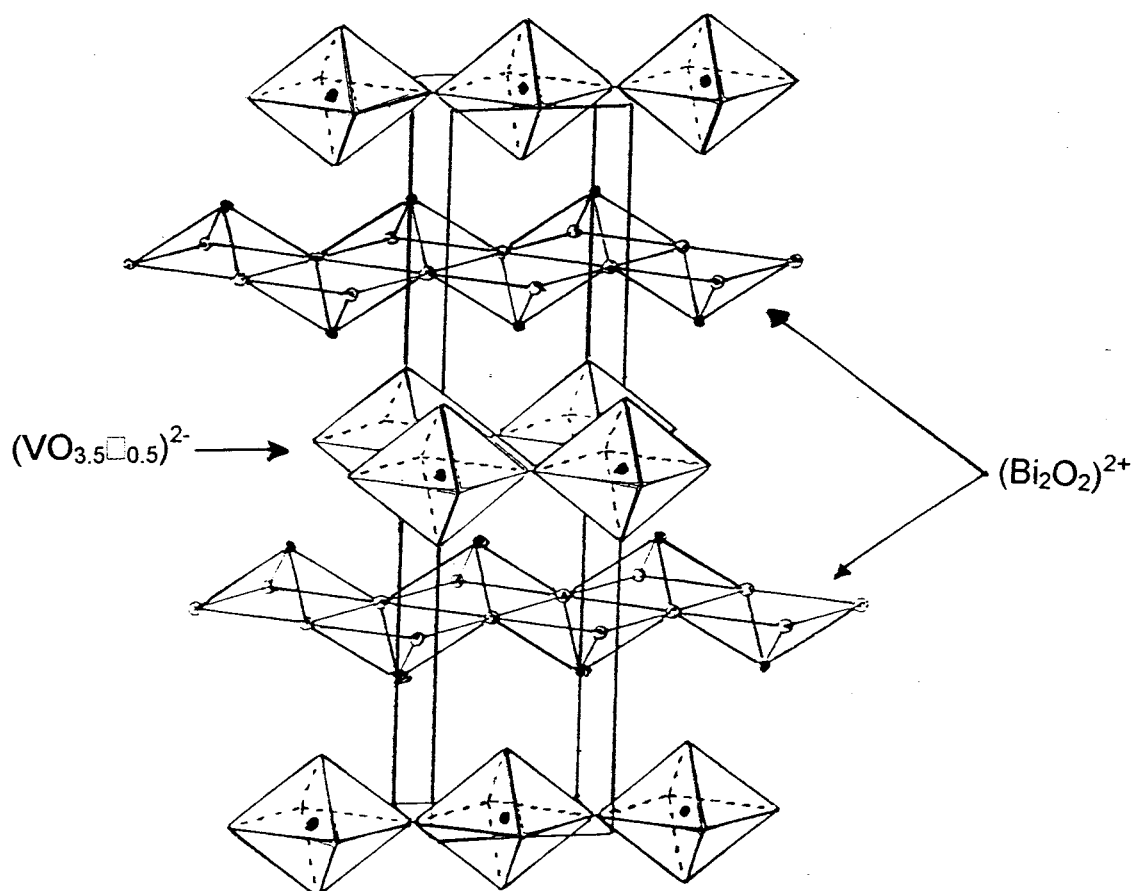


Figure 1 : Structure idéalisée de la forme haute température de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

<sup>1</sup>F. Abraham, M.F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse et G. Nowogrocki, Solid State Ionics, 1988, 28/30, 529

<sup>2</sup>F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse et G. Nowogrocki, Solid State Ionics, 1990, 40/41, 934

Les trois formes allotropiques de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ( $\alpha \xrightleftharpoons{450^\circ\text{C}} \beta \xrightleftharpoons{550^\circ\text{C}} \gamma$ ) peuvent être décrites à partir d'une maille moyenne orthorhombique de paramètres  $a_m=5.53\text{\AA}$ ,  $b_m=5.61\text{\AA}$  et  $c_m=15.29\text{\AA}$  à  $20^\circ\text{C}$ . La forme haute température  $\gamma$  cristallise dans le groupe d'espace  $I4/mmm$  avec  $a_\gamma=b_\gamma=\sqrt{2}/2a_m$ .

Pour la phase  $\beta$ , la présence d'une surstructure impose la multiplication par 2 du paramètre de maille  $a_m$ . La structure de cette forme a été partiellement résolue<sup>3</sup> par diffraction des rayons X sur monocristal à  $440^\circ\text{C}$  dans le groupe d'espace  $A_{2m}$ . Lors de cet affinement, les paramètres de maille ont été trouvés égaux à  $a_\beta=11.226\text{\AA}(2*5.613)$ ,  $b_\beta=5.539\text{\AA}$  et  $c_\beta=15.351\text{\AA}$  mais les atomes d'oxygène autour des atomes de vanadium n'ont pu être localisés.

Une étude en microscopie électronique à transmission<sup>(1,4,5,6)</sup> fait apparaître, pour la forme  $\alpha$ , une surstructure suivant  $\bar{a}$  impliquant une multiplication par 6 du paramètre moyen  $a_m$  (fig2).

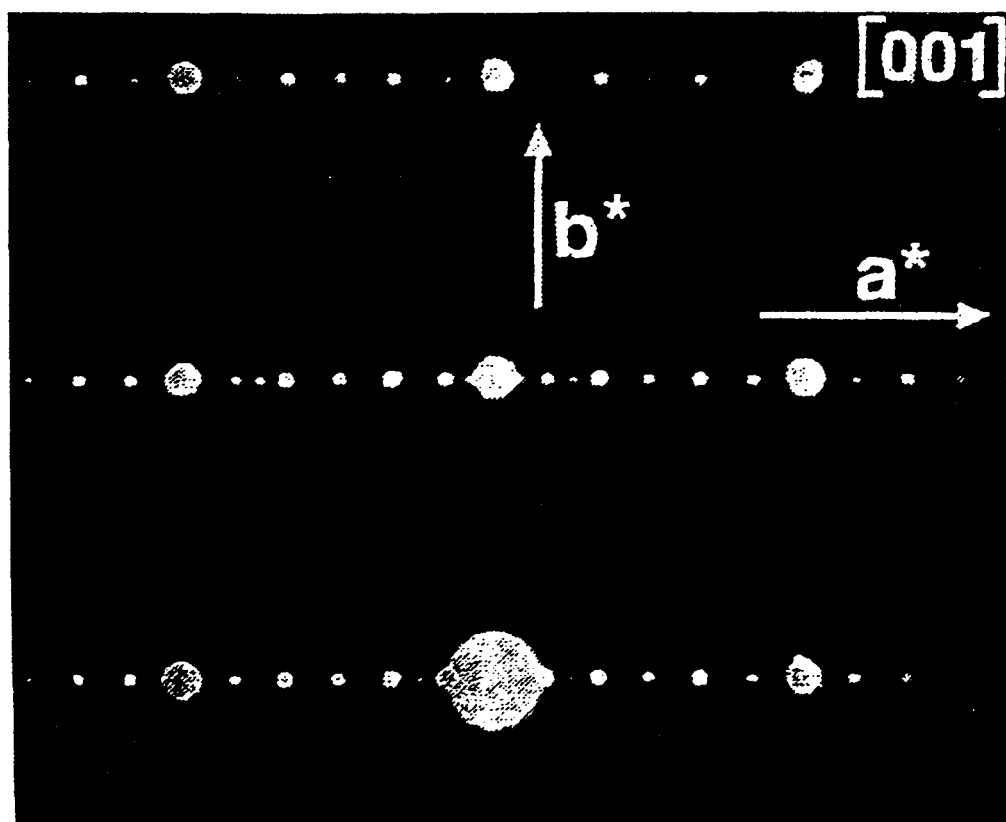


Figure 2 : Cliché MET de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  mettant en évidence la surstructure suivant  $\bar{a}$

<sup>3</sup>G. Mairesse, Fast Ion Transport in Solids, ed. B. Scrosati, Kluwer, Dordrecht, 1993, p.271

<sup>4</sup>K.B.R. Varma, G.N. Subano, T.N. Guru Row et C.N.R. Row, J. Mater. Res., 1990,5,2718

<sup>5</sup>O. Joubert, A. Jouanneaux et M. Ganne, Mater. Res. Bull., 1994, 29, 175

<sup>6</sup>M. Huvé, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse et G.V Tandeloo, J. Mater. Chem., 1996, 6(8), 1339

On peut donc représenter les diverses formes de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  et la maille moyenne souvent utilisée comme suit :

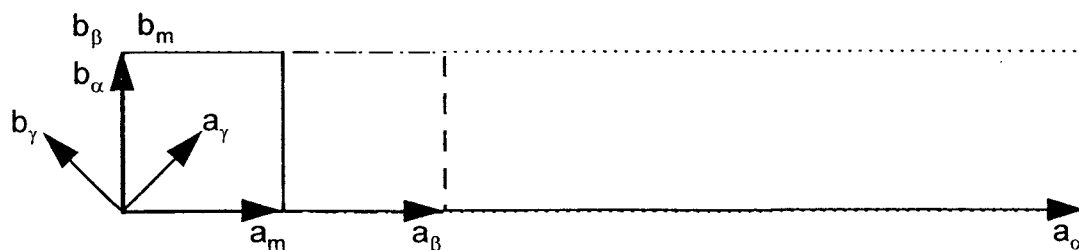


Figure 3 : Maille moyenne et maille des différents types de phase de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

O. Joubert<sup>(6)</sup> a récemment publié une structure de la phase  $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  affinée par méthode de Rietveld combinant la diffraction des rayons X et celle des neutrons avec le groupe d'espace  $A2/m$  et les paramètres  $a_\alpha = 3a_m$  et  $\beta = 89.76^\circ$ .

La phase  $\alpha$  sera cependant décrite par la suite dans une maille orthorhombique car la distorsion monoclinique est très faible. De plus la multiplication par 6 du paramètre de maille  $a_m$ , visible grâce à la microscopie électronique à transmission, n'est pas visible en diffraction des rayons X sur poudre ; c'est pourquoi seule la multiplication par 3 du paramètre  $a_m$  sera considérée. Nous nous restreignons donc aux mailles suivantes :

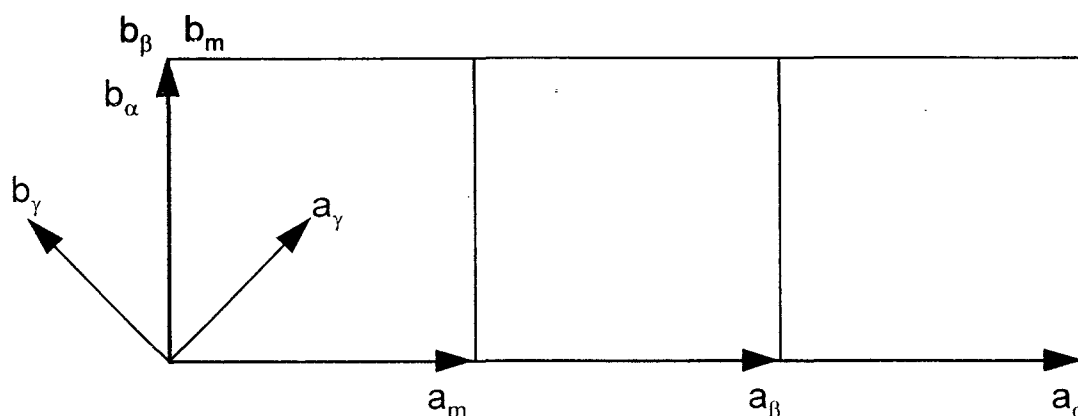


Figure 4 : Schéma des mailles considérées par la suite pour les différents polymorphes de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

En substituant partiellement le vanadium par un autre cation, il est possible de stabiliser, à température ambiante, un des trois polymorphes  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Ces composés sont désignés par l'acronyme BIMEVOX<sup>(2,7)</sup>. C'est avec une substitution

<sup>7</sup>J.C. Boivin, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham et G. Nowogrocki, ISSI Letter, n°4, 14, 3 (1992)

de 10% du vanadium par le cuivre que les meilleures propriétés de conduction ionique à basse température ont été obtenues<sup>(2,8,9,10)</sup>. Le BICUVOX.10 sert donc souvent de référence en matière de conduction ionique.

De nombreux autres substituants ont été étudiés (fig5) donnant naissance à de non moins nombreuses publications que nous ne citerons pas toutes ici. Certaines, proches de notre étude, apparaîtront au cours de ce rapport.

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Bk	Cf	Es	Md	No	Lr				

Figure 5 : Tableau périodique faisant apparaître les substituants connus du vanadium et du bismuth dans  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

Les premiers résultats sur les BIMEVOX étaient limités à la solution solide  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_z$ , mais  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  est la limite supérieure d'une solution solide  $2\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$  du binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ <sup>(1,11,12)</sup>. Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, pour le rapport  $\text{Bi/V}=2$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  n'est quasiment jamais obtenu pur : en effet des traces de  $\text{BiVO}_4$  sont observées. La facilité pour des ions bismuth de substituer le vanadium, mise en évidence lors de l'étude du BICOVOX<sup>13</sup>, peut expliquer ce phénomène. Pour un rapport initial  $\text{Bi/V}=2$ , l'introduction de bismuth dans des sites vanadium conduit à la formation d'un composé  $\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{O}_z$  plus riche en bismuth d'où l'apparition de  $\text{BiVO}_4$  pour compenser l'excès en vanadium. Pour des produits refroidis lentement, la limite inférieure de cette solution solide est  $x\sim 0.96$ , mais si les produits sont trempés à l'air, elle devient  $x\sim 0.86$ <sup>(1,11)</sup>.

<sup>8</sup>T. Ihrada, A. Hammouche, J. Fouletier, M. Kleitz, J.C. Boivin et G. Mairesse, *Solid State Ionics*, 1991, 48, 257

<sup>9</sup>E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. Fouletier, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham et G.

Nowogrocki, *Solid State Ionics*, 1994, 70/71, 259

<sup>10</sup>A.J. Francklin, A.V. Chadwick et J.W. Couves, *Solid State Ionics*, 1994, 70/71, 215

<sup>11</sup>C.K. Lee, D.C. Sinclair et A.R. West, *Solid State Ionics*, 1993, 62, 193

<sup>12</sup>R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel et J. Fouletier, *Solid State Ionics*, 1995, 78, 183

<sup>13</sup>S. Lazure, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, C. Muller, M. Anne et P. Strobel, *J. Mater. Chem.*, 1995, 5, 1395

## 2. A propos du zinc et du titane

Dans le cadre d'une étude systématique des divers substituants du vanadium, notre étude a porté tout d'abord sur le titane puis de façon plus approfondie sur le zinc. Le zinc a l'avantage de n'apparaître qu'à un seul degré d'oxydation (+II) ce qui nous permet de nous affranchir des problèmes dûs à un changement de degré d'oxydation du substituant.

Dans un premier temps, l'étude du ternaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$  sera présentée pour ensuite se concentrer sur le domaine de solution solide BIZNVOX dans ce ternaire (composés du type  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ ). L'étude du domaine de solution solide BITIVOX ( $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$ ) sera présentée en parallèle.

Notre domaine de solution solide BIZNVOX sera comparé à celui obtenu par C.K. Lee<sup>14</sup> et al. qui en a publié, au cours de notre étude, les limites.

## 3. Diagramme ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$

Afin de mettre en évidence les principales phases présentes dans le ternaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$  des échantillons, répartis sur l'ensemble de ce diagramme, ont été préparés par voie solide (décrite p31) (fig 6). Une analyse par diffraction des rayons X sur poudre a permis de déterminer les diverses phases présentes.

---

<sup>14</sup>C.K. Lee, G.S. Lim et A.R. West, J. Mater. Chem., 1994, 4(9), 1441-1444

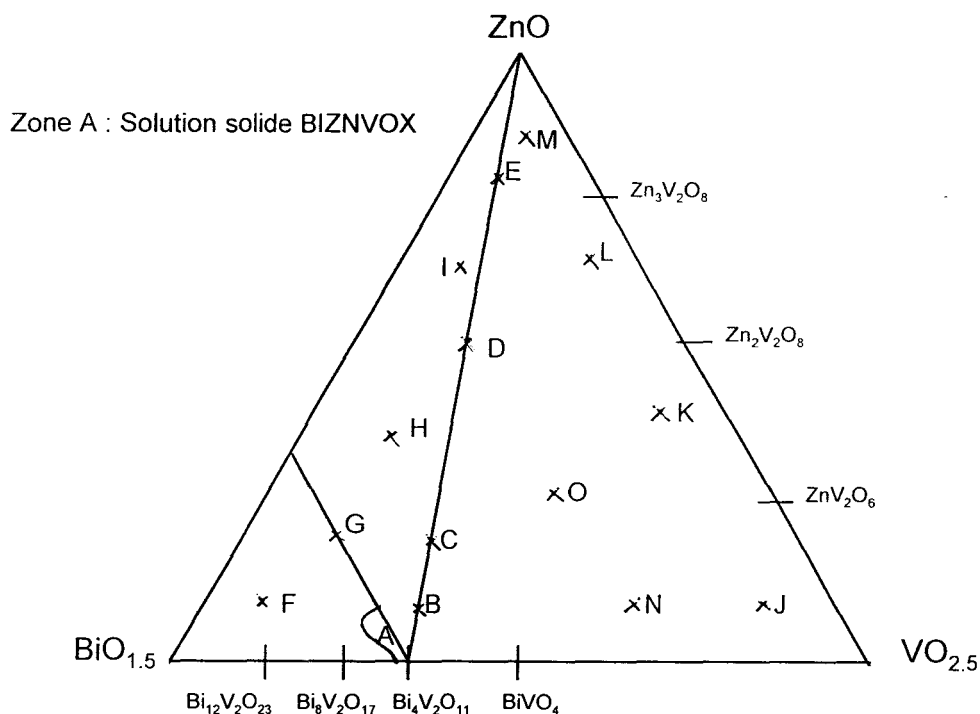


Figure 6 : Echantillons étudiés dans le ternaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$

L'étude de ce diagramme ternaire n'a pas permis de mettre en évidence de nouvelles phases par rapport à celles connues dans les diagrammes binaires.

Si le binaire  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$  est bien établi, le binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  fait encore l'objet de nombreuses recherches. En 1964, Smolyaninov et Belyaev<sup>15</sup> signalent l'existence de quatre composés :  $7\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_7$  et  $\text{BiV}_3\text{O}_9$ . En 1983, Panchenko<sup>16</sup> met en évidence le composé  $\text{Bi}_{14}\text{V}_4\text{O}_{31}$  de symétrie monoclinique. En 1987, Ya. N. Blinovskov et A.A. Fortiev<sup>17</sup> reprennent l'étude du diagramme pour un taux de vanadium compris entre 14 et 100% molaire. Ils font apparaître de nouvelles phases :  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$  monoclinique (correspondant au  $7\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  de Smolyaninov et Belyaev),  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$  et  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  alors que  $\text{Bi}_4\text{V}_6\text{O}_7$  et  $\text{BiV}_3\text{O}_9$  ne sont pas observés. En 1988, W. Zhou<sup>(18,19)</sup> a repris cette étude en se basant essentiellement sur la diffraction électronique. Il met en évidence non pas des composés définis mais des types de phases dérivant de  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Jusqu'à un taux  $\text{Bi/V}=19$  il retrouve des phases

<sup>15</sup>N.P. Smolyaninov et I.N. Belyaev, Russ. J. Inorg. Chem, 8, 632-4 (1963)

<sup>16</sup>N.P. Panchenko, V.F. Katkov, V. Kh. Kostyuk, N.A. Truseeva et A.V. Shmac'ko, Ukr. Fiz. Zh., 28(7), 1091 (1983)

<sup>17</sup>Ya.N. Blinovskov et A.A. Fotiev, Zh. Neorg. Khim., 32, 254-256 (1987)

<sup>18</sup>W. Zhou, D.A. Jefferson, M. Alario-Franco et J.M. Thomas, J. Phys. Chem, 91, 512-514(1987)

<sup>19</sup>W. Zhou, J. of Solid State Chemistry, 87,44-54 (1990)

de type sillénite ; pour un taux supérieur de vanadium apparaît une nouvelle phase cubique faces centrées (appelée phase de type I) qui est pure entre  $\text{Bi/V}=14$  et  $\text{Bi/V}=9$ . Au delà de  $\text{Bi/V}=9$  on passe progressivement de phases de type I à des phases de type II de symétrie triclinique dont le domaine couvre la zone  $\text{Bi/V}=6$  à  $\text{Bi/V}=7/2$ .

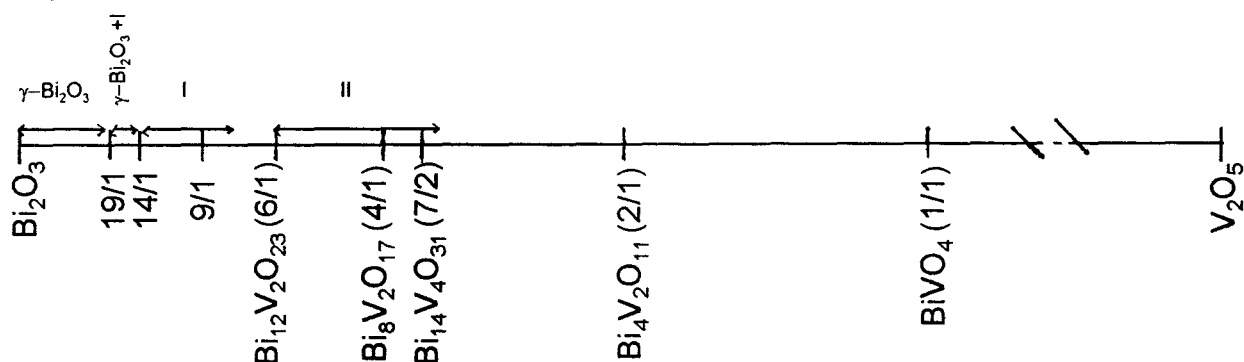


Figure 7 : Portion du binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$

Ce binaire, en cours de réinvestigation par R.N. Vannier, présente non pas des composés définis mais des solutions solides.

Dans le diagramme ternaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{ZnO}$ , des phases du même type que celles décrites dans le binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  sont observées. Par exemple, une phase du type  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$  est retrouvée dans la partie riche en bismuth de notre ternaire. Dans une zone proche de la ligne  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ , cette phase présente un décalage des raies de diffraction qui montre qu'elle est dopée ; dans ce cas elle est accompagnée de la phase de type sillénite mise en évidence par Zhou et présentée ci-dessus. Pour une composition plus riche en zinc elle est accompagnée de  $\text{ZnO}$  et aucun décalage de raie n'est observé.

Un diagramme ternaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{ZnO}$  peut être établi, il permet, sans se vouloir exhaustif, de mettre en évidence les principales phases en présence (fig 8). Une étude de la zone frontière de la solution solide BIZNVOX sera abordée ultérieurement.



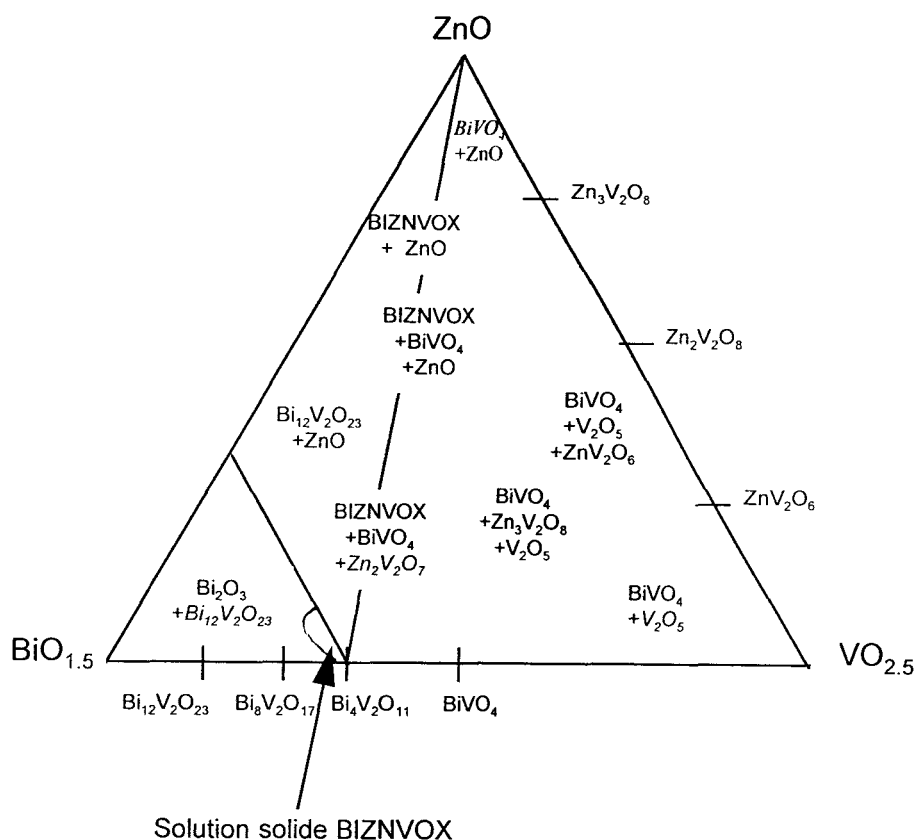


Figure 8 : Principales phases du ternaire Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO (les phases en italique sont des solutions solides de la phase indiquée)

## 4. Présentation des solutions solides BIZNVOX et BITIVOX

### 4.1. Synthèses par voie solide

Les divers échantillons sont préparés à partir des oxydes de bismuth (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Aldrich 99.9%, préalablement décarbonaté à 600°C), de vanadium (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Aldrich 99.6%) et de zinc (ZnO, Cerac 99.9%) ou de titane (TiO<sub>2</sub>, Fluka 99%). Comme exposé dans le chapitre précédent, pour aboutir à un BIMEVOX pur, le protocole suivant est utilisé : les réactifs sont pesés dans les proportions stoechiométriques et broyés intimement dans un mortier en agate. Ils sont ensuite portés successivement à 600°C, 700°C et 800°C pendant 24h avec des broyages intermédiaires. Enfin ils sont refroidis de 800°C à la température ambiante à la vitesse de 20°C/h.

## 4.2. Identification

Les échantillons sont analysés par diffraction des rayons X, dans une chambre Guinier de Wolff, à différentes étapes de leur synthèse et de leur analyse :

- après une trempe à l'air à la fin du traitement à 800°C
- après le refroidissement lent
- après les analyses en température sous air : DSC, mesures de conductivités...

Seules les phases pures à chacune de ces étapes sont considérées comme thermodynamiquement stables et reportées sur les domaines suivants :

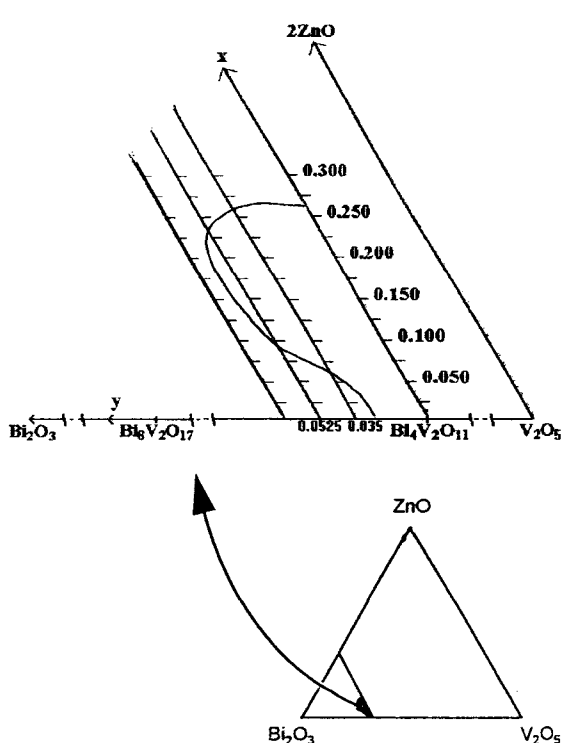


Figure 9 : Limites du domaine de solution solide BIZNVOX

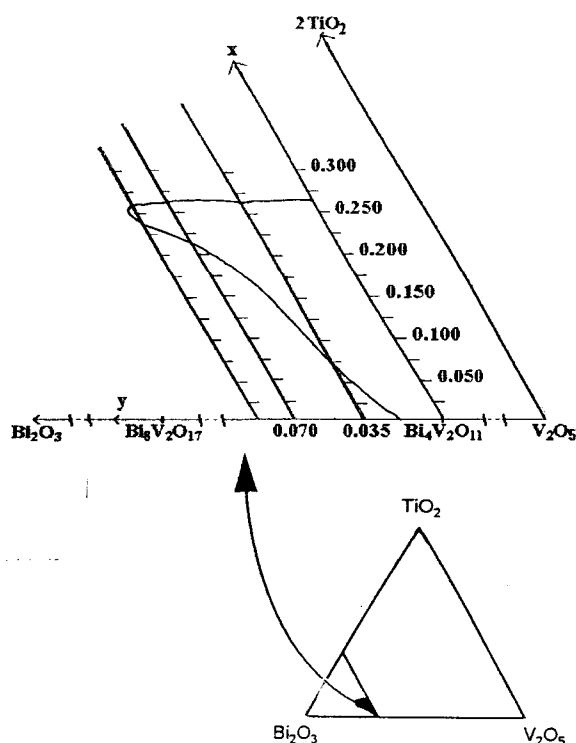


Figure 10 : Limites du domaine de solution solide BITIVOX

## 4.3. Comparaison de nos domaines de solution solide avec la littérature

Les informations fournies par la diffraction des rayons X sur poudre permettent non seulement de délimiter les domaines de solution solide dans leur diagramme ternaire mais aussi de savoir quel type de phase ( $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ -BIMEVOX) a été synthétisé.

Comme pour  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , des raies de faible intensité, caractéristiques de phases  $\alpha$  et  $\beta$ , sont observées. Associées à l'évolution des paramètres de maille (fig11 et 12), elles permettent d'établir la présence de phases  $\alpha$ ,  $\beta$ , ou  $\gamma$ -BIMEVOX.

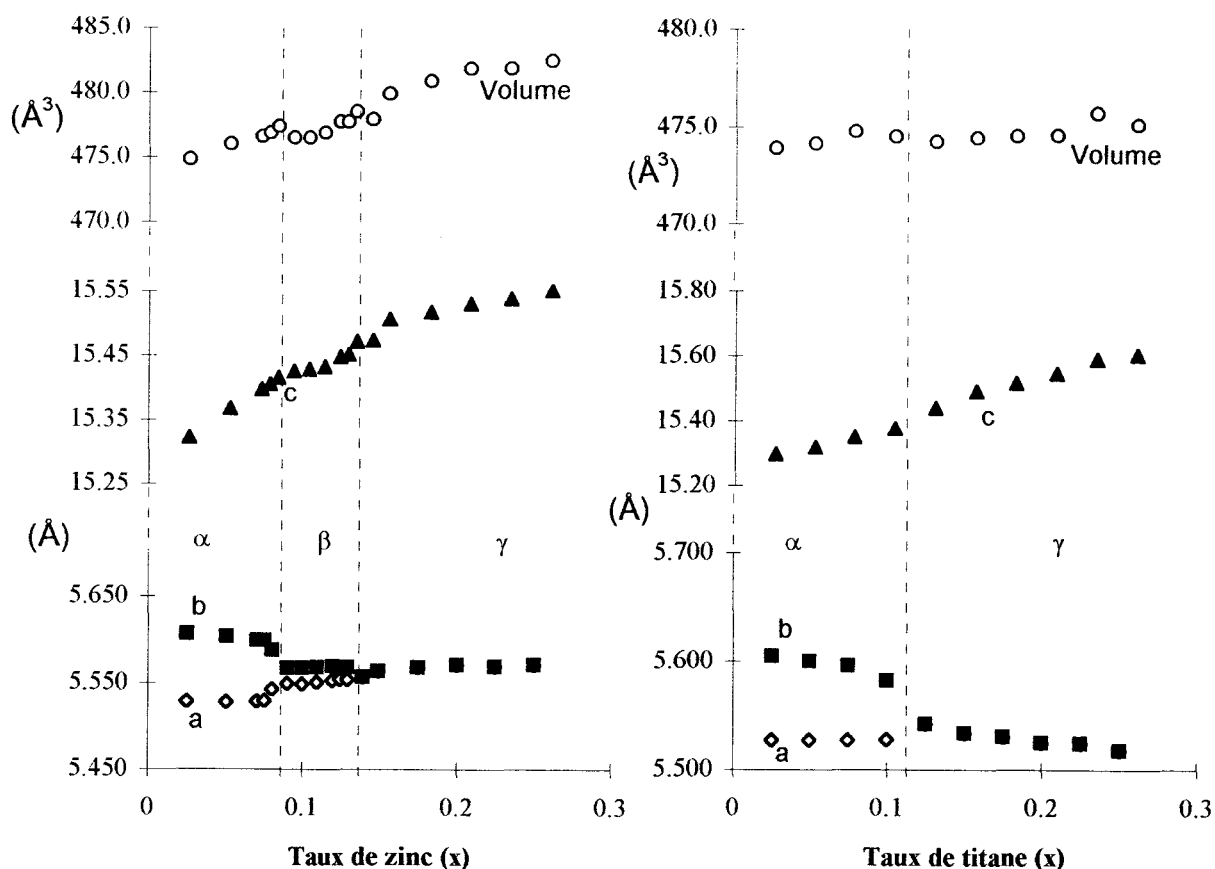


Figure 11 : Paramètres de maille des BIZNVOX suivant le taux de zinc

Figure 12 : Paramètres de maille des BITIVOX suivant le taux de titane

Il est possible, grâce à ces observations, de compléter le diagramme de solution solide (fig13 et 14). Les tableaux suivants résument les limites des solutions solides BIZNVOX ( $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Bi}_y\text{Zn}_x\text{O}_z$ ) et BITIVOX ( $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Bi}_y\text{Ti}_x\text{O}_z$ ) :

	phase $\alpha$	phase $\beta$	phase $\gamma$
$y = 0$	$0.025 \leq x \leq 0.075$	$0.08 \leq x \leq 0.140$	$0.150 \leq x \leq 0.250$
$y = 0.035$		$0.04 \leq x \leq 0.125$	$0.150 \leq x \leq 0.250$
$y = 0.053$		$x = 0.075$	$0.100 \leq x \leq 0.250$

Tableau 1: Limites du domaine de solution solide BIZNVOX

	phase $\alpha$	phase $\beta$	phase $\gamma$
$y = 0$	$0.025 \leq x \leq 0.100$		$0.125 \leq x \leq 0.250$
$y = 0.035$		$0.050 \leq x \leq 0.075$	$0.100 \leq x \leq 0.250$
$y = 0.070$			$0.225 \leq x \leq 0.250$
$y = 0.088$			$x = 0.250$

Tableau 2: Limites du domaine de solution solide BITIVOX

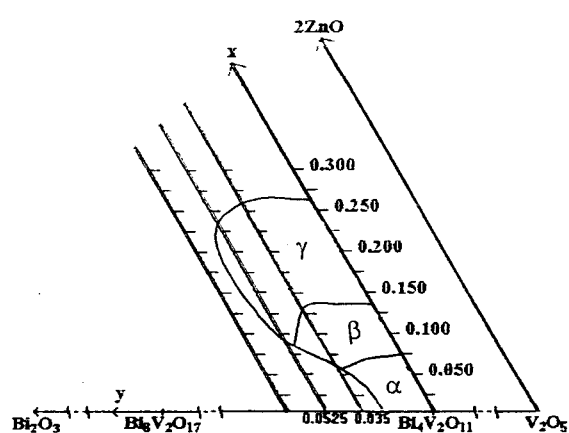


Figure 13 : Limites internes du domaine de solution solide BIZNVOX

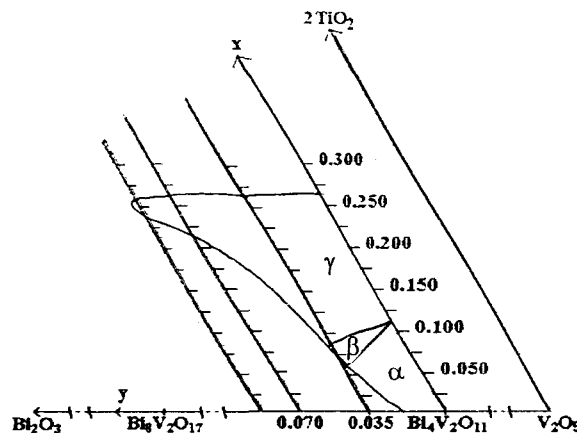


Figure 14 : Limites internes du domaine de solution solide BITIVOX

M. Greenblatt<sup>20</sup> a étudié la solution solide BITIVOX sur la ligne  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_z$ . Les échantillons sont portés 24h à 600°C en creuset de platine puis 48h à 810°C mais son domaine s'étend de  $x=0$  à  $x=0.10$  en phase  $\alpha$  et de  $x=0.10$  à  $x=0.15$  en phase  $\gamma$ . Comme nous, elle n'obtient pas, à température ambiante, de phase  $\beta$  et son domaine est inclus dans le nôtre.

Si on compare le domaine de solution solide BIZNVOX que nous avons obtenu avec celui déterminé par C.K. Lee<sup>14</sup>, il est net que le notre est beaucoup plus restreint.

<sup>20</sup>J. Yan, M. Greenblatt, Solid State Ionics 81(1995) 225-233

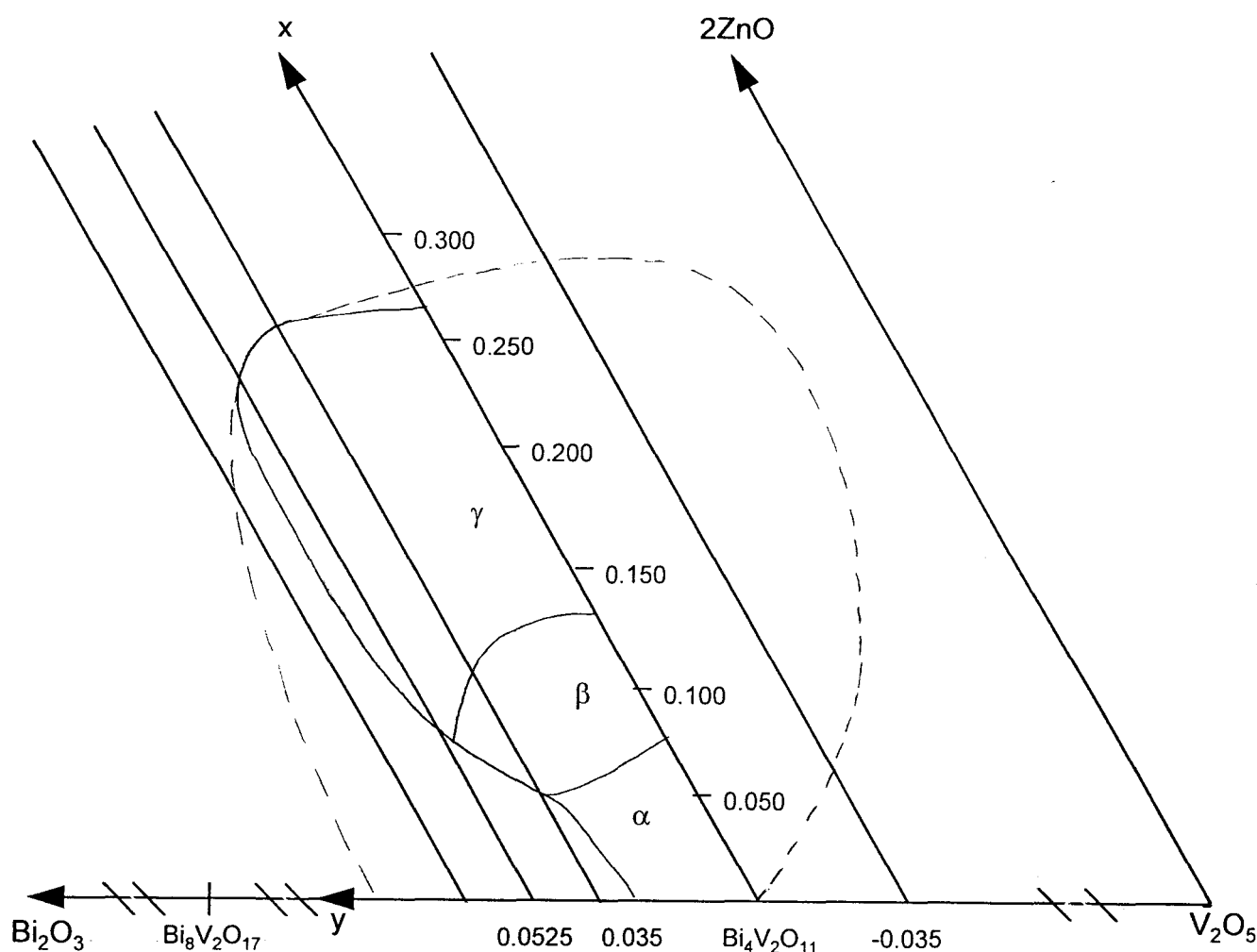


Figure 15 : Comparaison entre notre domaine de solution solide BIZNVOX (—) et celui de C.K. LEE (- -)

La différence entre les deux domaines, dans la zone riche en bismuth, s'explique par le fait que C.K. Lee présente le diagramme de composés trempés à l'air depuis leur température de synthèse, alors que nous nous attachons aux composés thermodynamiquement stables. De plus C.K. Lee présente une extension du domaine BIZNVOX dans une zone riche en vanadium, zone que nous avons volontairement laissée de côté lors de notre étude. S. Lazure, avec les BICOVOX, a montré que seule une extension du domaine dans une zone riche en bismuth est envisageable. Néanmoins afin de confirmer ces résultats nous avons tenté de synthétiser des échantillons dans une zone plus riche en vanadium.

#### 4.4. Extension et limites du domaine de solution solide BIZNVOX

##### 4.4.1. Zone riche en vanadium

Tous les échantillons synthétisés, puis refroidis lentement à partir de leur température de synthèse, dans cette zone, présentent des traces de ZnO en plus du composé type BIZNVOX. Ceci montre qu'aucun composé BIZNVOX pur ne peut exister dans une zone plus riche en vanadium que la ligne  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_z$ .

##### 4.4.2. Zone riche en zinc

Pour  $y=0$ , lorsque  $x$  est légèrement supérieur à 0.3, les clichés de diffraction des rayons X sont très différents suivant que le produit est trempé à l'air ou refroidi lentement. En effet le cliché obtenu après le refroidissement lent montre que les produits sont des BIZNVOX quadratiques purs alors que leur cliché après trempé à l'air mettait en évidence un mélange de phases.

Une étude plus approfondie sur le composé  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.675}\text{Zn}_{0.325}\text{O}_{5.0125}$  montre que, refroidi lentement, il apparaît en diffraction X sur poudre comme un BIZNVOX quadratique de paramètres :  $a=5.577(1)\text{\AA}$  et  $c=15.556(2)\text{\AA}$ . Cependant le thermodiffraction de ce composé montre l'apparition d'une autre phase entre  $650^\circ\text{C}$  et  $770^\circ\text{C}$  au chauffage exclusivement (fig16).

Ce mélange, isolé à température ambiante par trempé, est constitué d'une phase quadratique de type  $\gamma$ -BIZNVOX de paramètres  $a=5.575(2)\text{\AA}$  et  $c=15.551(5)\text{\AA}$  ainsi qu'une phase monoclinique de type  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$  de paramètres  $a=19.91(3)\text{\AA}$ ,  $b=11.87(3)\text{\AA}$ ,  $c=9.90(3)\text{\AA}$  et  $\beta=94.33(9)^\circ$ .

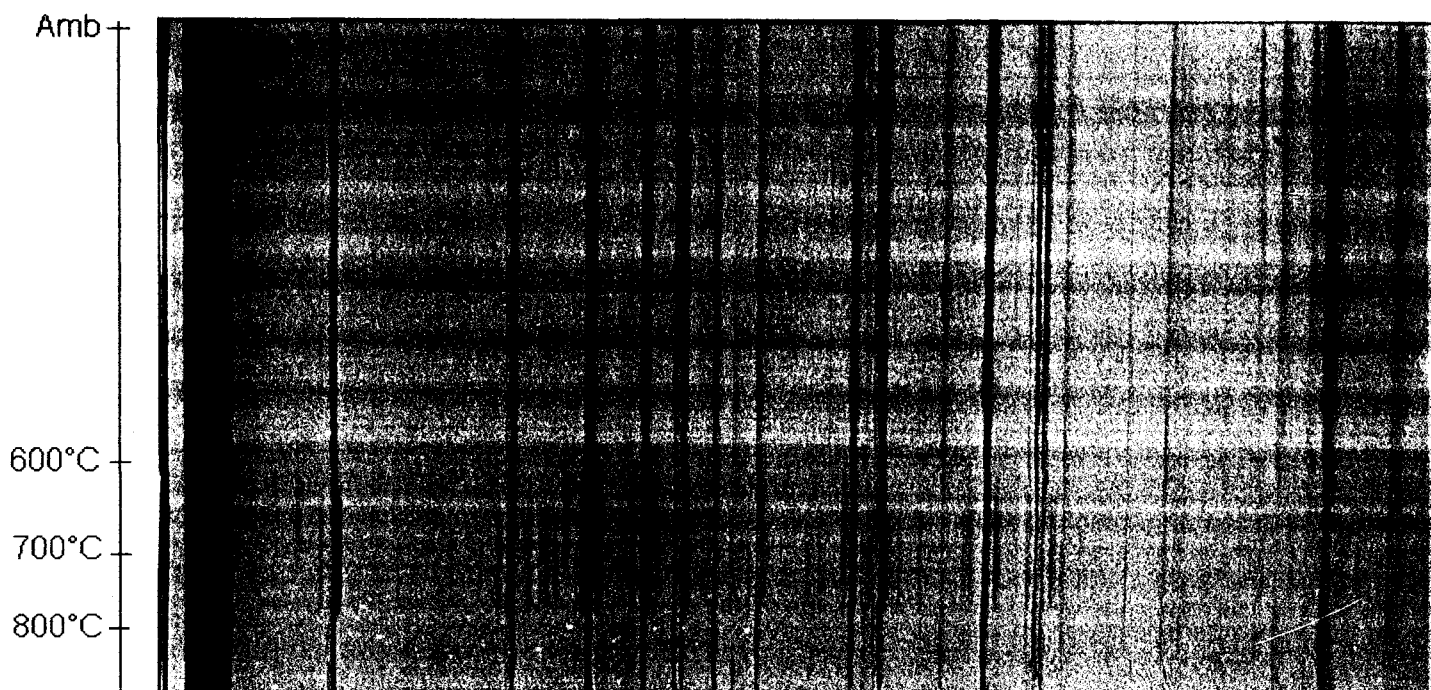


Figure 16 : Cliché de diffraction des rayons X sur poudre suivant la température en chambre Guinier-Lenné du composé BIZNVOX  $y=0$   $x=0.325$

Au delà d'une teneur en zinc de  $x=0.250$ , il apparaît une phase supplémentaire dérivée de  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$ , qui, même si elle n'est pas stable dans toute la gamme de température, n'en est pas moins présente. La solution solide  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_z$  s'étend donc de  $x=0$  à  $x=0.250$ .

#### 4.4.3. Zone riche en bismuth

Si on tente de synthétiser des composés de type BIZNVOX dans une zone plus riche en bismuth (par exemple  $y = 0.070$ ) il apparaît des traces de " $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ ".

Comme l'a montré S. Lazure avec les BICOVOX<sup>(13,21)</sup>, l'extension du domaine de solution solide dans une zone riche en bismuth s'explique par la substitution partielle de vanadium par du bismuth. Afin de confirmer ce résultat, la même démarche a été réalisée pour les BIZNVOX.

Les trois hypothèses suivantes sont étudiées :

- Substitution partielle du vanadium par l'excès de bismuth (Hyp1) conduisant à la formulation  $\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Bi}_y)\text{O}_z$

<sup>21</sup> S. Lazure, Thèse soutenue à l'Université de Lille I en décembre 1996

- Création de lacunes en sites vanadium (Hyp2) aboutissant à la formule  $\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{O}_y)\text{O}_z$

- Insertion de bismuth en sites interstitiels (Hyp3) d'où la formulation  $\text{Bi}_2\text{Bi}_y(\text{V}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{O}_z$

Cette dernière hypothèse induirait une forte augmentation du volume de maille à cause de la taille importante du cation  $\text{Bi}^{3+}$  et de son doublet  $6s^2$  non-liant. Or, comme dans le cas du BICOVOX<sup>(13,21)</sup>, en considérant le volume de maille (tableau 3) des composés A, B et C de la figure 17, aucune augmentation nette de volume n'est observée. Il est donc possible, dans le cas des BIZNVOX aussi, d'éliminer cette hypothèse.

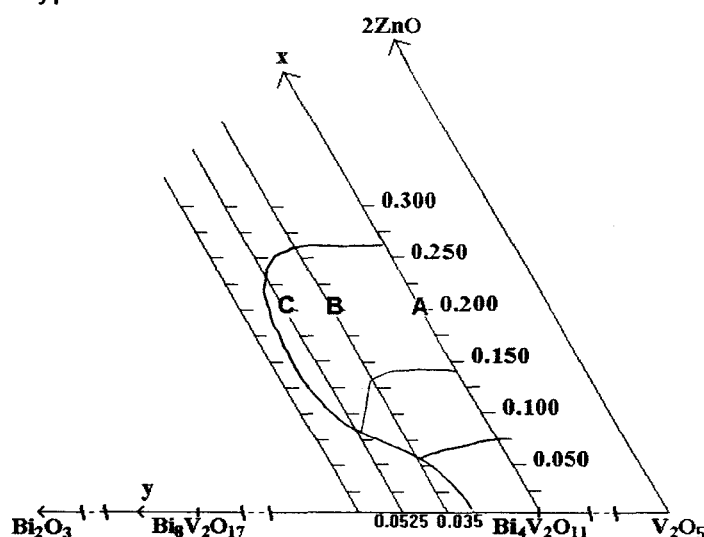


Figure 17 : Echantillons étudiés pour expliquer l'extension de la solution solide BIZNVOX dans le domaine riche en bismuth

Echantillon	Volume de maille ( $\text{\AA}^3$ )
A	481.9(5)
B	482.3(5)
C	483.0(5)

Tableau 3 : Volume de maille des composés A, B et C présentant divers teneurs en bismuth

Il reste encore à prendre en compte deux hypothèses. Deux méthodes vont nous permettre de confirmer les résultats de S. Lazure<sup>(13, 21)</sup> : mesures de densité et détermination de structure.



### Mesures de densité

Pour chaque hypothèse, les valeurs expérimentales et calculées des produits de la figure 17 sont comparées.

→ Première hypothèse : substitution partielle du vanadium par l'excès de bismuth :  $\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Bi}_y)\text{O}_z$  ; l'expression théorique de la densité est la suivante :

$$d_1 = \frac{4 \left[ \frac{2+y}{2} M_{\text{Bi}_2\text{O}_3} + \frac{1-x-y}{2} M_{\text{V}_2\text{O}_5} + xM_{\text{ZnO}} \right]}{\mathcal{N} \cdot V \cdot 10^{-24}}$$

avec  $\mathcal{N}$  le nombre d'Avogadro,  $V$  le volume de la maille en  $\text{m}^3$  et 4 le nombre d'unités formulaires par maille.

→ Seconde hypothèse : formation de lacunes de vanadium :  $\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Zn}_x)_y\text{O}_z$  ; dans ce cas l'expression de la densité est :

$$d_2 = \frac{4 \left[ M_{\text{Bi}_2\text{O}_3} + \frac{1-x-y}{2} M_{\text{V}_2\text{O}_5} + xM_{\text{ZnO}} \right]}{\mathcal{N} \cdot V \cdot 10^{-24}}$$

Une fois les résultats reportés sur le graphe 18 il en ressort que c'est l'hypothèse de la substitution partielle du vanadium par l'excès de bismuth qui est à conserver. En effet les valeurs de  $d_1$  sont beaucoup plus proches des valeurs expérimentales que celles de  $d_2$ .

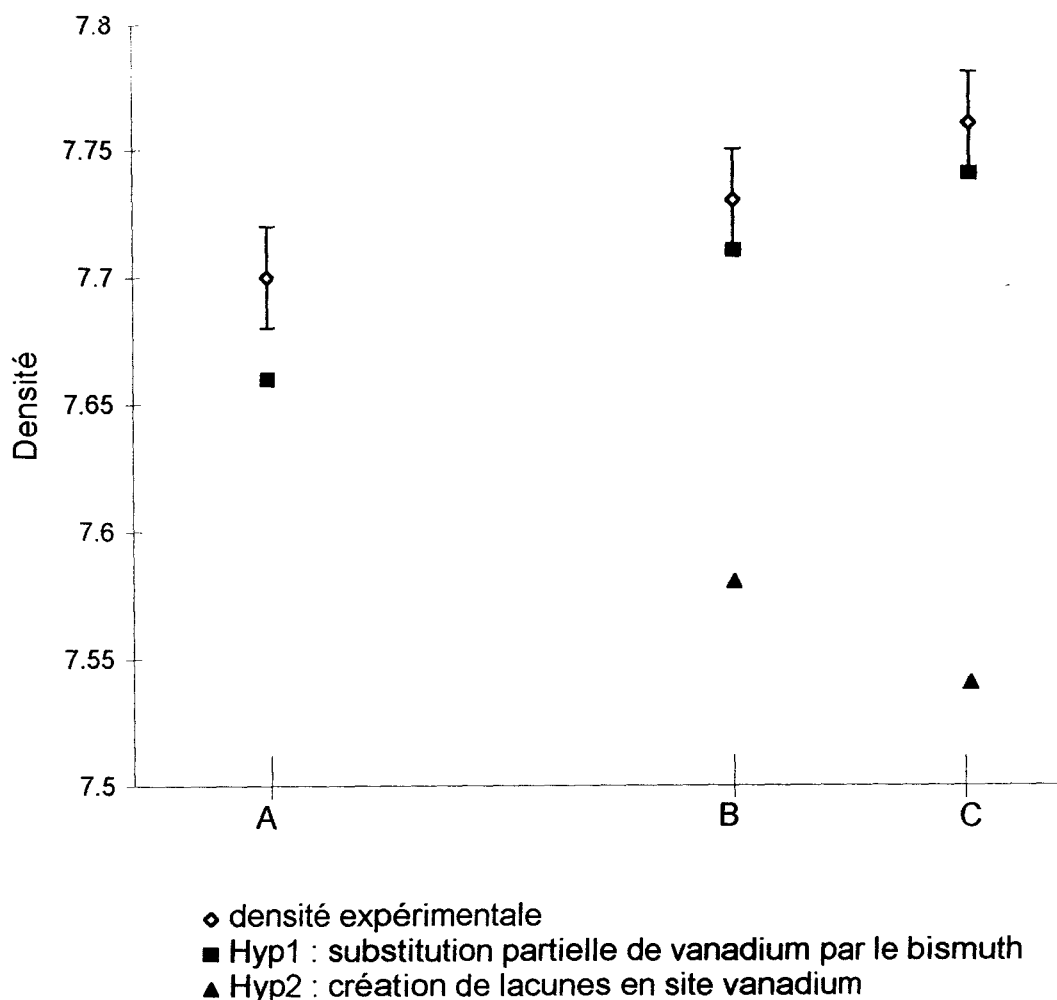


Figure18 : Mesures de densité et valeurs théoriques pour les composés A, B et C

Détermination de la structure du composé  $\gamma$ -BIZNVOX  $x=0.200$   $y=0.053$  à partir de la diffraction des rayons X sur poudre

Il a été choisi de travailler sur le composé BIZNVOX  $x=0.200$   $y=0.053$  car il présente une teneur en zinc au milieu du domaine  $\gamma$  et une teneur en bismuth suffisante pour valider l'explication de l'extension du domaine de solution solide dans une zone riche en bismuth.

*Préparation de l'échantillon*

Les données fournies lors de l'enregistrement à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 peuvent être optimisées, comme l'explique N. Tancret dans sa thèse<sup>22</sup>, si l'échantillon est préparé de façon spécifique. En effet, des problèmes de décalage d'origine, d'élargissement de raies ou d'orientation préférentielle peuvent

<sup>22</sup>N. Tancret, Thèse n° 1570 soutenue à l'université de Lille 1 en 1995

être provoqués par une mauvaise préparation de l'échantillon.

Le broyage de la poudre est réalisé dans un broyeur à boules en corindon avec de l'alcool comme liquide lubrifiant. Le résultat obtenu est satisfaisant quant à la taille des particules ( $\sim 20\mu\text{m}$ ) et à leur répartition granulométrique.

Afin de s'affranchir du problème d'orientation préférentielle, on utilise un porte-échantillon avec chargement par l'arrière et des cales en Téflon pour compacter la poudre.

#### *Affinement par la méthode de Rietveld et résultats*

L'affinement s'effectue en deux temps : tout d'abord un affinement de profil, puis le modèle structural (position des atomes) est intégré. La fonction mathématique utilisée pour décrire le profil des raies du diagramme de diffraction des rayons X de nos composés est la fonction Pseudo-Voigt (combinaison d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne)

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H_L) + (1-\eta)G(2\theta, H_G)$$

Dans un premier temps, l'affinement porte sur les paramètres instrumentaux et structuraux suivant : le décalage d'origine, les paramètres de profil de raie (U, V, W), deux paramètres d'asymétrie, le facteur d'échelle et les paramètres de maille. Le bruit de fond est aussi affiné suivant une fonction polynomiale (dans le cas de la diffraction des neutrons il est pointé à la main).

A l'issue de l'affinement du profil, les facteurs d'accord  $R_p$  et  $R_{wp}$  permettent d'estimer la validité du modèle calculé. Ces deux paramètres doivent converger vers le facteur de reliabilité attendu en absence d'erreur systématique,  $R_E$ .

Il est également important, pour juger de la qualité de l'affinement, de comparer, à la fin et en cours de l'affinement, les diffractogrammes calculés et observés. La courbe représentant la différence entre ces deux diagrammes permet très bien de détecter les imperfections de l'affinement.

L'étude du modèle structural se déroule comme précédemment en introduisant de nouveaux paramètres à affiner : les position de chaque type d'atome et leur coefficient d'agitation thermique. Cette fois les facteurs de reliabilité les plus

adaptés pour juger de la validité de l'affinement sont les facteurs  $R_{\text{bragg}}$  (faisant référence aux intensités) et  $R_f$  (faisant référence aux facteurs de structure).

Le tableau 4 présente les résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld dans le cas de la première hypothèse et le tableau 5, ceux dans le cas de la seconde. On y retrouve le modèle structural souvent utilisé pour les autres phases de type  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ <sup>(2,13,23,24)</sup> dopées. Cependant la contribution des oxygènes apicaux à la diffraction est tellement faible qu'il n'est pas possible d'affiner leur position. Cette dernière est donc fixée à celle obtenue dans le cas du BICOVOX.<sup>15</sup><sup>13</sup>.

Atome	site	taux occupation	x	y	z	$B/\text{Å}^2$
Bi	4e	1	0	0	0.1655(1)	1.17(5)
V/Zn/Bi	2b	1	0.5	0.5	0	0.4(2)
O(1)	4d	1	0.5	0	0.25	5
O <sub>eq</sub>	4c	0.785	0.5	0	0	5
O <sub>ap</sub>	16n	0.785	0.274	0	0.43	5
Paramètres de maille		a=3.93949(6) Å			c=15.5619(3)Å	
Nombre de réflexions = 176			Groupe spatial : $I_{4/m} m m$			
Nombre de paramètres affinés : 23		$\eta = 0.98$				
Facteurs de reliabilité		$R_p = 15.0\%$		$\chi^2 = 4.99$		
		$R_{wp} = 21.2\%$		$R_{\text{bragg}} = 14.8\%$		
		$R_{\text{exp}} = 9.5\%$		$R_f = 7.5\%$		
Distances		Bi-O(1)=2.368(1)Å		V-O <sub>eq</sub> =1.97Å		V-O <sub>ap</sub> =1.56Å

Tableau 4 : Résultats de l'affinement par méthode de Rietveld à partir de la diffraction des rayons X dans le cas de la première hypothèse (substitution partielle du vanadium par l'excès de bismuth)

<sup>23</sup>O. Joubert, A. Jouanneaux, M. Ganne, R.N. Vannier, G. Mairesse, Solid State Ionics 73 (1994) 309-318

<sup>24</sup>C. Muller, Thèse soutenue à l'université Joseph Fourier - Grenoble I le 12 juillet 1996

Atome	site	taux occupation	x	y	z	B/Å <sup>2</sup>
Bi	4e	1	0	0	0.16753(9)	1.46(4)
V/Zn	2b	0.925	0.5	0.5	0	1.4(2)
O(1)	4d	1	0.5	0	0.25	1.5(4)
O <sub>eq</sub>	4c	0.753	0.5	0	0	5
O <sub>ap</sub>	16n	0.753	0.21	0	0.453	5
Paramètres de maille			a=3.93969(4)Å		c=15.5622(2)Å	
Nombre de réflexions = 176			Groupe spatial : I <sub>4/m m m</sub>			
Nombre de paramètres affinés : 24			η = 0.98			
Facteurs de reliabilité			R <sub>p</sub> = 13.4%		χ <sup>2</sup> = 3.72	
			R <sub>wp</sub> = 18.3%		R <sub>bragg</sub> = 12.5%	
			R <sub>exp</sub> = 9.5%		R <sub>f</sub> = 6.55%	
Distances		Bi-O(1)=2.351(1)Å		V-O <sub>eq</sub> =1.97Å		V-O <sub>ap</sub> =1.10Å

**Tableau 5 : Résultats de l'affinement par méthode de Rietveld à partir de la diffraction des rayons X dans le cas de la seconde hypothèse (création de lacunes en site vanadium)**

Les positions des atomes d'oxygène n'étant pas affinées, les distances ne le sont pas non plus ; aucune conclusion ne peut donc être tirée à partir de ces distances. Il est cependant notable que la distance V-O<sub>ap</sub> est très faible (inférieure au rayon ionique de l'oxygène). De plus les facteurs d'agitation thermique isotrope sont raisonnables dans les deux cas, ils ne nous fournissent donc aucun renseignement quant à la validité des modèles.

Ces résultats ne permettent pas de confirmer l'hypothèse de la substitution partielle de vanadium par du bismuth ; il est donc nécessaire d'effectuer une analyse par diffraction des neutrons qui devrait permettre de mieux localiser les atomes d'oxygène.

#### Structure du composé $\gamma$ -BIZNVOX $x=0.200$ $y=0.053$ à partir de la diffraction des neutrons

L'enregistrement du spectre de diffraction a été effectué avec un diffractomètre D2B à l'ILL (Grenoble) à géométrie Debye-Scherrer. La longueur d'onde du rayonnement est de 1.59379Å et le domaine angulaire exploré va de 5° à 165° en  $2\theta$  avec un pas de 0.05°.

L'échantillon est placé dans un tube en vanadium (transparent aux neutrons).

Le programme Fullprof est utilisé pour réaliser l'affinement du profil du spectre et celui du modèle structural.

C'est toujours la fonction Pseudo-Voigt qui permet de décrire le profil des raies. L'affinement est réalisé dans la maille quadratique de paramètres  $a=b=3.94\text{\AA}$  et  $c=15.56\text{\AA}$  et de groupe d'espace  $I4/m\ m\ m$ .

La figure 19, présentant l'écart entre le profil du spectre expérimental et celui du spectre calculé (avant l'affinement du modèle structural), met en évidence la présence de raies de faible intensité qui ne sont pas prises en compte par le spectre calculé.

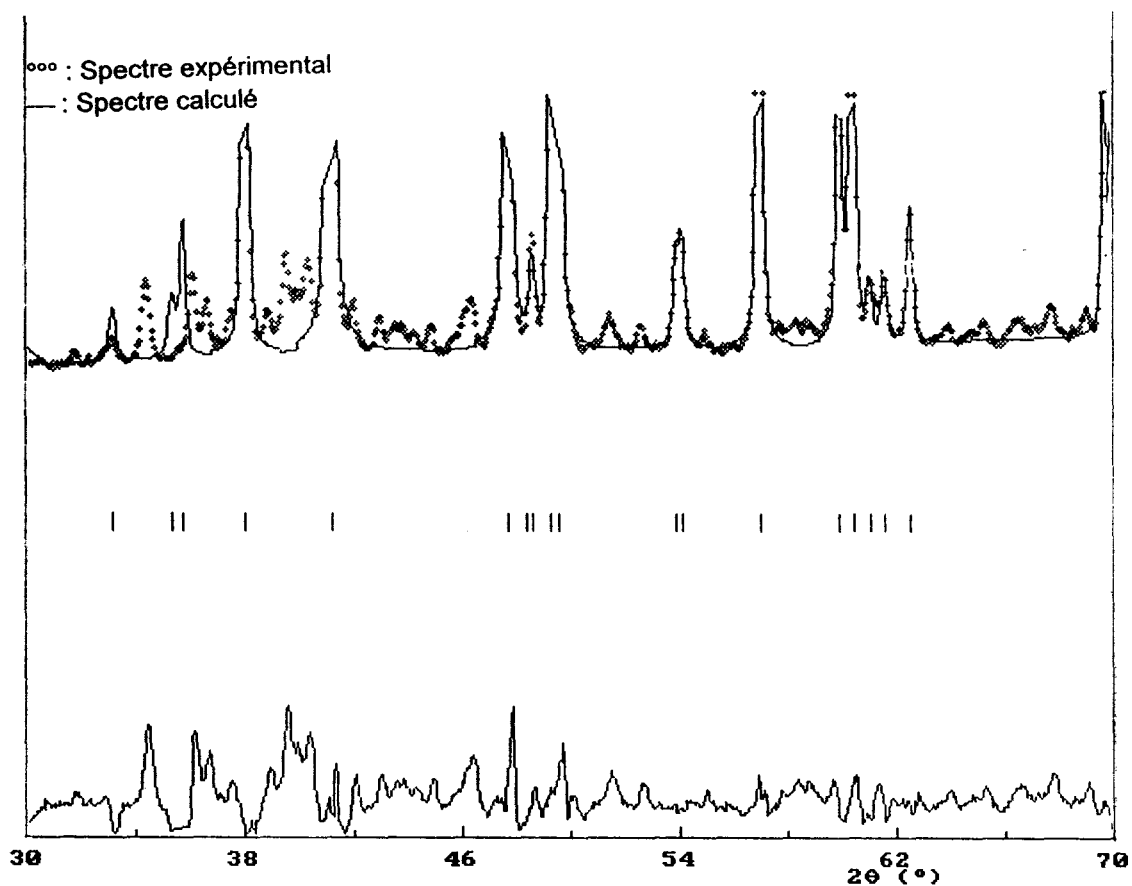


Figure 19 : Ecart entre diagramme expérimental obtenu par diffraction des neutrons et calculé par le programme Fullprof avant affinement du modèle structural

L'étude en diffraction des neutrons suivant la température menée par C. Muller<sup>24</sup>, dans le cadre de sa thèse, montre que ce sont des raies satellites. Nous laissons momentanément ces raies de côté et poursuivons l'affinement dans la maille citée ci-dessus. Nous reviendrons sur ces raies après avoir abordé les phases incommensurables (p53).

La synthèse de Fourier-différence (fig20) après affinement des positions des atomes de bismuth, oxygène de la couche  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ , vanadium, zinc et oxygène équatoriaux de la couche  $\text{VO}_{3.5}^{2-}$ , permet de mettre en évidence l'éclatement des oxygènes apicaux de la couche  $\text{VO}_{3.5}^{2-}$  en deux positions distinctes qu'on appelle O(3) et O(4). Le modèle structural utilisé présente quatre types d'atomes d'oxygène alors que celui généralement utilisé pour les phases  $\text{BIMEVOX}^{(2,13,23,24)}$  n'en considère que trois.

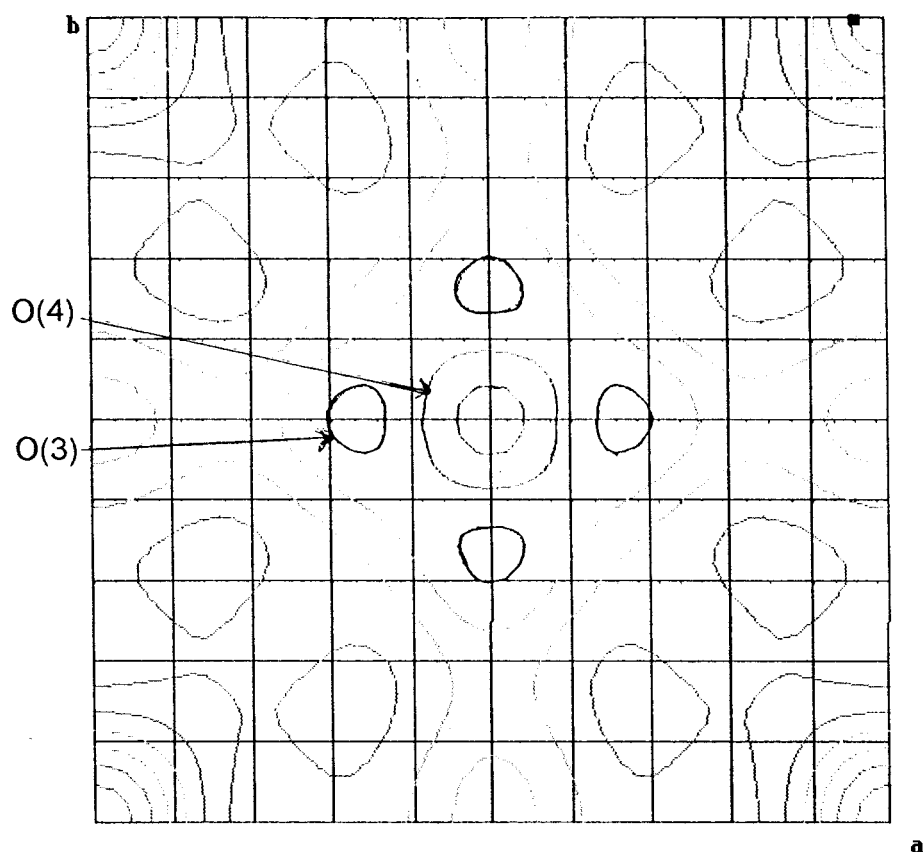


Figure 20 : Synthèse de Fourier-différence ( $z=0.10$ ) faisant apparaître l'éclatement des oxygènes apicaux

Le tableau 6 présente les résultats de l'affinement dans le cas de l'hypothèse 1 (substitution partielle du vanadium par le bismuth). Les positions des atomes O(3) et O(4) sont fixées à la valeur observée sur la synthèse de Fourier - différence

Atome	site	taux occupation	x	y	z	$B/\text{Å}^2$
Bi	4e	1	0	0	0.1700(2)	1.82(9)
V/Zn/Bi	2b	1	0.5	0.5	0	0.1(5)
O(1)	4d	1	0.5	0	0.25	1.8(1)
$O_{\text{eq}}$	4c	0.785	0.5	0	0	5
O(3)	16n	0.393	0.31	0.5	0.1	5
O(4)	16n	0.393	0.5	0.5	0.1	5
Paramètres de maille			$a=3.9400(2)\text{Å}$		$c=15.561(1)\text{Å}$	
Nombre de réflexions = 97				Groupe spatial : $I_{4/m}mm$		



Nombre de paramètres affinés : 14	$\eta = 0.45$		
Facteurs de reliabilité	$R_p = 10.4\%$	$\chi^2 = 84.8$	
	$R_{wp} = 15.3\%$	$R_{bragg} = 29.4\%$	
	$R_{exp} = 1.66\%$	$R_f = 19.3\%$	
Distances	Bi-O(1)=2.331(2)Å	V-O <sub>eq</sub> =1.970(1)Å	V-O <sub>ap</sub> =1.61(2)Å

Tableau 6 : Résultats de l'affinement par méthode de Rietveld dans le cas de la première hypothèse (substitution partielle du vanadium par l'excès de bismuth)

Les facteurs de reliabilité obtenus sont assez élevés, on a en effet un écart non négligeable entre le spectre calculé et le spectre expérimental. Ceci est dû, comme on l'a dit précédemment, au fait qu'on ait laissé de côté les raies de modulation.

Si le modèle structural est affiné dans le cas de la seconde hypothèse (lacunes en site vanadium), le facteur d'agitation thermique isotrope du site V/Zn est très négatif ; il y a donc un déficit en densité nucléaire. Si en enlevant les atomes de bismuth du site vanadium, il apparaît un déficit de densité nucléaire c'est que le modèle des lacunes de vanadium n'est pas valable. D'ailleurs C. Muller, lors de son étude des BICOVOX, a mis en évidence la formulation  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$  grâce à la diffraction des neutrons en faisant les mêmes observations que nous.

Ce résultat permet donc de confirmer l'explication apportée par S. Lazure pour l'extension du domaine de solution solide dans une zone riche en bismuth ; c'est bien par substitution partielle du vanadium par du bismuth que cette extension est possible.

#### 4.5. Extension et limites du domaine de solution solide BITIVOX

$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  étant la limite supérieure d'une solution solide  $\text{Bi}_2\text{V}_x\text{O}_y$  du binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  avec  $0.96 \leq x \leq 1$ , aucune extension de la solution solide BITIVOX dans une zone riche en vanadium n'a été envisagée (ce choix est confirmé par le fait qu'avec la solution solide BIZNVOX de telles investigations n'ont pas abouti).

Pour un taux de titane supérieur à  $x=0.250$  il apparaît sur les clichés de diffraction des rayons X une raie supplémentaire vers  $20\text{-}30^\circ$  qui n'a pas été attribuée à un composé connu.

### Zone riche en bismuth

Comme pour BIZNVOX, dans une zone plus riche en bismuth, c'est  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$  qui apparaît comme impureté.

Le but des analyses qui suivent est de confirmer le fait que le domaine de solution solide BIMEVOX s'étend dans une zone riche en bismuth par substitution partielle du vanadium par le bismuth. Les mêmes hypothèses que dans le cas des BIZNVOX et BICOVOX sont étudiées :

- Substitution partielle du vanadium par l'excès de bismuth (Hyp1) :



- Création de lacunes en site vanadium (Hyp2) :  $\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x)_y\text{O}_z$

- Insertion de bismuth en sites interstitiels (Hyp3) :  $\text{Bi}_2\text{Bi}_y(\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_z$

Comme pour les BIZNVOX, aucune variation significative de volume n'est observée (Tab7) avec l'augmentation du taux de bismuth (fig21). La troisième hypothèse est donc éliminée.

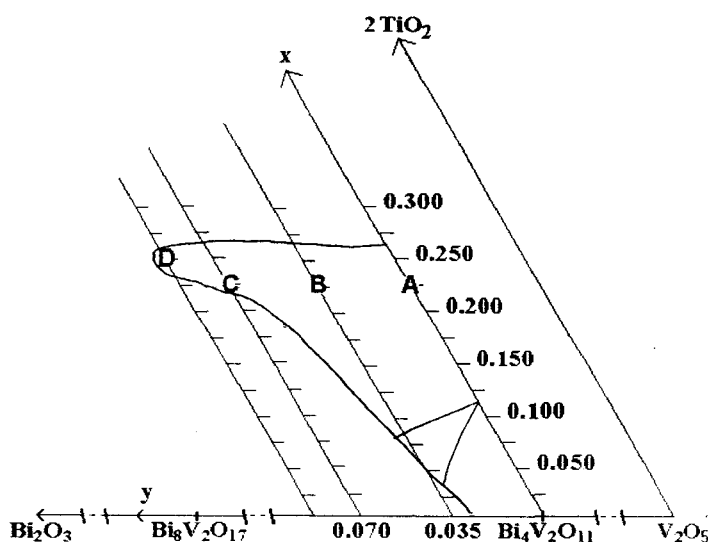


Figure 21 : Echantillons A, B, C et D étudiés pour expliquer l'extension du domaine de solution solide BITIVOX dans une zone riche en bismuth

Echantillon	Volume de maille ( $\text{\AA}^3$ )
A	475.7(5)
B	476.6(5)
C	477.9(5)

Tableau 8 : volume de maille des composés A, B et C présentant divers taux de bismuth

Encore une fois, afin de confirmer ce qu'a montré S. Lazure <sup>(13,21)</sup>, deux méthodes sont utilisées : - mesures de densité  
- détermination structurale par diffraction des rayons X sur poudre

### Mesures de densité

La densité de composés choisis avec des taux de titane égaux ( $x=0.225$ ) est mesurée et comparée aux valeurs théoriques calculées dans le cas de chaque hypothèse avec des formules équivalentes à celles utilisées dans le cas du zinc. Ce sont les produits A, B et C qui sont étudiés.

La figure suivante montre que c'est bien la première hypothèse (substitution partielle du vanadium par l'excès de bismuth) qui est celle à retenir.

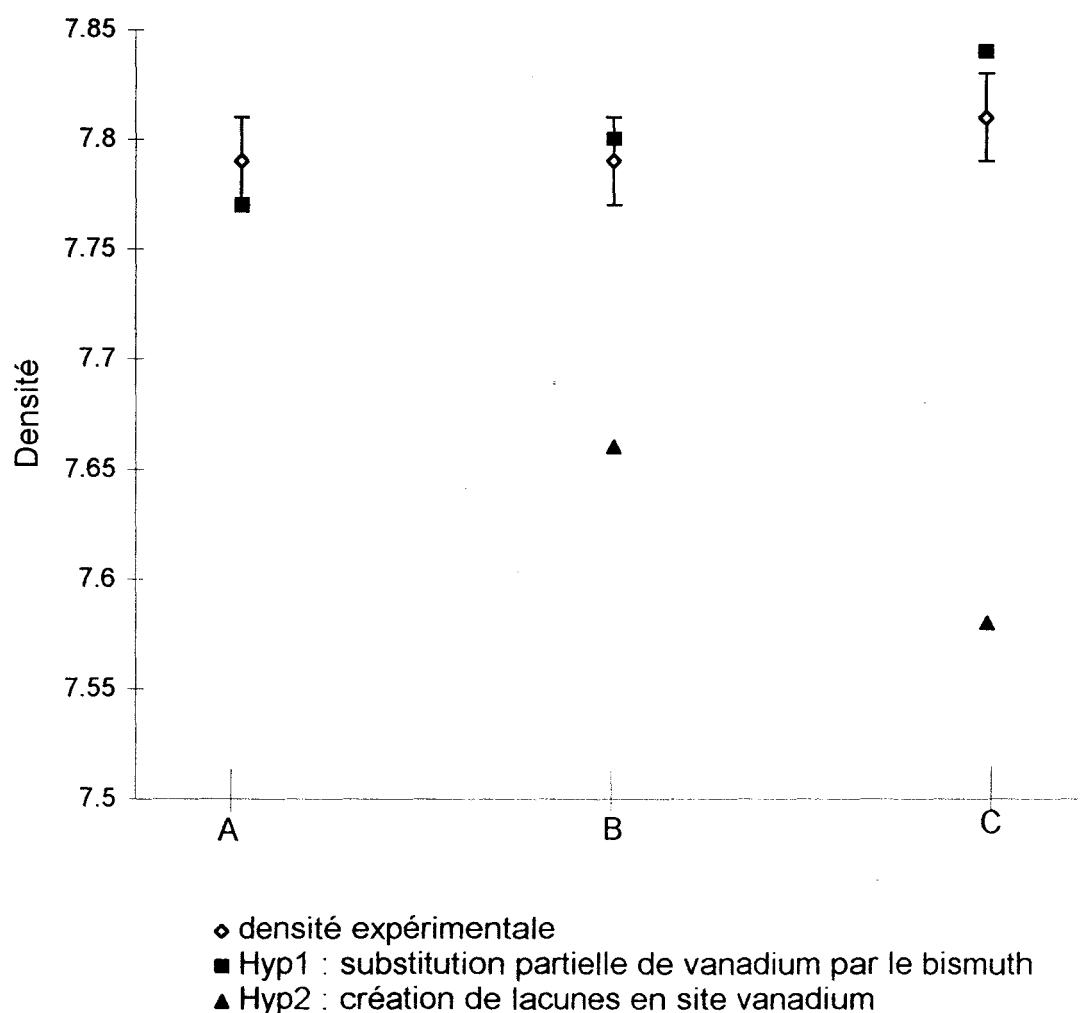


Figure 22 : Mesures de densité et valeurs théoriques pour les composés A, B et C

*Structure sur poudre à partir de données fournies par diffraction des rayons X : Méthode de Rietveld*

L'étude structurale a été menée avec un composé appartenant à la solution solide et contenant une grande quantité de bismuth (échantillon D  $x=0.250$   $y=0.088$  fig21), ce qui va permettre de valider le modèle apporté par S. Lazure.

Un broyage humide de l'échantillon a été réalisé dans un broyeur à boules et une granulométrie homogène d'environ  $20\mu\text{m}$  est obtenue. Un porte-échantillon à chargement arrière est utilisé afin d'éviter les problèmes d'orientation préférentielle.

La fonction Pseudo-Voigt est utilisée pour affiner le profil des raies du spectre et l'affinement des positions atomiques est réalisé pour chaque hypothèse à l'aide du programme Fullprof. Les tableaux 9 et 10 regroupent les résultats de l'affinement pour chacune des hypothèses et les figures :23 et 24 les écarts entre spectres observés et calculés correspondants.

Atome	site	taux occupation	x	y	z	$B/\text{Å}^2$
Bi	4e	1	0	0	0.1687(2)	0.36(6)
V/Ti/Bi	2b	1	0.5	0.5	0	3.9(3)
O(1)	4d	1	0.5	0	0.25	5
O <sub>eq</sub>	4c	0.8125	0.5	0	0	5
O <sub>ap</sub>	16n	0.8125	0.20(2)	0	0.411(4)	5
Paramètres de maille		a=3.9186(2)Å			c=15.679Å	
Nombre de réflexions=132			Groupe spatial : $I_{4/m}mm$			
Nombre de paramètres affinés :20						
Facteurs de reliabilité		$R_p = 19\%$		$\chi^2 = 3.56$		
		$R_{wp} = 27.3\%$		$R_{bragg} = 15.7\%$		
		$R_{exp} = 14.45\%$		$R_f = 9.92\%$		
Distances		Bi-O(1)= 2.338(2)Å		V-O <sub>eq</sub> =1.960(1)Å		V-O <sub>ap</sub> =1.61(5)Å

Tableau 9 : Résultats de l'affinement par méthode de Rietveld à partir de la diffraction des rayons X dans le cas de la première hypothèse (substitution partielle du vanadium par l'excès de bismuth)

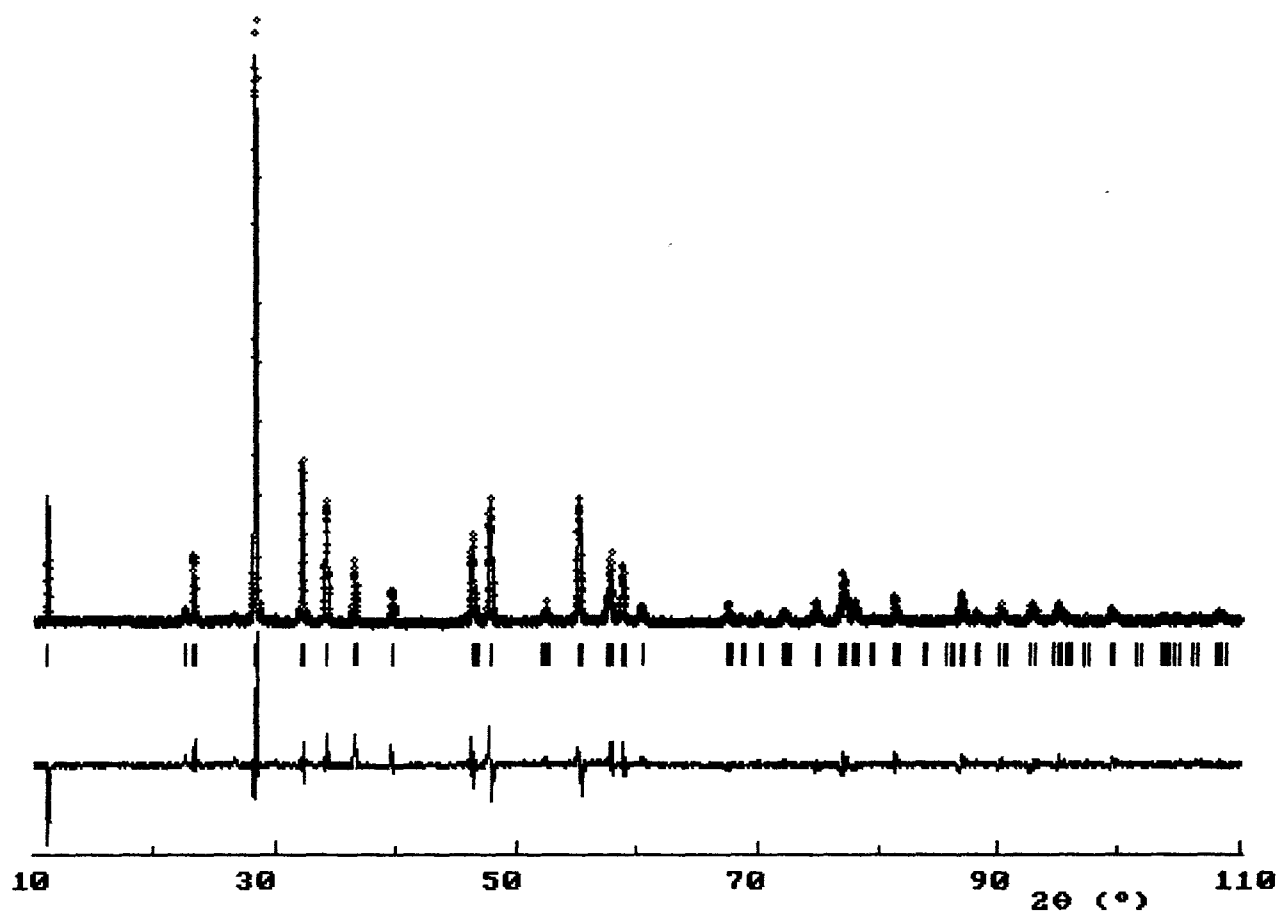
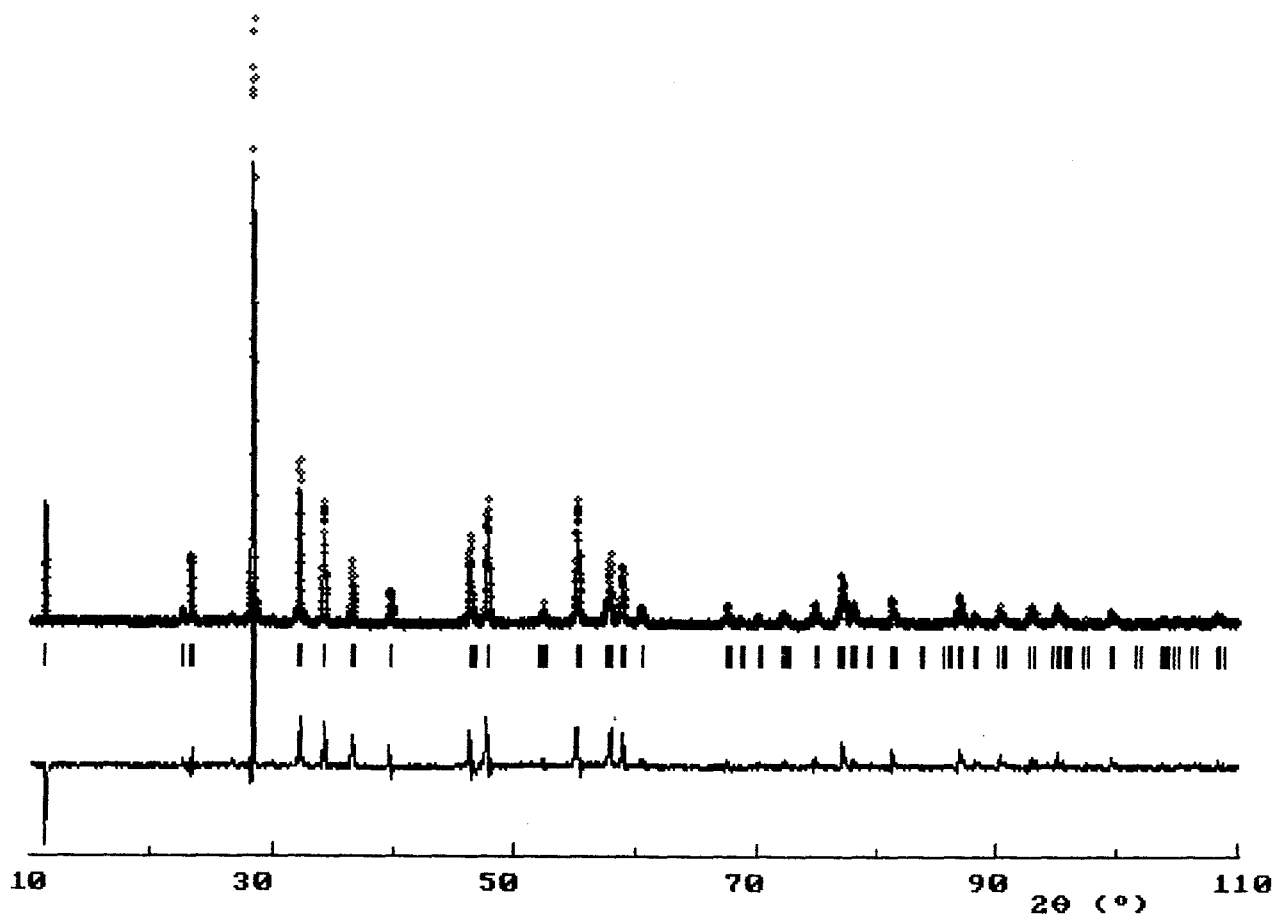


Figure 23 : Ecart entre le diffractogramme calculé (...) par la programme Fullprof à la fin de l'affinement structural pour l'Hyp1 (substitution partielle du vanadium par le bismuth en excès) et celui observé(-)

Atome	site	taux occupation	x	y	z	$B/\text{Å}^2$
Bi	4e	1	0	0	0.1676(2)	1.0(1)
V/Ti	2b	0.875	0.5	0	0	1.1(6)
O(1)	4d	1	0.5	0	0.25	5
O <sub>eq</sub>	4c	0.766	0.5	0.5	0	5
O <sub>ap</sub>	16n	0.766	0.1(3)	0	0.57(4)	5
Paramètres de maille		a=3.9183(3)Å		c=15.680(2)Å		
Nombre de réflexions =132				Groupe spatial : $I_{4/m} m m$		
Nombre de paramètres affinés :21						

Facteurs de reliabilité	$R_p = 24.2\%$	$\chi^2 = 4.84$	
	$R_{wp} = 31.8\%$	$R_{bragg} = 30.9\%$	
	$R_{exp} = 14.44\%$	$R_f = 18.1\%$	
Distances	Bi-O(1)=2.347(2)Å	V-O <sub>eq</sub> =1.960(1)Å	V-O <sub>ap</sub> = 1.18(7)Å

**Tableau 10 : Résultats de l'affinement par méthode de Rietveld à partir de la diffraction des rayons X dans le cas de la seconde hypothèse (création de lacunes en site vanadium)**



**Figure 24: Ecart entre spectre calculé (...) par la programme Fullprof à la fin de l'affinement structural pour l'Hyp2 (création de lacunes en site vanadium) et spectre observé(-)**

La distance V-O<sub>ap</sub> dans le second cas est inférieure au rayon ionique de l'ion O<sup>2-</sup> (~1.2Å) ce qui montre l'in vraisemblance de cette hypothèse.

Ces résultats, comme ceux obtenus par mesure de densité, confirment que le mécanisme d'extension de la solution solide dans le domaine riche en bismuth se fait par substitution du vanadium par le bismuth.

Les méthodes de diffraction (rayons X, neutrons, électrons) sont évidemment un moyen direct pour observer et étudier les structures incommensurables. Le diagramme de diffraction d'une structure incommensurable est constitué de pics de Bragg situés dans l'espace réciproque aux positions :

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* + m\vec{q}$$

où  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$  sont les trois vecteurs de base du réseau réciproque de la structure cristalline,  $(h, k, l, m)$  sont des entiers et  $\vec{q}$  est le vecteur d'onde caractéristique de la modulation incommensurable :

$$\vec{q} = x_1\vec{a}^* + x_2\vec{b}^* + x_3\vec{c}^*$$

avec l'un au moins des  $x_i$  irrationnels. Le fait que l'on ait des pics de Bragg infiniment étroits est la traduction d'un ordre à grande distance. Ceci est une caractéristique essentielle par rapport aux systèmes désordonnés. Pour  $m=0$ , on retrouve les réflexions de Bragg ordinaires de la structure cristalline de base (réflexions principales). Pour  $m = \pm 1$ , on obtient les réflexions satellites d'ordre 1 et pour  $|m| \geq 2$ , les réflexions d'ordre supérieur (harmoniques).

## 5.2. Cas des BIZNVOX

### 5.2.1. Informations recueillis par diffraction des rayons X sur poudre

Comme pour les BIMOVOX<sup>26</sup>, on retrouve les réflexions caractéristiques des phases  $\alpha$  et  $\beta$  mises en évidence pour  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Dans le cas des BIZNVOX l'intensité des raies de modulation est importante, ce qui facilite leur étude. De plus la solution solide BIZNVOX présente des domaines  $\alpha$  et  $\beta$  très étendus permettant de suivre sur un large domaine l'évolution de la modulation. Si ces réflexions caractéristiques sont indexables dans les mailles  $3a, b, c$  (pour  $\alpha$ ) et  $2a, b, c$  (pour  $\beta$ ) dans  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , ce n'est pas le cas avec nos composés.

<sup>26</sup> R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, Journal of Solid State Chemistry 103, 441-446 (1993)

Seule une modulation suivant  $\bar{a}$  est observée pour les BIZNVOX et les raies de modulation sont indexables en utilisant le modèle de De Wolff<sup>27</sup> déjà présenté :

$$\bar{G} = h\bar{a}_m^* + k\bar{b}_m^* + l\bar{c}_m^* + m\bar{q} \quad \text{avec } \bar{q} = \delta\bar{a}_m^*$$

Comme le montrent les résultats présentés dans les tableaux 11 et 12 pour les composés  $y=0$   $x=0.025$  (type  $\alpha$ ) et  $y=0$   $x=0.100$  (type  $\beta$ ) on obtient, grâce à ce modèle, une bonne corrélation entre  $2\theta_{\text{obs}}$  et  $2\theta_{\text{calc}}$ .

hkl	$2\theta_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{obs}}$	l/l <sub>0</sub>	h k l m	$2\theta_{\text{calc}}$ avec indexation en 4 indices
002	11.54	11.54	17		
311	23.31	23.31	16		
<b>113*</b>	<b>24.16</b>	<b>24.08</b>	<b>3</b>	<b>113<math>\bar{1}</math></b>	<b>24.08</b>
<b>213*</b>	<b>25.91</b>	<b>25.64</b>	<b>1</b>	<b>213<math>\bar{2}</math></b>	<b>25.64</b>
313	28.61	28.61	100		
020	31.90	31.90	16		
600	32.36	32.36	16		
<b>220*</b>	<b>33.73</b>	<b>33.84</b>	<b>2</b>	<b>0201</b>	<b>33.84</b>
022	34.03	34.01	4		
602	34.47	34.48	4		
006	35.11	35.12	16		
320	35.89	35.89	1		
315	37.15	37.16	11		
024	39.82	39.82	5		
604	40.20	40.21	4		
620	46.08	46.08	17		
622	47.67	47.66	5		
026	48.16	48.16	13		
606	48.49	48.49	2		
<b>226*</b>	<b>49.48</b>	<b>49.57</b>	<b>2</b>	<b>0261</b>	<b>49.56</b>
326	51.09	51.07	2		
331	51.95	51.96	3		
911	52.58	52.59	3		
<b>426*</b>	<b>53.28</b>	<b>53.16</b>	<b>2</b>	<b>226<math>\bar{1}</math></b>	<b>53.13</b>
333	54.84	54.83	9		
913	55.44	55.44	13		
028	58.30	58.28	3		
608	58.59	58.60	3		
319	59.07	59.08	14		

Tableau 11: réflexions observées et calculées pour le composé  $\alpha$ -BIZNVOX  $y=0$   $x=0.025$  dans la maille  $3a=16.584$ ,  $b=5.606$ ,  $c=15.322$ . pour l'indexation en 3 indices et dans la maille  $a$ ,  $b$ ,  $c$  pour l'indexation en 4 indices Le coefficient du vecteur de modulation étant égal à 0.687

<sup>27</sup> P.M. De Wolff, T. Janssen, A. Janner, Acta Cryst., (1981), A37, 625-636



hkl	$2\theta_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{obs}}$	I/I <sub>0</sub>	h k l m	$2\theta_{\text{calc}}$ avec indexation en 4 indices
002	11.46	11.45	12		
<b>111*</b>	<b>18.72</b>	<b>17.82</b>	<b>1</b>	<b>111<math>\bar{1}</math></b>	<b>17.82</b>
004	23.04	23.04	3		
211	23.34	23.33	11		
<b>113*</b>	<b>24.88</b>	<b>24.19</b>	<b>3</b>	<b>113<math>\bar{1}</math></b>	<b>24.20</b>
213	28.56	28.55	100		
020	32.13	32.13	18		
400	32.24	32.23	20		
<b>120*</b>	<b>33.15</b>	<b>33.84</b>	<b>1</b>	<b>0201</b>	<b>33.85</b>
022	34.22	34.21	5		
402	34.32	34.31	3		
006	34.86	34.86	12		
215	37.01	37.01	10		
024	39.91	39.90	4		
404	40.00	39.99	6		
420	46.16	46.15	11		
217	47.24	47.23	2		
422	47.72	47.72	3		
026	48.14	48.14	8		
406	48.21	48.20	18		
<b>126*</b>	<b>48.87</b>	<b>49.38</b>	<b>1</b>	<b>0261</b>	<b>49.38</b>
231	52.28	52.26	2		
611	52.42	52.40	2		
<b>326*</b>	<b>54.50</b>	<b>53.30</b>	<b>1</b>	<b>226<math>\bar{1}</math></b>	<b>53.33</b>
233	55.11	55.10	10		
613	55.25	55.25	11		
028	58.15	58.14	2		
408	58.21	58.20	3		
219	58.71	58.71	12		
626	59.12	59.12	8		

Tableau 12 : réflexions observées et calculées pour le composé  $\beta$ -BIZNVOX  $y=0$   $x=0.100$  dans la maille  $2a=11.098$ ,  $b=5.567$ ,  $c=15.428$ . pour l'indexation en 3 indices et dans la maille  $a$ ,  $b$ ,  $c$  pour l'indexation en 4 indices Le coefficient du vecteur de modulation étant égal à 0.651

Le coefficient du vecteur de modulation  $\delta$  varie linéairement avec le taux de substitution en zinc (fig25), en présentant une discontinuité vers  $x=0.08$  correspondant au passage des phases  $\alpha$  aux phases  $\beta$ . L'extrapolation en  $x=0$  de chacune des droites aboutit à  $\delta=0.66$  pour le domaine  $\alpha$  et  $\delta=0.50$  pour  $\beta$ , valeurs observées pour le coefficient du vecteur de modulation de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .

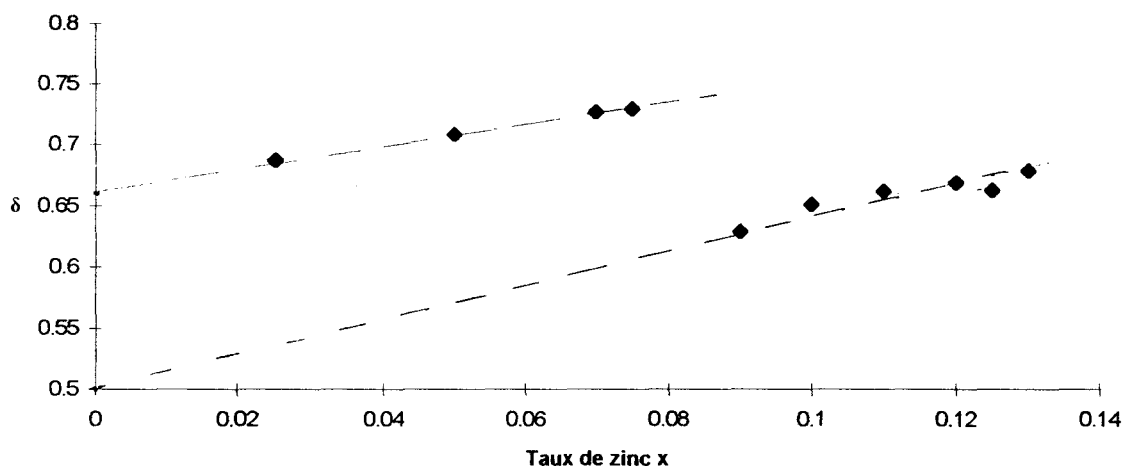


Figure 25 : Evolution du coefficient  $\delta$  du vecteur de modulation suivant le taux de zinc

Des phases incommensurables de type  $\alpha$  et  $\beta$ -BIZNVOX présentant une modulation suivant  $\bar{a}$  semblent donc avoir été stabilisées à température ambiante. Ce résultat mérite d'être confirmé par microscopie électronique à transmission.

### 5.2.2. Informations recueillies par microscopie électronique à transmission

Un exemple détaillé d'étude du composé dopé au zinc par microscopie électronique à transmission est présenté ci-dessous. Il concerne une phase de type structural  $\beta$  correspondant à la formulation globale  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$  avec  $x=0.125$  et  $y=0$ . D'après la figure 25, le coefficient du vecteur de modulation  $\delta$ , déterminé par l'étude en diffraction des rayons X sur poudre, est d'environ 0.66. Sur les clichés de microscopie électronique à transmission (Jéol 200CX, accélérateur de tension de 200kV), la distinction paramétrique entre  $\bar{a}$  et  $\bar{b}$  s'avère en fait impossible, comme cela était prévisible d'après les valeurs des paramètres de maille  $a$  et  $b$  qui sont trop proches ; nous ne parlerons donc que des directions 1 et 2, sans label cristallographique. D'autre part aucune tache de diffraction supplémentaire n'a été décelée dans la direction  $\bar{c}$ , en accord avec les observations réalisées par différentes équipes<sup>6</sup> sur le composé de base  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ou les phases dopées par

exemple au cobalt<sup>24</sup> ou au manganèse<sup>28</sup>. Les clichés de microscopie électronique à transmission reportés ici ne concernent donc que les plans de type (001).

Suivant le cristallite observé, pour la même composition globale, des clichés d'allure différente sont obtenus (fig 26 a-b-c-d-e), mais qui présentent tous comme taches intenses celles de la maille de base de paramètres  $a \approx b \approx 5.56 \text{ \AA}$ . Sur la figure 26a, à ces taches fondamentales s'ajoutent des satellites, correspondant sensiblement à une multiplication par trois des paramètres directs  $a$  et  $b$ , et ayant des intensités du même ordre de grandeur suivant les axes et en dehors des axes. Dans ce cristallite, il semble donc que la modulation observée soit, comme dans le cas du composé dopé au cobalt BICOVOX.15<sup>23</sup>, bidimensionnelle avec un vecteur de modulation  $\vec{q} \approx 0.66(n\vec{a}^* + m\vec{b}^*)$ .

Par contre, sur la fig26b, relative à un autre cristallite, les taches satellites de la direction 1 sont nettement plus intenses que celles de la direction 2 et de l'intérieur de la maille de base, mais la périodicité demeure identique à celle de la figure précédente. Un tel cliché peut s'interpréter comme résultant de la superposition de deux domaines possédant chacun une modulation monodimensionnelle du type  $\vec{q} \approx 0.66\vec{a}^*$  ou  $0.66\vec{b}^*$ , se correspondant par une rotation de  $90^\circ$ . En d'autres termes, il s'agirait de l'observation d'une macle dont les deux individus seraient de taille différente, ou apparaîtraient différentes en raison de la position non symétrique de l'ouverture du microscope par rapport à cette macle. L'existence de taches satellites faibles à l'intérieur de la maille de base serait due au phénomène de double diffraction. Nous pouvons également noter l'existence de traînées de diffusion accompagnant les taches selon la direction1 (soulignées par des flèches).

---

<sup>28</sup> Y. L. Yang, L. Qiu, W.T.A. Harrison, R. Christoffersen et A.J. Jacobson, J. Mater. Chem., 1997, 7(2), 243-248

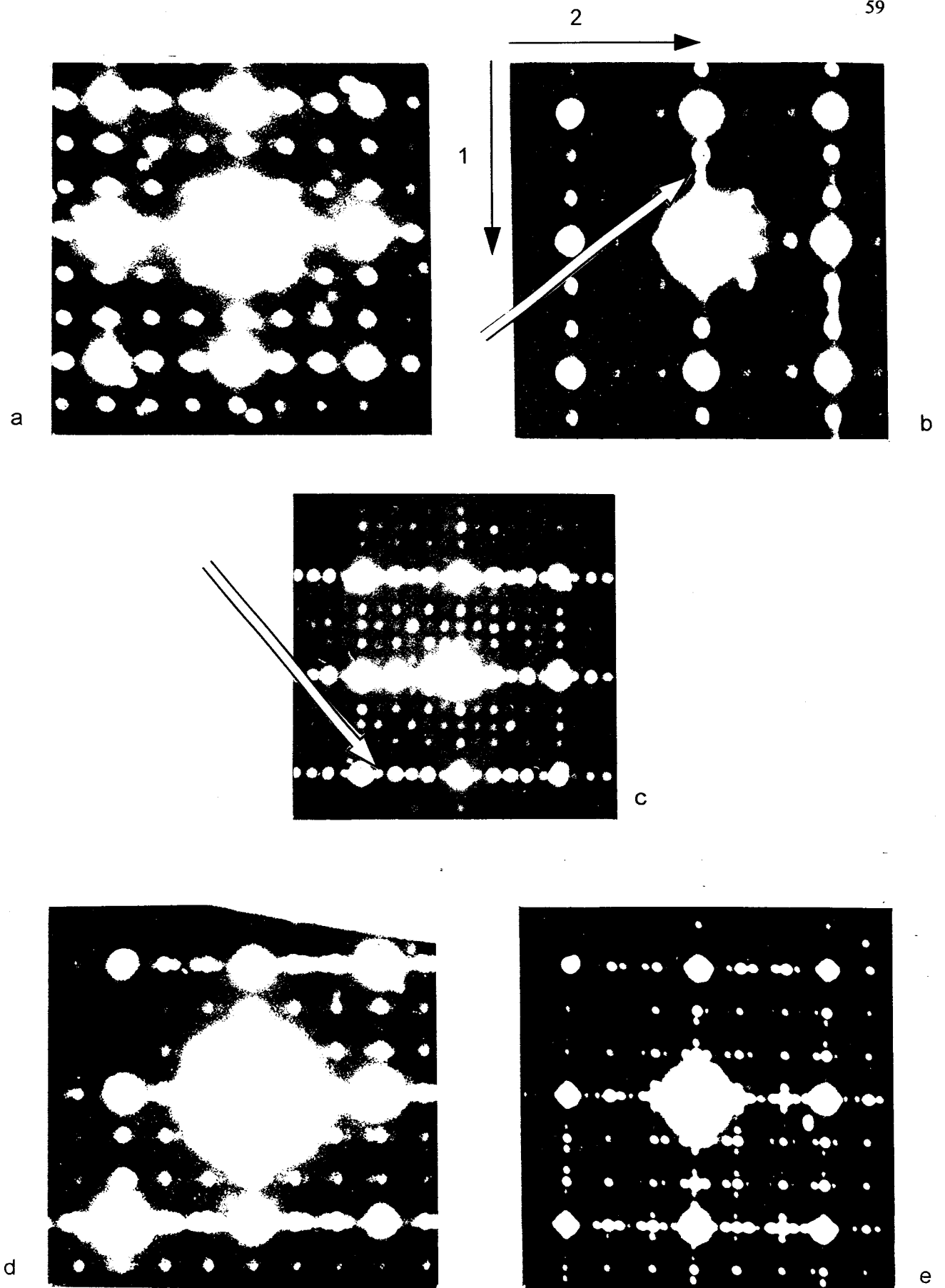


Figure 26 a-b-c-d et e: cliché MET de quelques cristaux d'un même composé BIZNVOX  $y=0$   $x)0.125$  faisant apparaître différents phénomènes

L'interprétation de la figure 26c peut se baser sur celle de la précédente (26b), avec caractérisation d'une macule de deux individus de volumes différents mais possédant chacun la même modulation monodimensionnelle  $\approx 0.66 \bar{a}^*$  (ou  $0.66 \bar{b}^*$ ), en accord avec les résultats de la diffraction X sur poudre. Mais entre les taches de modulation, apparaissent (marquées par des flèches) des taches supplémentaires nettement moins intenses mais conduisant à un doublement de la périodicité dans l'espace direct. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus pour  $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ <sup>6</sup> qui présente également une "surstructure" très nette  $3\bar{a}$ , et une autre nettement moins intense  $6\bar{a}$  (fig2 p2).

Enfin les clichés 26d et 26e révèlent des zones dans lesquelles la périodicité est beaucoup plus complexe. Les satellites de base caractérisant la modulation  $\bar{q} \approx 0.66 \bar{a}^*$  (ou  $0.66 \bar{b}^*$ ) sont encadrés par d'autres satellites suivant une direction (fig26d) ou deux directions perpendiculaires (fig26e).

### 5.2.3. Information recueillies par microscopie électronique haute résolution

En résumé, si la modulation observée par diffraction des rayons X sur poudre  $\bar{q} \approx 0.66 \bar{a}^*$  se retrouve systématiquement en microscopie électronique à transmission, il ne s'agit en fait que d'une première approximation, la réalité s'avère beaucoup plus complexe et beaucoup plus inhomogène.

Une étude en imagerie haute résolution a été tentée sur cette même composition, en dépit des difficultés rencontrées précédemment dans une tentative similaire sur  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ <sup>6</sup> : la focalisation du faisceau électronique nécessaire à l'obtention d'images, combinée au vide expérimental poussé ayant conduit à l'observation systématique de phases réduites contenant plus ou moins de  $\text{V}^{\text{IV}}$ , plutôt qu'à celle de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Malgré ce risque inhérent à la grande labilité des atomes d'oxygène du feuillet de type perovskite dans cette famille de matériaux, nous avons observé que le dopage de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  par du zinc augmentait la résistance à la réduction thermodynamique et/ou cinétique des phases, comme nous l'exposerons dans le prochain chapitre. Ce point favorable nous a donc encouragé à étudier les BIZNVOX en haute résolution.

L'appareillage utilisé pour cette étude (Jéol 4000EX) permet de sélectionner une surface d'observation nettement plus faible que le précédent. Ainsi, dans un même cristallite, les clichés de diffraction 27a et 27b ont été obtenus.

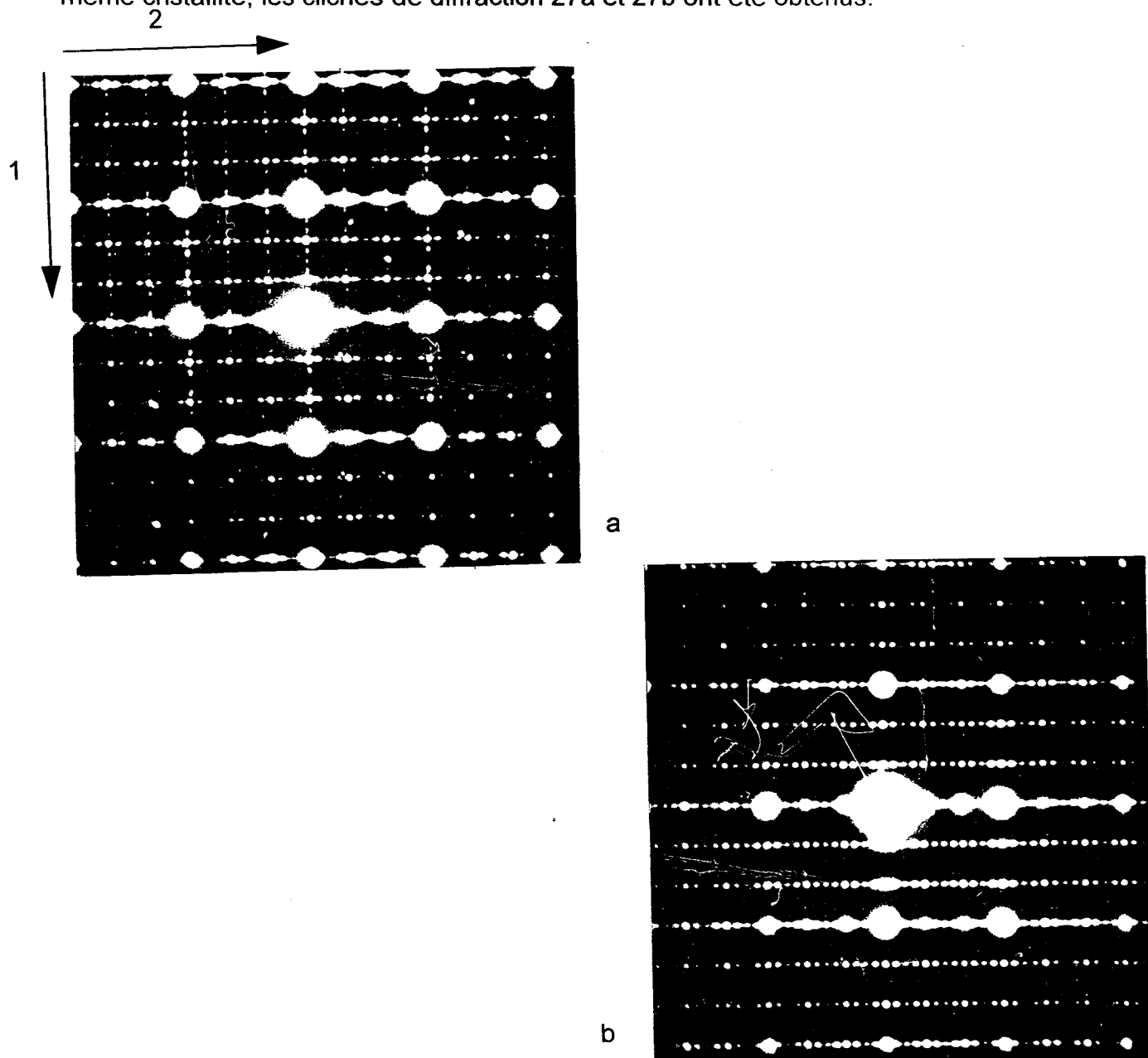


Figure 27 a et b : Clichés de diffraction de deux zones d'un même cristallite de BIZNVOX.125

Sur la fig27a, les intensités des taches de modulation sont différentes suivant les directions 1 et 2, ce qui peut s'interpréter par la présence d'une macle constituée par l'association de deux individus orientés perpendiculairement, chacun étant caractérisé par une modulation monodimensionnelle. Les taches situées à l'intérieur de la maille de base sont dues à un phénomène de double diffraction. La modulation la plus intense est du type  $\bar{q} \approx 0.66\bar{a}_m^*$  mais une modulation additionnelle, moins

intense, de périodicité environ quatre fois plus petite est également visible. L'image correspondante à cette zone (fig27c) montre sans ambiguïté une macle à 90°.

Zone non maclée

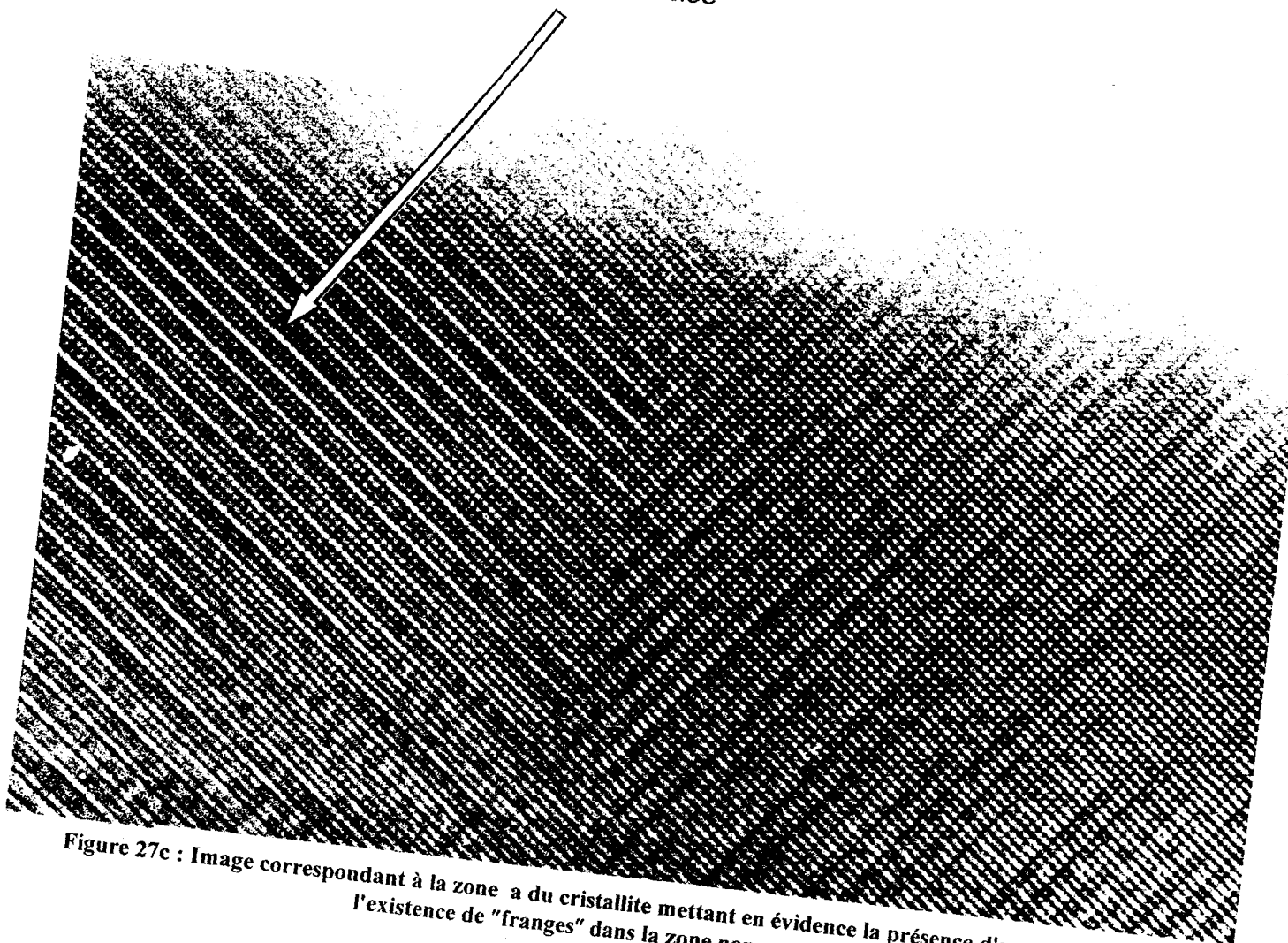
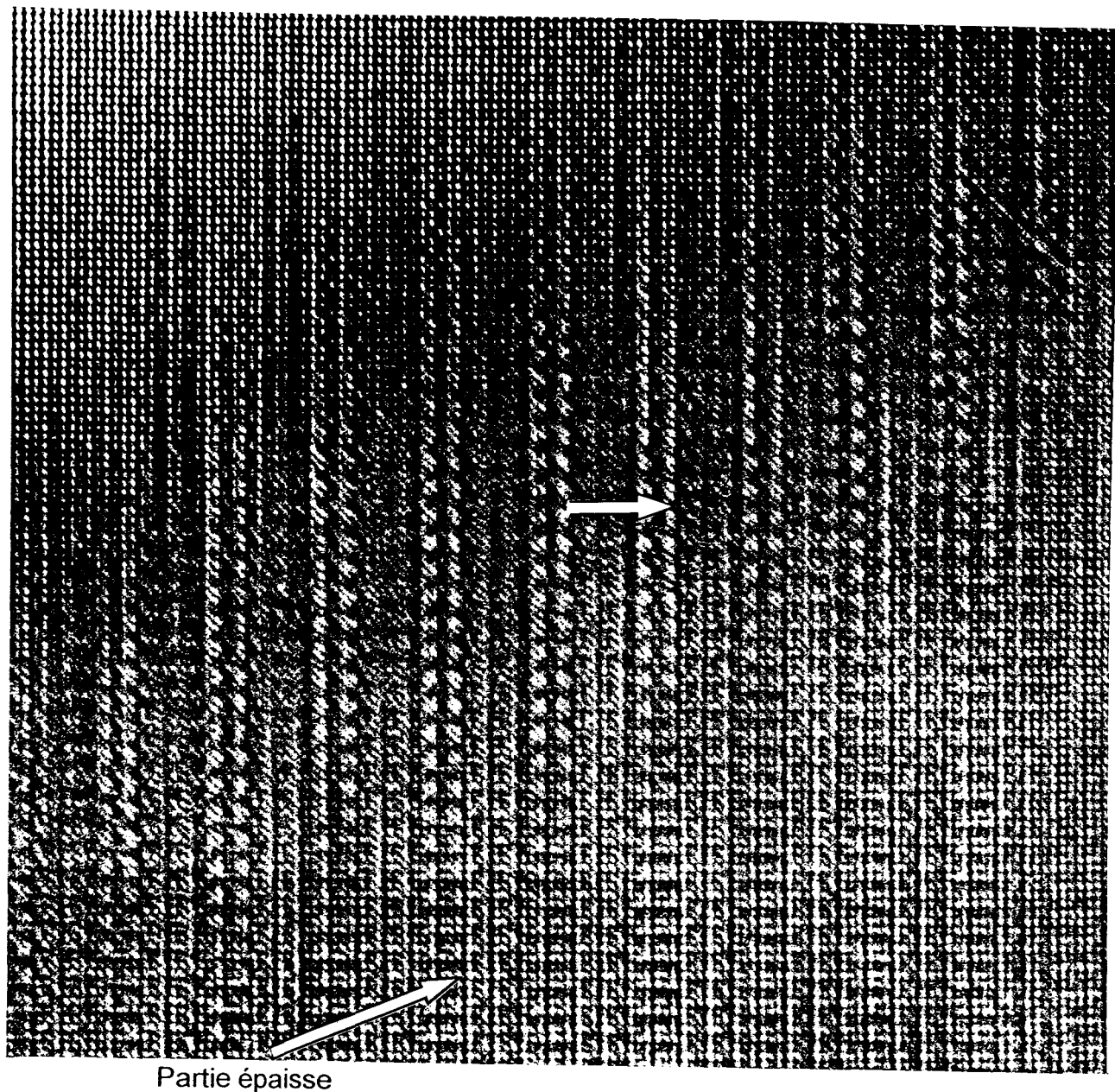


Figure 27c : Image correspondant à la zone a du cristallite mettant en évidence la présence d'une macle et l'existence de "franges" dans la zone non maclée

Le cliché de diffraction de la région 2 (fig27b) est caractérisé par des satellites d'intensités équivalentes. Une modulation bidimensionnelle apparaît clairement correspondant à une périodicité  $3\bar{a}$  (ou  $\bar{b}$ ) dans une direction, associée à une périodicité  $12\bar{b}$  (ou  $\bar{a}$ ) dans la direction perpendiculaire. L'image correspondante est reproduite sur la fig 27d.



Partie épaisse

Figure 27d : Image correspondant à la zone b du cristallite présentant une superpériodicité

La maille de base de paramètres  $a_m \approx b_m \approx 5.55 \text{ \AA}$  étant faces centrées, la distance entre deux points clairs correspond donc à une périodicité d'environ  $2.7 \text{ \AA}$ , nettement observable dans la partie épaisse du cristallite (en bas de la figure). Mais une autre modulation s'ajoute à la précédente dans la direction perpendiculaire (indiquée par les flèches). Dans la partie fléchée de la figure 27d nous voyons que l'origine de cette superpériodicité par 4 semble due à un glissement relatif des couches qui correspondrait, à cette échelle, à un superdéfaut.



Si nous revenons à la figure 27c, dans la région non maclée (moitié supérieure gauche) nous pouvons remarquer l'existence de franges régulières caractérisées par des rayures claires. Nous avons essayé de trouver la cause de l'existence de telle images en effectuant des simulations grâce au programme MAC TEMPAS.

Comme nous l'avons décrit ci-dessus, la principale modulation observée est très proche d'une surstructure  $3\bar{a}$  telle qu'existant dans les phases  $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . De plus, en complément de cette modulation relativement intense, d'autres modulations d'intensité plus faible mais correspondant à une superpériodicité de type  $6\bar{a}$ ,  $12\bar{a}$ , ont également été mises en évidence. Là encore, une similitude certaine avec les résultats relatifs à  $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ <sup>6</sup> apparaît clairement. D'où les tentatives de simulation réalisées en essayant de nous appuyer sur les connaissances relatives à cette phase non dopée.

Le premier modèle que nous avons utilisé est basé sur la maille idéalisée, présentée au début de ce chapitre, caractérisée par une maille  $a*b*c$  de symétrie Fmmm, avec les coordonnées atomiques suivantes :

Atome	x	y	z
Bi	0.0085	0.0238	0.1691
V	0.5406	0.0571	0
O(1)	0.25	0.25	0.25
O(2)	0.208	0.164	0
O(3)	0.387	0.087	0.097

Dans cette description idéalisée, les couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  sont parfaitement régulières et en particulier les ions  $\text{Bi}^{3+}$  se trouvent rigoureusement à la verticale des centres des carrés constitués par les atomes d'oxygène O(1) de ces couches. Aucune combinaison épaisseur de l'échantillon/défocalisation du faisceau d'électrons ne permet de reproduire le système de franges observé.

Le deuxième modèle testé reposait sur la même symétrie de maille mais avec une distribution statistique des ions vanadium et zinc correspondant à la stoechiométrie du matériau. S'il est alors possible d'obtenir par simulation un système de franges tel que celui correspondant à l'épaisseur  $100\text{\AA}$ , le contraste de la figure expérimentale n'est néanmoins pas reproduit (fig28).

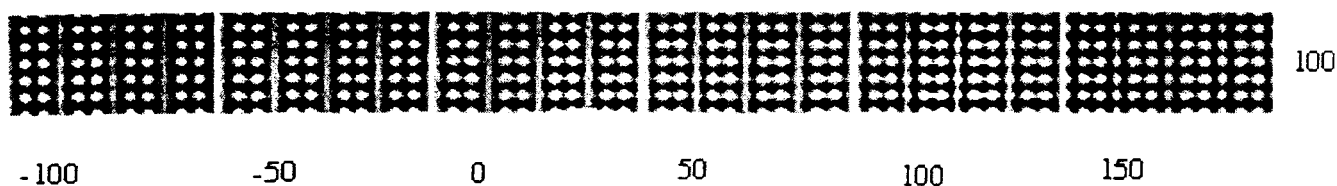


Figure 28 : Simulation dans la maille de base  $a*b*c$  avec répartition statistique des atomes de vanadium et de zinc pour une épaisseur de  $100\text{\AA}$

Le troisième modèle utilisé est celui de la structure de la phase  $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  telle que déterminée à partir de données de diffraction des rayons X sur monocristal<sup>29</sup>, dans lequel les raies de surstructure  $3\bar{a}$  n'apparaissent que dans une seule direction. Bien que l'affinement de la structure n'ait pu être mené à terme et qu'une incertitude demeure quant à la localisation exacte des atomes d'oxygène du feuillet de type perovskite, au niveau des ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{V}^{5+}$  une ondulation de ces ions par rapport au premier modèle apparaît clairement (fig29).

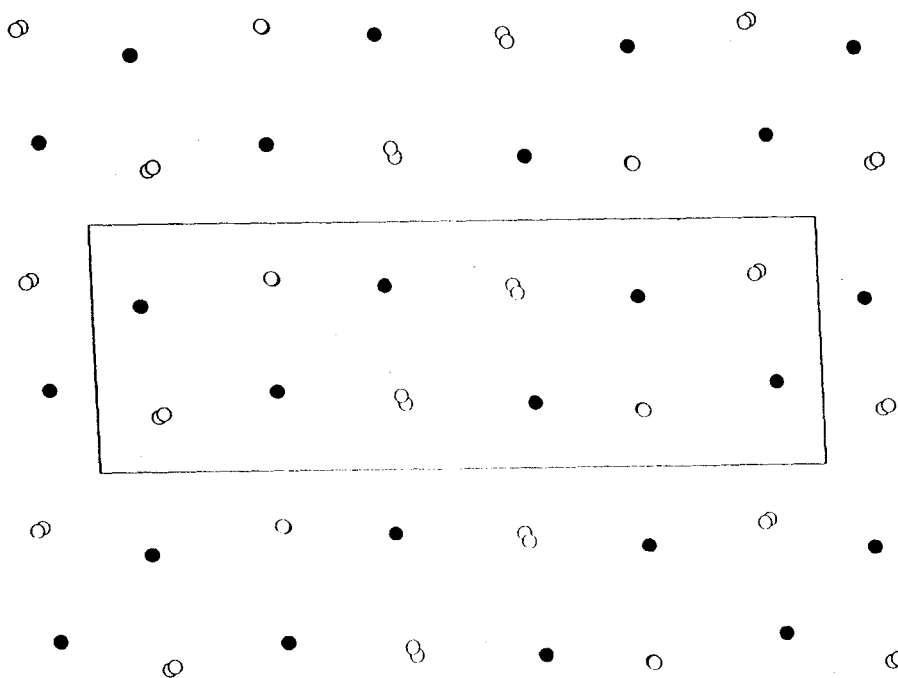


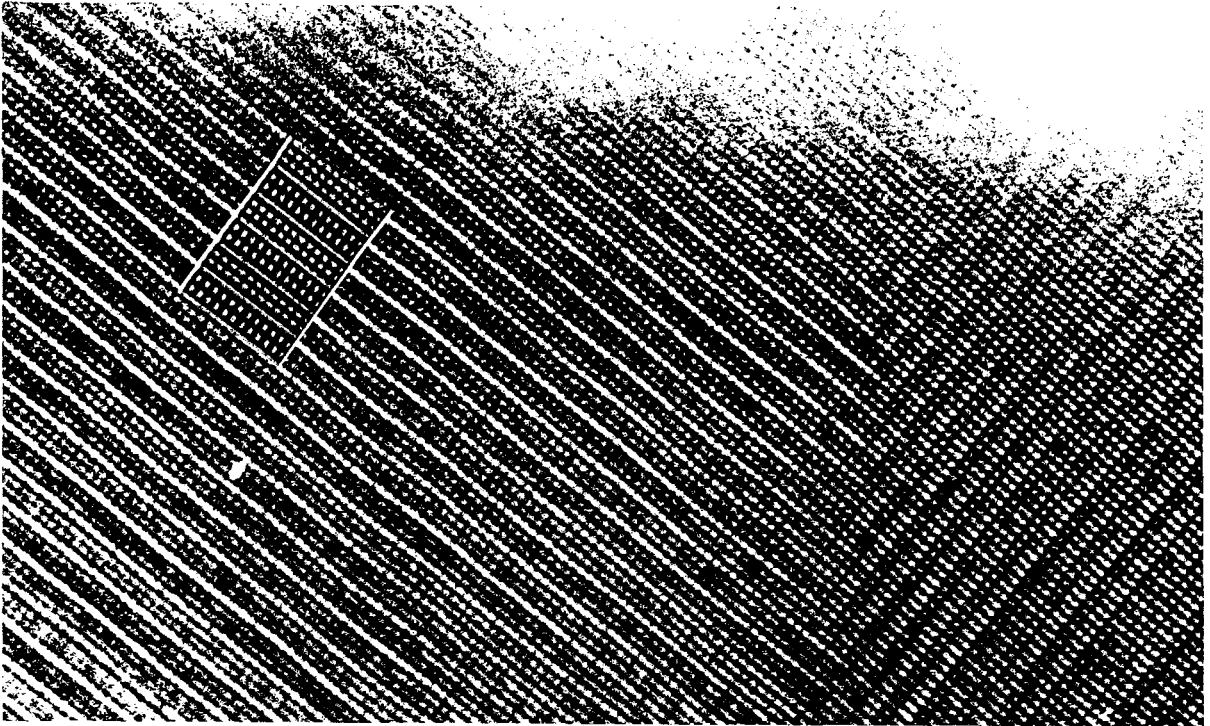
Figure 29 : Représentation de la position des atomes de deux couches de bismuth( $\circ$ ) encadrant une couche de vanadium( $\bullet$ ) dans la maille  $3a*b*c$

<sup>29</sup>G. Mairesse, G. Nowogrocki, résultats non publiés

Les caractéristiques cristallographiques de cette description sont reportées dans le tableau suivant :

a=16.579Å	b=5.597Å	c=15.258Å	$\gamma=90.08^\circ$
Groupe d'Espace A2			
Bi(1)	0.0825	0.2155	0.1600
Bi(2)	0.0896	0.7284	0.3180
Bi(3)	0.2493	0.7740	0.1636
B(4)	0.2475	0.2785	0.3294
Bi(5)	0.4220	0.2600	0.1667
Bi(6)	0.4163	0.7929	0.3297
V(1)	0.2484	0.3141	-0.0059
V(2)	0.9355	0.3303	-0.0072
V(3)	0.6006	0.2569	-0.0063
O1(1)	0	0	0.2349
O1(2)	0	0.5	0.2330
O1(3)	0.5	0	0.2290
O1(4)	0.5	0.5	0.2545
O1(5)	0.1636	-0.0397	0.2409
O1(6)	0.3288	0.0053	0.2534
O1(7)	0.3274	0.4826	0.2446
O1(8)	0.8231	0.4706	0.2496
O3(1)	0.2459	0.1855	0.0966
O3(2)	0.9324	0.1680	0.0885
O3(3)	0.6111	0.3395	0.0961
O3(4)	0.3901	0.2946	0.3878
O3(5)	0.0790	0.3093	0.3970
O3(6)	0.7906	0.3526	0.4007
O2(1)	0.5014	0.0949	0.0049
O2(2)	0.6577	0.0356	0.0211
O2(3)	0.0459	0.3480	-0.0095
O2(4)	0.3404	0.4190	0.0377
O2(5)	0.4973	0.4243	-0.0256
O2(6)	0.8158	0.4303	-0.0114

La modélisation obtenue en utilisant les seules positions atomiques des cations  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$  et des atomes d'oxygène O1 des couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  et la combinaison épaisseur 40Å/défocalisation -600 présente des ressemblances frappantes avec l'image expérimentale (fig30).



**Figure 30: Résultats de la simulation tenant compte de “l’ondulation” des atomes de bismuth**

Ce dernier résultat est en accord avec nombre de données expérimentales sur les BIZNVOX et en particulier avec l’intensité relativement élevée des raies de modulation observées par diffraction des rayons X sur poudre. En effet, une modulation de composition jouant sur un ordre entre les atomes de vanadium et de zinc ne serait que difficilement observable par cette technique étant donné la faible différence entre ces deux atomes, très proches dans la classification périodique. Par contre une modulation displacive impliquant les ions lourds  $\text{Bi}^{3+}$  en particulier s’accorde bien avec les données des deux techniques.

L’étude des phases de type  $\alpha$  ou  $\beta\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , permet aussi d’observer une modulation de base en accord avec les observations de la diffraction des rayons X sur poudre, mais associée à d’autres systèmes de modulation beaucoup plus complexes.

En conclusion, cette étude par microscopie électronique, rendue possible par la relative stabilité du matériau dans un environnement réducteur, révèle, qu’à l’échelle atomique, les environnements oxygénés des ions  $\text{V}^{5+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  sont

probablement très complexes mais que les modifications locales introduites par le dopant  $Zn^{2+}$  se répercutent sensiblement sur les positions des cations  $Bi^{3+}$  dans les couches  $Bi_2O_2^{2+}$ .

Si l'intensité des raies de modulation dans le cas des BIZNVOX pouvait apparaître comme un cas de figure a priori favorable à une étude structurale précise dans la maille réelle, hypothèse confortée par le caractère monodimensionnel des modulations observées par diffraction des rayons X sur poudre, la réalité est beaucoup plus dissuasive. L'existence systématique de macles, de domaines caractérisés par de nombreuses modulations, explique les difficultés rencontrées pour décrire la structure de matériaux aussi désordonnés. Nos résultats s'inscrivent dans la lignée des conclusions tirées des études antérieures sur  $Bi_4V_2O_{11}$  et les phases dopées au cuivre<sup>9</sup>, cobalt<sup>24</sup> ou manganèse<sup>28</sup> : les phases stabilisées par dopage, qu'elles soient de type structural  $\beta$  ou  $\gamma$ , sont constituées de domaines "ordonnés" distribués dans des matrices désordonnées. L'ordre et l'importance relative des différents domaines sont fortement dépendants de l'histoire thermique du matériau qui s'apparente en cela beaucoup aux phases vitreuses. Nous reviendrons sur cette conclusion dans le chapitre suivant lors de l'étude de conduction ionique et la transition dite  $\gamma' \rightarrow \gamma$  entre les phases "ordonnées" de basse température, et celles désordonnées de haute température.

#### 5.2.4. Informations recueillies par diffraction des neutrons sur poudre

Lors de l'étude en diffraction des neutrons sur le composé  $Bi_2(V_{1-x-y}Zn_xBi_y)O_z$  avec  $x=0.2$  et  $y=0.053$ , il apparaît des raies supplémentaires qui ne sont pas prises en compte par le modèle structural (fig19 p45). L'étude en diffraction des neutrons suivant la température menée par C. Muller sur le BICOVOX.15<sup>24</sup> montre que ces raies disparaissent au delà de 550°C environ. Ce sont des raies de modulation caractéristiques du type structural  $\gamma'$  qui disparaissent donc à la transition  $\gamma' \rightarrow \gamma$ . C Muller a mis en évidence, par diffraction neutronique, une modulation de coefficient  $\delta \approx 0.34$  dans les deux directions  $\bar{a}$  et  $\bar{b}$  ce qui est en accord avec la symétrie quadratique de ce type structural.

Si le profil du diffractogramme pour le composé  $Bi_2(V_{1-x-y}Zn_xBi_y)O_z$  avec  $x=0.2$

et  $y=0.053$  est affiné dans une maille  $3a*3b*c$ , une très bonne adéquation entre les profils observé et calculé (fig31) est obtenue. Une modulation du même type que celle observée dans les  $\gamma'$ -BICOVOX existe donc dans nos composés de type  $\gamma'$  avec un coefficient du vecteur de modulation proche de 0.33.

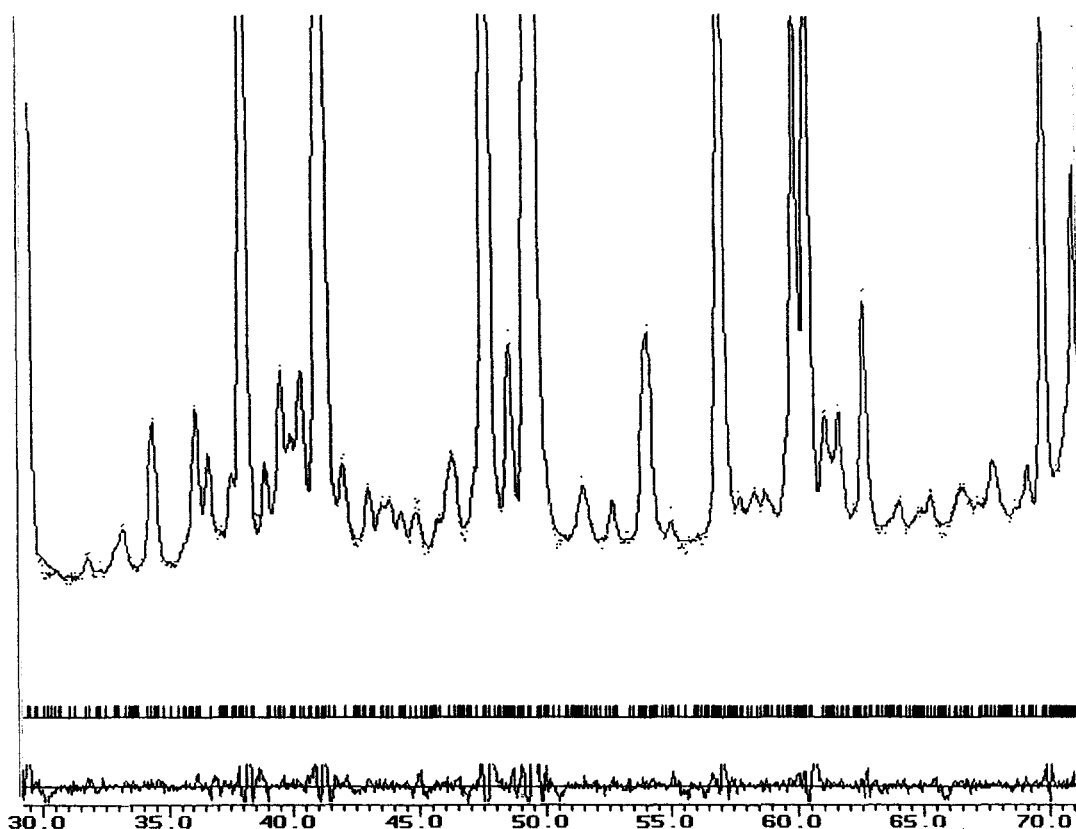


Figure 31: Ecart entre profil expérimental et calculé du composé  $\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Bi}_y)\text{O}_z$  avec  $x=0.2$  et  $y=0.053$  affiné dans la maille  $3a*3b*c$

Les raies de modulation, nettement visibles par diffraction des neutrons, ne le sont pas en diffraction des rayons X. Il semble donc que, dans ce cas, les modulations soient essentiellement liées à un ordre des atomes d'oxygène.

Par ailleurs, sur le diagramme de diffraction des neutrons, obtenu pour le composé  $\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Bi}_y)\text{O}_z$  avec  $x=0.2$  et  $y=0.053$  (fig32), nous observons que le bruit de fond n'évolue pas de façon régulière avec  $2\theta$ . Ce phénomène a également été observé par C. Muller<sup>24</sup> avec le BICOVOX.15. Comme le désordre statique est trop important, l'ordre à grande distance engendrant les réflexions de Bragg laisse la

place à un ordre à courte distance caractérisé par des distances de corrélation de paires d'atomes complètement désordonnés. Il est possible de relier la position du maximum atteint par le bruit de fond à cette distance de corrélation de paires. Dans notre cas, le bruit de fond présente un maximum à  $2\theta \sim 45^\circ$ , ce qui correspond à une distance de corrélation de paires d'environ  $2.5\text{\AA}$ . Cette distance est caractéristique de celle entre deux atomes d'oxygènes voisins. La structure de ces matériaux peut être décrite comme formée par l'association d'un réseau rigide à l'origine des pics de Bragg, auquel se superpose un sous-réseau d'oxygène présentant un désordre quasi-liquide.

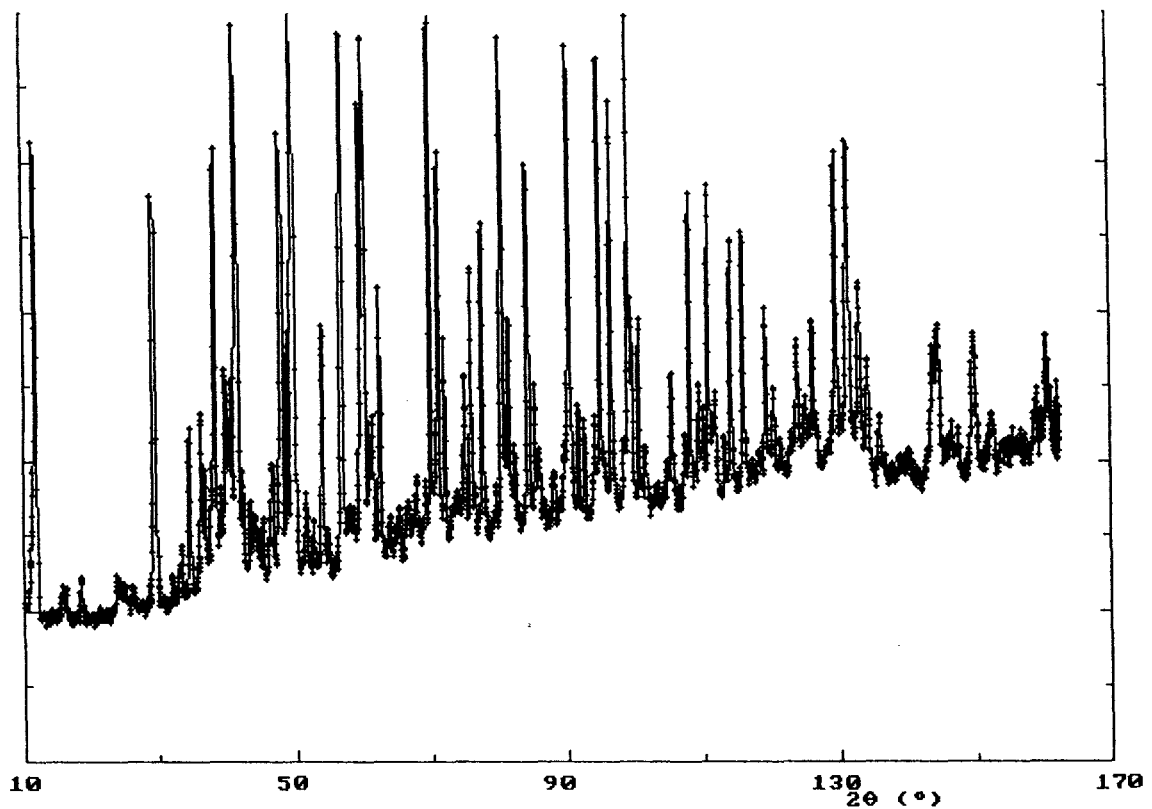


Figure 32 : Bruit de fond dans le spectre de diffraction des neutrons pour le composé  $\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Bi}_y)\text{O}_z$  avec  $x=0.2$  et  $y=0.053$

Les composés  $\gamma'$ -BIZNVOX sont donc constitués d'un sous réseau rigide à l'origine des réflexions de Bragg et d'un sous-réseau désordonné à l'origine des modulations du bruit de fond.

### 5.3. Cas des BITIVOX

Comme pour les BIZNVOX, on observe, sur les spectres de diffraction des rayons X sur poudre, les raies caractéristiques des phases  $\alpha$ . Il est possible d'indexer ces raies en utilisant le modèle de De Wolff avec une modulation suivant  $\bar{a}$ :

$$\bar{G} = h\bar{a}_m^* + k\bar{b}_m^* + l\bar{c}_m^* + m\bar{q} \quad \text{avec } \bar{q} = \delta\bar{a}_m^*$$

Ce modèle aboutit à une bonne corrélation entre  $2\theta_{\text{obs}}$  et  $2\theta_{\text{calc}}$  comme on le voit dans le tableau suivant pour un composé de type  $\alpha$  ( $y=0$   $x=0.050$ ).

hkl	$2\theta_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{obs}}$	I/I <sub>0</sub>	h k l m	$2\theta_{\text{calc}}$ avec indexation en 4 indices
002	11.54	11.55	8		
311	23.33	23.33	12		
<b>113*</b>	<b>24.17</b>	<b>24.13</b>	<b>3</b>	<b>113<math>\bar{1}</math></b>	<b>24.13</b>
<b>213*</b>	<b>25.92</b>	<b>25.75</b>	<b>1</b>	<b>213<math>\bar{2}</math></b>	<b>25.76</b>
313	28.62	28.62	100		
020	31.94	31.94	15		
600	32.37	32.37	25		
<b>220*</b>	<b>33.76</b>	<b>33.82</b>	<b>2</b>	<b>0201</b>	<b>33.83</b>
022	34.06	34.05	4		
602	34.47	34.47	4		
006	35.12	35.11	16		
320	35.93	35.93	2		
315	37.16	37.16	16		
024	39.85	39.85	6		
604	40.21	40.21	6		
620	46.11	46.11	17		
622	47.70	47.69	7		
026	48.19	48.20	18		
606	48.50	48.49	16		
<b>226*</b>	<b>49.51</b>	<b>49.56</b>	<b>3</b>	<b>0261</b>	<b>49.56</b>
326	51.11	51.12	2		
331	52.01	52.01	4		
911	52.59	52.59	4		
<b>426*</b>	<b>53.31</b>	<b>53.22</b>	<b>2</b>	<b>226<math>\bar{1}</math></b>	<b>53.21</b>
333	54.90	54.90	16		
913	55.46	55.46	22		
028	58.33	58.33	3		
608	58.60	58.60	3		
319	59.09	59.09	25		
626	59.23	59.23	15		

Tableau 11 : réflexions observées et calculées pour le composé  $\alpha$ -BITIVOX  $y=0$   $x=0.050$  dans la maille  $3a=16.581$ ,  $b=5.600$ ,  $c=15.320$ .Å pour l'indexation en 3 indices et dans la maille  $a$ ,  $b$ ,  $c$  pour l'indexation en 4 indices Le vecteur de modulation étant égal à 0.679



En s'intéressant à la raie de modulation la plus intense ( $113\bar{1}$ ) et en suivant l'évolution du coefficient du vecteur de modulation  $\delta$  avec le taux de titane  $x$  en phase  $\alpha$  ( $y=0$ ), les mêmes observations que pour les BIZNVOX peuvent être faites. Le vecteur de modulation  $\delta$  varie linéairement avec la teneur en zinc et l'extrapolation en  $x=0$  de la droite  $\delta=f(x)$  conduit à la valeur  $\delta=0.66$  connue pour le composé  $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .

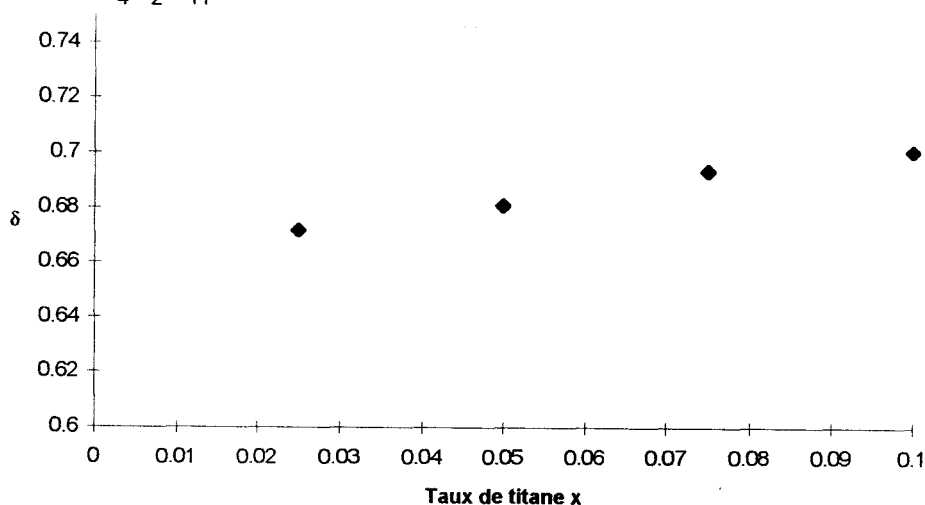


Figure 33 : Valeur du coefficient du vecteur de modulation  $\delta$  suivant le taux de titane

N'ayant que deux composés de type  $\beta$ -BITIVOX ( $y=0.035$  et  $x=0.050$  ou  $x=0.075$ ), il est délicat de tirer des conclusions sur les composés de ce type. Cependant les valeurs du coefficient du vecteur de modulation  $\delta$  pour ces deux composés sont proches de celle observée pour  $\beta\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ( $\delta=0.5$ ).

Ces résultats permettent de conclure que des phases incommensurables de type  $\alpha$  et  $\beta$ -BITIVOX ont été stabilisées à température ambiante.

## 6. Conclusion

Les domaines de solution solide BIZNVOX et BITIVOX ont été établis. Dans les deux cas, la teneur maximale en substituant zinc ou titane est  $x_{\max}=0.250$ . Comme pour le BICOVOX, ces domaines de solution solide s'étendent dans une zone riche en bismuth grâce à la substitution partielle du vanadium par le bismuth. Les taux maxima de bismuth en site vanadium sont  $y=0.053$  pour les BIZNVOX et  $y=0.088$  pour les BITIVOX.

Pour les BIZNVOX, les raies de modulation caractéristiques des phases de type  $\alpha$  et  $\beta$  sont très visibles par diffraction des rayons X sur poudre et les domaines  $\alpha$  et  $\beta$  sont assez étendus sur la ligne  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_z$  pour pouvoir suivre l'évolution de la modulation. Cette dernière apparaît monodimensionnelle en diffraction des rayons X sur poudre ce qui laissait espérer que l'étude structurale dans la maille réelle pouvait être réalisable. Cependant, une étude complémentaire en microscopie électronique à transmission montre qu'on est en présence d'un phénomène beaucoup plus compliqué qu'il n'y paraît avec la diffraction des rayons X.

Une simulation d'imagerie haute résolution conduit à penser que ces modulations sont dues à une "ondulation" des atomes de bismuth ce qui explique qu'elle soit si visible en diffraction des rayons X sur poudre. Cette ondulation impose la superposition d'une onde de période incommensurable avec celle du réseau de base.

Des modulations dues au atomes d'oxygène sont, elles, observées en diffraction des neutrons sur un composé de type  $\gamma'$ -BIZNVOX.

Les BIZNVOX présentent donc divers types de modulation displacive dues aux atomes de bismuth ou d'oxygène. Ces modulations sont mono ou bidimensionnelles dans les directions  $\bar{a}$  et/ou  $\bar{b}$ . Ceci explique la difficulté à résoudre la structure de nos composés.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- F. Abraham, M.F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse et G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, 1988, 28/30, 529
- 2- F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse et G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, 1990, 40/41, 934
- 3- G. Mairesse, *Fast Ion Transport in Solids*, ed. B. Scrosati, Kluwer, Dordrecht, 1993, p.271
- 4- K.B.R. Varma, G.N. Subano, T.N. Guru Row et C.N.R. Row, *J. Mater. Res.*, 1990,5,2718
- 5- O. Joubert, A. Jouanneaux et M. Ganne, *Mater. Res. Bull.*, 1994, 29, 175
- 6- M. Huvé, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse et G.V Tandeloo, *J. Mater. Chem.*, 1996, 6(8), 1339
- 7- J.C. Boivin, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham et G. Nowogrocki, *ISSI Letter*, n°4, 14, 3 (1992)
- 8- T. Ihrada, A. Hammouche, J. Fouletier, M. Kleitz, J.C. Boivin et G. Mairesse, *Solid State Ionics*, 1991, 48, 257
- 9- E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. Fouletier, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham et G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, 1994, 70/71, 259
- 10- A.J. Francklin, A.V. Chadwick et J.W. Couves, *Solid State Ionics*, 1994, 70/71, 215
- 11- C.K. Lee, D.C. Sinclair et A.R. West, *Solid State Ionics*, 1993, 62, 193
- 12- R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel et J. Fouletier, *Solid State Ionics*, 1995, 78, 183
- 13- S. Lazure, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, C. Muller, M. Anne et P. Strobel, *J. Mater. Chem.*, 1995, 5, 1395
- 14- C.K. Lee, G.S. Lim et A.R. West, *J. Mater. Chem.*, 1994, 4(9), 1441-1444
- 15- N.P. Smolyaninov et I.N. Belyaev, *Russ. J. Inorg. Chem*, 8, 632-4 (1963)
- 16- N.P. Panchenko, V.F. Katkov, V. Kh. Kostyuk, N.A. Truseeva et A.V. Shmac'ko, *Ukr. Fiz. Zh.*, 28(7), 1091 (1983)
- 17- Ya.N. Blinovskov et A.A. Fotiev, *Zh. Neorg. Khim.*, 32, 254-256 (1987)

- 18- W. Zhou, D.A. Jefferson, M. Alario-Franco et J.M. Thomas, J. Phys. Chem, 91, 512-514(1987)
- 19- W. Zhou, J. of Solid State Chemistry, 87,44-54 (1990)
- 20- J. Yan, M. Greenblatt, Solid State Ionics 81(1995) 225-233
- 21- S. Lazure, Thèse soutenue à l'Université de Lille I en décembre 1996
- 22- N.Tancret, Thèse n° 1570 soutenue à l'université de Lille 1 en 1995
- 23- O. Joubert, A. Jouanneaux, M. Ganne, R.N. Vannier, G. Mairesse, Solid State Ionics 73 (1994) 309-318
- 24- C. Muller, Thèse soutenue à l'université Joseph Fourier - Grenoble I le 12 juillet 1996
- 25- H. Cailleau, cours "Structure et dynamique des phases incommensurables", Galerne 1989, Séminaire National de Chimie du Solide
- 26- R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, Journal of Solid State Chemistry 103, 441-446 (1993)
- 27- P.M. De Wolff, T. Janssen, A. Janner, Acta Cryst., (1981), A37, 625-636
- 28- Y. L. Yang, L. Qiu, W.T.A. Harrison, R. Christoffersen et A.J. Jacobson, J. Mater. Chem., 1997, 7(2), 243-248
- 29- G. Mairesse, G. Nowogrocki, résultats non publiés

**CHAPITRE 3 :**  
**ETUDE EN TEMPERATURE**  
**DES COMPOSES DE LA**  
**SOLUTION SOLIDE BIZNVOX**

# CHAP 3 : ETUDE EN TEMPERATURE DES COMPOSES DE LA SOLUTION SOLIDE BIZNVOX

## 1. ETUDE SOUS AIR

### 1.1. Rappels sur le comportement de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

#### 1.1.1. Diffraction des rayons X sur poudre

L'étude haute température de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ <sup>1</sup> en diffraction des rayons X sur poudre permet de mettre en évidence les transitions  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  et  $\beta \rightleftharpoons \gamma$  (fig1).

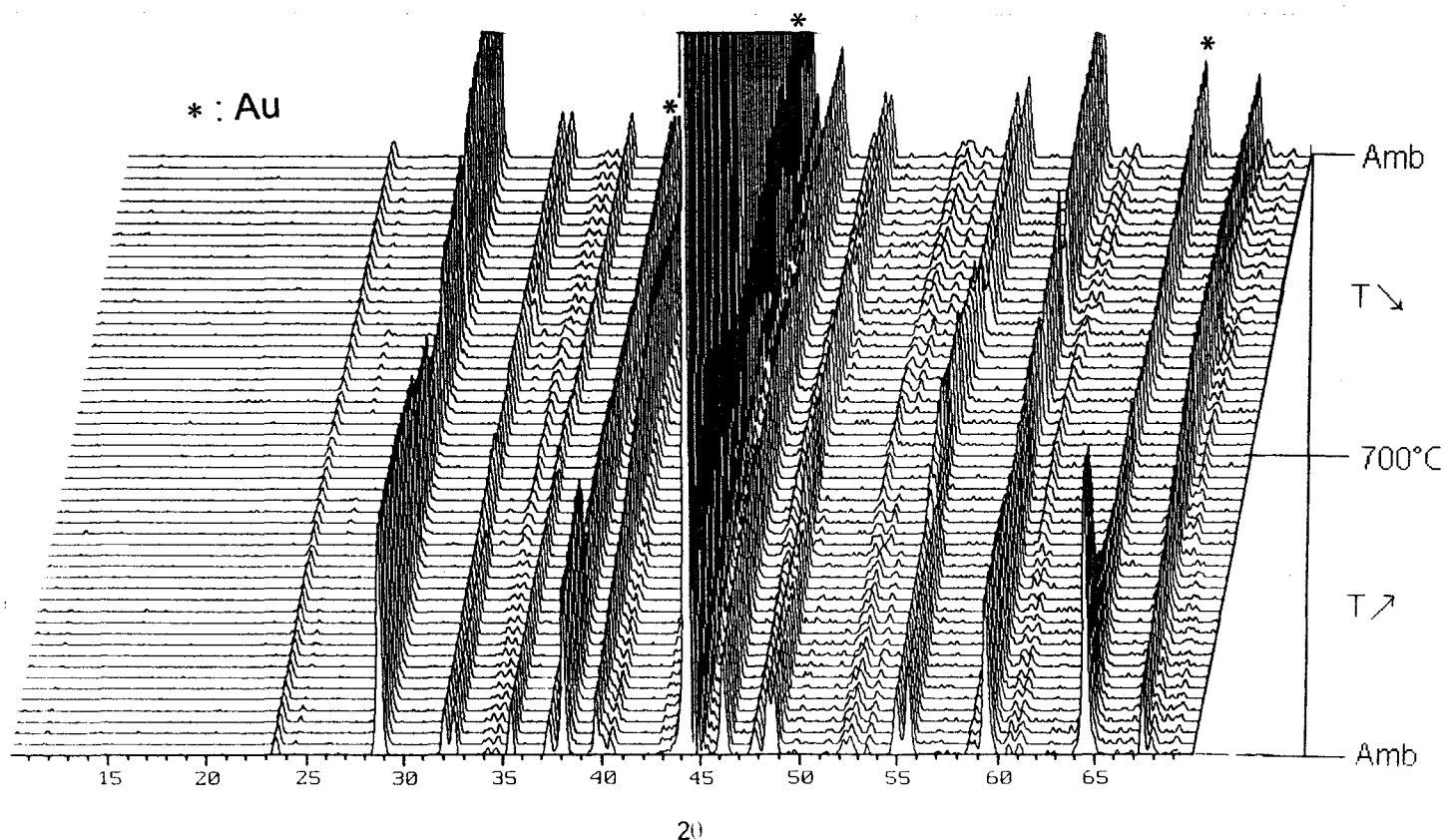


Figure 1 : Spectre D5000 de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  suivant la température

<sup>1</sup> R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, E. Pernot, M. Anne, M. Bacman, P. Strobel et J. Fouletier, Solid State Ionics 78 (1995), 183-189

Les thermodiffractogrammes présentés dans ce chapitre, ont été enregistrés avec un diffractomètre Siemens D5000 en configuration haute température. Les échantillons sont déposés sur une plaque d'or au centre du diffractomètre. Dans le cas des analyses sous air, la vitesse de chauffe est de  $0.4^{\circ}\text{C/s}$ .

En s'intéressant plus particulièrement au doublet 020/200 (fig2), on observe que les raies se resserrent lors de la transition  $\alpha \rightarrow \beta$  et en phase  $\gamma$ , seul un singulet est présent.

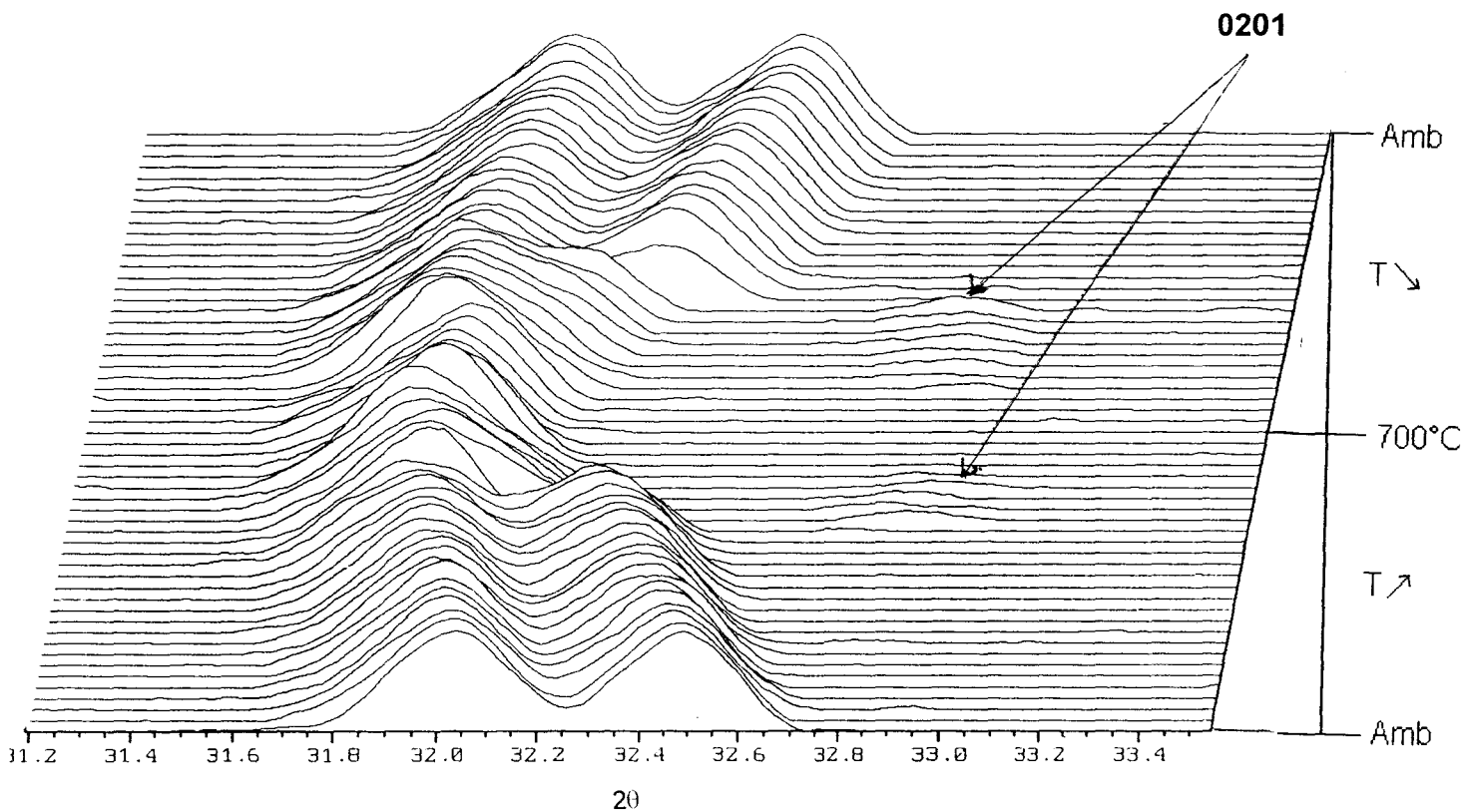


Figure 2 : Zoom sur le doublet 020/200 du spectre D5000 de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  suivant la température

L'évolution des paramètres de maille (calculés grâce au programme Fullprof en mode séquentiel) de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  suivant la température fait apparaître les transitions précédemment observées avec un phénomène d'hystérèse : le domaine de phase  $\beta$  est beaucoup plus étendu au refroidissement qu'au chauffage (fig3).

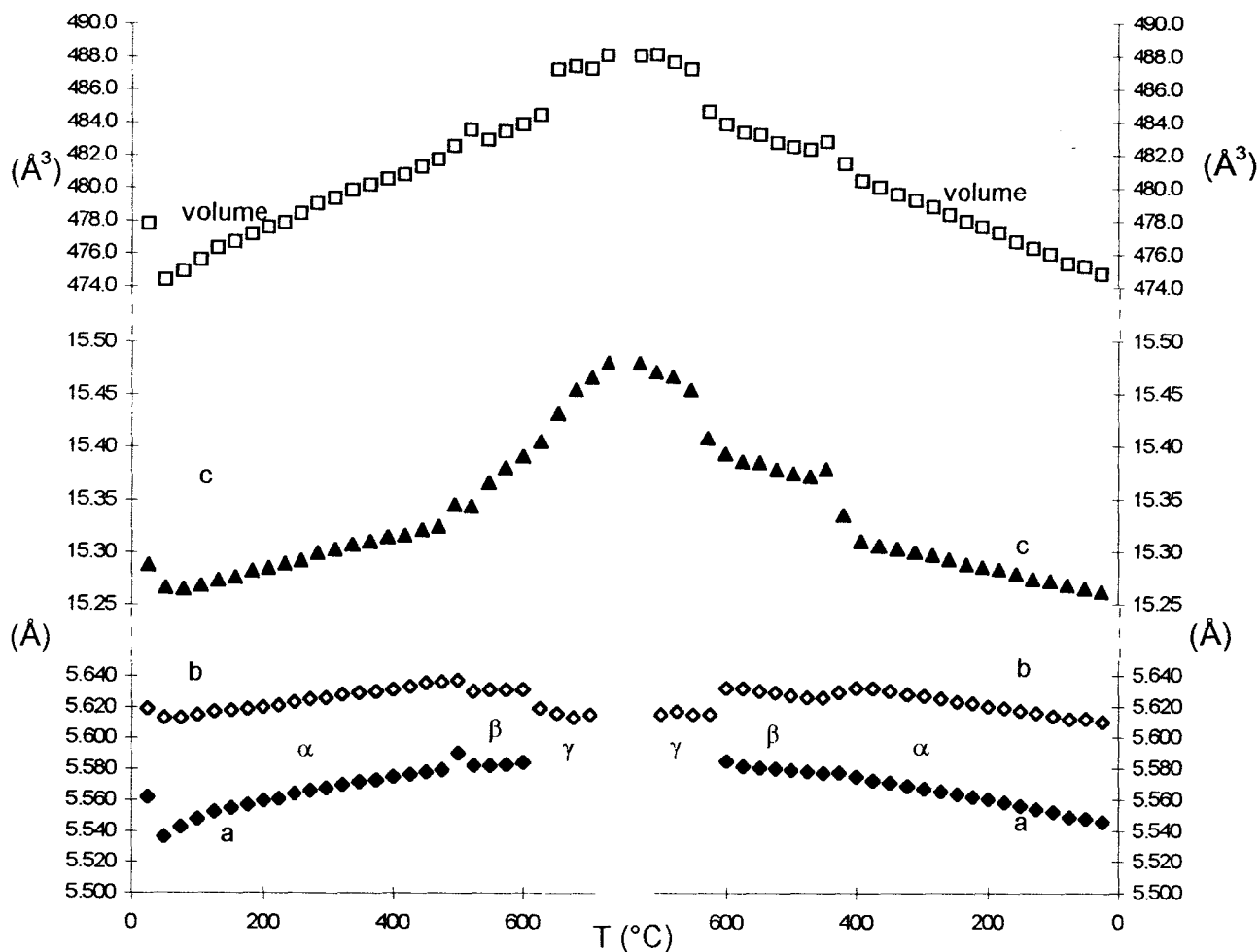


Figure 3 : Evolution des paramètres de maille de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  avec la température

### 1.1.2. D.S.C.

L'étude en DSC de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ <sup>2</sup> permet non seulement de retrouver les résultats précédents mais aussi de faire apparaître d'autres phénomènes (fig4).

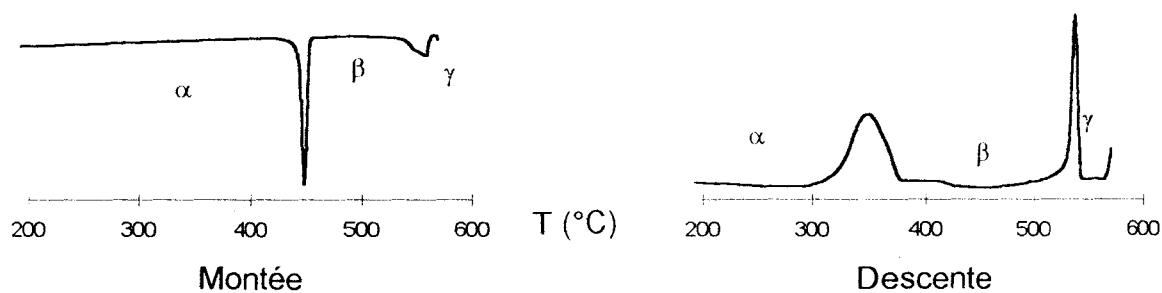


Figure 4 : DSC de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

<sup>2</sup> F. Abraham, M.F. Debrueille-Gresse, G. Mairesse et G. Nowogrocki, Solid State Ionics 28-30 (1988) 529-532



Deux pics endothermiques sont observés au chauffage, à 450°C et 570°C. Au refroidissement on retrouve un pic exothermique à 570°C mais la première transition est dédoublée : un léger saut vers 410°C et un phénomène exothermique à 400°C. On retrouve donc le phénomène d'hystérèse mais la transition  $\beta \rightarrow \alpha$  semble plus compliquée que ce qui avait été observé en diffraction des rayons X ; en effet, l'analyse D5000 haute température n'est pas assez sensible, et se fait avec une vitesse de chauffe trop importante (24°C/min), pour discerner des phénomènes si rapprochés.

### 1.1.3. Mesures de conductivité

Dans le domaine de la conduction ionique par ions oxydes, ce sont les zircons stabilisées qui font office de référence. Elles sont traditionnellement utilisées pour les jauges et capteurs à oxygène mais présentent des températures de travail élevées (>700°C).

Grâce aux caractéristiques structurales de sa forme haute température  $\gamma$  (symétrie élevée et présence intrinsèque de lacunes oxygénées),  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  s'avère posséder des propriétés de conduction au moins comparables à celles de zircons stabilisées dès 550°C (fig5). Cependant dès que la température décroît, les changements de phases  $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$  induisent l'établissement d'un ordre dans l'arrangement des polyèdres oxygénés autour des cations  $\text{V}^{5+}$ , et donc dans les lacunes, ce qui entraîne une nette dégradation de ses propriétés de conduction.

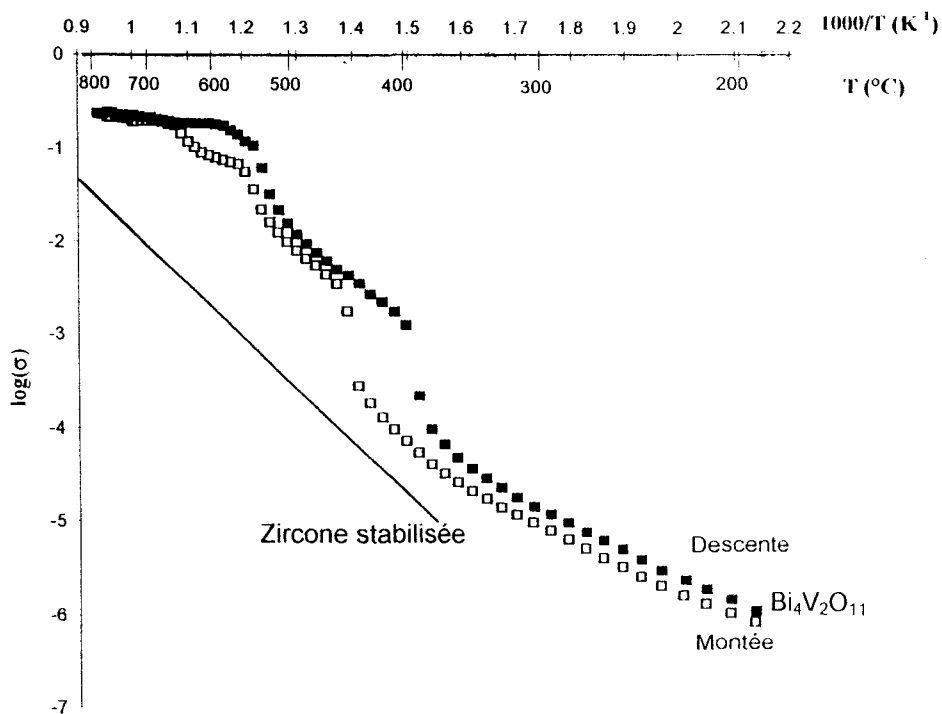


Figure 5 : Conduction ionique d'une zircone stabilisée à l'yttrium et de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

Les transitions  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  et  $\beta \rightleftharpoons \gamma$  sont mises en évidence par une variation de la conductivité et de l'énergie d'activation. Les températures de transition sont proches de celles de la DSC et le phénomène d'hystérèse est encore une fois observé.

La synthèse des BIMEVOX, en substituant partiellement le vanadium par un autre cation, permet, grâce à la stabilisation à température ambiante des phases désordonnées de type  $\gamma$ -BIMEVOX, d'améliorer les propriétés de conduction ionique de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ <sup>3</sup>.

Actuellement c'est avec le cuivre (BICUVOX.10) que les meilleures performances en conduction ionique ont été obtenues<sup>3</sup> (fig6).

<sup>3</sup> F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse et G. Nowogrocki, Solid State Ionics, 40/41 (1990) 934-937

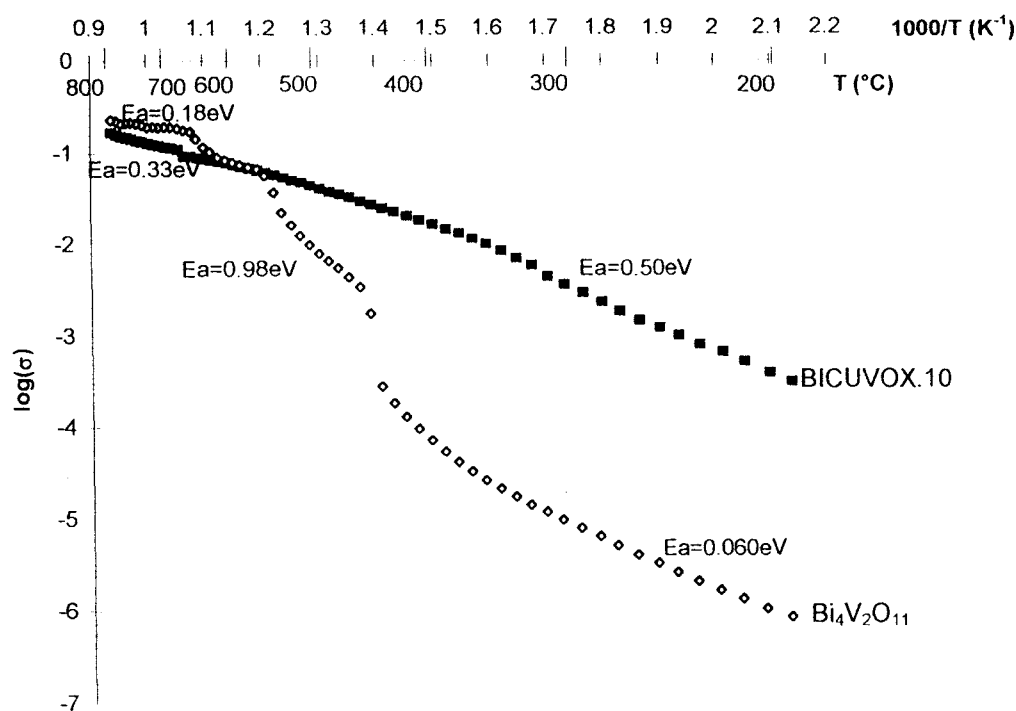


Figure 6 : Conduction ionique de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  et du BICUVOX.10

## 1.2. BIZNVOX

### 1.2.1. Diffraction des rayons X sur poudre

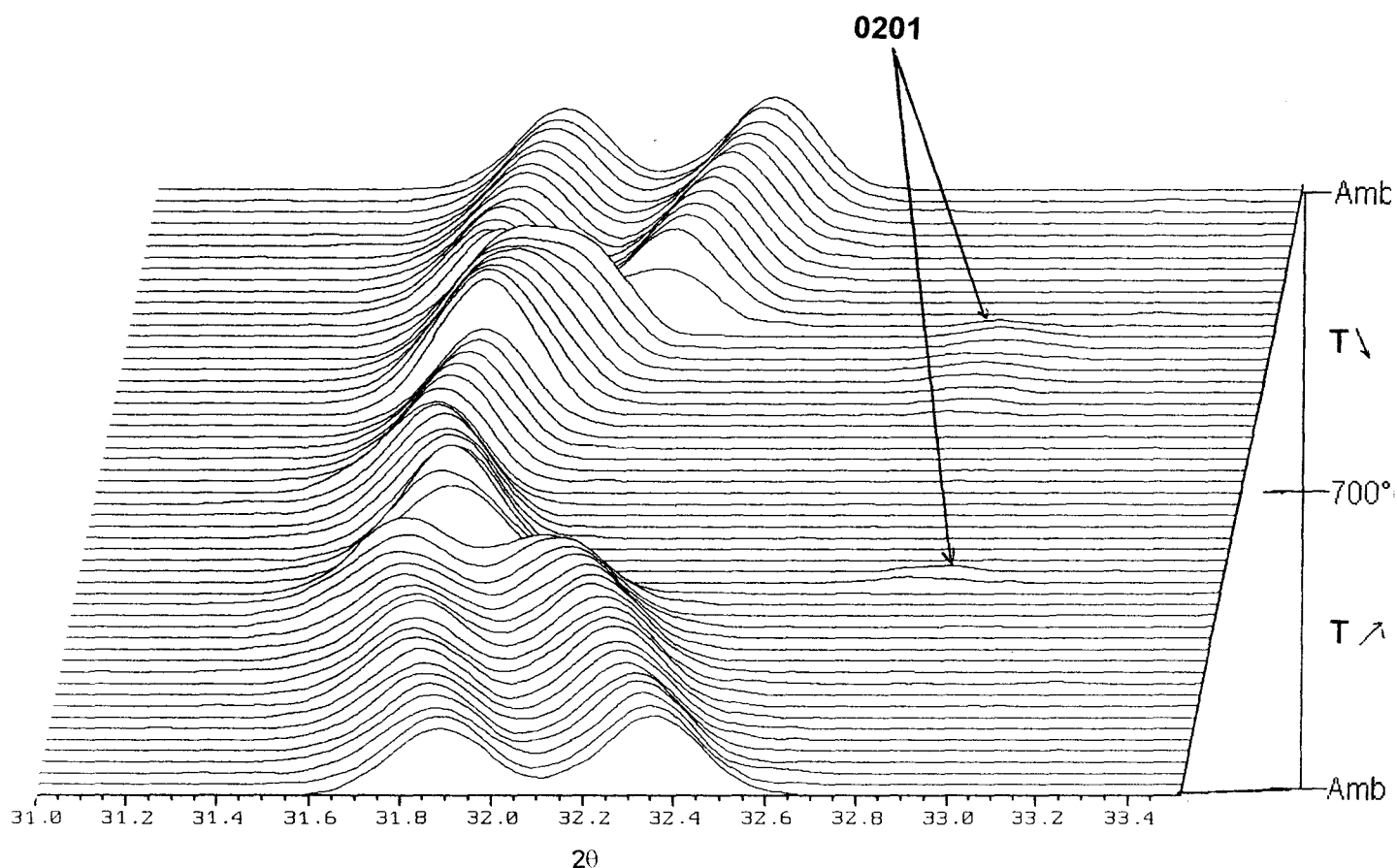
Comme pour  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ <sup>1</sup> ou le BICOVOX<sup>(4-5)</sup>, les transitions de phase sont facilement observables sur le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre suivant la température. Dans le cas des composés  $\beta$ -BIZNVOX les paramètres a et b sont si proches qu'il est difficile de se fier uniquement aux doublets pour savoir si on est en présence d'une phase  $\beta$  ou  $\gamma$ . Cependant les raies de modulation étant très nettement observables elles permettent de trancher.

Par exemple pour le composé  $y=0$   $x=0.025$  (phase  $\alpha$  à température ambiante), le doublet 020/200 (fig7) semble devenir un singulet vers 500°C. On peut

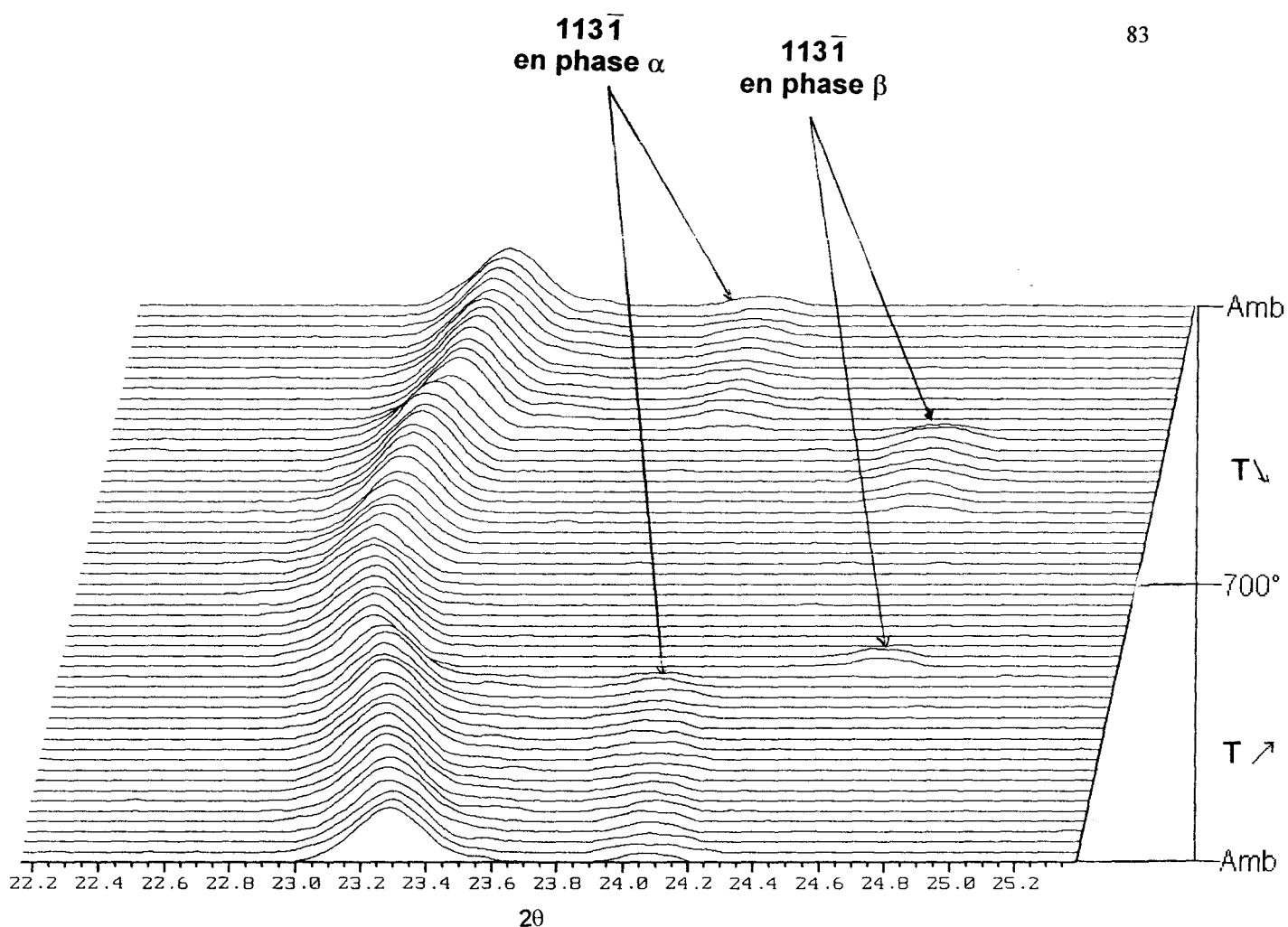
<sup>4</sup> S. Lazure, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, C. Muller, M. Anne et P. Strobel, J. Mater. Chem. 1995 5(9), 1394-1403

<sup>5</sup> S. Lazure, Thèse soutenue en Décembre 1996 à l'université de Lille I

donc penser que, comme pour le BICOVOX<sup>4-5</sup>, on a une transition  $\alpha \rightarrow \gamma$ . Cependant la largeur à mi-hauteur de cette raie 020/200 en phase  $\beta$  ( $0.46^\circ$ ) est bien supérieure à celle de la même raie en phase  $\gamma$  ( $0.28^\circ$ ). De plus les transitions  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \gamma$  sont très apparentes en se focalisant sur les raies de modulation étudiées au chapitre 1 : par exemple la raie 0201 qui apparaît juste après le doublet 020/200 vers  $33.7^\circ$  en phase  $\alpha$  (ces raies ne sont pas visibles sur la figure 7 car elles sont prises dans le pied du doublet 022/202) et  $33^\circ$  en phase  $\beta$  (fig7) et la raie  $113\bar{1}$  après la raie 111 vers  $24.1^\circ$  en phase  $\alpha$  et  $24.8^\circ$  en phase  $\beta$  (fig8).



**Figure 7 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé  $y=0$   $x=0.025$ , zoom sur le doublet 020/200 et la raie de modulation 0201**



**Figure 8 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé  $y=0$   $x=0.025$ , zoom sur les raies  $11\bar{1}$  et  $113\bar{1}$**

Le phénomène d'hystérèse de la transition, classique des dérivés de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , est visible sur le thermodiffractogramme ainsi qu'en suivant l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température. Il est net que le domaine d'existence de la phase  $\beta$  est important lors du refroidissement alors qu'il est quasiment inexistant au chauffage.

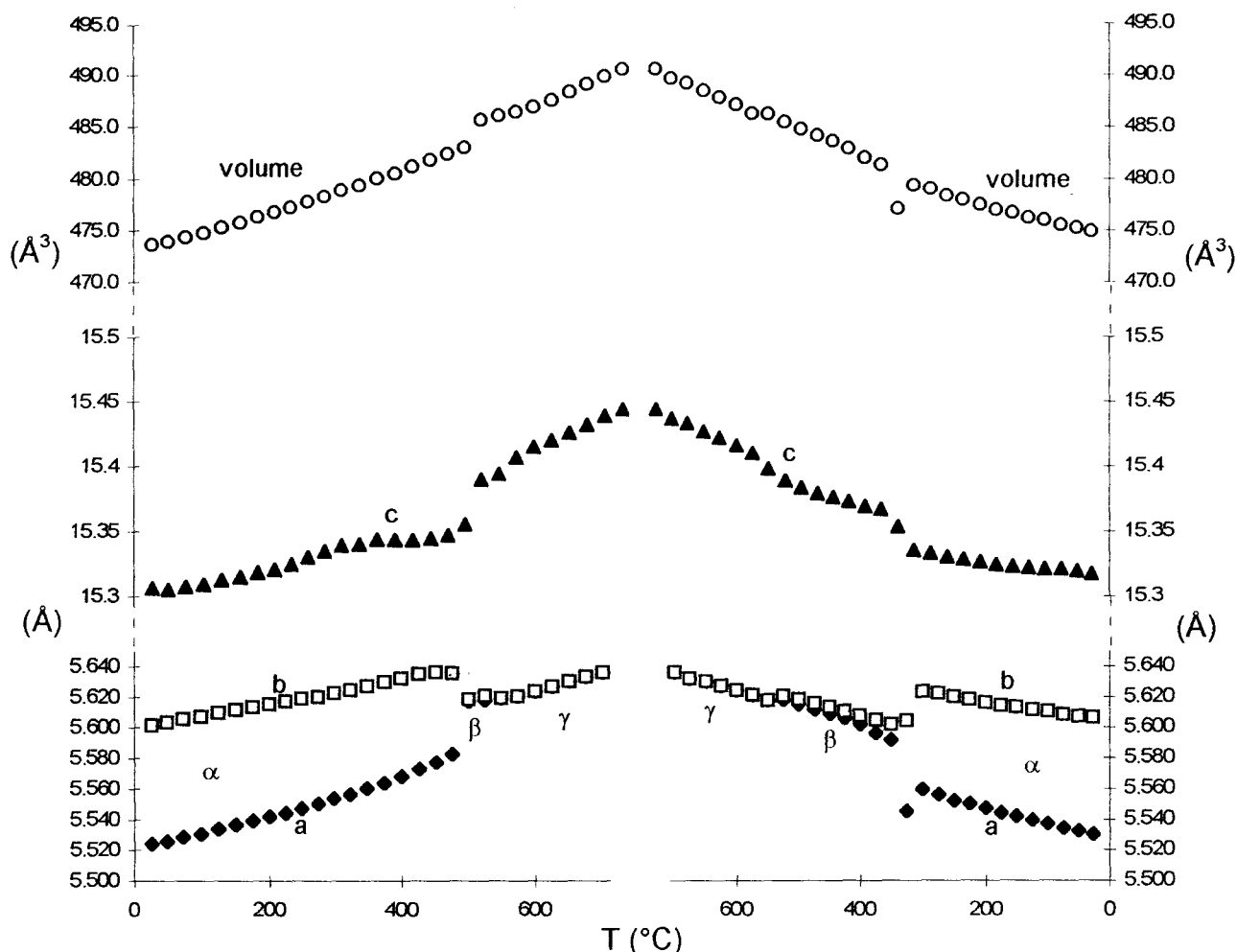
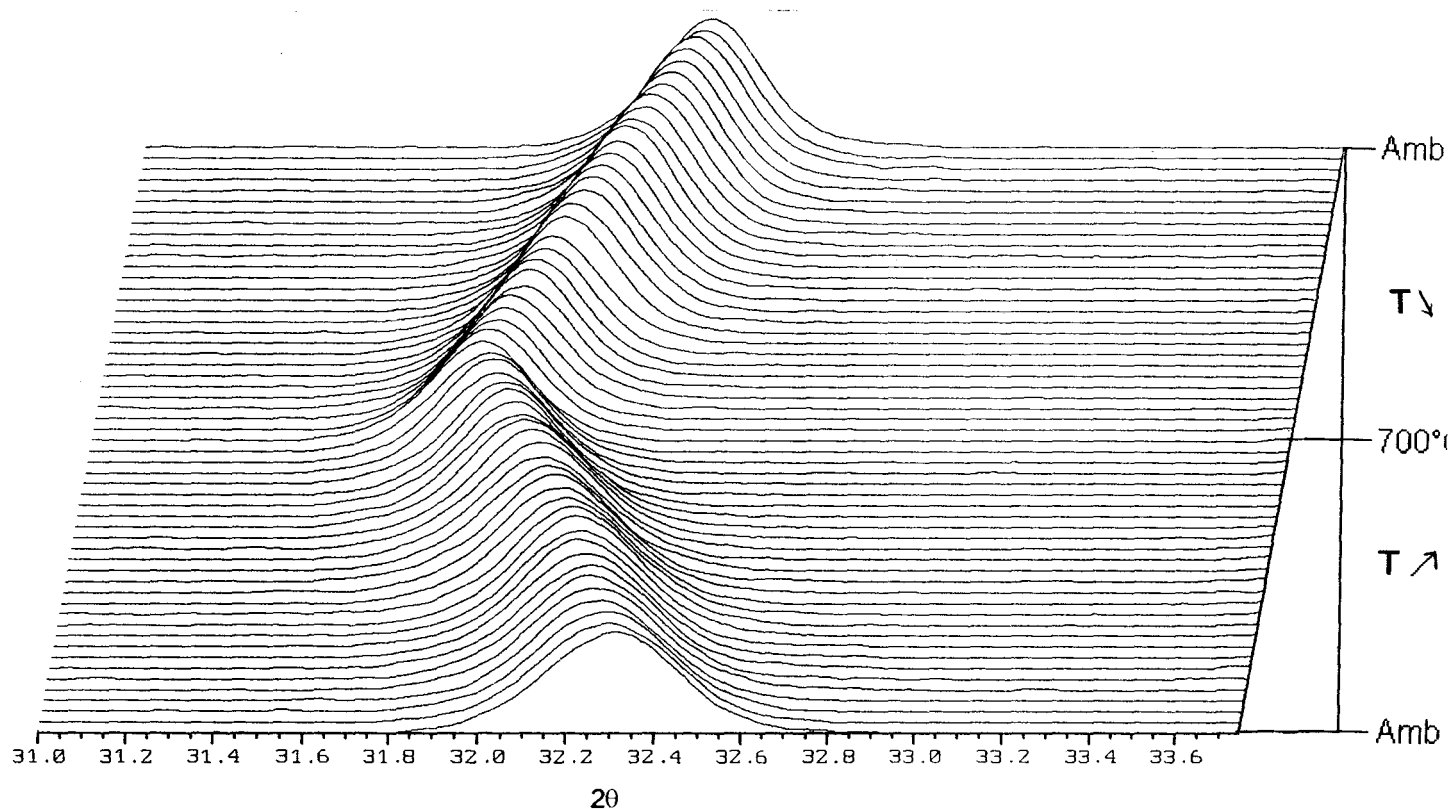


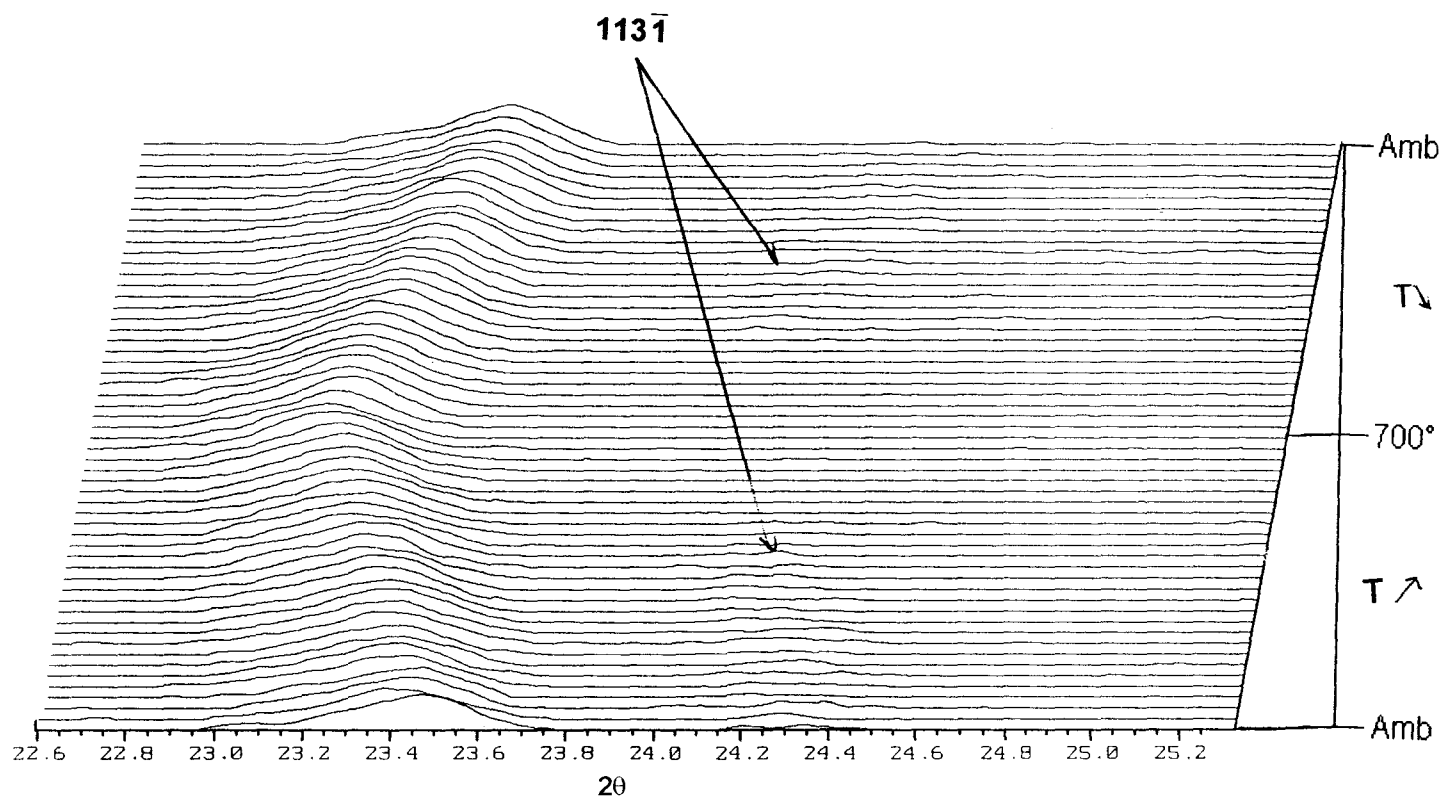
Figure 9 : Evolution des paramètres de maille suivant la température du BIZNVOX  $\gamma=0$   $x=0.025$

Si on s'intéresse cette fois à un composé de type  $\beta$ -BIZNVOX à température ambiante, il est quasiment impossible de déterminer la température de transition  $\beta \rightarrow \gamma$  par simple observation des doublets. En effet, les paramètres de maille  $a$  et  $b$  sont si proches que les doublets tels que 020/200 ne se présentent visiblement qu'en une seule raie (fig10). Cependant si un plus grand intérêt est porté sur les largeurs à mi-hauteurs de la raie 020/200, il est notable qu'en phase  $\beta$  cette raie est large et devient plus fine en phase  $\gamma$ . Il est cependant difficile de visualiser les transitions de phase en ne se basant que sur l'observation des largeurs des doublets du spectre de diffraction des rayons X sur poudre. En effet la transition  $\beta \rightleftharpoons \gamma$  n'étant pas instantanée il y a de nombreuses températures où les largeurs à mi-hauteur des doublets ne sont caractéristiques ni des phases  $\beta$  ni des phases  $\gamma$ .



**Figure 10 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé de type  $\beta$   $y=0$   $x=0.100$  ; zoom sur le doublet 020/200**

Dans ce cas, l'observation des raies de modulation (fig5) est un élément décisif pour mettre en évidence des transitions de phase  $\beta \rightarrow \gamma$  au chauffage et  $\gamma \rightarrow \beta$  au refroidissement. En effet, la raie de modulation  $113\bar{1}$ , apparente en phase  $\beta$ , disparaît en phase  $\gamma$ .



**Figure 11 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé  $y=0$   $x=0.100$  ; zoom sur la raie de modulation  $113\bar{1}$**

Un très faible phénomène d'hystérèse est observé, mais surtout, l'évolution des paramètres de maille suivant la température (fig12) fait apparaître que les paramètres  $a$  et  $b$  ont des valeurs plus proches au chauffage qu'au refroidissement. Or comme l'ont montré O. Joubert<sup>6</sup> et E. Pernot<sup>7</sup>, quand  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  est chauffé jusqu'à  $800^\circ\text{C}$  sous air, il subit une perte d'environ  $2.5 \cdot 10^{-2}$  atomes d'oxygène par mole de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Ceci explique la différence entre les paramètres de maille au chauffage et au refroidissement.

<sup>6</sup> O. Joubert, A. Jouanneaux et M. Ganne, Mater. Res. Bull., 1994, 29, 175

<sup>7</sup> E. Pernot, Thèse soutenue à l'Université Joseph Fourier de Grenoble en 1994



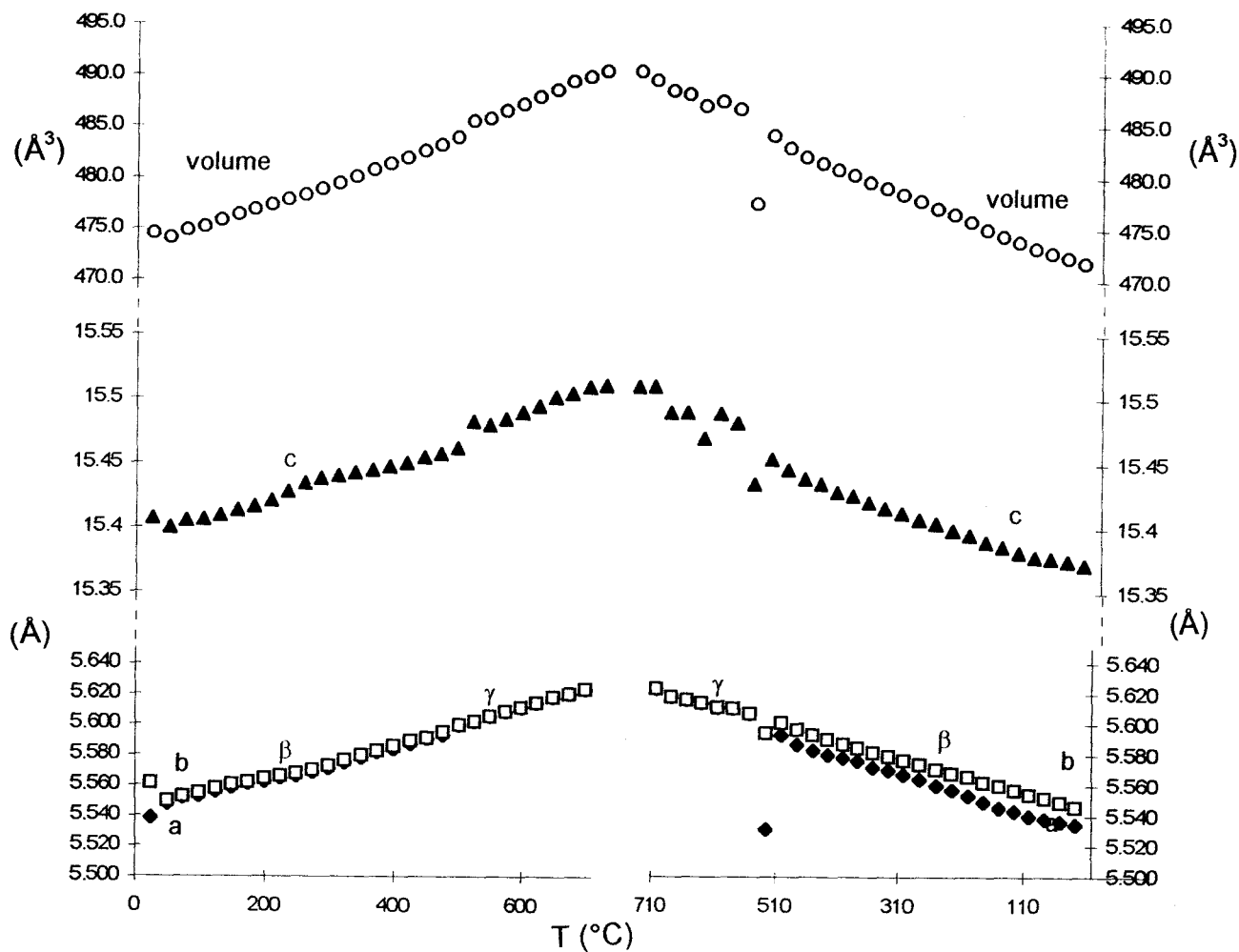


Figure 12: Evolution des paramètres de maille suivant la température du composé  $y=0$   $x=0.100$

Dans le cas d'un composé de type  $\gamma$ -BIZNVOX, le spectre de diffraction des rayons X ne semble pas évoluer avec la température (fig13). En ne s'attachant qu'au thermodiffractogramme, on pourrait penser qu'aucune transition de phase ne survient.

Cependant l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température montre l'inverse : vers  $550^{\circ}\text{C}$  un net décrochement est visible. Ce phénomène est caractéristique de la transition  $\gamma' \rightleftharpoons \gamma$  sur laquelle nous reviendrons ultérieurement.

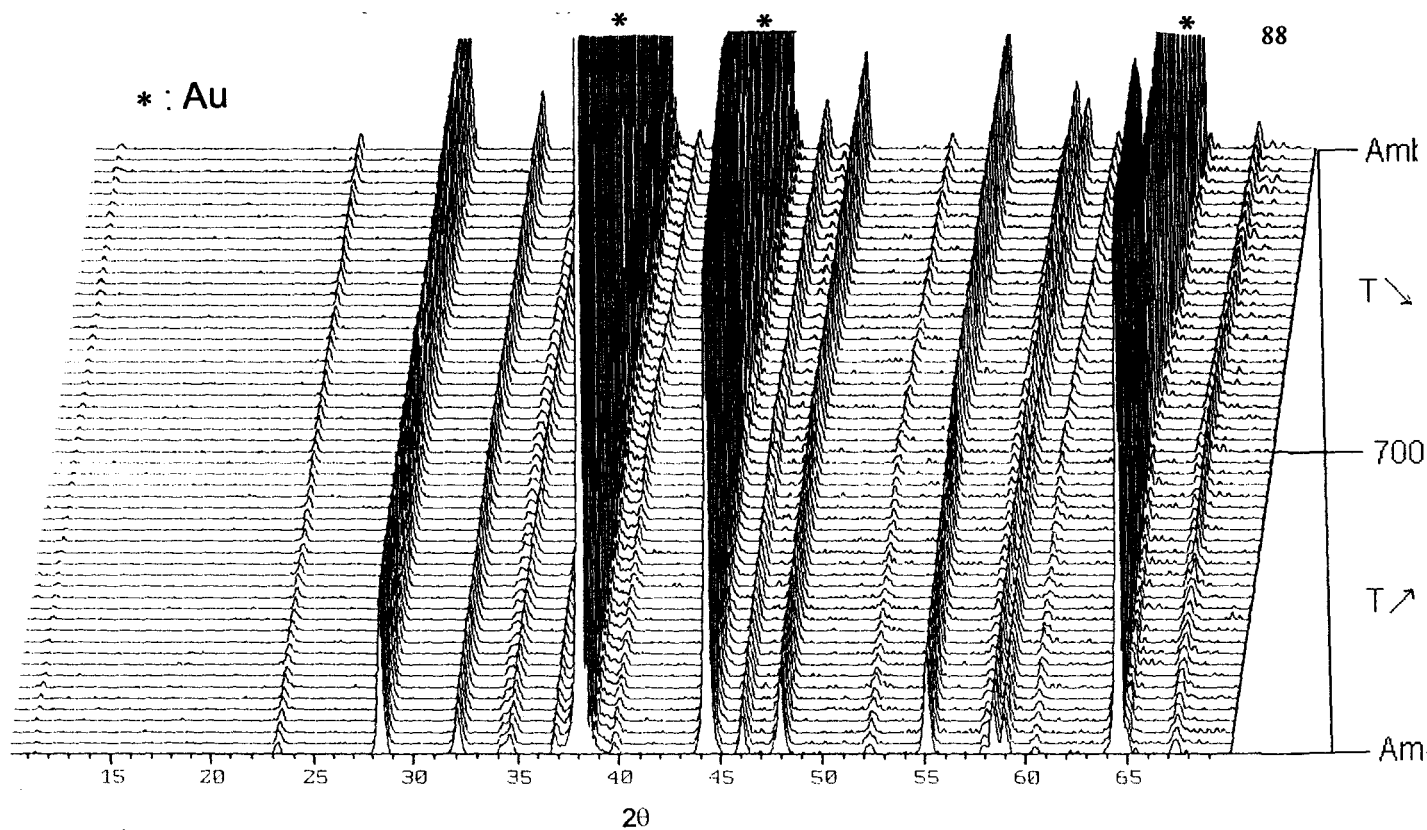


Figure 13 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé de type  $\gamma$   $y=0$   $x=0.200$

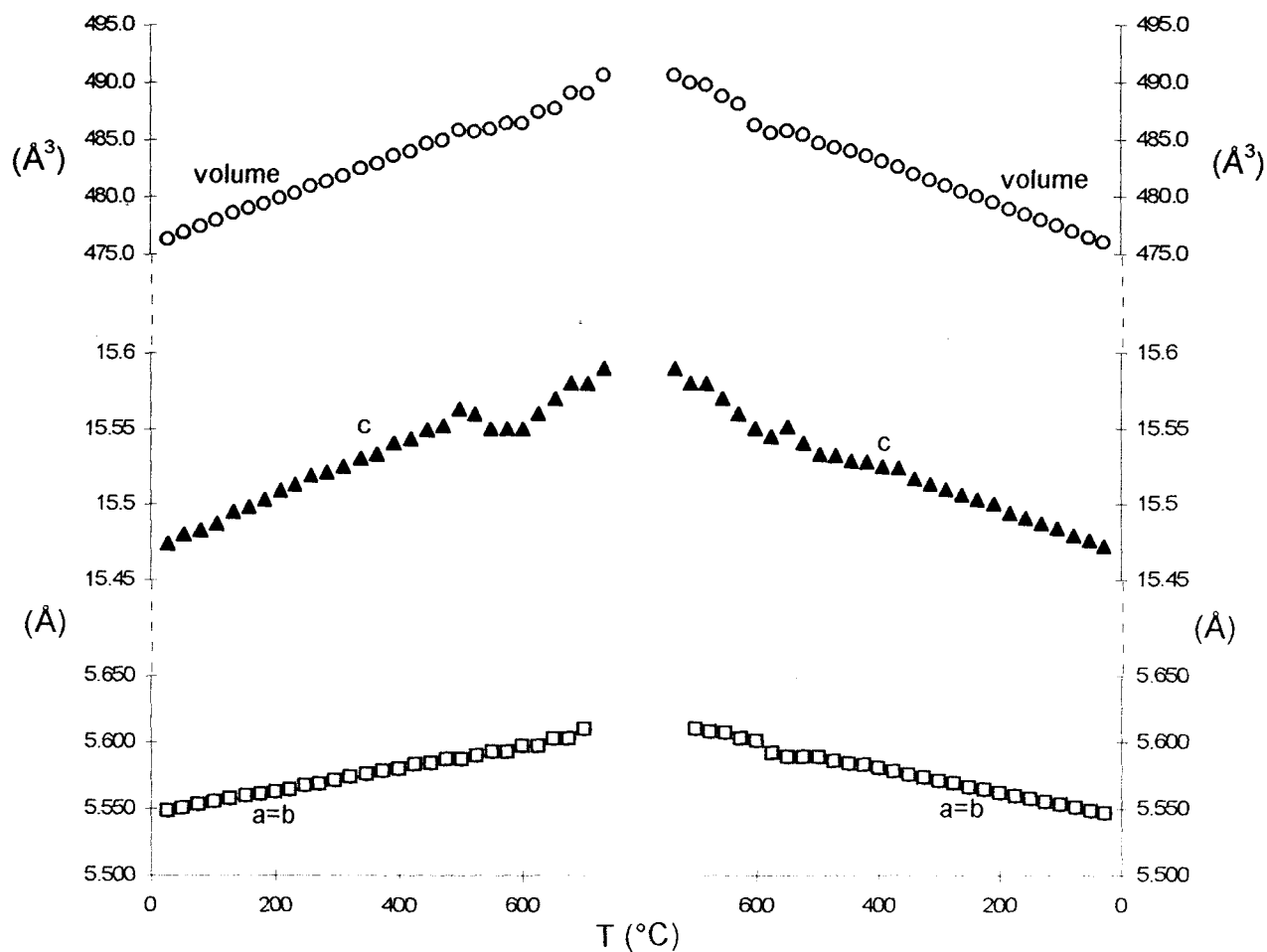


Figure 14 : Evolution des paramètres de maille suivant la température du composé  $y=0$   $x=0.200$

Dans le cas des BIZNVOX le décrochement dans l'évolution des paramètres de maille vers 500°C au chauffage et refroidissement qui traduit la transition  $\gamma' \rightarrow \gamma$  est très net. On ne peut pas conclure à une variation due au simple effet de la température car cette variation n'est pas isotrope : la variation relative de a et b est plus importante que celle de c (fig15).

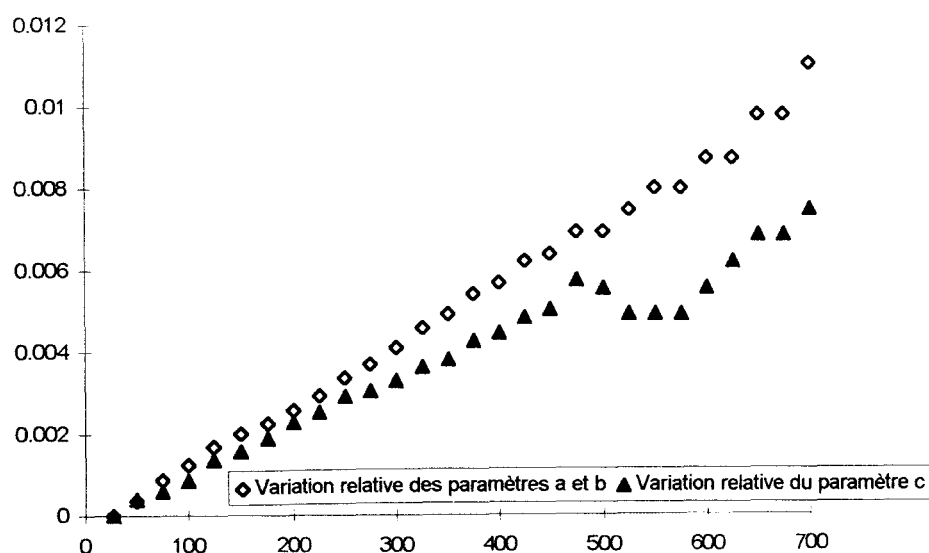


Figure 15 : Variation relative des paramètres de maille du composé  $y=0$   $x=0.200$  avec la température

Afin de déterminer la température de transition, il suffit de tracer la dérivée  $\Delta c/\Delta T$  du paramètre c suivant la température (fig16). Contrairement au BICOVOX.15<sup>8</sup>, cette réaction se fait sans hystérèse :  $T_{\gamma' \rightarrow \gamma} = T_{\gamma \rightarrow \gamma'} = 520^\circ\text{C}$ .

<sup>8</sup>C. Muller, Thèse soutenue à l'Université Joseph Fourier - Grenoble I, le 12 Juillet 1996

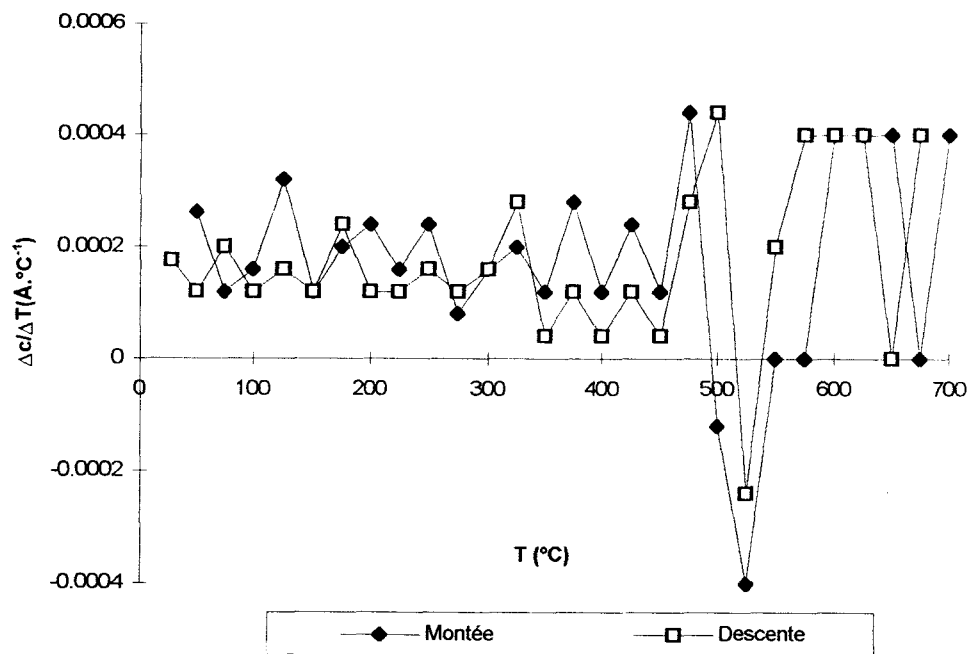


Figure 16 : Dérivée du paramètre c par rapport à la température pour le composé  $y=0$   $x=0.200$

Trois types de transition sont mises en évidence grâce à cette étude de thermodiffraction :

- la transition de phase  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  subie par les composés de type  $\alpha$ -BIZNVOX, qui s'effectue avec un forte hystérèse : la température de transition  $\alpha \rightarrow \beta$  (chauffage) est nettement supérieure à celle de la transition  $\beta \rightarrow \alpha$  (refroidissement).

La transition  $\alpha \rightarrow \beta$  est caractérisée en diffraction des rayons X par un resserrement de nombreux doublets et un changement des raies de modulation. En accord avec le resserrement des doublets, un rapprochement des valeurs des paramètres de maille a et b est observé sur les graphes représentant leur évolution suivant la température.

- la transition  $\beta \rightleftharpoons \gamma$  subie par les composés de type  $\alpha$  et  $\beta$ -BIZNVOX qui se traduit sur le diffractogramme par la disparition des raies de modulation. Elle s'accompagne d'un changement de symétrie : les paramètres a et b deviennent égaux.

- la transition  $\gamma' \rightleftharpoons \gamma$  des composés de type  $\gamma$ -BIZNVOX qui n'est pas observable sur le thermodiffractogramme mais induit un décrochement dans l'évolution des paramètres de maille.

### 1.2.2. DSC

Les analyses de DSC sont réalisées avec un appareil Dupont Instrument 1090B thermal analyser.

Les observations issues de l'exploitation des courbes de DSC sont en accord avec les conclusions déduites de la diffraction des rayons X sur poudre si ce n'est un léger écart entre les températures de transition lues sur les courbes de DSC et celles issues de l'évolution des paramètres de maille. Ce phénomène est dû, d'une part, à la différence entre les vitesses de chauffe des appareils utilisés (10°C/min pour DSC et 24°C/min pour la diffraction des rayons X sur poudre) et, d'autre part, à la forme des échantillons (dans un creuset cylindrique pour la DSC et sur une lame pour la diffraction des rayons X) ainsi qu'à la position du thermocouple.

Ainsi en phase  $\alpha$  (fig17) deux pics endothermiques correspondant aux transitions  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \gamma$ , sont observées. Comme pour les BIMEVOX au plomb<sup>9</sup> ou au cuivre<sup>10</sup> le domaine d'existence de la phase  $\beta$  diminue lorsque le taux de substitution augmente jusqu'à disparaître dans le cas du zinc pour  $x=0.050$  où seul le pic endothermique de la transition  $\alpha \rightarrow \gamma$  apparaît. Au refroidissement, on retrouve la forte hystérèse observée en diffraction des rayons X surtout pour la transition  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ .

En phase  $\beta$ , pour  $0.100 \leq x < 0.150$  la transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  (ou  $\beta \rightarrow \alpha$  au refroidissement) n'est plus observée ce qui montre la stabilisation d'une phase de type  $\beta$  à température ambiante.

En phase  $\gamma$ , seul le pic correspondant à la transition  $\gamma' \rightleftharpoons \gamma$  est observé (beaucoup plus nettement au chauffage qu'au refroidissement). Lorsque le taux de zinc augmente, la température de transition se décale vers les hautes températures mais de façon moins nette que pour le BICUVOX<sup>10</sup> ou le BICOVOX<sup>4</sup>.

<sup>9</sup> R.N. Vannier, G. Mairesse, G. Nowogrocki, F. Abraham et J.C. Boivin, Solid State Ionics 53-56 (1992) 713-722

<sup>10</sup> E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. Foutier, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, Solid State Ionics 70/71 (1994) 259-263

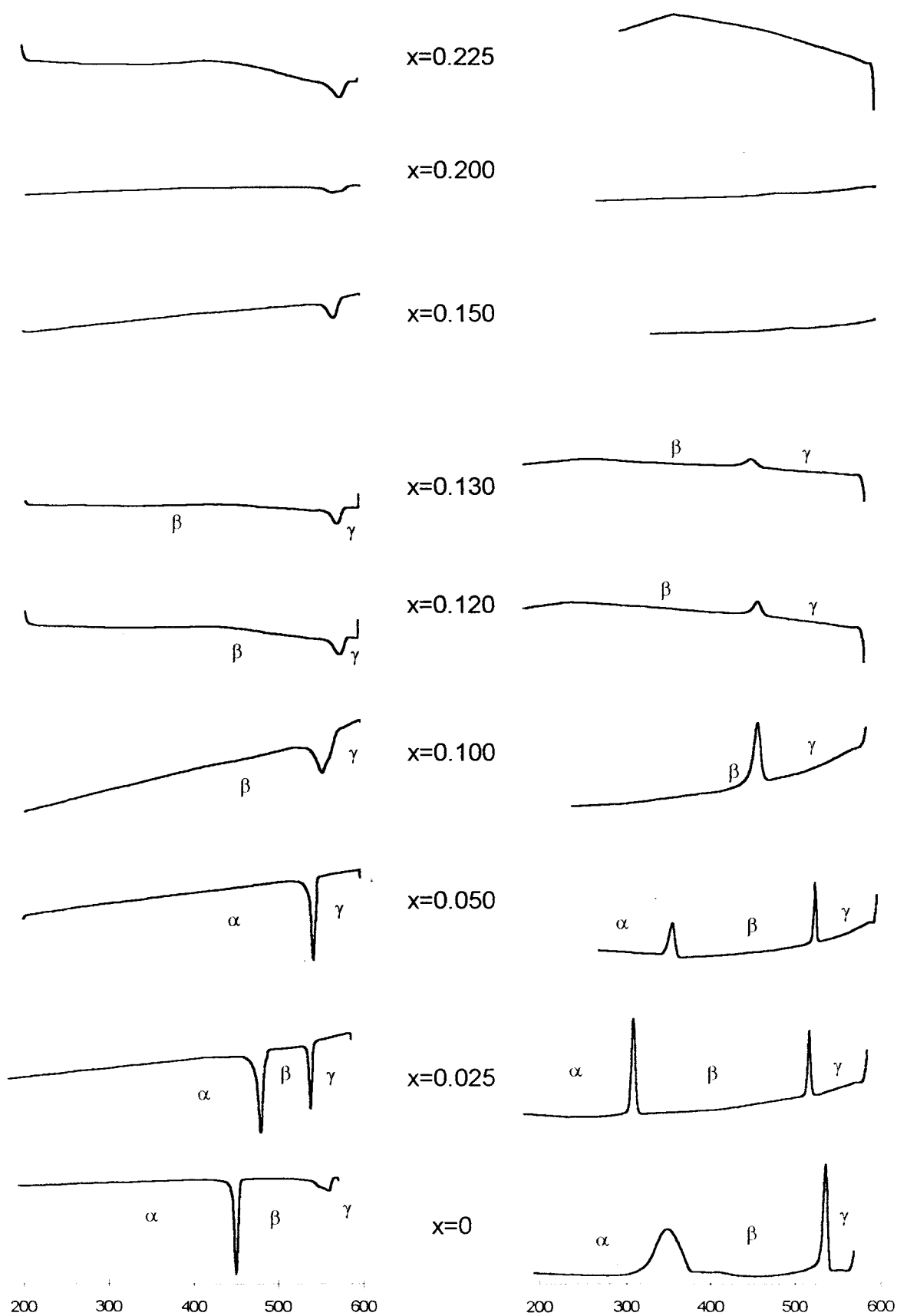


Figure 17 : Courbes de DSC de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  et des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ -BIZNVOX

Cette étude permet de retrouver les phénomènes observés avec la thermodiffraction:

- la transition de phase  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  pour les composés de type  $\alpha$  s'effectue avec une forte hystérèse, de sorte que, pour certaines compositions, seule une transition  $\alpha \rightarrow \gamma$  est observée au chauffage.

- la transition  $\beta \rightleftharpoons \gamma$  observée pour les composés de type  $\alpha$  et  $\beta$ -BIZNVOX.

- la transition  $\gamma' \rightleftharpoons \gamma$  qui apparaît en DSC de façon plus nette au chauffage qu'au refroidissement.

### 1.2.3. Conduction ionique

#### A propos de la spectroscopie d'impédance complexe

##### *Principe*

La méthode la plus simple pour mesurer la conductivité d'un matériau est l'application d'un courant continu et l'utilisation de la loi d'Ohm  $U=RI$ .

Admettons que le conducteur ionique soit alimenté en courant continu:

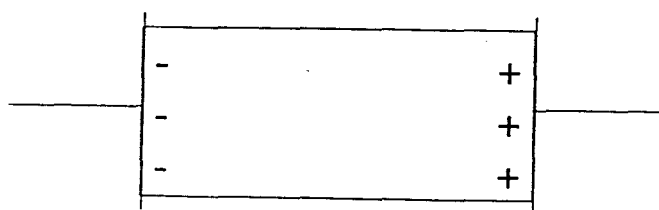


Figure 18 : Schéma d'un conducteur ionique alimenté en courant continu

Les ions négatifs se déplacent vers le pôle positif d'où création d'un déficit de charges négatives à gauche. A droite, il y a accumulation d'ions négatifs d'où la création d'un champ qui s'oppose à celui généré. Le transfert de charge est difficile, voire impossible. Le courant diminue, il y a polarisation des électrodes, ce qui empêche la mesure. C'est pourquoi, la mesure en courant alternatif à différentes fréquences est bien mieux adaptée.

Les électrolytes solides ne sont pas, en général, des résistances pures. Leur circuit équivalent électrique peut souvent être représenté par une association en parallèle d'une résistance et d'un condensateur (fig19). La variation de l'impédance d'un tel circuit en fonction de la fréquence est décrite par un diagramme de Cole et Cole (fig20) où l'axe horizontal représente la partie réelle de l'impédance complexe et l'axe vertical, l'opposé de la partie imaginaire.

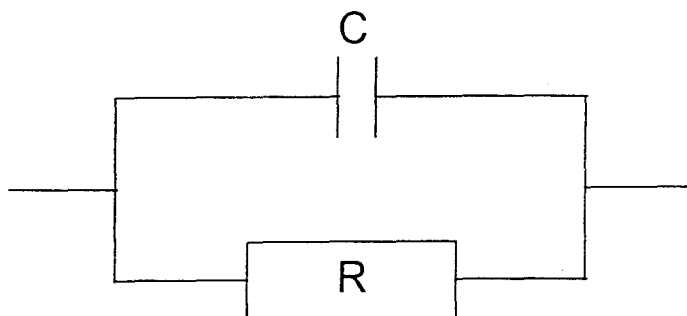


Figure 19 : Circuit électrique équivalent d'un conducteur ionique

Soit  $Z$  l'impédance complexe :

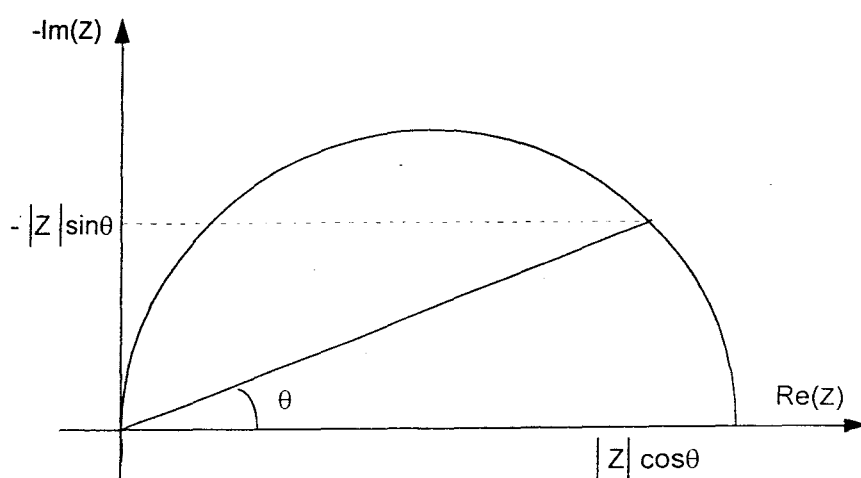


Figure 20 : Diagramme de Cole et Cole



On obtient un cercle de centre  $(\frac{R}{2}, 0)$  et de rayon  $\frac{R}{2}$ .

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + jC\omega = \frac{1 + jRC\omega}{R}$$

$$Z = \frac{R}{1 + jRC\omega} = \frac{R(1 - jRC\omega)}{1 + R^2C^2\omega^2} = \frac{R}{1 + R^2C^2\omega^2} - \frac{jR^2C\omega}{1 + R^2C^2\omega^2}$$

En posant  $\omega_0 = \frac{1}{RC}$  on a :

$$Z = \frac{R}{1 + \frac{\omega^2}{\omega_0^2}} - j \frac{R \frac{\omega}{\omega_0}}{1 + \frac{\omega^2}{\omega_0^2}}$$

$$Z = Z' - jZ''$$

$Z'$  et  $Z''$  étant respectivement les parties réelles et imaginaire de  $Z$  alors

$$\frac{Z'}{Z''} = \frac{\omega_0}{\omega}$$

$$Z' = \frac{R}{1 + \frac{\omega^2}{\omega_0^2}} = \frac{R}{1 + \frac{Z''^2}{Z'^2}}$$

$$Z' + \frac{Z''^2}{Z'} = R \Rightarrow Z'^2 - RZ' + Z''^2 = 0$$

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 - \left(\frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = 0$$

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2$$

L'exploitation à fréquence nulle du diagramme de Nyquist permet de déterminer la résistance du matériau et de calculer la conductivité suivant l'équation:

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{e}{S} \quad \text{où } e \text{ est l'épaisseur de l'échantillon et } S \text{ sa surface}$$

En réalité, à la contribution du matériau lui-même viennent s'ajouter celles des joints de grain et de l'électrode. Il est difficile de séparer la contribution due à

l'électrolyte de celle due aux joints de grains, nous mesurons donc une résistance globale.

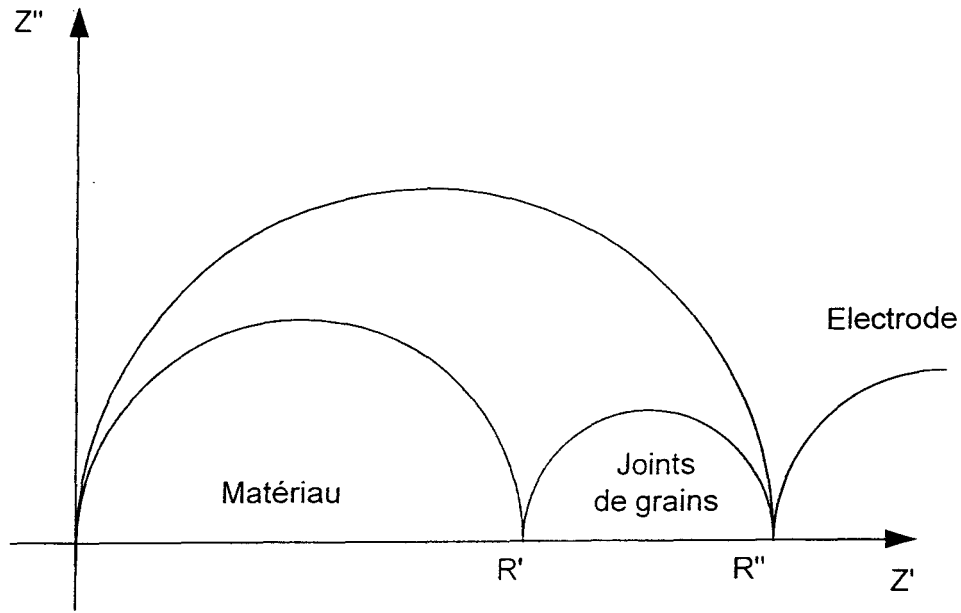


Figure 21 : Courbes obtenues dans le plan complexe

Suivant la température, la conductivité des matériaux ioniques suit généralement une loi de type Arrhénius  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/RT)$  où E est l'énergie d'activation.

#### Appareillage

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert automatisé Solartron 1170, piloté par un micro-ordinateur. Le montage est le suivant:

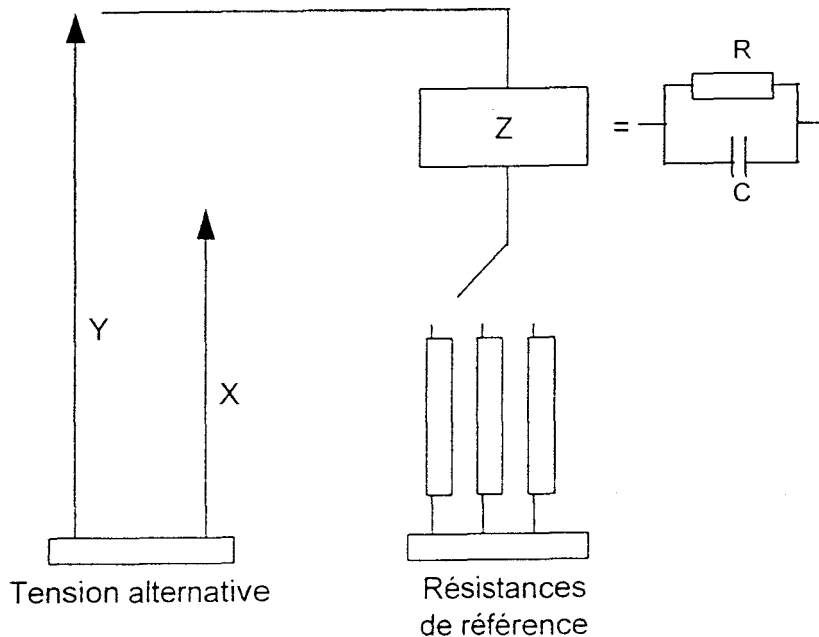


Figure 22 : Montage expérimental de l'analyseur Solartron 1170

L'impédance de l'échantillon est mesurée sur une gamme de fréquences allant de 1 à  $10^6$  Hz avec une tension d'attaque de 1 Volt.

L'analyseur mesure pour chaque fréquence étudiée le rapport  $Y/X$

On a  $Y = (Z_e + R_{réf}) \times I$  et  $X = R_{réf} \times I$

$$\frac{Y}{X} = \frac{Z_e + R_{réf}}{R_{réf}}$$

$$Z_e = \left(\frac{Y}{X} - 1\right) \times R_{réf}$$

### *Préparation des échantillons*

Les échantillons sont pressés manuellement dans un moule de 5mm de diamètre et pesés de façon à obtenir des pastilles d'environ 2.5mm d'épaisseur (~3g d'échantillon sont nécessaires). Elles sont frittées une nuit à 800°C puis trempées à l'air et la compacité obtenue varie, selon les échantillons, entre 85% et 90%. Les pastilles sont enfin dorées par pulvérisation cathodique. Lors du premier cycle de température de la mesure de conductivité s'effectue le recuit de l'interface électrolyte/électrode.

### Contribution électronique à la conduction

#### *Principe, appareillage et préparation des échantillons pour les mesures de nombre de transport*

Il est impossible, à partir des mesures de conductivité, de différencier le rôle joué par les ions  $O^{2-}$  et par les électrons dans le transport de courant électrique. Dans le cas de mobilité des ions  $O^{2-}$ , le nombre de transport ionique peut être déterminé en réalisant une pile de concentration du type :



L'électrolyte solide est constitué du matériau à tester.

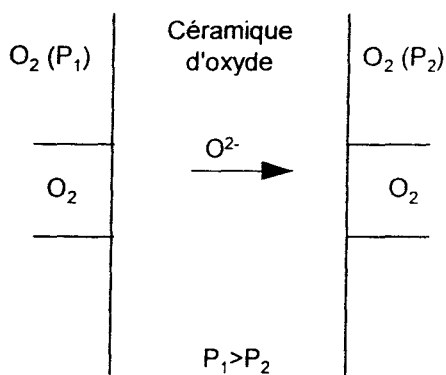
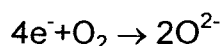


Figure 23 : schématisation de la pile de concentration

L'électrolyte permet la migration des ions  $O^{2-}$  du milieu le plus concentré vers le milieu le plus dilué  $P_1 > P_2$ . Il y a donc transfert de charge régi par la loi de Nernst :



$$\text{et } E = E^\circ(O_2/O^{2-}) + (RT/4F) \ln P(O_2)$$

Ainsi si l'échantillon possède une conductivité purement ionique, la force électromotrice mesurée doit être égale à :

$$E_{th} = (RT/4F) \ln [P_1(O_2)/P_2(O_2)]$$

$P_1(O_2)$  et  $P_2(O_2)$  sont les pressions partielles d'oxygène de part et d'autre de l'échantillon. Le nombre de transport  $t$  est défini comme étant le rapport :

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

La f.e.m observée diminue par rapport à la valeur théorique quand la contribution électronique augmente ; le nombre de transport vaut 1 dans le cas d'un conducteur purement ionique.

Une pastille cylindrique est placée sur un support de stumatite situé entre deux tubes d'alumine (fig24). L'atmosphère dans chaque compartiment formé par ces tubes est contrôlée par deux arrivées de gaz assurant un débit permanent au niveau des électrodes. Un fil d'or est introduit à l'intérieur de la tige en alumine par laquelle arrive le gaz et assure un contact électrique qui permet la lecture du potentiel. L'ensemble est placé dans un four.

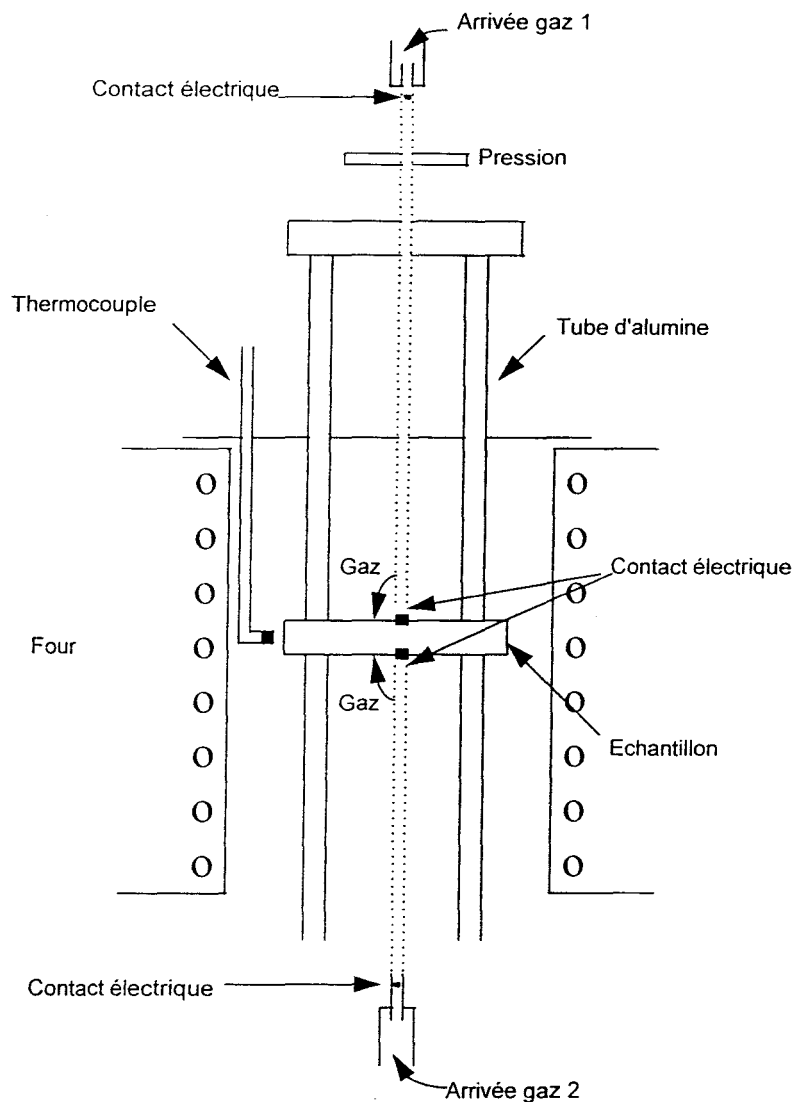


Figure 24 : Schéma du montage pour les mesures de nombre de transport

Les mesures ont été réalisées en utilisant l'air et l'oxygène comme gaz de référence, d'où une différence de potentiel théorique égale à  $(RT/4F)\ln(1/0.21)$ .

Pour chaque température, trois potentiels sont lus avec des atmosphères différentes dans les deux compartiments : air-air,  $O_2$ -air, air- $O_2$ . Ceci permet de corriger la valeur de la f.e.m. des éventuels effets thermoélectriques.

Les échantillons sont pressés manuellement dans un moule de 15mm de diamètre et pesés de façon à obtenir des pastilles d'environ 5mm (~20g de produit

les échantillons puis trempées à l'air afin d'atteindre une compacité supérieure à 90%.

#### Résultats des mesures de nombre de transport

Comme le montrent les résultats de mesure de nombre de transport reportés dans le tableau 1, les BIZNVOX présentent une contribution électronique ne dépendant pas du taux de zinc (phénomène déjà observé avec le cobalt<sup>5</sup>). Par contre un taux de bismuth plus important a tendance à faire diminuer la contribution électronique. Même si les nombres de transport ne valent pas 1, on peut dire que la principale source de conduction est ionique pour nos produits.

Température (°C)	BIZNVOX y=0 x=0.100	BIZNVOX y=0 x=0.200	BIZNVOX y=0.035 x=0.200
625	0.87	0.97	0.95
675	0.89	0.92	0.96
723	0.89	0.92	0.97
772	0.89	0.92	0.97
772	0.88	0.81	0.97
725	0.84	0.81	0.97
675	0.84	0.74	0.96
625	0.87	0.72	0.94

Tableau 1 : Mesures de nombre de transport pour des BIZNVOX de type  $\beta$  et  $\gamma$

#### Conduction ionique des BIZNVOX

En phase  $\alpha$ , comme pour  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ <sup>2</sup> ou  $\text{BISBVOX.05}$ <sup>11</sup>, les transitions  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  et  $\beta \rightleftharpoons \gamma$  sont mises en évidence par une variation importante de la conductivité et de l'énergie d'activation et une nette hystérèse est associée à la transition  $\beta \rightleftharpoons \alpha$ . On retrouve en effet les phénomènes observés en diffraction des rayons X et DSC : pour le composé y=0 x=0.025 (fig25), le domaine d'existence  $\beta$  est très limité au

<sup>11</sup> O. Joubert, A. Jouanneaux, M. Ganne, R.N. Vannier, G. Mairesse, Solid State Ionics 73 (1994) 309-318

chauffage alors qu'il s'étend de 490°C à 310°C au refroidissement. De même pour le composé  $y=0$  et  $x=0.050$  (fig26), comme en DSC, seule une transition  $\alpha \rightarrow \gamma$  apparaît au chauffage.

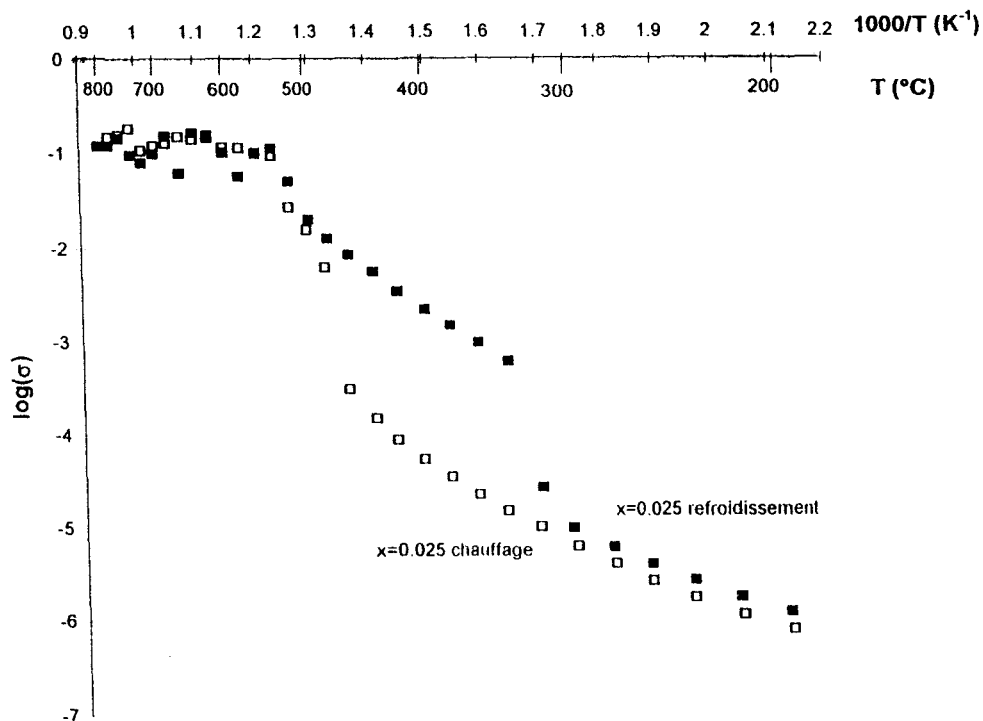


Figure 25 : Mesures de conductivité pour le composé  $y=0$   $x=0.025$

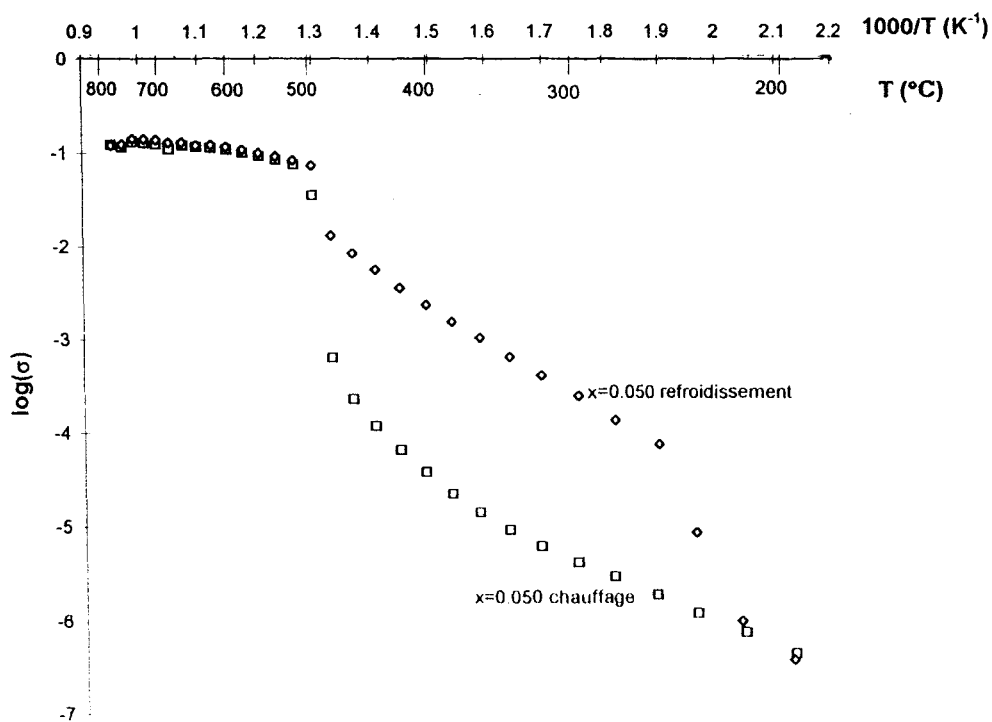


Figure 26 : Mesures de conductivité pour le composé  $y=0$   $x=0.050$

En phase  $\beta$ , seule une transition est observée sur les courbes de conductivité (fig27). La diffraction des rayons X sur poudre montre qu'il s'agit d'une transition  $\beta \rightarrow \gamma$ , cependant l'énergie d'activation en phase  $\beta$  est de 0.65 ce qui est faible pour un composé de type  $\beta\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . En effet, pour la forme  $\beta$  de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ <sup>2</sup> elle est de 0.94 et du même ordre de grandeur pour  $\beta\text{-BIMOVOX}$  ou  $\beta\text{-BIWVOX}$ <sup>12</sup>. Ce phénomène est sans doute dû aux valeurs très proches des paramètres de maille  $a$  et  $b$  dans le cas des phases  $\beta\text{-BIZNVOX}$  ; ces composés sont quasiment quadratiques ce qui leur confère des propriétés de conduction comparables aux phases  $\gamma$ .

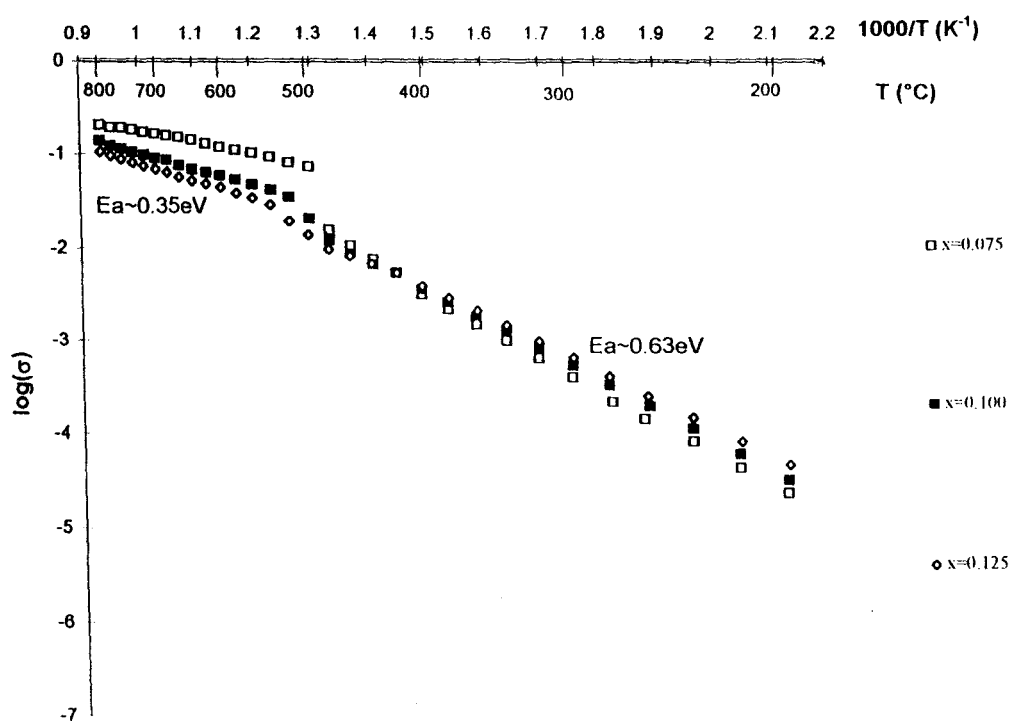


Figure 27 : Mesures de conductivité pour les composés type  $\beta\text{-BIZNVOX}$

En phase  $\gamma$  (fig28), comme pour les autres  $\gamma\text{-BIMEVOX}$ <sup>(11,3)</sup>, un changement de pente traduisant la transition  $\gamma' \rightarrow \gamma$  (transition de type ordre  $\rightarrow$  désordre) est observé.

<sup>12</sup> S. Lazure, C. Vernochet, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, Solid State Ionics 90 (1996) 117-123



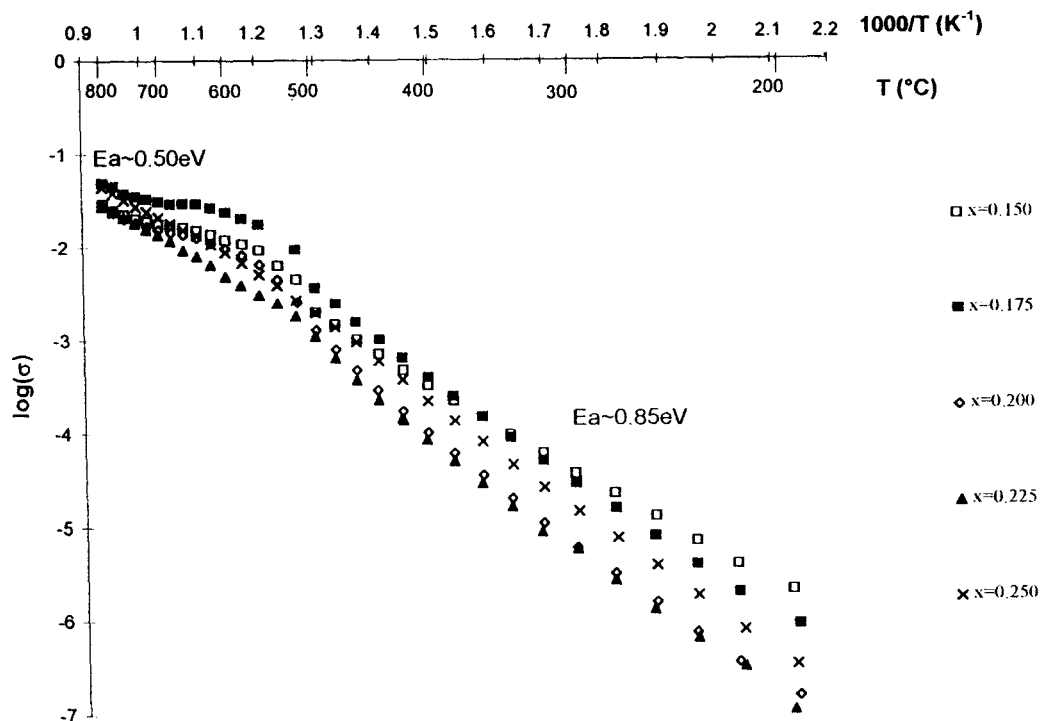


Figure 28 : Mesures de conductivité pour les composés type  $\gamma$ -BIZNVOX

$y=0$		
Teneur en Zinc (x)	E (basse température)	E (haute température)
0,025	0,48	0,23
0,050	0,53	0,12
0,075	0,67	0,23
0,100	0,65	0,33
0,125	0,61	0,35
0,150	0,66	0,43
0,175	0,84	0,28
0,200	0,83	0,51
0,225	0,92	0,55
0,250	0,88	0,63

Tableau 2 : Valeur des énergies d'activation pour certains composés

#### *Influence du taux de zinc*

Le but principal de la substitution du vanadium par d'autres métaux de transition est de stabiliser à température ambiante des composés du type  $\gamma$ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  pour leur bonnes propriétés de conduction.

Contrairement à la majorité des BIMEVOX<sup>12</sup>, dans le cas des BIZNVOX, ce ne sont pas les phases de type  $\gamma$  qui présentent les meilleures propriétés de conduction mais les phases de type  $\beta$  (fig29) ; ce comportement a déjà été observé pour les BISBVOX<sup>11</sup>. On peut expliquer ce phénomène par le peu de différence entre les paramètres de maille a et b des phases  $\beta$ -BIZNVOX leur procurant des propriétés

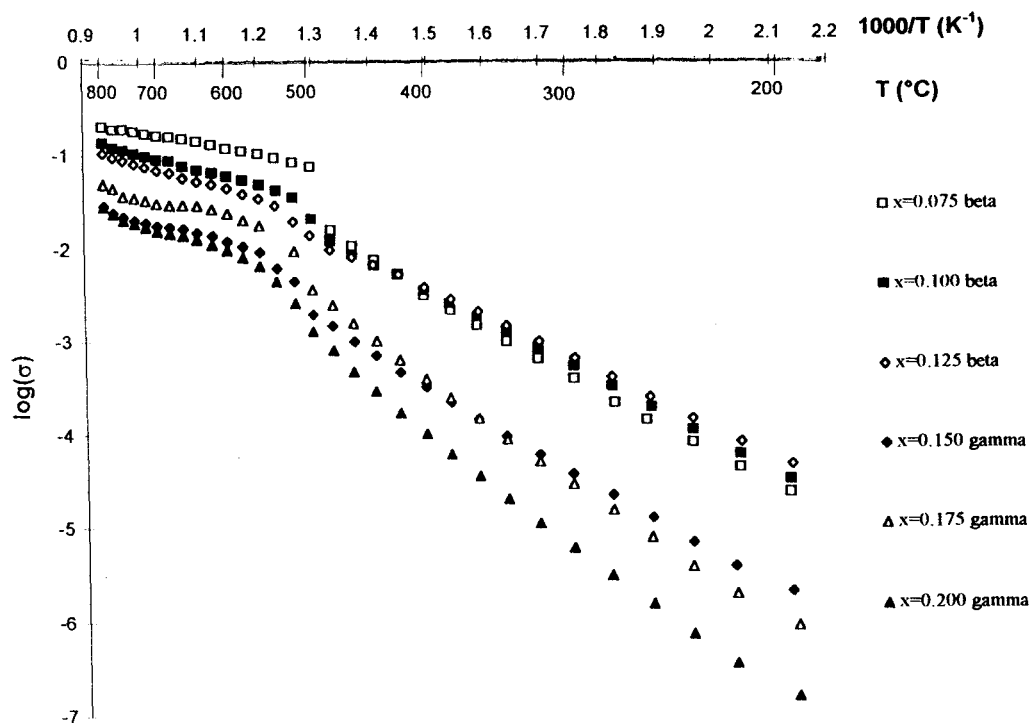


Figure 29 : Mesures de conductivité pour les composés type  $\beta$ -BIZNVOX et  $\gamma$ -BIZNVOX

Il est cependant possible d'englober le comportement des BIZNVOX dans celui général des BIMEVOX. En effet les meilleures propriétés de conductivité sont obtenues pour la valeur de  $x$  proche de la limite inférieure du domaine de type  $\gamma$ -BIMEVOX (ou de type  $\beta$  pour les BIMEVOX ayant des paramètres a et b très proches en phase  $\beta$ ) et ce suivant la ligne  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_z$ .

### Influence du taux de bismuth

Si les performances de conduction ionique des composés substitués au cobalt sont indépendantes du taux de bismuth entre  $0 \leq y \leq 0.04$ <sup>11</sup>, ce n'est pas le cas avec les BIZNVOX. En effet, comme pour les composés  $\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Bi}_y)\text{O}_z$ <sup>11</sup>, la substitution partielle du vanadium par le bismuth ne fait que diminuer les propriétés de conductivité.

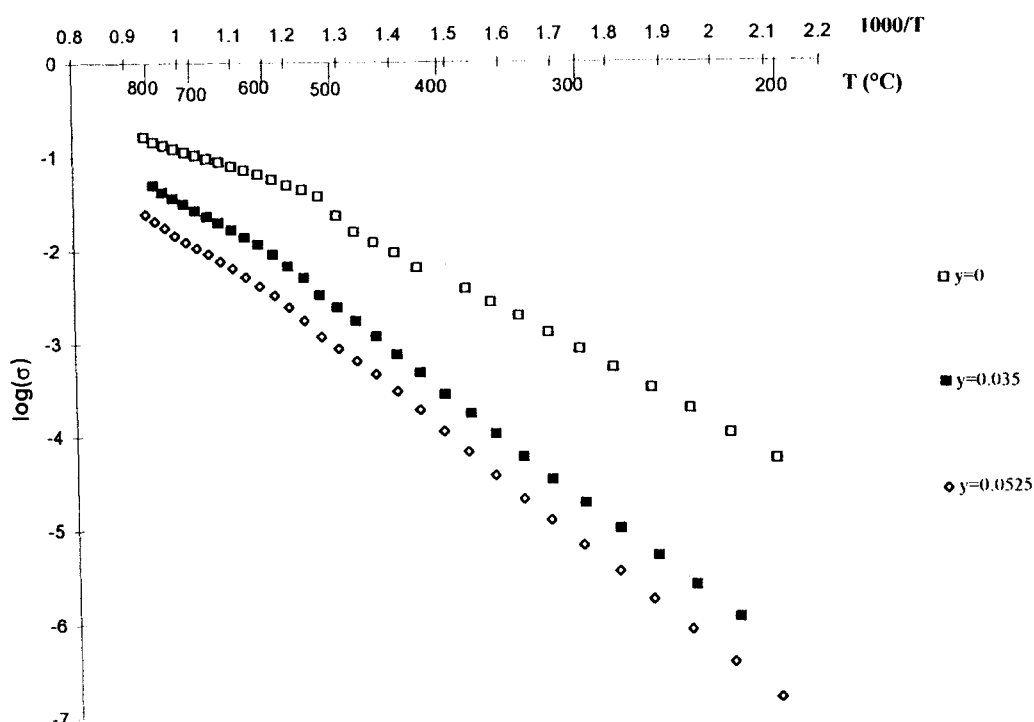


Figure 30 : Conduction ionique de  $\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Bi}_y)\text{O}_z$  avec  $x=0.200$  et  $y$  variable

### 1.3. Transition $\gamma' \rightarrow \gamma$

Dans le cadre de sa thèse, C. Muller<sup>7</sup> a étudié la transition  $\gamma' \rightleftharpoons \gamma$  et montré que la phase  $\gamma'$  est la coexistence de domaines ordonnés à faible distorsion orthorhombique (ou monoclinique suivant le dopant) et d'une matrice quadratique désordonnée de type  $\gamma$ . L'existence de domaines ordonnés dans la phase  $\gamma'$  est visible en microscopie électronique en transmission (comme on l'a vu au chapitre précédent) : en plus des taches fondamentales il apparaît des modulations qui ne sont pas visibles en diffraction X sur poudre.

En effet comme le montre une étude sur le BICUVOX.10<sup>13</sup>, des raies de modulation sont présentes à basse température et disparaissent vers 500°C (fig31) ; ce phénomène est réversible.

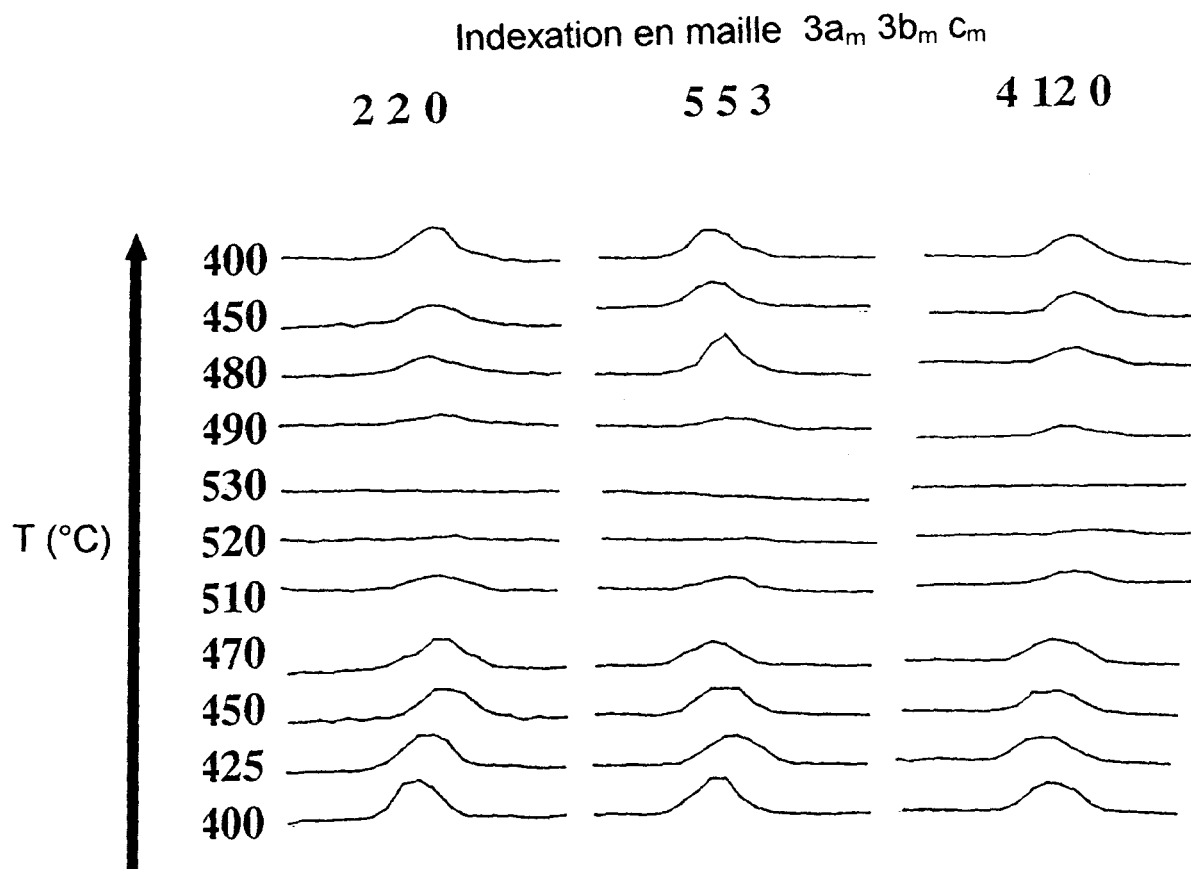


Figure 31 : Evolution de quelques raies de modulation de BICUVOX.10 en fonction de la température

L'importance des domaines ordonnés et désordonnés dépend, entre autres, de la vitesse de refroidissement. Plus l'échantillon est refroidi rapidement plus la taille des domaines  $\gamma$  (désordonnés) sera importante. En effet, un refroidissement lent permet, du point de vue cinétique, l'établissement d'un ordre donc favorise la présence de domaines ordonnés. Cependant même un refroidissement par trempe (très rapide) ne permet pas d'obtenir exclusivement la phase  $\gamma$  à la température ambiante. Nos échantillons, refroidis à la vitesse de  $-20^\circ\text{C}/\text{h}$ , présentent une symétrie quadratique due à la présence majoritaire de la matrice désordonnée.

<sup>13</sup> E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. Foltier, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham et G. Nowogrocki, *Solid State Ionics* 70/71 (1994), 259-263

La transition  $\gamma' \rightleftharpoons \gamma$ , correspondant à l'évolution des domaines ordonnés dans la matrice désordonnée  $\gamma$ , se fait progressivement et se traduit, en conductimétrie, par un écart vis à vis du modèle d'Arrhénius. Les courbes de conductivité ne sont pas constituées de deux segments de droite : une faible courbure est observée jusqu'à ce qu'on appelle la température de transition, où une forte discontinuité apparaît.

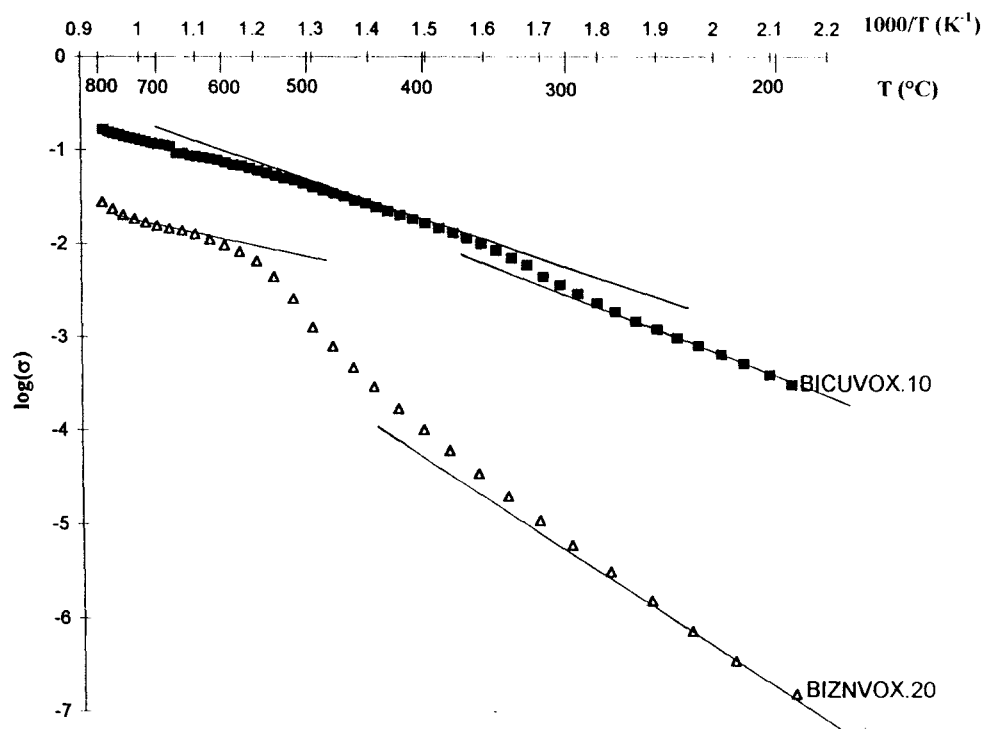


Figure 32 : Mise en évidence de l'écart vis à vis du modèle d'Arrhénius des courbes de conductivité des BICUVOX.10 et BIZNVOX.20

Afin de visualiser ce phénomène plus clairement, il est possible de tracer l'évolution d'un paramètre d'ordre  $S_{\text{cond}}$  suivant la température (fig33).

$$S_{\text{cond}} = \frac{(\log \sigma) - (\log \sigma)_{\gamma}}{(\log \sigma)_{\gamma'} - (\log \sigma)_{\gamma}}$$

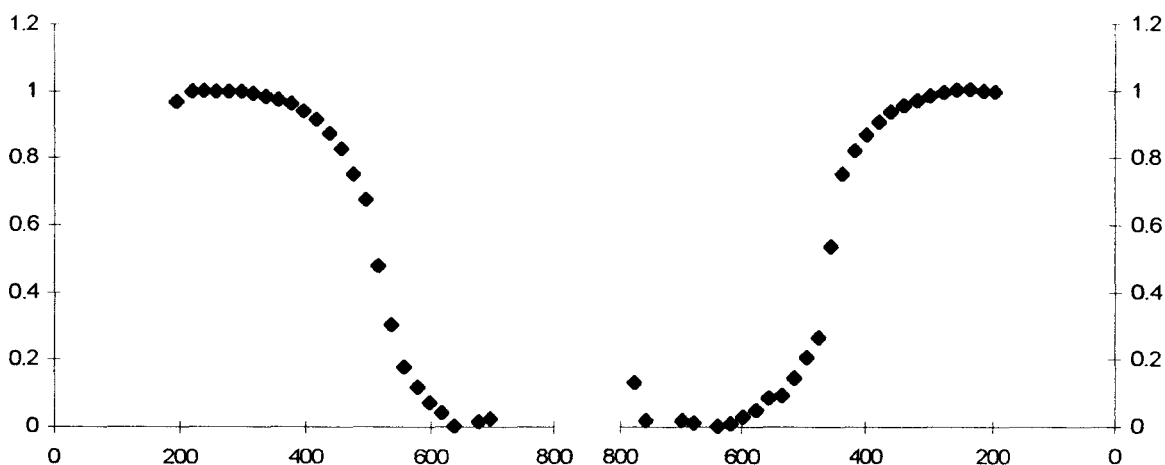


Figure 33 : Evolution du paramètre d'ordre avec la température

L'évolution suivant la température du paramètre d'ordre  $S_{\text{cond}}$  pour le composé  $y=0$   $x=0.200$  met en évidence le caractère plus lent de la transition  $\gamma' \rightleftharpoons \gamma$  dans le cas du BIZNVOX que pour le BICOVOX<sup>(7)</sup>.

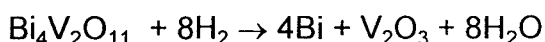
Comme le montre la fig 15, la transition de phase  $\gamma' \rightarrow \gamma$  s'accompagne d'une contraction de la maille dans la direction  $c$ . Aucune dilatation dans les directions  $a$  et  $b$  n'est observée contrairement au cas du BICOVOX<sup>(7)</sup>.

La transition  $\gamma' \rightarrow \gamma$  entraînant un changement de pente dans les courbes de conductivité du produit est nettement observée dans le cas des BIZNVOX. Le passage d'une phase modulée  $\gamma'$  à une phase non modulée (donc plus désordonnée)  $\gamma$  se fait pour les BIZNVOX de façon progressive. Ceci se traduit, en conductimétrie, par un écart vis à vis du modèle d'Arrhénius : on n'a plus deux segments de droites mais une courbure est visible. Dans le cas des BIZNVOX, la transition  $\gamma' \rightarrow \gamma$  est beaucoup plus "paresseuse" qu'avec le cobalt<sup>(7)</sup>. Pour le BICOVOX, il s'agissait d'une transition du premier ordre, alors qu'ici ce serait plutôt une transition du second ordre.

## 2. ETUDE SOUS H<sub>2</sub>

### 2.1. Rappels sur Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>

On a vu précédemment (Chap 1) que Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> est un composé complexe présentant des modulations caractéristiques de chacune de ses formes. De plus, le V<sup>V</sup> se réduit facilement en V<sup>IV</sup> suivant l'environnement lors des traitements thermiques ou avec la variation de pression partielle en oxygène, ce qui entraîne la formation de phases à valence mixte, rajoutant à la complexité de Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>. Ainsi, Galy et al<sup>14</sup> ont récemment décrit la solution solide (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(V<sup>V</sup><sub>1-x</sub>V<sup>IV</sup><sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub> allant de Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (x=0) à Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (x=1). Cependant, Joubert et al<sup>15</sup> ont montré que le rapport V<sup>IV</sup>/V<sup>V</sup> ne dépassait pas 1/3 ce qui conduit au composé Bi<sub>6</sub>V<sub>3</sub>O<sub>16</sub> (ou Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>10,66</sub>). Une étude en microscopie électronique à transmission<sup>16</sup> montre que la substitution réduction de V<sup>V</sup> en V<sup>IV</sup> dans Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> sous l'effet du faisceau d'électrons ne va pas au delà de Bi<sub>6</sub>V<sub>3</sub>O<sub>16</sub>. Une réduction plus poussée de Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> sous H<sub>2</sub> lors d'une analyse de thermogravimétrie<sup>(5)</sup> conduit à une décomposition à partir de 300°C jusqu'à 650°C suivant la réaction :



Il est possible de suivre la réduction de Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> par une analyse en thermodiffraction. Celle-ci est effectuée sur le diffractomètre Siemens D5000 en configuration haute température équipé d'un compteur linéaire et sous atmosphère contrôlée : la réduction est étudiée sous hydrogène à 330°C. Le mode opératoire est décrit en figure 34 et sera conservé pour l'étude en réduction des BIZNVOX.

<sup>14</sup>J. Galy, R. Enjalbert, P. Millan et A. Castro, C. R. Acad. Sci. Paris, 1993, 317, 43

<sup>15</sup>O. Joubert, A. Jouanneaux et M. Ganne, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 1995, 97, 119

<sup>16</sup>M. Huvé, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse et G. Van Tendeloo, J. Mater. Chem., 1996, 6(8), 1339-1345

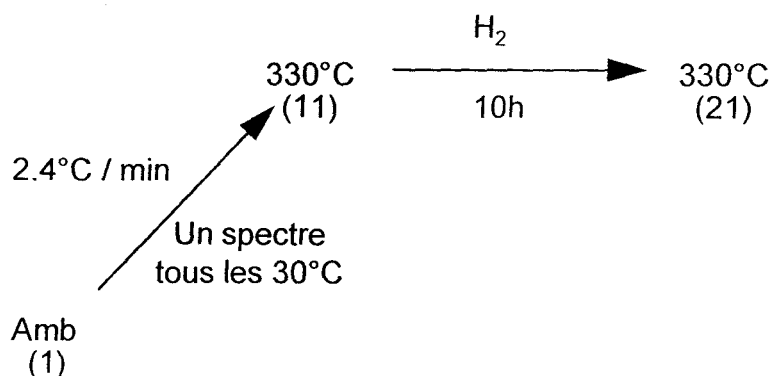


Figure 34 : Mode opératoire de l'étude en thermodiffraction

Les diffractogrammes obtenus (fig35) montrent que la transformation partielle de  $V^V$  en  $V^{IV}$  est continue jusqu'à  $Bi_6V_3O_{16}$ .  $Bi_4V_2O_{11}$  initialement orthorhombique passe, au cours de la réduction, par une phase quadratique  $\gamma$ - $BiV^{IV}VOX$  quand  $Bi_6V_3O_{16}$  apparaît pour aboutir à  $Bi_6V_3O_{16}$  pur.

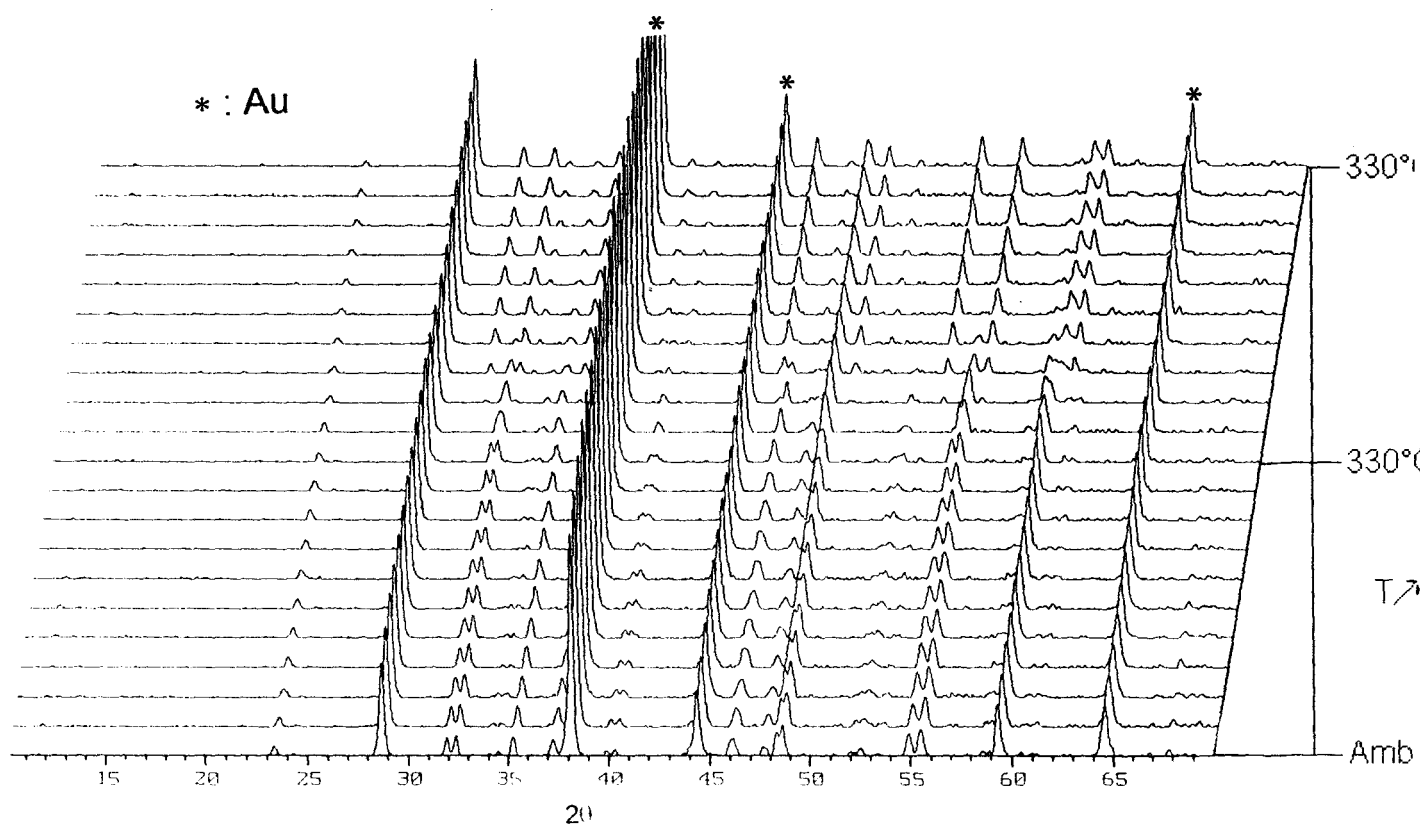


Figure 35 : Thermodiffractogrammes de  $Bi_4V_2O_{11}$  en réduction



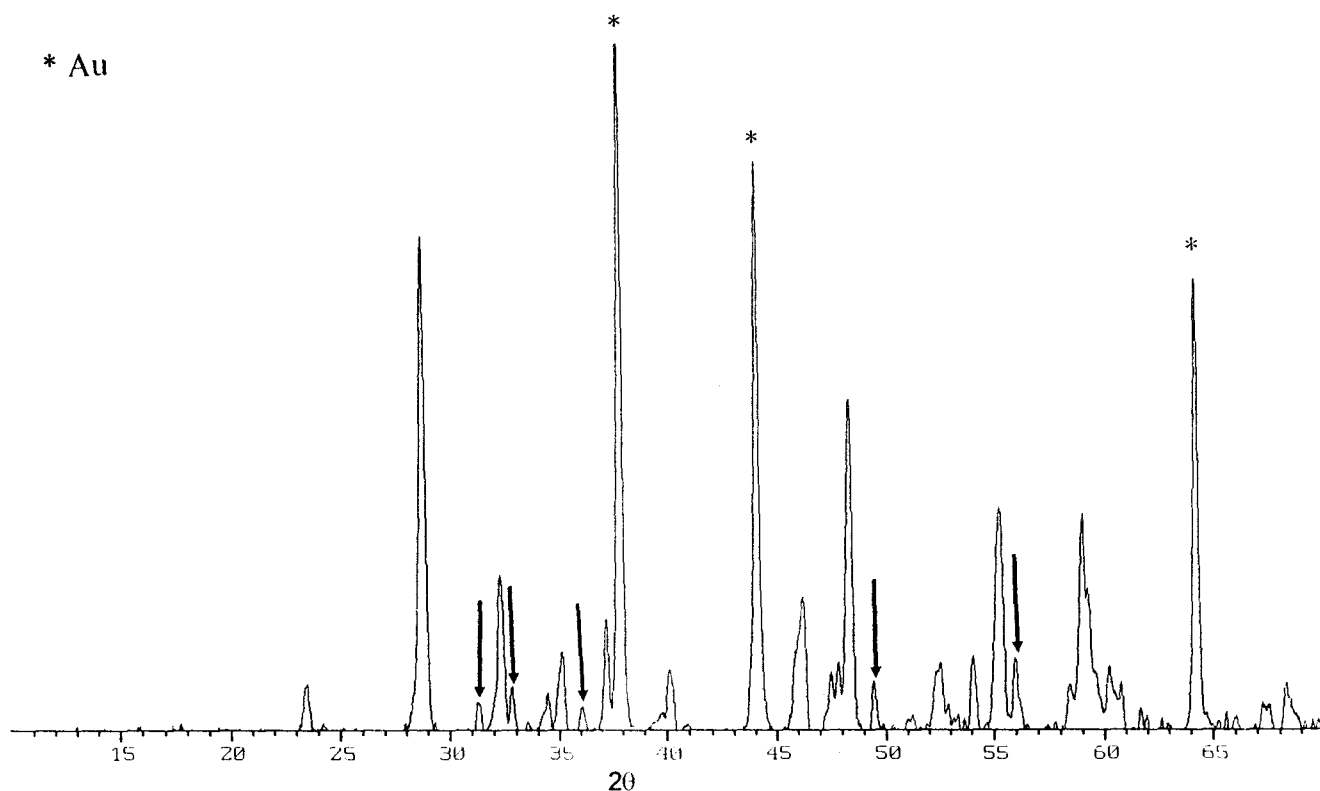


Figure 36 : Spectre présentant le mélange  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11} + \text{Bi}_6\text{V}_3\text{O}_{16}(\rightarrow)$

Le spectre remplaçant celui de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  peut effectivement être attribué à  $\text{Bi}_6\text{V}_3\text{O}_{16}$  dont la structure a été récemment déterminée par O. Joubert<sup>15</sup>. A partir d'informations fournies en diffraction des poudres par rayonnement synchrotron, la structure de  $\text{Bi}_6\text{V}_3\text{O}_{16}$  est décrite dans le groupe d'espace  $\text{Pnma}$  avec une maille orthorhombique de paramètres  $a=5.4721(1)\text{\AA}$ ,  $b=17.2542(3)\text{\AA}$  ( $3 \times 5.7514$ ),  $c=14.9174(2)\text{\AA}$ . Si  $\text{Bi}_6\text{V}_3\text{O}_{16}$  peut être décrit comme une phase d'Aurivillius il s'en écarte sur deux points :

- les couches d'oxygène - vanadium sont formées d'unités  $\text{V}_3\text{O}_{10}$  dans lesquelles des octaèdres  $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_6$  partagent les atomes de leurs plans équatoriaux avec deux tétraèdres  $\text{V}^{\text{V}}\text{O}_4$ . Ces unités s'étendent à l'infini le long de la direction  $a$ , formant des bandes sans connexion les unes aux autres, ce qui confère au matériau des propriétés d'isolant électrique. Par rapport aux couches de type perovskite classiques des phases d'Aurivillius, le caractère bidimensionnel de ces couches est perdu dans ce composé.

- les bandes de  $(V_3O_{10})_\infty$  sont alternativement déplacées vers ou à l'opposé des couches de  $Bi_2O_2$ , le long de l'axe  $c$ , et ces déplacements génèrent des distorsions importantes des feuillets  $Bi_2O_2$ , qui peuvent alors se décrire comme une succession de cinq pyramides à base carrée  $BiO_4$  et d'un tétraèdre  $BiO_4$  (dans lequel  $Bi_1$  est lié à deux oxygène des couches  $Bi_2O_2$  et à deux oxygènes apicaux). La poursuite de la réduction après la formation totale de  $Bi_6V_3O_{16}$  conduit à sa décomposition en Bi métallique et  $V_2O_3$ . Dans notre cas, la réduction a été stoppée avant la décomposition du composé.

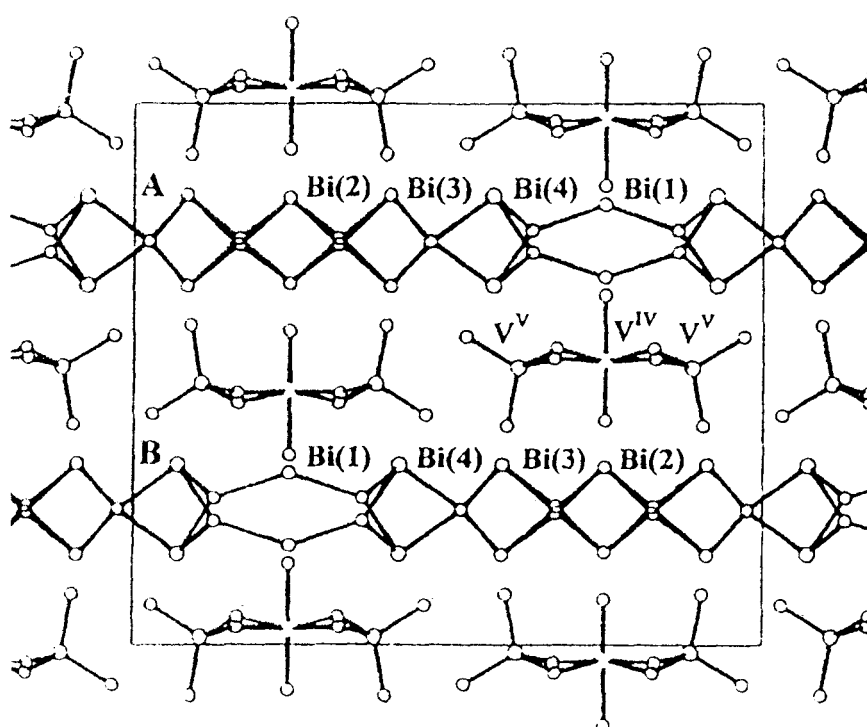


Figure 37 : Projection de la structure du composé  $Bi_6V_2O_{16}$  selon [100]

## 2.2. BIZNVOX

Les phénomènes qui vont être observés en traitant les BIZNVOX sous  $H_2$  ne seront dus qu'à la réduction du vanadium ou du bismuth car le zinc reste au degré d'oxydation +II. Nous allons voir si, comme pour le BICOVOX<sup>5</sup>, l'enrichissement en bismuth stabilise le matériau vis à vis de la réduction et quel est l'effet de la teneur en dopant (ici le zinc).

Les composés indiqués (\*) sur la figure 38 sont analysés en thermodiffraction suivant le même mode opératoire que  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Ils permettront de déterminer l'influence du taux de Zn et celle du taux de Bi.

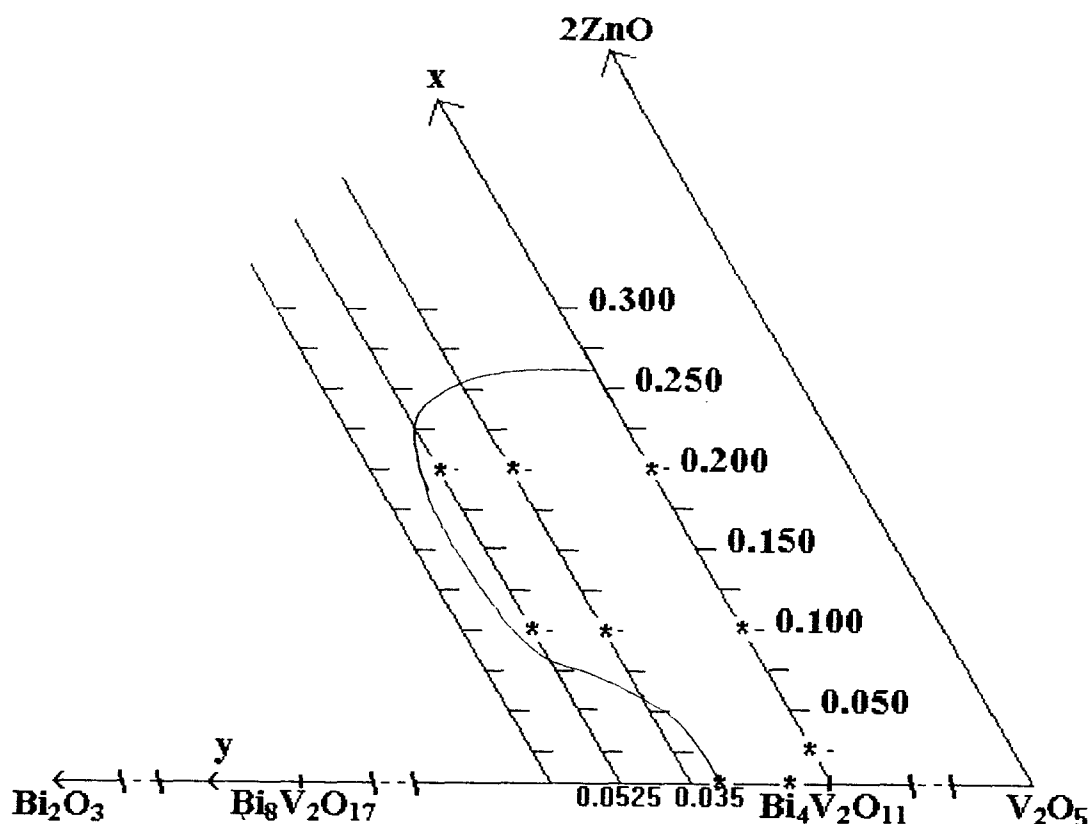


Figure 38 : Composés BIZNVOX analysés en thermodiffraction en réduction

A partir de chaque spectre, l'affinement des paramètres de maille est effectué grâce au programme Fullprof en mode séquentiel utilisé en Pattern Matching (les positions atomiques ne sont pas affinées). L'évolution de ces paramètres de maille permet de suivre les éventuelles modifications structurales lors de la réduction.

### 2.2.1. Influence du taux de zinc

Comme le montre la fig38, pour étudier l'influence du taux de zinc, divers composés sont étudiés sur la ligne  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_z$  :  $x=0$  ( $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ),  $x=0.025$  (phase  $\alpha$ ),  $x=0.100$  (phase  $\beta$ ) et  $x=0.200$  (phase  $\gamma$ ). Les diffractogrammes de ces composés subissant le cycle décrit à la fig34 sont représentés sur la figure 39.

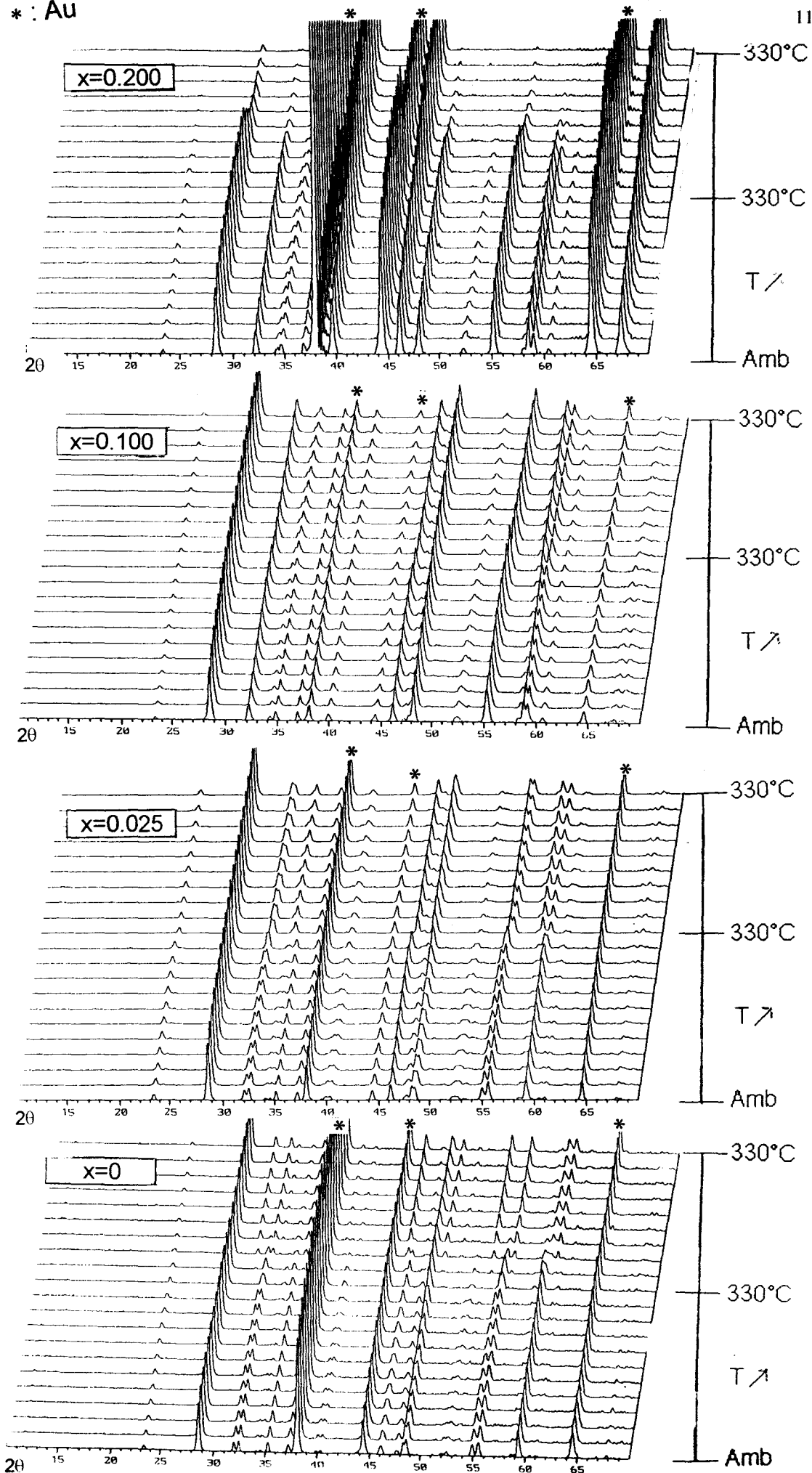


Figure 39 : Etude en thermodiffraction sous H<sub>2</sub> de composés BIZNVOX avec y=0 et différentes teneur en zinc x

Pour  $x=0.025$  (phase  $\alpha$ ), on voit que, comme  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , cette phase initialement orthorhombique devient quasi-quadratique en réduction comme le montre l'évolution de ses paramètres de maille (fig40).

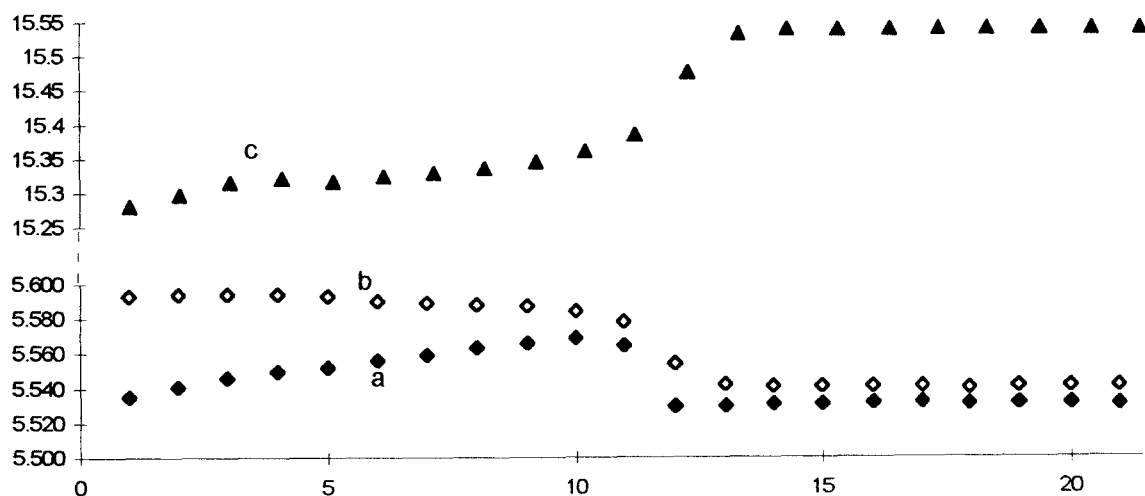


Figure 40 : Evolution des paramètres de maille de la phase BIZNVOX  $y=0$   $x=0.025$  en réduction sous  $\text{H}_2$

Lors de la réduction de la phase  $x=0.025$  aucune trace de  $\text{Bi}_6\text{V}_3\text{O}_{16}$  n'apparaît; de plus les phases  $x=0.100$  et  $x=0.200$  ne semblent pas être affectées par le milieu réducteur, ce qui montre que la substitution de vanadium par du zinc stabilise le produit vis à vis de l'atmosphère réductrice.

### 2.2.2. Influence du taux de bismuth

#### Composés non dopés au zinc

Les composés étudiés sont  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Bi}_y)\text{O}_z$  avec  $x=0$   $y=0.013$  et  $0.027$

Comme le montrent les diffractogrammes de ces composés initialement orthorhombiques (fig41, lors de l'étude en réduction ils deviennent quadratiques.

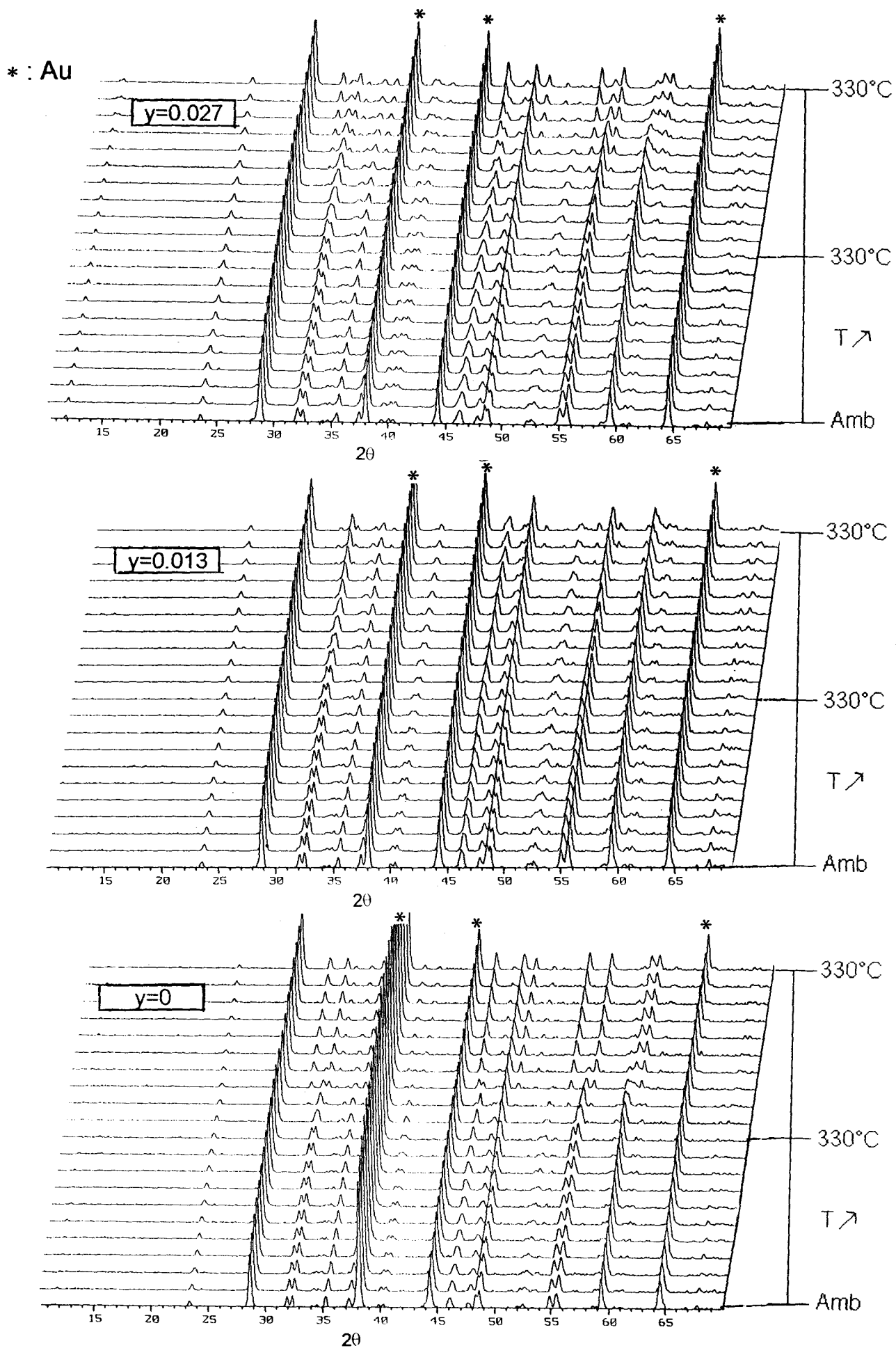


Figure 41 : Etude en thermodiffraction sous  $H_2$  de composés non dopés en zinc et à taux de bismuth

Lors de sa réduction,  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  disparaît totalement pour laisser la place à  $\text{Bi}_6\text{V}_3\text{O}_{16}$ . En introduisant un peu de bismuth en site vanadium, pour le composé  $\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Bi}_y)\text{O}_z$   $x=0$   $y=0.013$ , il est notable, qu'avec  $\text{Bi}_6\text{V}_3\text{O}_{16}$ , il reste encore beaucoup de BIMEVOX. Si plus de bismuth vient substituer le vanadium (cas de  $\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Bi}_y)\text{O}_z$   $x=0$   $y=0.027$ ), même s'il reste encore du BIMEVOX avec  $\text{Bi}_6\text{V}_3\text{O}_{16}$ , il y en a très peu.

La substitution partielle du vanadium par le bismuth a tendance à stabiliser  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  vis à vis de la réduction. Cependant, si le taux de bismuth est trop important, cette stabilisation n'est plus aussi efficace : si le composé  $\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Bi}_y)\text{O}_z$   $x=0$   $y=0.027$  est plus stable que  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  sous atmosphère réductrice, il l'est moins que  $\text{Bi}_2(\text{V}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Bi}_y)\text{O}_z$   $x=0$   $y=0.013$ .

#### Composés avec un taux de zinc $x=0.100$ et $x=0.200$

Comme le montrent les diffractogrammes (fig42 et 43) des composés  $x=0.100$   $y=0;0.035;0.053$  et  $x=0.200$   $y=0;0.035;0.053$ , la teneur en bismuth n'a pas d'influence sur le comportement des composés subissant une réduction. Avec des composés où les atomes de vanadium sont partiellement substitués par du zinc, l'introduction de bismuth en site vanadium n'influence pas leur tenue en atmosphère réductrice.

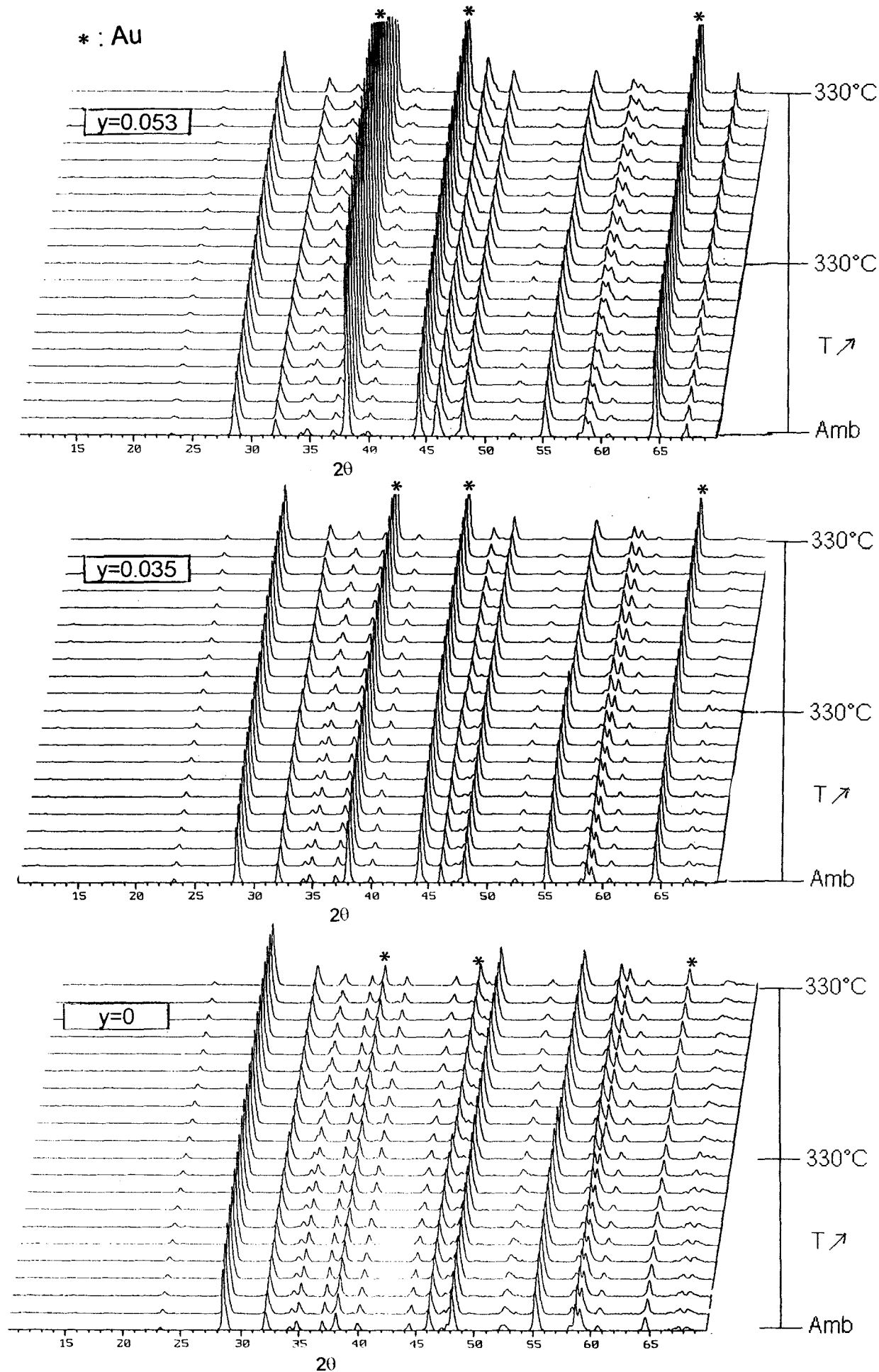


Figure 42 : Etude en thermodiffraction sous  $H_2$  de composés contenant 10% de zinc et à taux de bismuth variables



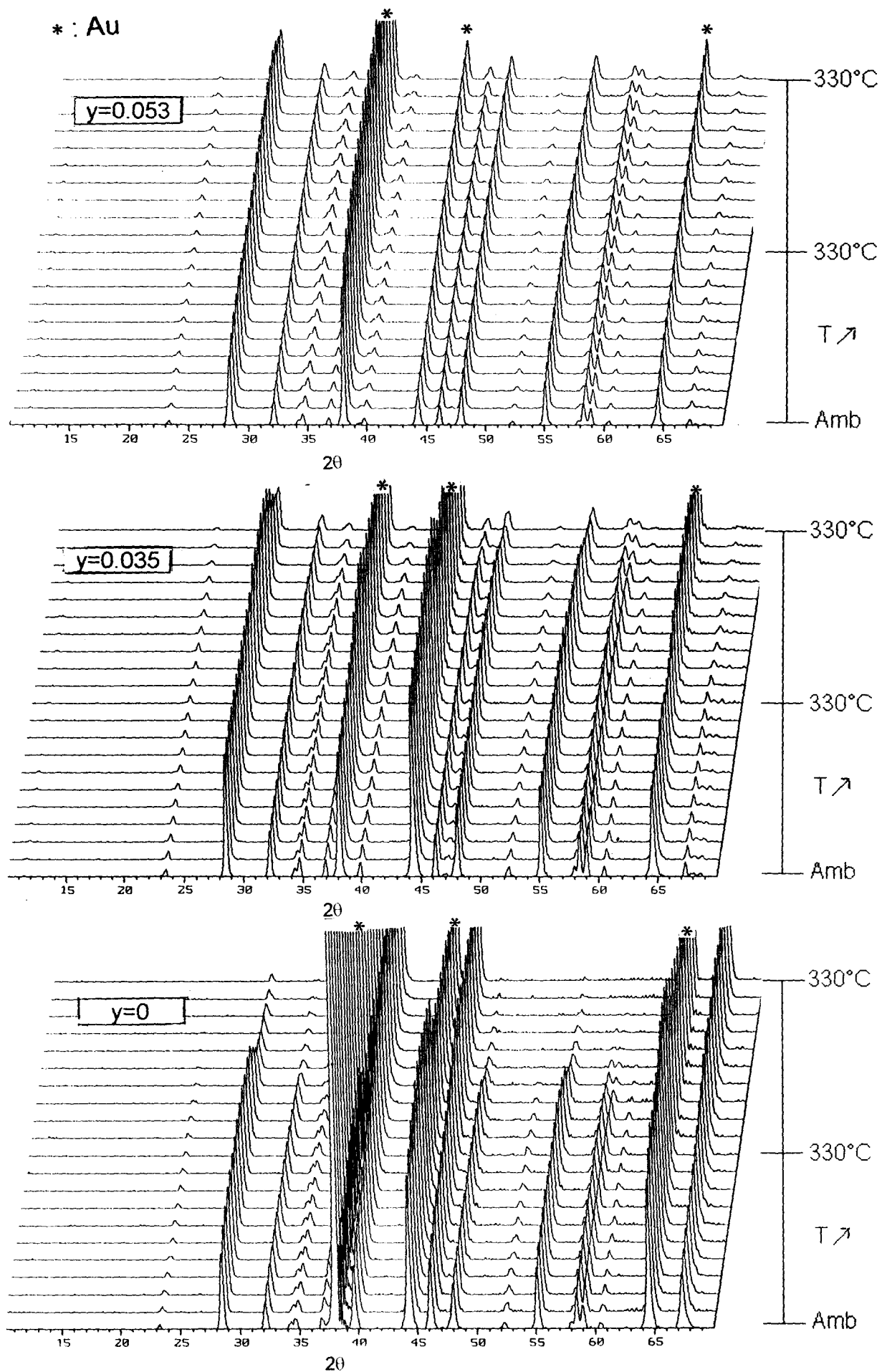


Figure 43 : Etude en thermodiffraction sous  $H_2$  de composés contenant 20% de zinc et à taux de bismuth variables

### 2.3. Conclusion

Comme l'a mis en évidence S. Lazure sur des composés dopés au cobalt, la présence de bismuth en site vanadium augmente la stabilité du composé sous atmosphère réductrice tant que le taux de bismuth n'est pas trop important.

Contrairement au cas du cobalt, un enrichissement en zinc, même avec un taux élevé, stabilise le composé vis à vis de la réduction.

Cette propriété a permis d'étudier le composé BIZNVOX.125 en microscopie électronique haute résolution alors que c'est impossible avec  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  qui se réduit sous le faisceau d'électrons dans le vide poussé.

De plus la stabilisation vis à vis de la réduction des BIZNVOX est un atout pour leur utilisation en tant que membrane pour le pompage électrochimique. En effet pour ce type d'application, il faut un produit qui conserve de bonnes propriétés de conduction en milieu réducteur. C'est le cas des BIZNVOX.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, E. Pernot, M. Anne, M. Bacman, P. Strobel et J. Fouletier, *Solid State Ionics* 78 (1995), 183-189
- 2- F. Abraham, M.F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse et G. Nowogrocki, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 529-532
- 3- F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse et G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, 40/41 (1990) 934-937
- 4- S. Lazure, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, C. Muller, M. Anne et P. Strobel, *J. Mater. Chem.* 1995 5(9), 1394-1403
- 5- S. Lazure, Thèse soutenue en Décembre 1996 à l'université de Lille I
- 6- O. Joubert, A. Jouanneaux et M. Ganne, *Mater. Res. Bull.*, 1994, 29, 175
- 7- E. Pernot, Thèse soutenue à l'Université Joseph Fourier de Grenoble en 1994
- 8- C. Muller, Thèse soutenue à l'Université Joseph Fourier - Grenoble I, le 12 Juillet 1996
- 9- R.N. Vannier, G. Mairesse, G. Nowogrocki, F. Abraham et J.C. Boivin, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 713-722

- 10-** E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. Foulter, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, *Solid State Ionics* 70/71 (1994) 259-263
- 11-** O. Joubert, A. Jouanneaux, M. Ganne, R.N. Vannier, G. Mairesse, *Solid State Ionics* 73 (1994) 309-318
- 12-** S. Lazure, C. Vernochet, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, *Solid State Ionics* 90 (1996) 117-123
- 13-** E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. Foulter, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham et G. Nowogrocki, *Solid State Ionics* 70/71 (1994), 259-263
- 14-** J. Galy, R. Enjalbert, P. Millan et A. Castro, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1993, 317, 43
- 15-** O. Joubert, A. Jouanneaux et M. Ganne, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 1995, 97, 119
- 16-** M. Huvé, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse et G. Van Tendeloo, *J. Mater. Chem.*, 1996, 6(8), 1339-1345

CHAPITRE 4 :  
MODELISATION DE LA  
STRUCTURE DE  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

## CHAP 4 :MODELISATION DE LA STRUCTURE DE $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

La structure de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  est proche de celle des phases d'Aurivillius : les couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  alternent avec les couches  $\text{VO}_{3.5}^{2-}$  de type perovskite contenant des lacunes oxygénées, ce qui confère à  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ses bonnes propriétés de conduction.

De nombreuses études structurales sur  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ont été réalisées à l'aide de la diffraction des rayons X, des neutrons ou des électrons, de méthodes spectroscopiques comme la spectroscopie Raman ou la RMN du solide<sup>(1à11)</sup>. Malgré toutes ces approches, la structure de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  n'est pas encore clairement établie ; ceci en partie à cause de la présence de macles dans les monocristaux, de l'existence d'une surstructure incommensurable et de problèmes de stoechiométrie.

La phase  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (forme haute température) cristallise dans le groupe d'espace  $I4/m\ m\ m$  avec des paramètres de maille  $a_\gamma=b_\gamma=3.91\text{\AA}$  et  $c_\gamma=15.29\text{\AA}$ . C'est cette phase haute température dont nous allons tenter de simuler la structure car elle est la plus symétrique des trois polymorphes de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Elle peut être schématisée de façon idéalisée comme suit :

<sup>1</sup> F. Abraham, M.F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse et G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, 1988, 28/30, 529

<sup>2</sup> F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse, et G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, 1990, 40/41, 934

<sup>3</sup> W. Zhou, *J. Solid State Chem.*, 1988, 76, 290

<sup>4</sup> K.B.R. Varma, G.N. Subbana, T.N. Guru Row et C.N. R. Rao, *J. Mater. Res.*, 1990, 5, 2718

<sup>5</sup> M. Touboul, J. Lokaj, L. Tessier, V. Kettman et V. Vrabel, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1992, 48, 1176

<sup>6</sup> C.K. Lee, D.C. Sinclair et A.R. West, *Solid State Ionics*, 1993, 62, 193

<sup>7</sup> G. Mairesse, *Fast Ion Transport in Solids*, ed. B. Scrosati, Kluwer, Dordrecht, 1993, p. 271

<sup>8</sup> O. Joubert, A. Jouanneaux et M. Ganne, *Mater. Res. Bull.*, 1994, 29, 175

<sup>9</sup> R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel et J. Foulter, *Solid State Ionics*, 1995, 78, 183

<sup>10</sup> F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, H. Eckert et D.A. Jefferson, *J. Solid State Chem.*, 1991, 90, 194

<sup>11</sup> E. Pernot, thèse soutenue à l'Université Joseph Fourier de Grenoble en 1994

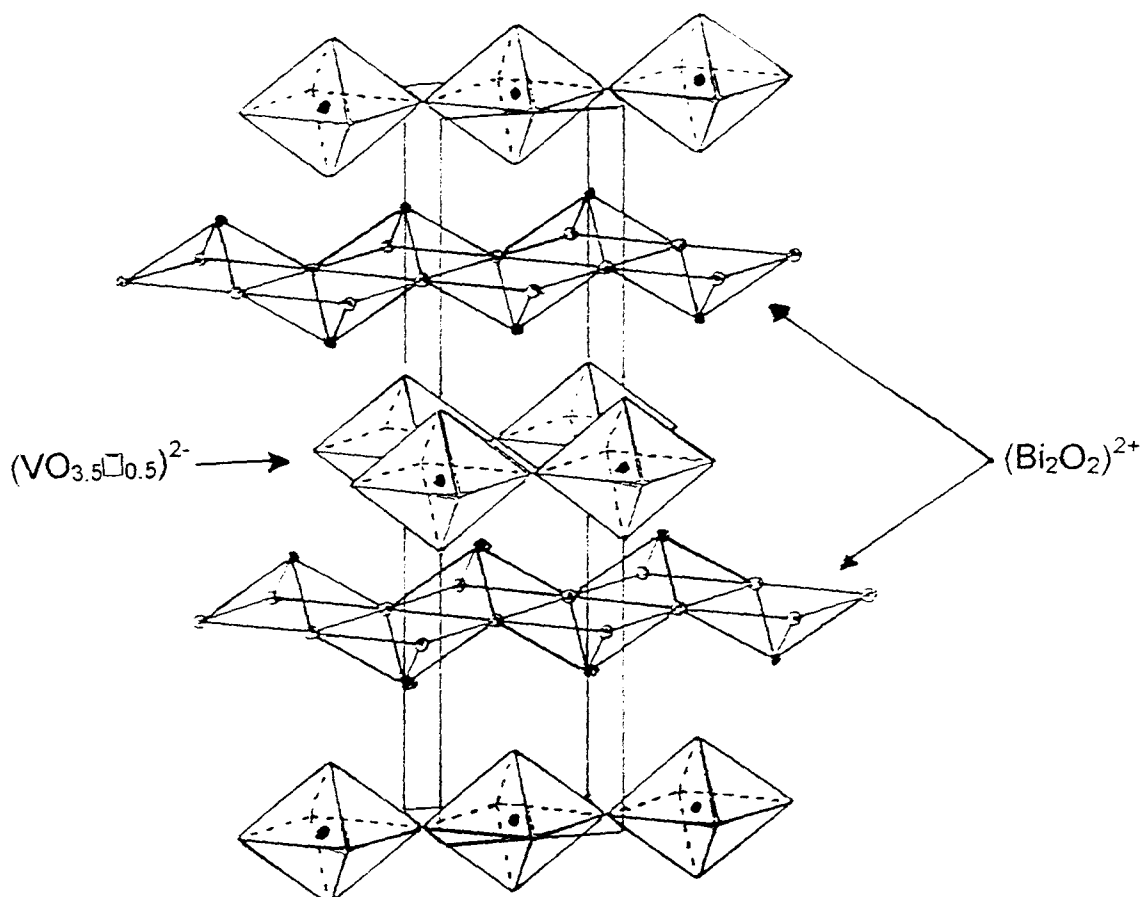


Figure 1 : Structure idéalisée de la forme haute température de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

Sa structure peut-être rapprochée de celle de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , phase d'Aurivillius ne présentant pas de lacune intrinsèque. La structure de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  a été modélisée par S. Lazure dans le cadre de sa thèse<sup>12</sup> et va nous servir de base pour la modélisation de la structure de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . La principale différence entre ces deux composés réside dans la présence de lacunes oxygénées dans les couches  $\text{VO}_{3.5}^{2-}$  de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ; en effet, le taux d'occupation des oxygènes entourant le vanadium est différent de 1. C'est ce point qui va poser les principaux problèmes lors de la modélisation. Mais tout d'abord, quelques rappels sur les techniques de simulation.

<sup>12</sup>S. Lazure, Thèse soutenue à l'Université de Lille I en Décembre 1996

## 1. Technique de simulation<sup>13</sup>

La chimie du solide permet de relier la structure de matériaux à leurs propriétés physico-chimiques. Une simulation permet, d'une part, de comparer et de compléter les résultats expérimentaux et, d'autre part, de prévoir les propriétés d'un composé en cas de difficultés expérimentales.

La base de la technique de simulation est l'utilisation d'un modèle mathématique pour décrire l'énergie du système.

### 1.1. Energie du système

Ce type de simulation permet d'aboutir à la structure cristalline : paramètres de maille et positions des atomes. Elle est utilisée dans deux principaux buts : prévoir les distorsions par rapport à un modèle idéalisé et choisir entre divers modèles.

L'énergie du système dans le cas de la simulation structurale est l'énergie réticulaire  $E_L$  que l'on peut exprimer comme suit :

$$E_L = \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{ij} \Phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_{ijk} \Phi_{ijk}(r_{ijk}) + \dots$$

Cette énergie réticulaire se rapporte aux paires d'ions  $i$  et  $j$  et aux triplets d'ions  $i$ ,  $j$  et  $k$  du cristal. En général les termes se rapportant à un nombre plus grand d'atomes ne sont pas pris en compte.

Le terme  $\sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$  est la somme des interactions coulombiennes entre deux ions  $i$  et  $j$  séparés de la distance  $r_{ij}$ .

Les autres termes concernent les interactions à courte distance ; ce qui comprend à la fois les forces de répulsions dues au non-recouvrement des nuages électroniques et les forces d'attraction dues à l'interaction dispersive et à la

<sup>13</sup>C.R.A. Catlow, Solid State Chemistry : Techniques, eds. A.K. Cleethom et P. Daz, Clarendon Press, Oxford, 1987



covalence des systèmes iono-covalents. Les termes du type  $\Phi_{ij}(r_{ij})$  sont la contribution des paires d'ions aux interactions à courte distance, ils varient exclusivement avec la distance entre les deux ions et n'ont pas de composante angulaire. Ces termes sont indiscutablement les principaux termes de l'énergie d'interaction à courte distance. Les termes de type  $\Phi_{ijk}(r_{ijk})$  (qui dépendent des coordonnées de trois atomes) sont connus pour avoir une influence significative sur les propriétés vibrationnelles mais leur contribution à l'énergie réticulaire est faible, c'est pourquoi ils ne seront pas pris en compte par la suite.

En plus des termes coulombiens et d'interaction à courte distance, des termes d'énergie vibrationnelle viennent contribuer à l'énergie globale du système. Ils sont laissés de côté lors de l'étude statique de la structure qui nous concerne.

Pour nos types de produits, c'est la fonction de Buckingham qui est le plus utilisée pour décrire les interactions à courte distance :

$$\Phi_{ij}(r_{ij}) = Ae \left( -\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}} \right) - \frac{C}{r_{ij}^6}$$

Pour nos composés la polarisation des ions est à prendre en compte. La polarisation étant due à la distorsion du nuage électronique par un champ électrique, la répulsion à courte distance, qui est due au non-recouvrement des orbitales de valence des divers atomes, va être affectée par cette polarisation. Cette répulsion a tendance à restreindre la polarisation, cependant cette dernière ne doit pas être négligée.

Le modèle le plus simple et le plus performant qui tient compte à la fois des forces de répulsion à courte distance et de la polarisation ionique est le modèle en couche développé par Dick et Overhauser<sup>13</sup>. Il consiste en une représentation mécanique du dipôle ionique comme le montre la figure 2 : la couche de valence polarisable de charge Y est connectée au cœur et électrons de cœur, de charge globale X, par un ressort harmonique de constante de raideur K.

Malgré sa simplicité, ce modèle en couche a abouti à des résultats très satisfaisants en modélisation dynamique et simulation de défauts des composés ioniques et oxydes.

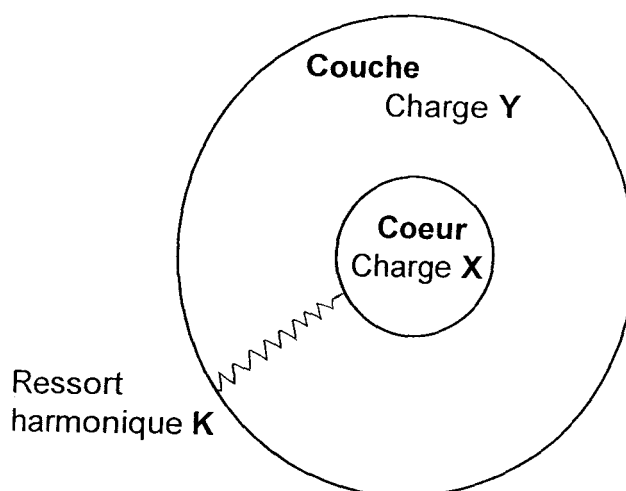


Figure 2 : Modèle de Dick et Overhauser

## 1.2. Minimisation de l'énergie

La simulation est d'autant plus performante que le calcul d'énergie du système est associé à une minimisation de l'énergie. Le concept est simple : les paramètres de maille et positions atomiques sont affinés jusqu'à l'obtention d'un minimum énergétique. Cependant la procédure de minimisation fait appel à un outil mathématique considérable et il est difficile de travailler sur des structures très étendues ou très complexes dans un temps de calcul raisonnable.

Pour déterminer la structure d'équilibre, il faut déterminer l'ensemble des positions atomiques où l'énergie est minimale. Le minimum est obtenu lorsque la dérivée première de l'énergie par rapport aux variables est nulle et sa dérivée seconde définie et positive.

## 2. Simulation de la structure de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

Le modélisation se fait par minimisation de l'énergie en utilisant le programme GULP, dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Dr. Saiful Islam de l'université du Surrey à Guildford.

Contrairement à  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , modélisé par S. Lazure,  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  présente des lacunes intrinsèques. En effet, le taux d'occupation des oxygènes de la couche  $\text{VO}_{3.5}^{2-}$  est différent de 1. Cependant, le programme de simulation fixe le taux d'occupation à 1 ; il faut donc positionner chaque lacune pour avoir un composé électriquement neutre. Pour simplifier la modélisation de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , on considère que les lacunes sont localisées au niveau des oxygènes équatoriaux.

D'autre part, en plaçant, autour d'un atome de vanadium, trois oxygènes équatoriaux et une lacune, le groupe d'espace  $I4/m\ m\ m$  induit une distribution ordonnée des lacunes oxygénées. Or il est peu probable que les lacunes soient aussi ordonnées.

La modélisation va donc se faire dans une maille multiple avec une position aléatoire des lacunes. Le calcul énergétique permettra de déterminer l'arrangement le plus favorable des lacunes oxygénées.

### 2.1. *Choix de la maille utilisée pour la simulation*

Pour avoir une distribution aléatoire des lacunes, il faut travailler dans la maille la plus grande possible.

Malheureusement le calcul des matrices de dérivées premières et secondes de l'énergie par rapport aux positions atomiques nécessite beaucoup de place en mémoire. Il s'est donc avéré que la minimisation de l'énergie n'est possible que dans une maille  $3a \times 3a \times c$ . De plus, si on applique le modèle de Dick et Overhauser pour tous les atomes, cela revient, au sein du programme, à multiplier le nombre de positions atomiques par deux.

Le fait de ne pas tenir compte de la polarisabilité des ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{V}^{5+}$ , va entraîner un écart entre le modèle calculé et la réalité. Cependant, même avec le modèle de Dick et Overhauser, il est impossible de modéliser la paire libre d'électrons de l'ion  $\text{Bi}^{3+}$ . Nous choisissons donc de ne prendre en compte que la polarisation des atomes d'oxygène.

Nous allons donc travailler dans une maille  $3a*3a*c$  en ne considérant que la polarisation des atomes d'oxygène, plutôt que de prendre en compte la polarisabilité de tous les ions dans une maille  $2a*2a*c$ . En effet, dans la petite maille, non seulement le modèle reste imparfait mais, en plus, le côté aléatoire de la distribution des lacunes n'est plus vraiment présent.

## **2.2. Distribution des lacunes**

Une étude de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  sur monocristal à haute température<sup>2</sup> a montré, après affinement des taux d'occupation des atomes d'oxygène, que les lacunes oxygénées sont situées au niveau des sites O(2) (atomes d'oxygène équatoriaux des couches  $\text{VO}_{3.5}^{2-}$ ). Nous allons donc travailler dans une maille qui laisse le maximum de degré de liberté au niveau des atomes O(2). Affiner l'énergie de la maille dans le groupe d'espace Cm, permet de travailler avec moitié moins d'atomes que dans le groupe d'espace P1, tout en laissant les degrés de liberté voulus pour les positions O(2).

Différentes distributions de ces lacunes sont considérées dans un même "squelette" : les atomes de bismuth, de vanadium, d'oxygène des couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  O(1) et d'oxygènes apicaux O(3) des couches  $\text{VO}_{3.5}^{2-}$  ne varient pas d'un modèle à l'autre et leurs coordonnées atomiques sont reportées dans le tableau 5.

	a=16.65Å	b=15.50Å	c=16.65Å
Groupe d'Espace Cm			
Bi	0	0.1650	0
	0	0.3350	0.1667
	0	0.1650	0.3333
	0	0.3350	0.5
	0	0.1650	0.6667
	0	0.3350	0.8333
	0.1667	0.3350	0
	0.1667	0.1650	0.1667
	0.1667	0.3350	0.3333
	0.1667	0.1650	0.5
	0.1667	0.3350	0.6667
	0.1667	0.1650	0.8333
	0.3333	0.1650	0
	0.3333	0.3350	0.1667
	0.3333	0.1650	0.3333
	0.3333	0.3350	0.5
	0.3333	0.1650	0.6667
	0.3333	0.3350	0.8333
O(1)	0.0833	0.25	0.0833
	0.0833	0.25	0.25
	0.0833	0.25	0.4167
	0.0833	0.25	0.5833
	0.0833	0.25	0.75
	0.0833	0.25	0.9167
	0.25	0.25	0.0833
	0.25	0.25	0.25
	0.25	0.25	0.4167
	0.25	0.25	0.5833
	0.25	0.25	0.75
	0.25	0.25	0.9167
	0.4167	0.25	0.0833
	0.4167	0.25	0.25
	0.4167	0.25	0.4167
	0.4167	0.25	0.5833
	0.4167	0.25	0.75
	0.4167	0.25	0.9167
V	0	0	0.1667
	0	0	0.5
	0	0	0.8333
	0.1667	0	0
	0.1667	0	0.3333
	0.1667	0	0.6667
	0.3333	0	0.1667
	0.3333	0	0.5
	0.3333	0	0.8333
	0.5	0	0
	0.5	0	0.3333

	0.5	0	0.6667
	0.6667	0	0.1667
	0.6667	0	0.5
	0.6667	0	0.8333
	0.8333	0	0
	0.8333	0	0.3333
	0.8333	0	0.6667
O(3)	0	0.09	0.1667
	0	0.09	0.5
	0	0.09	0.833
	0.1667	0.09	0
	0.1667	0.09	0.3333
	0.1667	0.09	0.6667
	0.3333	0.09	0.1667
	0.3333	0.09	0.5
	0.3333	0.09	0.8333
	0.5	0.09	0
	0.5	0.09	0.3333
	0.5	0.09	0.6667
	0.6667	0.09	0.1667
	0.6667	0.09	0.5
	0.6667	0.09	0.8333
	0.8333	0.09	0
	0.8333	0.09	0.3333
	0.8333	0.09	0.6667

Tableau 1 : Coordonnées atomiques des atomes du "squelette" des mailles  $3a \times 3a \times c$  de groupe d'espace  $C_m$

Si on a strictement une lacune oxygénée et trois oxygènes O(2) encadrant un atome de vanadium, ces derniers acceptent un environnement bipyramidal à base triangulaire. C'est le cas de la maille appelée maille0 (fig3) où est représenté le plan V-O(2)).

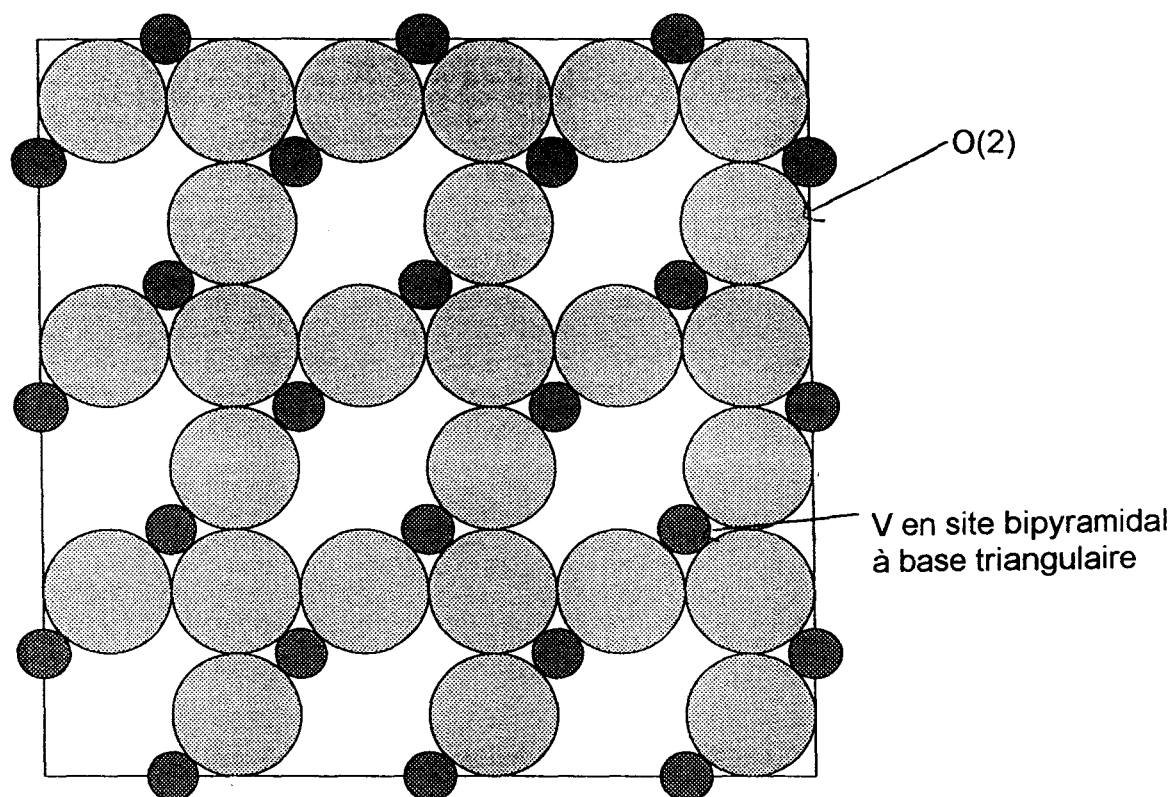


Figure 3 Schématisation des atomes de vanadium et d'oxygène O(2) de la maille0

Par contre, si deux lacunes sont placées autour du même atome de vanadium, il faut, pour compenser, un vanadium entouré de quatre O(2). Dans ce cas, les atomes de vanadium sont présents en coordination bipyramidale à base triangulaire, tétraédrique et octaédriques. Si ce phénomène se produit  $n$  fois, on arrive à  $n$  atomes de vanadium en site octaédrique( fig4-5-6-7).

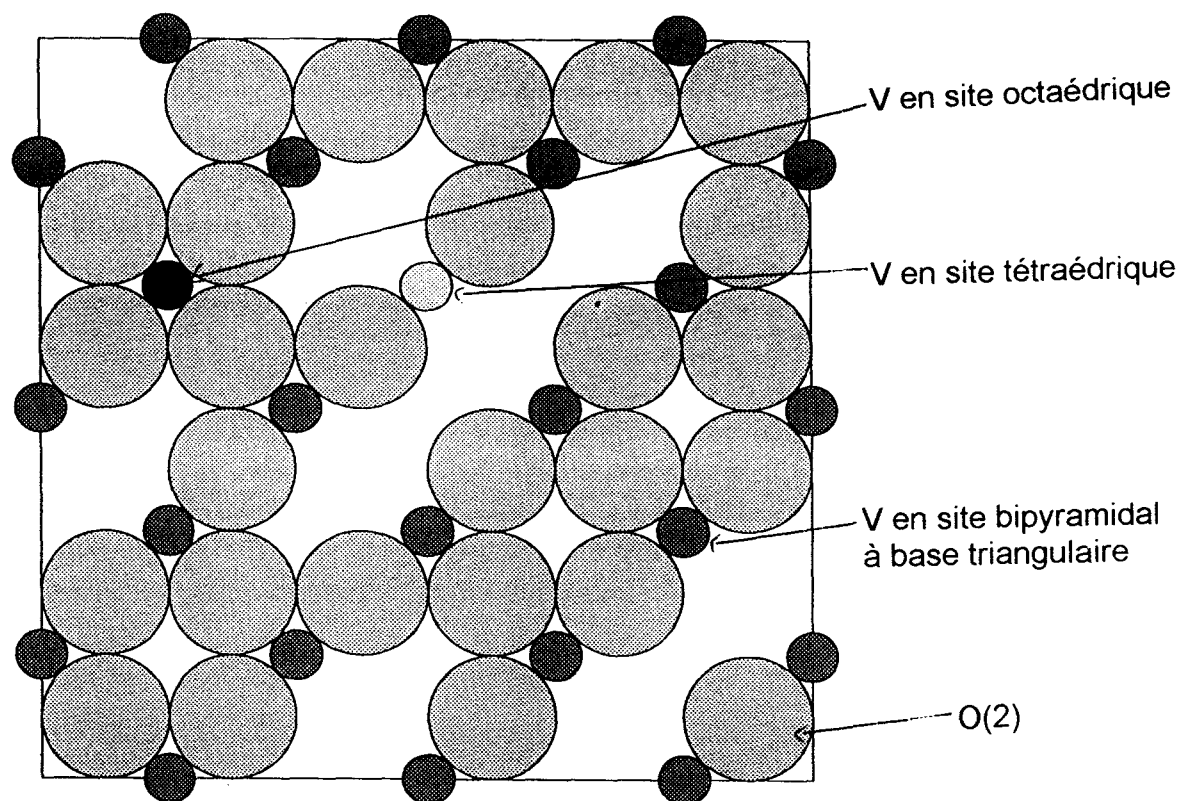


Figure 4 : Schématisation des atomes de vanadium et d'oxygène O(2) de la maille1

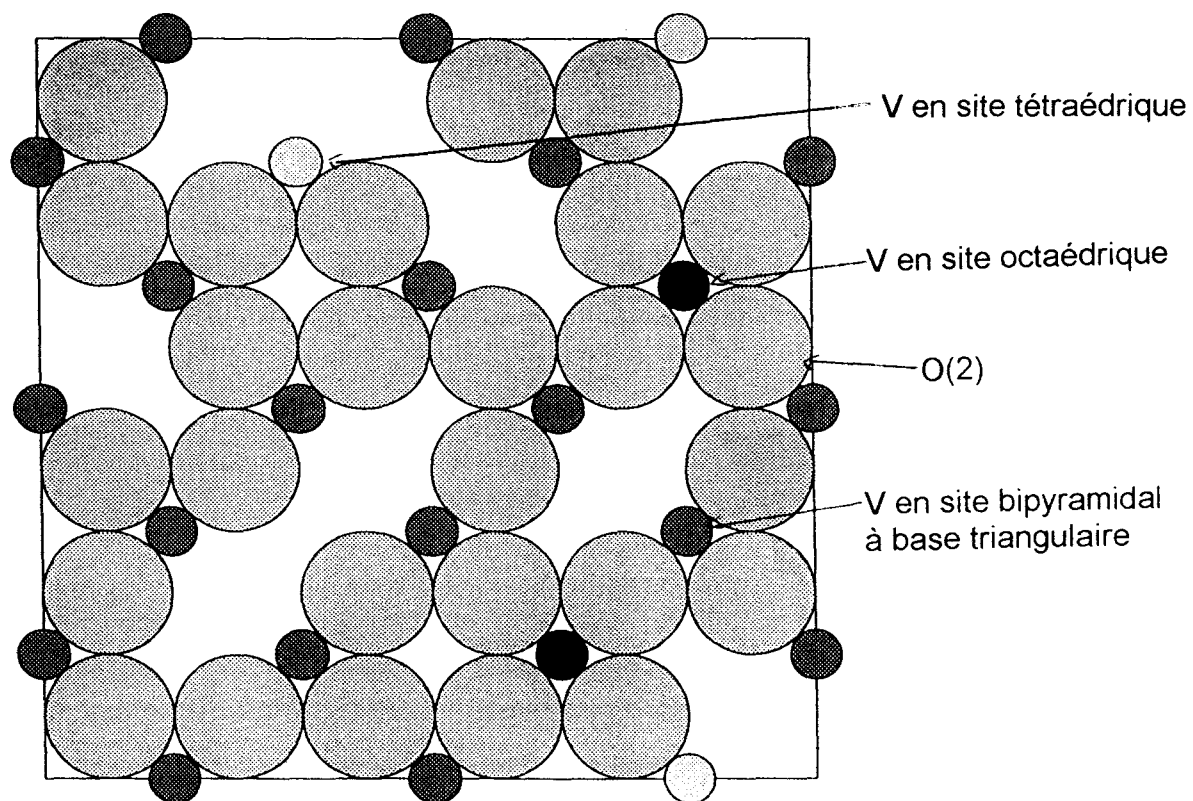


Figure 5 : Schématisation des atomes de vanadium et d'oxygène O(2) de la maille2



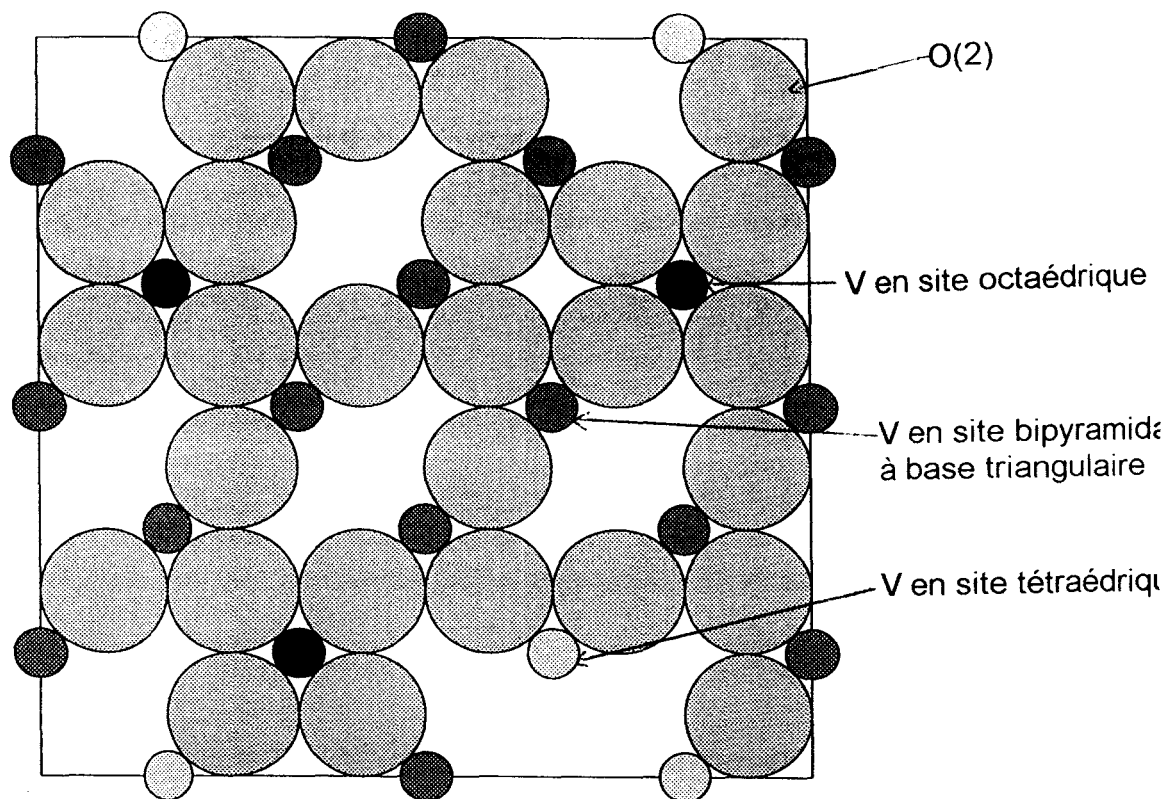


Figure 6 : Schématisation des atomes de vanadium et d'oxygène O(2) de la maille3

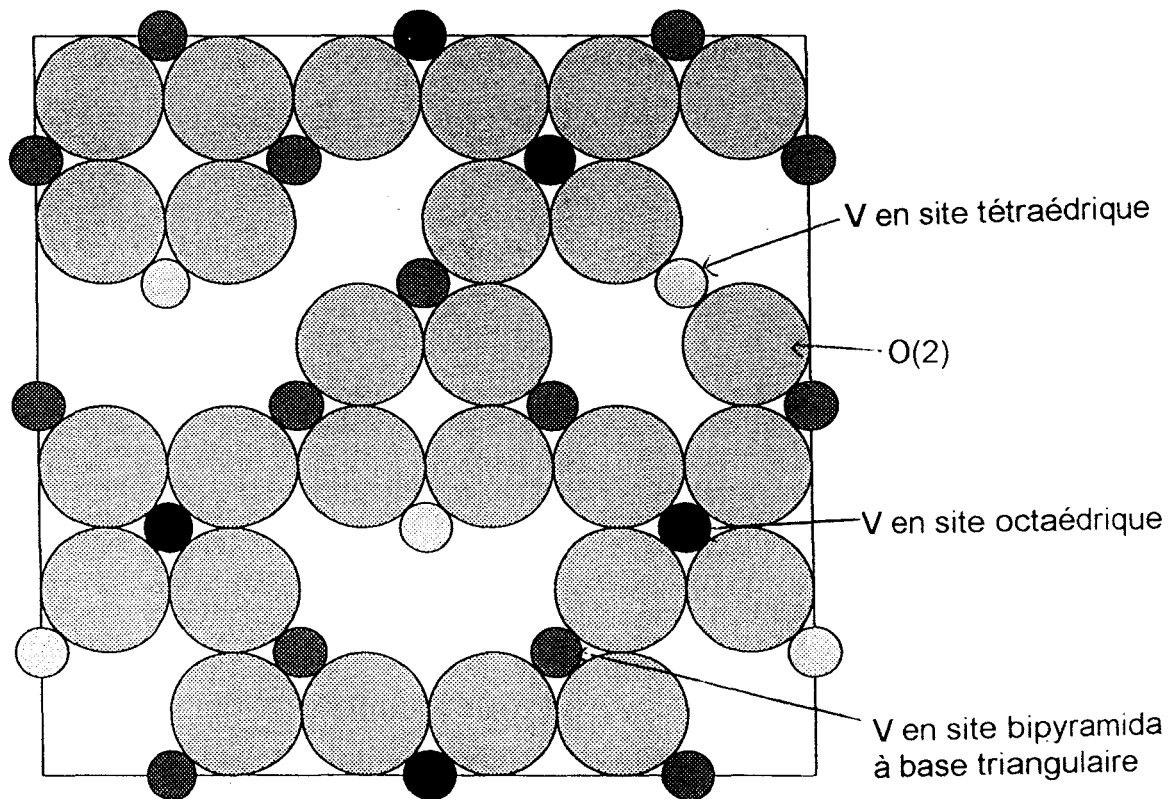


Figure 7 : Schématisation des atomes de vanadium et d'oxygène O(2) de la maille4

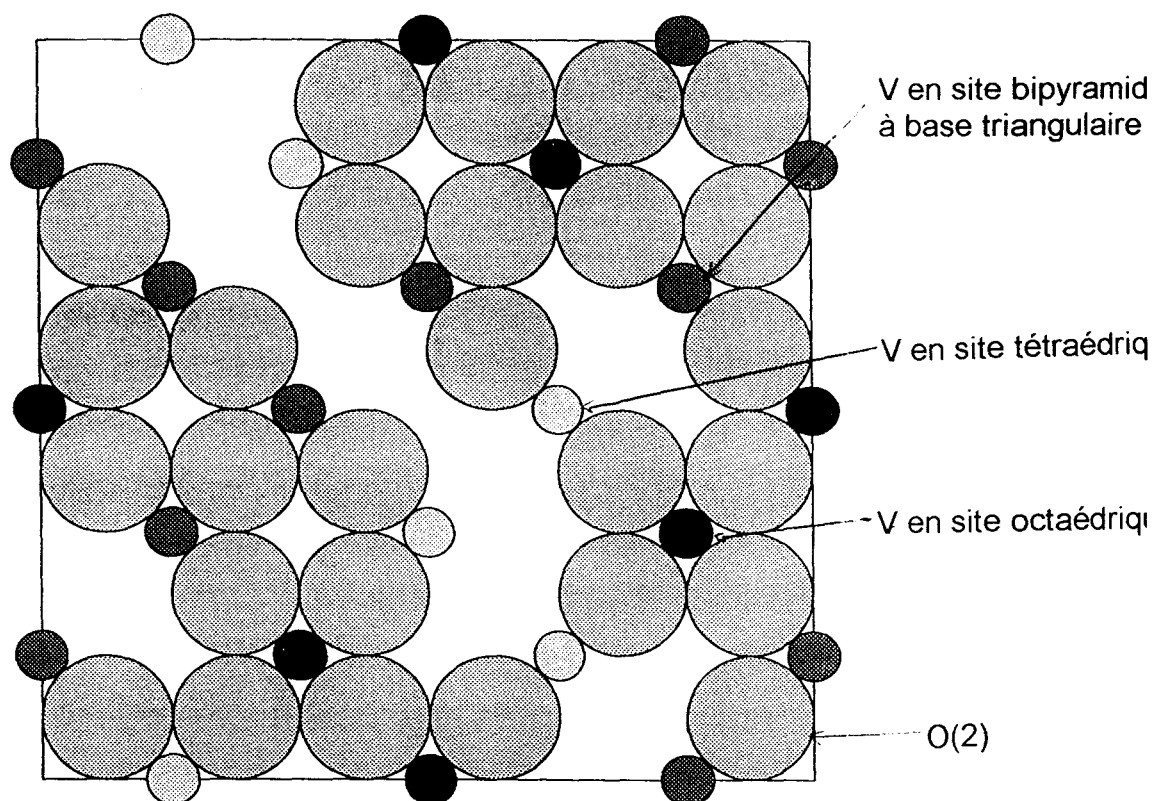


Figure 8 : Schématisation des atomes de vanadium et d'oxygène O(2) de la maille5

### 2.3. Calcul des paramètres de Buckingham

#### 2.3.1. Affinement des paramètres de Buckingham

Pour avoir une bonne quantification de l'énergie, il faut que les interactions à courte distance soient bien décrites. C'est à dire que les paramètres de Buckingham sont déterminants pour les calculs futurs.

Cette technique étant récente avec nos composés, il n'existe que peu de références pour les valeurs des paramètres de Buckingham.

Initialement, nous avons tenté de conserver les paramètres de Buckingham obtenus par S. Lazure lors de son étude de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . Cependant, le fait d'introduire des lacunes, change considérablement les données du problème et les résultats n'ont pas été concluants.

Nous distinguons les trois types d'oxygène présents dans la structure : O(1) des couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ , O(2) en position équatoriale dans les couches  $\text{VO}_{3,5}^{2-}$  et O(3)

en position apicale dans cette même couche. Il va donc falloir affiner les paramètres de Buckingham pour les interactions Bi-O(1), Bi-O(2), Bi-O(3), V-O(1), V-O(2), V-O(3), O(1)-O(1), O(1)-O(2), O(1)-O(3), O(2)-O(2), O(2)-O(3) et O(3)-O(3) ainsi que les interactions V-V.

Pour les affiner dans  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , il faut des valeurs de départ trouvées dans la littérature pour d'autres composés. Les valeurs initiales de A et  $\rho$  pour les interactions Bi-O(1), Bi-O(2) et Bi-O(3) sont celles de Bi-O dans  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ <sup>11</sup>, le paramètre de Buckingham C sera fixé à 0. Avec les données structurales déjà établies, on peut considérer comme équivalentes les interactions Bi-O(1) et Bi-O(3).

Pour ce qui est des interactions entre les atomes de vanadium et d'oxygène, seules les V-O(2) et V-O(3) seront affinées car les distances V-O(1) sont supérieures à 4Å. On peut donc considérer qu'aucune interaction n'existe entre ces types d'atomes. Pour les V-O(2) et V-O(3), ce sont les valeurs de Linde<sup>14</sup> obtenues pour  $\text{V}_2\text{O}_5$  qui serviront de départ. Le paramètre de Buckingham C sera ici, aussi, fixé à 0 (valeur toujours fixée dans la littérature).

De même, les valeurs des paramètres de Buckingham A et  $\rho$  pour les interactions entre atomes d'oxygène seront affinées à partir de celles obtenues pour  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Le paramètre C sera, cette fois, fixée à 32 (Valeur de C pour les interactions O-O quelque soit l'auteur<sup>11-13</sup>). Aucune interaction O(1)-O(2) ne sera affinée car ces atomes d'oxygène sont trop éloignés pour interagir.

Dans son étude de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , Linde a considéré qu'il n'y avait pas d'interaction entre les atomes de vanadium. Pour avoir une valeur initiale, nous avons donc affiné ces paramètres de Buckingham dans une maille  $a*a*c$  en fixant toutes les autres valeurs à celles obtenues par S.Lazure. Les valeurs obtenues sont  $A=25905.07$  et  $\rho=0.0247$ .

Les affinements sont effectués dans la maille ayant abouti à des résultats satisfaisants avec la simulation en microscopie électronique (chap2 p65). En effet, pour pouvoir affiner correctement les paramètres de Buckingham, il faut fournir une structure se rapprochant le plus de la réalité. Nous travaillons donc dans la maille  $3a*a*c$  de groupe d'espace  $A2$  où les lacunes ont été localisées. Cependant, le

<sup>14</sup>J. Linde, J.O. Thomas, Solid State Ionics, 85, 1996, 1-7

programme GULP ne reconnaît pas le groupe A2, il faut donc travailler dans le groupe C2. La structure de notre composé dans ce groupe d'espace est la suivante :

a=5.597Å	b=15.258Å	c=16.579Å	$\alpha=90.08^\circ$
Groupe d'Espace C2			
Bi	0.2155 0.7284 0.7740 0.2785 0.2600 0.7929	0.1600 0.3180 0.1636 0.3294 0.1667 0.3297	0.0825 0.0896 0.2493 0.2475 0.4220 0.4163
V	0.3141 0.3303 0.2569	-0.0059 -0.0072 -0.0063	0.2484 0.9355 0.6006
O(1)	0 0.5 0 0.5 -0.0397 0.0053 0.4826 0.4706	0.2349 0.2330 0.2290 0.2545 0.2409 0.2534 0.2446 0.2496	0 0 0.5 0.5 0.1636 0.3288 0.3274 0.8231
O(3)	0.1855 0.1680 0.3395 0.2946 0.3093 0.3526	0.0966 0.0885 0.0961 0.3878 0.3970 0.4007	0.2459 0.9324 0.6111 0.3901 0.0790 0.7906
O(2)	0.0356 0.3480 0.4190 0.5 0.4303	0.0211 -0.0095 0.0377 0 -0.0114	0.6577 0.0459 0.3404 0.5 0.8158

Tableau 2 : Coordonnées atomiques dans la maille  $3a*a*c$  de symétrie C2

Il n'a pas été possible d'obtenir de nouvelles valeurs de paramètres de Buckingham pour les interactions Bi-O(1), Bi-O(3), V-O(2) et V-O(3). Si le programme GULP fournit de nouvelles valeurs, l'énergie du système calculée avec ces dernières diverge. Donc, seules les valeurs affinées pour les interactions Bi-O(2), O(1)-O(1), O(1)-O(3), O(2)-O(2), O(2)-O(3) et O(3)-O(3) sont prises en compte:

Type d'interaction	$A_{\text{initial}}$	$\rho_{\text{initial}}$	$A_{\text{affiné}}$	$\rho_{\text{affiné}}$
Bi-O(2)	49529.35	0.2223	395.11	0.0756
O(1)-O(1)	22764.3	0.2678	3869.78	0.0769
O(1)-O(3)	22764.3	0.2678	2133.93	0.0923
O(2)-O(2)	22764.3	0.2678	22883.9	0.1027
O(2)-O(3)	22764.3	0.2678	0.000053	0.1469
O(3)-O(3)	22764.3	0.2678	21148.98	0.0896

Tableau 3 : Résultats de l'affinement des paramètres de Buckingham

### 2.3.2. Comparaison de deux modèles

L'énergie de la maille  $a \cdot a \cdot c$  dans le groupe d'espace Pm, dont les coordonnées atomiques sont présentées dans le tableau 4, est minimisée en utilisant deux modèles. Le premier est constitué des paramètres de Buckingham trouvés dans la littérature et le second, des paramètres de Buckingham affinés. Le tableau montre que le second modèle donne une meilleure approximation du volume de maille, et aussi, aboutit à une énergie du système plus faible.

	$a=5.5\text{\AA}$	$b=5.5\text{\AA}$	$c=15.5\text{\AA}$
Bi	0	0	0.16
	0	0.5	0.66
	0	0.5	0.34
	0	0	0.84
	0.5	0	0.34
	0.5	0.5	0.84
	0.5	0.5	0.16
	0.5	0	0.66
	0.25	0.25	0.25
O(1)	0.25	0.75	0.75
	0.25	0.75	0.25
	0.25	0.25	0.75
	0.25	0.25	0.75
	0.75	0.25	0.25
	0.75	0.75	0.75
	0.75	0.75	0.25
	0.75	0.25	0.75
V	0	0.5	0
	0	0	0.5
	0.5	0	0
	0.5	0.5	0.5
O(3)	0	0.5	0.09
	0	0.5	0.91
	0	0	0.59

	0	0	0.41
	0.5	0	0.09
	0.5	0	0.91
	0.5	0.5	0.59
	0.5	0.5	0.41
O(2)	0.25	0.25	0
	0.75	0.25	0
	0.25	0.75	0.5
	0.25	0.75	0
	0.75	0.75	0.5
	0.75	0.25	0.5

Tableau 4 : Coordonnées atomiques des atomes de la mailles  $a*a*c$  de groupe d'espace Pm

Modèle			Energie eV	Volume calc	Volume exp	$\Delta V$ (%)
<b>Modèle I</b>						
Bi-Bi modèle S. Lazure	A=24244.5	$\rho=0.3284$	-1265	540	469	15%
Bi-O(1) modèle S. Lazure	A=49529.35	$\rho=0.2223$				
Bi-O(2) modèle S. Lazure	A=49529.35	$\rho=0.2223$				
Bi-O(3) modèle S. Lazure	A=49529.35	$\rho=0.2223$				
<b>V-V affiné dans <math>a*a*c</math></b>	<b>A=49529.35</b>	<b><math>\rho=0.2223</math></b>				
V-O(2) modèle J. Linde	A=22419.85	$\rho=0.2678$				
V-O(3) modèle J. Linde	A=22419.85	$\rho=0.2678$				
O(1)-O(1) modèle J. Linde	A=22764.3	$\rho=0.2678$				
O(1)-O(3) modèle J. Linde	A=22764.3	$\rho=0.2678$				
O(2)-O(2) modèle J. Linde	A=22764.3	$\rho=0.2678$				
O(2)-O(3) modèle J. Linde	A=22764.3	$\rho=0.2678$				
O(3)-O(3) modèle J. Linde	A=22764.3	$\rho=0.2678$				
<b>Modèle II</b>						
Bi-Bi modèle S. Lazure	A=24244.5	$\rho=0.3284$	-1343	426	469	-9%
Bi-O(1) modèle S. Lazure	A=49529.35	$\rho=0.2223$				
<b>Bi-O(2) affiné</b>	<b>A=395.11</b>	<b><math>\rho=0.0756</math></b>				
Bi-O(3) modèle S. Lazure	A=49529.35	$\rho=0.2223$				
<b>V-V affiné dans <math>a*a*c</math></b>	<b>A=49529.35</b>	<b><math>\rho=0.2223</math></b>				
V-O(2) modèle J. Linde	A=22419.85	$\rho=0.2678$				
V-O(3) modèle J. Linde	A=22419.85	$\rho=0.2678$				
<b>O(1)-O(1) affiné</b>	<b>A=3869.78</b>	<b><math>\rho=0.0769</math></b>				
<b>O(1)-O(3) affiné</b>	<b>A=2133.93</b>	<b><math>\rho=0.0923</math></b>				
<b>O(2)-O(2) affiné</b>	<b>A=22883.9</b>	<b><math>\rho=0.1027</math></b>				
<b>O(2)-O(3) affiné</b>	<b>A=0.000053</b>	<b><math>\rho=0.1469</math></b>				
<b>O(3)-O(3) affiné</b>	<b>A=21148.98</b>	<b><math>\rho=0.0896</math></b>				

Tableau 5 : Résultat de la minimisation énergétique

Des paramètres de Buckingham ont donc été déterminés. Il est difficile d'affirmer que ce sont les paramètres les plus représentatifs de notre matériau, car, même si le modèle structural utilisé pour les affiner est proche de la vérité, il n'est pas parfait. Cependant, ces résultats sont encourageants et peuvent servir de base pour la poursuite de l'étude structurale de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- F. Abraham, M.F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse et G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, 1988, 28/30, 529
- 2- F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse, et G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, 1990, 40/41, 934
- 3- W. Zhou, *J. Solid State Chem.*, 1988, 76, 290
- 4- K.B.R. Varma, G.N. Subbana, T.N. Guru Row et C.N. R. Rao, *J. Mater. Res.*, 1990, 5, 2718
- 5- M. Touboul, J. Lokaj, L. Tessier, V. Kettman et V. Vrabel, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1992, 48, 1176
- 6- C.K. Lee, D.C. Sinclair et A.R. West, *Solid State Ionics*, 1993, 62, 193
- 7- G. Mairesse, *Fast Ion Transport in Solids*, ed. B. Scrosati, Kluwer, Dordrecht, 1993, p. 271
- 8- O. Joubert, A. Jouanneaux et M. Ganne, *Mater. Res. Bull.*, 1994, 29, 175
- 9- R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel et J. Foltier, *Solid State Ionics*, 1995, 78, 183
- 10- F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, H. Eckert et D.A. Jefferson, *J. Solid State Chem.*, 1991, 90, 194
- 11- E. Pernot, thèse soutenue à l'Université Joseph Fourier de Grenoble en 1994



**12-** S. Lazure, Thèse soutenue à l'Université de Lille I en Décembre 1996

**13-** C.R.A. Catlow, Solid State Chemistry : Techniques, eds. A.K. Cleethom et P. Daz, Clarendon Press, Oxford, 1987

**14-** J. Linde, J.O. Thomas, Solid State Ionics, 85, 1996, 1-7

# CONCLUSION

## CONCLUSION

Le travail qui vous a été présenté dans ce mémoire avait pour objectif de caractériser les composés BIZNVOX afin de mieux comprendre leur comportement.

Deux résultats essentiels ressortent de cette étude :

☞ le travail effectué sur les modulations incommensurables des BIZNVOX a permis d'avancer dans la connaissance des BIMEVOX.

L'étude de l'évolution de la modulation dans les BIZNVOX a été facilitée par la présence de larges domaines  $\alpha$  et  $\beta$  sur la ligne  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_z$  et par l'intensité assez importante des raies de diffraction associées.

Cette modulation paraît monodimensionnelle en diffraction des rayons X sur poudre. Une étude par microscopie électronique à transmission montre que le phénomène est beaucoup plus complexe : outre l'existence de macles, des domaines caractérisés par de nombreuses modulations dans les directions  $\bar{a}$  et/ou  $\bar{b}$  sont observés.

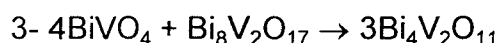
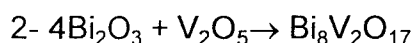
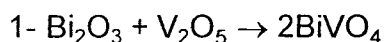
Une simulation d'imagerie haute résolution conduit à la conclusion que ces modulations sont dues à une "ondulation" des atomes de bismuth. Ceci explique l'intensité relativement importante des raies de modulation en diffraction des rayons X sur poudre.

Une étude en diffraction des neutrons d'un composé  $\gamma$ -BIZNVOX met en évidence des raies de modulation dues aux atomes d'oxygène et une modulation du bruit de fond due à un désordre quasi-liquide.

Les composés BIZNVOX sont constitués d'un réseau rigide présentant divers types de modulations displacives et d'un sous réseau désordonné. Ceci explique les difficultés rencontrées pour la résolution de ce type de composé.

☞ il a été montré que l'introduction de zinc en site vanadium dans  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  aboutit à une stabilisation du composé vis à vis d'une atmosphère réductrice. C'est grâce à cette propriété que l'étude en microscopie haute résolution a été réalisable sur le BIZNVOX  $x=0.125$   $y=0$  alors que c'est impossible sur  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Ce résultat, à confirmer par une étude électrochimique, laisse présager un bel avenir pour les BIZNVOX en tant que membranes séparatrices.

Cette étude a aussi mis en avant la nécessité d'utiliser une méthode de synthèse en plusieurs traitements thermiques avec broyages intermédiaires pour aboutir à un BIMEVOX pur. En effet, le mécanisme réactionnel avancé pour la synthèse de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (ou les BIMEVOX) fait apparaître les intermédiaires de synthèse  $\text{BiVO}_4$  et  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$  qui encadrent  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  dans le binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  :



Cette étude a montré que plusieurs traitements thermiques sont nécessaires pour obtenir un BIMEVOX pur. Si la synthèse est réalisée avec un unique traitement thermique, des traces de  $\text{BiVO}_4$  sont systématiquement présentes avec le BIMEVOX.

Il est cependant possible de réduire considérablement le temps de préparation de BIMEVOX en exposant le mélange stoechiométrique 35 mn aux micro-ondes puis en le portant 1h à 800 °C après broyage.

Une autre méthode permet d'accélérer la réaction en appliquant une tension alternative aux bornes d'une pastille de mélange stoechiométrique. Ainsi, la diffusion ionique est accélérée ce qui permet d'aboutir plus rapidement au BIMEVOX.

De plus, les limites des solutions solides BIZNVOX et BITIVOX dans les ternaires  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ -ZnO et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ -TiO<sub>2</sub> ont été établies. Il a été montré que ces domaines de solution solide s'étendent dans une zone riche en bismuth par substitution partielle du vanadium par le bismuth. Les composés peuvent donc

s'écrire  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$  (pour les BIZNVOX) avec  $x_{\text{max}}=0.250$  et  $y_{\text{max}}=0.053$  et  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Bi}_y\text{O}_z$  (pour les BITIVOX) avec  $x_{\text{max}}=0.250$  et  $y_{\text{max}}=0.08$ . Suivant le taux de substitution, les formes  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$  ont été stabilisées.

La transition  $\gamma' \rightarrow \gamma$ , traduite en conduction ionique par une cassure de la courbe, se fait progressivement dans le cas du BIZNVOX. Il s'agit, dans ce cas, d'une transition du second ordre.

D'autre part, les composés BIZNVOX ont un comportement particulier en conduction par ion oxyde, dû aux valeurs très proches des paramètres  $a$  et  $b$  en phase  $\beta$ . En effet, cette particularité leur confère des propriétés proches de celles des phases  $\gamma$  d'où une conduction optimale pour un composé de type  $\beta$ -BIZNVOX.

Enfin, la simulation de la structure complexe de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  a été abordée. Un jeu de paramètres de Buckingham permettant de décrire les interactions à courte distance a été obtenu. Cette étude servira de base à une nouvelle étude dont le but sera la simulation de la structure de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .

