

# THESE

*Présentée à*

**l'Université des Sciences et Technologies de Lille**

*pour obtenir le grade de*

**DOCTEUR**

**Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité**

*par*

**Virginie JACOBSONE**



---

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE PHASES  
OXYFLUORÉES DE TYPE BIMEVOX ET DE VERRES  
OXYFLUORÉS À BASE DE  $\text{Bi}_2\text{O}_3$**

---

*Soutenue le 4 février 1999 devant la commission d'examen :*

J. C. BOIVIN

J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD

M. DUCLOT

C. FOLLET-HOUTTEMANE

A. LORRIAUX-RUBBENS

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

*A mes parents*

*A mes soeurs*

*A ma tante*

*A tous ceux que j'aime*

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide (L.C.P.S.) dirigé par Monsieur Francis Abraham, professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille (U.S.T.L.) à qui j'adresse mes plus vifs remerciements pour avoir toujours su répondre à mes questions plus ou moins pertinentes, avec patience, et pour les conseils donnés.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Jean-Claude Boivin, professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille (E.N.S.C.L.), pour toute l'aide apportée lors de l'interprétation de certains résultats contenus dans ce mémoire et pour sa compréhension. Qu'il soit remercié pour avoir accepté la présidence du Jury.

Je tiens à adresser toute ma reconnaissance à Monsieur Jean-Claude Champarnaud-Mesjard, professeur à l'Université de Limoges et à Monsieur Michel Duclot, professeur à l'Université de Grenoble, pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs et de participer à ce jury.

Je remercie particulièrement Madame Annick Lorriaux-Rubbens, Ingénieur de recherche au C.N.R.S., pour les spectres Raman et pour m'avoir initiée à la spectrométrie de diffusion Raman. Je suis sensible à l'honneur qu'elle me fait de participer à ce jury.

Je tiens à remercier vivement Madame Claudine Follet-Houttemane, professeur à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, qui m'a encadrée durant ces années de thèse. Son dynamisme, sa gentillesse, sa tolérance ont contribué à mener à bien ce travail. Je la remercie également pour sa participation à ce jury.

Je remercie très sincèrement Mademoiselle Rose-Noëlle Vannier, Maître de Conférence à l'E.N.S.C.L., pour sa grande disponibilité, son optimisme et qui n'a jamais hésité à m'aider quelle que soit l'heure !!

Un grand merci à Monsieur Pierre Conflant, professeur à l'E.N.S.C.L., à qui je dois toutes les D.X.H.T., analyses indispensables !

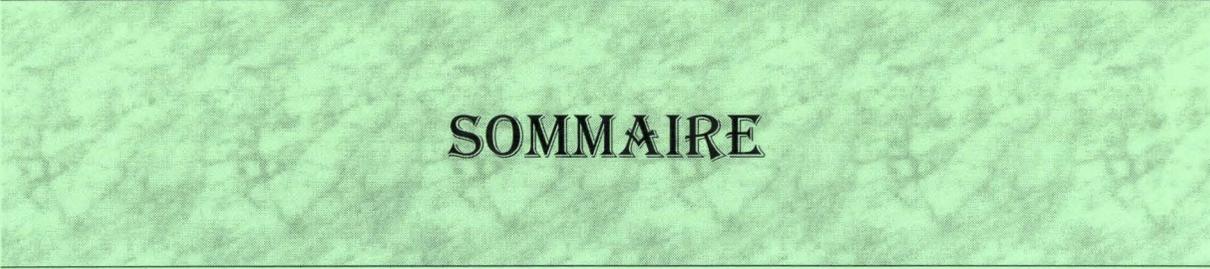
Merci à Nora et Laurence pour toutes les analyses thermiques et utilisation du diffractomètre, et également pour leur soutien.

Un grand merci à Monique pour l'aide précieuse apportée pour la frappe de ce manuscrit, sa vivacité et son optimisme et à Ghislain pour son aide lors de certains problèmes informatiques.

Je remercie également très sincèrement, Claudine, André, Monique et Catherine, pour leurs conseils, pour avoir supporté mon caractère pas toujours facile (!!!), et pour m'avoir aidé à surmonter mon état, parfois passablement déprimé!!!

Je remercie également toutes les personnes qui ont contribué à faire régner une bonne ambiance dans le laboratoire.

Enfin, je tiens à remercier particulièrement ma famille pour leurs sacrifices et leur aide.



**SOMMAIRE**

---

---

## Sommaire

---

INTRODUCTION GENERALE .....	p 1
CHAPITRE I .....	p 5
CHAPITRE II .....	p 45
CHAPITRE III .....	p 90
CONCLUSION GENERALE .....	p 140
ANNEXES .....	p 144

---

INTRODUCTION GENERALE .....	p 1
<i>Bibliographie</i> .....	p 4

### CHAPITRE I : MISE EN EVIDENCE DE NOUVEAUX OXYFLUORURES DE BISMUTH, VANADIUM, ZINC DE STRUCTURE BIMEVOX

I-1 : Rappels bibliographiques .....	p 6
I-1-1 : $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et les BIMEVOX .....	p 6
I-1-2 : Le binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ .....	p 9
I-1-3 : Le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ et les BIZNVOX .....	p 11
I-1-3-1 : Le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ .....	p 11
I-1-3-2 : Les BIZNVOX .....	p 12
I-2 : Produits de départ .....	p 14
I-2-1 : $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .....	p 14
I-2-2 : $\text{ZnF}_2$ .....	p 16
I-2-3 : $\text{V}_2\text{O}_5$ .....	p 16
I-3 : Synthèse et caractérisation .....	p 17
I-3-1 : Synthèse .....	p 17
I-3-2 : Caractérisation des phases .....	p 18
I-4 : Le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnF}_2$ .....	p 19
I-5 : Les solutions solides BIZNVOF et BIZNVOX .....	p 21

---

II-3-5-3 : Description de la structure.....	p 62
<b>II-4 : Etude de la phase vitreuse .....</b>	<b>p 65</b>
II-4-1 : Domaine d'existence de la phase vitreuse .....	p 65
II-4-2 : Stabilité thermique à l'air.....	p 66
II-4-2-1 : Analyse thermogravimétrique (A.T.G.).....	p 66
II-4-2-2 : Analyse enthalpique différentielle à balayage (D.S.C.).....	p 67
II-4-2-3 : Diffraction des rayons X à haute température sur film.....	p 69
II-4-2-4 : Diffraction des rayons X en configuration haute température (Siemens D5000) de l'échantillon $Bi_{0,7}Zn_{1,04}V_{0,26}O_{1,7}F_{2,08}$ .....	p 70
II-4-3 : Dosage de la silice .....	p 71
II-4-3-1 : Spectroscopie infrarouge .....	p 71
II-4-3-2 : Fluorescence X.....	p 72
<b>II-5 : Etude par spectrométrie de diffusion Raman.....</b>	<b>p 73</b>
<b>II-6 : Mesures de conductivité.....</b>	<b>p 75</b>
II-6-1 : Elaboration des échantillons .....	p 75
II-6-2 : Conductivité de la phase C .....	p 76
II-6-3 : Conductivité de la phase vitreuse .....	p 77
II-6-3-1 : Allure des courbes de conductivité - Mécanisme de conduction.....	p 77
II-6-3-2 : Etude de la conductivité en fonction de la composition .....	p 80
<b>II-7 : Conclusion .....</b>	<b>p 86</b>
<i>Bibliographie</i> .....	p 88
<i>Fiche résumée</i> .....	p 89

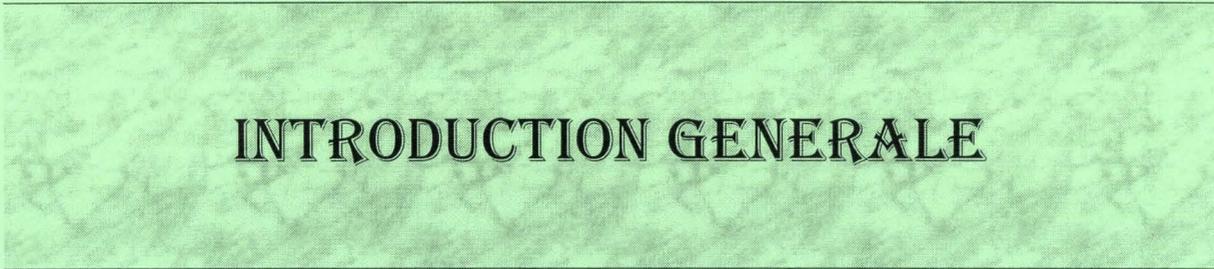
### CHAPITRE III : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE NOUVELLES PHASES OXYFLUORÉES À BASE DE BISMUTH, PLOMB

<b>III-1 : Rappels bibliographiques .....</b>	<b>p 91</b>
III-1-1 : Les binaires $Bi_2O_3-PbO$ et $PbO-PbF_2$ .....	p 91
III-1-1-1 : Le binaire $Bi_2O_3-PbO$ .....	p 91
III-1-1-2 : Le binaire $PbO-PbF_2$ .....	p 93
III-1-2 : Le système $Bi_2O_3-PbO-PbF_2$ .....	p 95
III-1-3 : Le système $Bi_2O_3-CdO-CdF_2$ .....	p 98

---

<b>III-7 : Conclusion</b> .....	<b>p 134</b>
<i>Bibliographie</i> .....	<i>p 137</i>
<i>Fiche résumée</i> .....	<i>p 139</i>
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>p 141</b>
<b>ANNEXES</b> .....	<b>p 144</b>
<i>Annexe A : La méthode de Rietveld</i> .....	<i>p 145</i>
<i>Annexe B : Mesures de conductivité - Spectroscopie d'impédance</i> .....	<i>p 147</i>
<i>Annexe C : Conductivité d'une phase vitreuse - Mécanisme de transport</i> .....	<i>p 150</i>
<i>Annexe D : La fluorescence X</i> .....	<i>p 151</i>
<i>Annexe E : Dosage du fluor par électrode spécifique</i> .....	<i>p 154</i>
<i>Bibliographie</i> .....	<i>p 156</i>

---



## INTRODUCTION GENERALE

Le Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide (L.C.P.S.) s'est spécialisé depuis plusieurs années dans la synthèse de nouveaux matériaux conducteurs ioniques, plus particulièrement par ions oxydes. Les champs d'application de tels matériaux sont nombreux : capteurs à oxygène, piles à combustibles, pompes électrochimiques à oxygène, membranes catalytiques...

Le Laboratoire s'est particulièrement intéressé à l'élaboration d'électrolytes solides à base de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .  $\text{Bi}^{3+}$  possède un doublet non liant  $6s^2$  qui induit un effet polarisant dans les structures dans lesquelles ce cation intervient, favorisant la migration anionique au sein des matériaux. Lorsque le réseau anionique est lacunaire, ceci conduit généralement à de bonnes propriétés de conduction.

Les composés les plus récents, étudiés dans ce domaine, sont issus de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ <sup>[1]</sup>, de type phase d'Aurivillius. La structure haute température ( $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ), qui est la plus conductrice, peut être décrite comme une succession de couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  entre lesquelles s'intercalent un feuillet de type pérovskite  $\text{VO}_{3,5}^{2-}$ . De nombreuses substitutions cationiques dans les feuillets pérovskites ont permis de stabiliser à basse température la structure de type  $\gamma$ , l'ensemble des composés obtenus formant une famille appelée BIMEVOX<sup>[2,3]</sup>. Les matériaux manifestent des propriétés de conduction exceptionnelles ( $\sigma_{\text{BICUVOX.10}} = 6.10^{-3} \text{S.cm}^{-1}$  à 300°C).

Aucune substitution anionique n'ayant été réalisée jusqu'à maintenant, il nous a semblé intéressant d'étudier l'influence, sur les propriétés électriques et la structure des BIMEVOX, de la substitution de  $\text{O}^{2-}$  par  $\text{F}^-$ , le laboratoire ayant parallèlement acquis une bonne expérience dans les conducteurs oxyfluorés<sup>[4,5]</sup>. Pour introduire les ions  $\text{F}^-$ , notre choix s'est porté sur  $\text{ZnF}_2$ , compte tenu de sa stabilité à l'air et des travaux déjà réalisés sur les BIZNVOX<sup>[6]</sup>.

L'étude des BIZNVOF fait l'objet du premier chapitre de ce mémoire. Les synthèses ont été réalisées en tubes d'or scellés. Les performances électriques des matériaux oxyfluorés sont comparées avec celles des BIZNVOX. Une étude structurale entreprise sur poudre permet d'en discuter les évolutions.

---

## ***Bibliographie***

---

[1] : F. ABRAHAM, M.F. DEBREUILLE-GRESSE, G. MAIRESSE et G. NOWOGROCKI, *Solid State Ionics*, 28-30, 529, 1988

[2] : F. ABRAHAM, J.C. BOIVIN, G. MAIRESSE et G. NOWOGROCKI, *Solid State Ionics*, 40-41, 934, 1990

[3] : J.C. BOIVIN, R.N. VANNIER, G. MAIRESSE, F. ABRAHAM et G. NOWOGROCKI, *ISSI Letter*, 4, 14, 3, 1992

[4] : C. FOLLET-HOUTTEMANE, *Thèse es Sciences Physiques, Lille, 1987*

[5] : F. DESANGLOIS, *Thèse de doctorat, Lille, 1994*

[6] : C. VERNOCHET, *Thèse de doctorat, Lille, 1997*

# CHAPITRE I

MISE EN EVIDENCE DE NOUVEAUX  
OXYFLUORURES DE BISMUTH,  
VANADIUM, ZINC DE STRUCTURE  
BIMEVOX

## I-1 : Rappels bibliographiques

### I-1-1 : Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> et les BIMEVOX

Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> a été mis en évidence en 1986, de manière concomitante par A. A. Bush et coll.<sup>[1]</sup> et F. Abraham et coll.<sup>[2]</sup>. Par la suite, de très nombreuses études ont été réalisées par différents laboratoires français et étrangers en raison de propriétés électriques particulièrement attractives (conduction anionique, ferroélectricité).

Ce composé existe sous trois formes allotropiques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  suivant la température et présente deux transitions de phase réversibles :  $\alpha \leftrightarrow \beta$  à 447°C et  $\beta \leftrightarrow \gamma$  à 567°C<sup>[2]</sup>. Les domaines structuraux sont les suivants :

- $\alpha$  : de symétrie monoclinique
- $\beta$  : de symétrie orthorhombique
- $\gamma$  : de symétrie quadratique.

Ces transitions de phase sont associées au niveau des mesures électriques à d'importants sauts de conductivité. Ceci conduit, dans le domaine  $\gamma$ , à une valeur de conductivité supérieure à  $10^{-1}$  S.cm<sup>-1</sup> dès 567°C.

La structure cristalline de la forme haute température a pu être déterminée par diffraction des rayons X en fonction de la température<sup>[2,3]</sup>. Elle s'apparente à celle de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, premier membre (n = 1) de la famille des phases d'Aurivillius, de formule générale (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)(A<sub>n-1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>)<sup>[4]</sup>. L'édifice atomique de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> est constitué d'une succession de couches Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2+</sup> et de feuillets de type pérovskite MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. La structure de Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> est de même type, les feuillets pérovskites VO<sub>3,5</sub><sup>2-</sup> présentant des lacunes anioniques. La formule de ce composé peut alors s'écrire (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>(VO<sub>3,5</sub>□<sub>0,5</sub>)<sup>2-</sup>. La structure de la forme haute température  $\gamma$ -Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> idéalisée est représentée à la figure I-1.

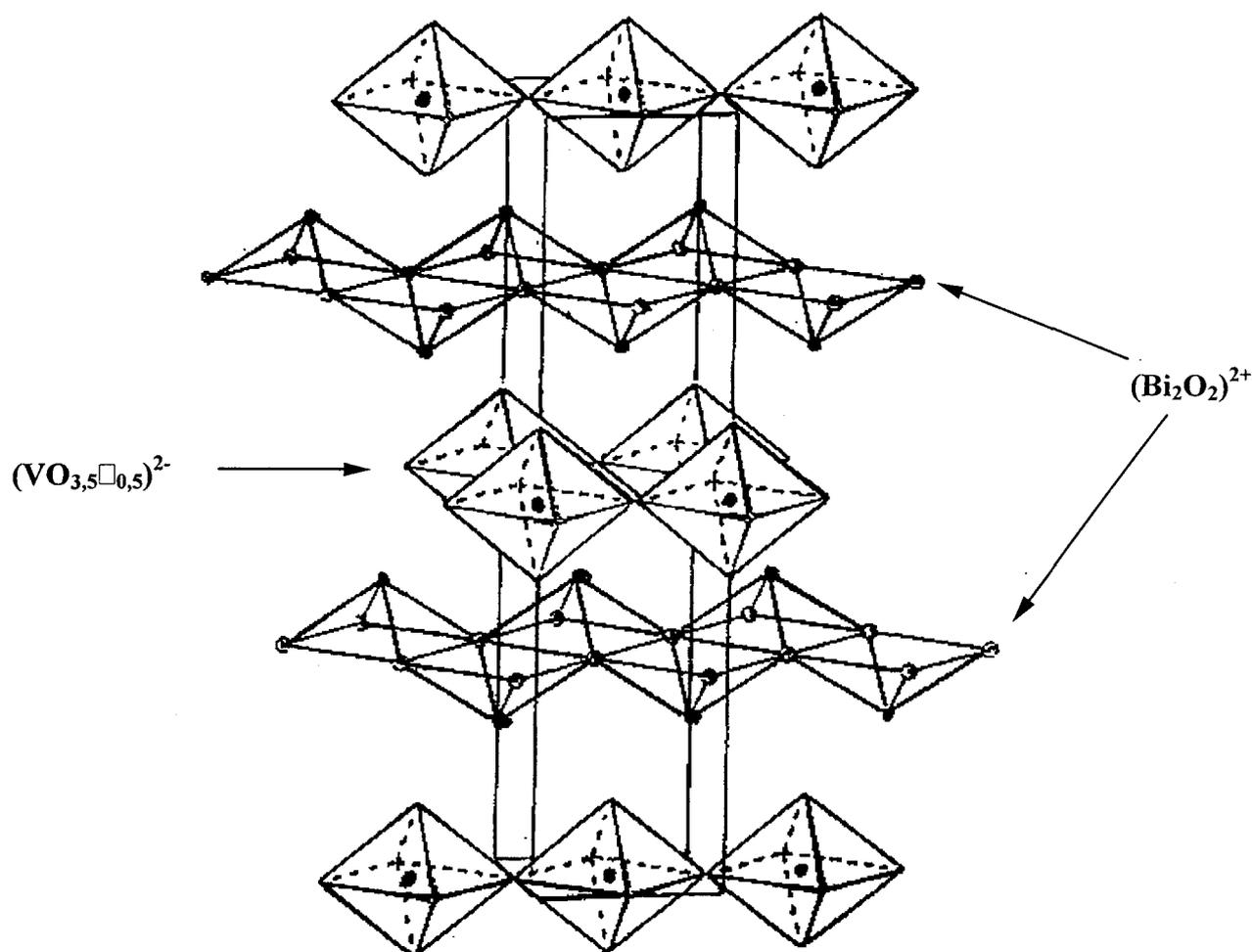


Figure I-1 : Structure idéalisée de la forme haute température de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

Chacune des trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  peut être décrite à partir d'une maille moyenne orthorhombique de paramètres  $a_m \approx 5,53\text{\AA}$ ,  $b_m \approx 5,61\text{\AA}$  et  $c_m \approx 15,29\text{\AA}$  à  $20^\circ\text{C}$ . La plus conductrice des trois,  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , cristallise dans le groupe d'espace  $I4/mmm$  et les paramètres de maille sont reliés à la maille moyenne par la relation :  $a_\gamma = b_\gamma = \sqrt{2}/2a_m$ ,  $c_\gamma \approx c_m$ .

En ce qui concerne les phases  $\alpha$  et  $\beta\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , celles-ci présentent une surstructure impliquant, une multiplication du paramètre  $a_m$ , respectivement par 3 et par 2. La relation entre les différentes mailles des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  est schématisée sur la figure I-2, dans le plan  $a, b$ ; le paramètre  $c$  étant commun aux trois formes. La forme  $\alpha$  présente en outre une légère distorsion monoclinique.

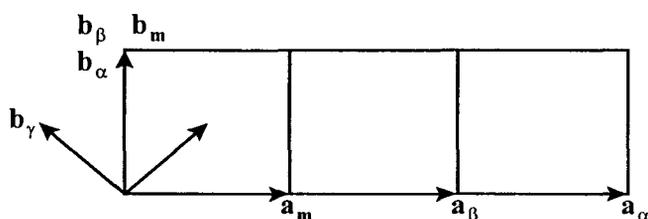


Figure 1-2 : Maille moyenne et maille des différentes formes de  $Bi_4V_2O_{11}$ .

Compte tenu des très bonnes propriétés de conduction anionique de  $Bi_4V_2O_{11}$ , particulièrement pour la phase  $\gamma$ , il a été entrepris de stabiliser cette dernière à basse température par substitution. En effet, pour conserver les performances électriques de la forme haute température, il est nécessaire de maintenir un désordre au niveau des polyèdres oxygénés se trouvant autour des cations  $V^{5+}$  ainsi que dans les lacunes.

Les différentes études entreprises ont permis de substituer une partie des ions  $V^{5+}$  par de nombreux cations<sup>[3,5-8]</sup> (et de manière beaucoup plus restreinte une substitution des ions  $Bi^{3+}$ ) permettant ainsi de stabiliser à basse température une des formes  $\beta$  ou  $\gamma$  de  $Bi_4V_2O_{11}$ . La figure I-3- montre les différents substituants conduisant à une telle stabilisation.

La stabilisation des formes  $\beta$  et  $\gamma$ - $Bi_4V_2O_{11}$  par substitution a donné naissance à une nouvelle famille de composés baptisée BIMEVOX<sup>[2,9]</sup> où Me représente le symbole chimique du cation substituant. Les nombreuses publications sur cette nouvelle famille de composés montrent l'intérêt porté à ces phases qui ont fait l'objet d'un article de revue générale récent<sup>[10]</sup>.

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															



Substitution en site V



Substitution en site Bi et V

Figure I-3 : Eléments permettant par substitution, la stabilisation des différentes formes de  $Bi_4V_2O_{11}$

Les propriétés de conduction ionique sont très intéressantes, comme le montre la figure I-4 qui permet de comparer deux BIMEVOX (BICUVOX.10<sup>[3]</sup> de formulation Bi<sub>2</sub>V<sub>0,9</sub>Cu<sub>0,1</sub>O<sub>5,35</sub> et BIMOVOX.075<sup>[11]</sup>, Bi<sub>2</sub>V<sub>0,925</sub>Mo<sub>0,075</sub>O<sub>5,425</sub>) et Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub><sup>[1]</sup> avec les meilleurs conducteurs par ions oxydes connus. La conductivité du BICUVOX.10 à basse température est de plusieurs ordres de grandeur supérieure et présente une faible énergie d'activation (E<sub>a</sub> = 0,65 eV).

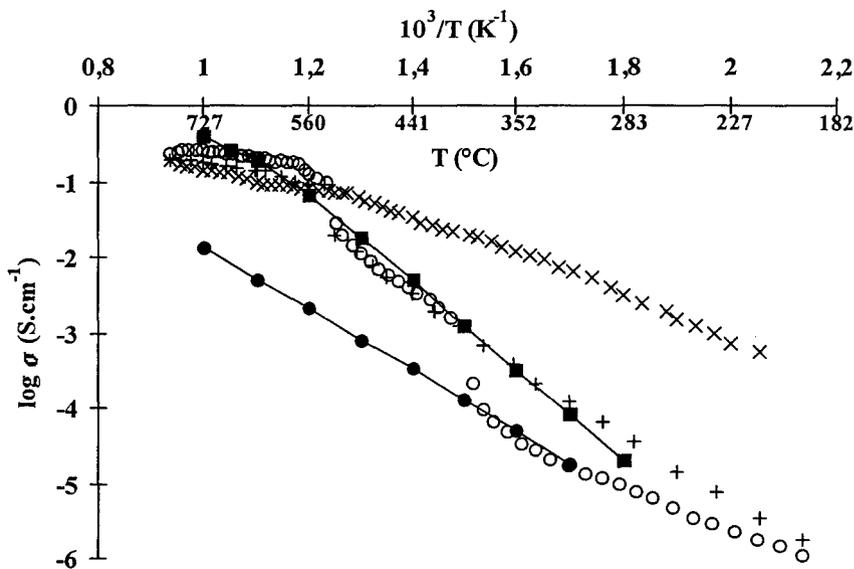


Figure I-4- : Mesures électriques de différents conducteurs par ions oxydes en fonction de la température :  $\gamma$ -BICUVOX.10<sup>[3]</sup> (x),  $\beta$ -BIMOVOX.075<sup>[11]</sup> (+), Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (o)<sup>[2]</sup>, (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,75</sub>-(Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,25</sub><sup>[12]</sup> (■) et (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0,90</sub>-(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,10</sub><sup>[13]</sup> (●)

### I-1-2 : Le binaire Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Le binaire Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se révèle être très complexe.

En 1964, N. P. Smolyaninov et I. N. Belyaev<sup>[14]</sup> signalent l'existence de trois composés :

- Bi<sub>14</sub>V<sub>2</sub>O<sub>26</sub>
- BiVO<sub>4</sub>
- BiV<sub>3</sub>O<sub>9</sub>

En 1983, N. P. Panchenko et coll.<sup>[15]</sup> met en évidence le composé Bi<sub>14</sub>V<sub>4</sub>O<sub>31</sub> de symétrie monoclinique.

En 1987, Ya. N. Blinovskov et A.A. Fortiev<sup>[16]</sup> reprennent l'étude du système pour un taux de vanadium compris entre 14 et 100 % molaire. Ils signalent de nouvelles phases :

- $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$ , de symétrie monoclinique
- $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$
- $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .

Cependant  $\text{BiV}_3\text{O}_9$  n'est pas observé.

La phase  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  est elle-même la limite d'une solution solide.

En 1988, W. Zhou et coll.<sup>[17,18]</sup>, en se basant essentiellement sur la diffraction électronique, met en évidence, non pas des composés définis, mais des solutions solides dans la partie riche en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  du diagramme. Jusqu'à un taux  $\text{Bi}/\text{V} = 19$ , les phases sont de type sillénite. Pour un taux supérieur de vanadium, une phase cubique faces centrées (appelée phase de type I) est mise en évidence. Cette phase existe pure entre  $\text{Bi}/\text{V} = 14$  et  $\text{Bi}/\text{V} = 9$ . Au-delà de cette composition, la phase de type I se transforme progressivement en phase de type II. Cette dernière est de symétrie triclinique dans un domaine couvrant la zone  $\text{Bi}/\text{V} = 6$  à  $\text{Bi}/\text{V} = 7/2$

La figure I-5 montre les différentes phases existant dans le binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  sur la base des résultats de W. Zhou et coll.<sup>[18]</sup>.

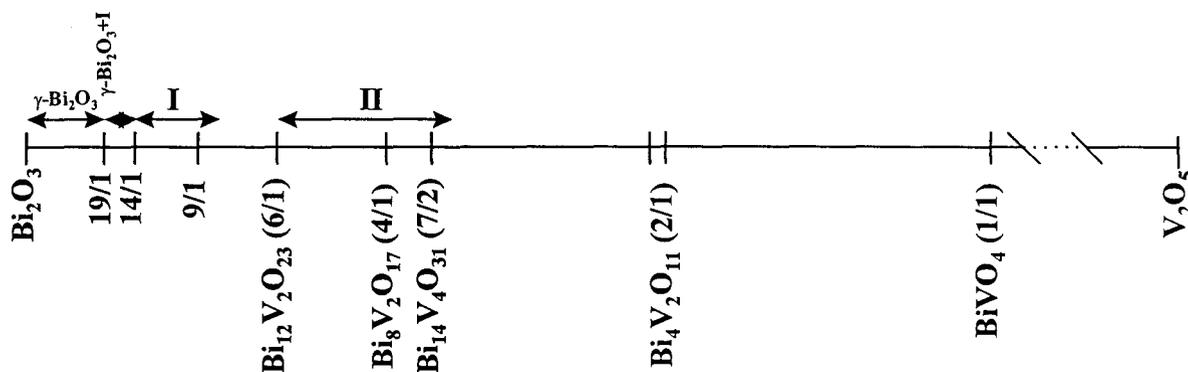


Figure I-5 : Représentation du binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$

Des investigations très récentes réalisées par R. N. Vannier<sup>[19]</sup> montrent dans le domaine II l'existence de deux solutions solides structurellement très voisines. La première de type  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$  s'étend de la limite 6/1 jusqu'au rapport  $\text{Bi}/\text{V} = 5/1$ . La seconde couvre le domaine  $4/1 \leq \text{Bi}/\text{V} \leq 10/3$ .

**I-1-3 : Le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$  et les BIZNVOX**<sup>[20]</sup>

***I-1-3-1 : Le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$*** <sup>[20]</sup>

Les investigations réalisées par C. Vernochet<sup>[20]</sup> dans le système ternaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$  n'ont pas permis de mettre en évidence d'autres phases que celles qui existent déjà dans le binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ . Une phase de type  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$  est retrouvée dans la partie riche en bismuth du 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. Ce phénomène témoigne de l'existence d'une solution solide. En outre, elle est accompagnée de la phase de type sillénite mise en évidence par W. Zhou et coll.<sup>[18]</sup>. De même, un domaine de solution solide de type  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (phase BIZNVOX) a été caractérisé. Quelques compositions étudiées dans le système ternaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$  sont représentées sur la figure I-6. Les phases en présence mises en évidence dans ce système sont indiquées dans le tableau I-1.

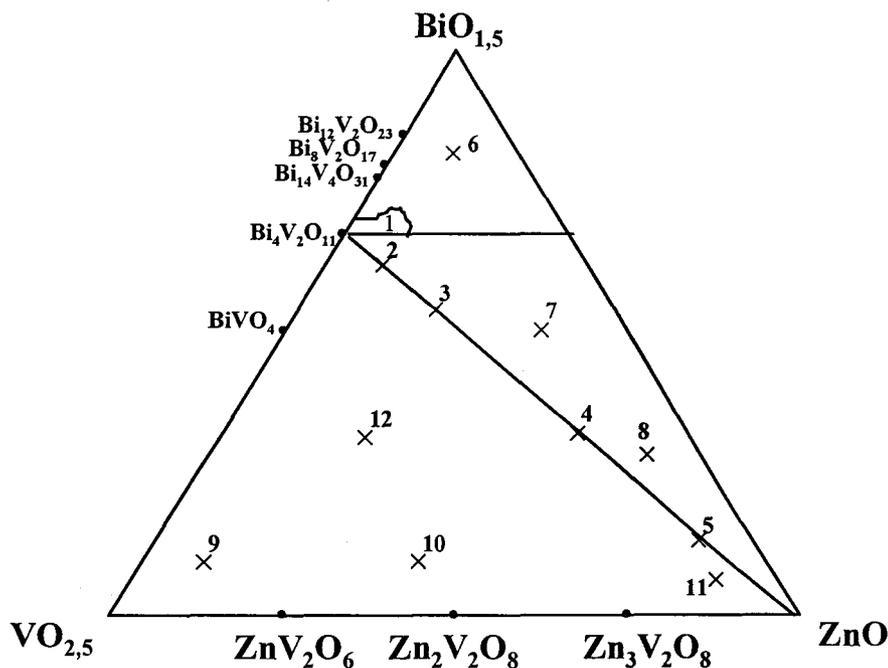


Figure I-6 : Quelques compositions étudiées dans le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$

Composition étudiée	Phases en présence
(1)	Solution solide BIZNVOX
(2)	BIZNVOX + BiVO <sub>4</sub> + Zn <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
(3)	BIZNVOX + BiVO <sub>4</sub> + Zn <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
(4)	BIZNVOX + BiVO <sub>4</sub> + ZnO
(5)	BiVO <sub>4</sub> + ZnO
(6)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Bi <sub>12</sub> V <sub>2</sub> O <sub>23</sub>
(7)	Bi <sub>12</sub> V <sub>2</sub> O <sub>23</sub> + ZnO
(8)	BIZNVOX + ZnO
(9)	BiVO <sub>4</sub> + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
(10)	BiVO <sub>4</sub> + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + ZnV <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
(11)	BiVO <sub>4</sub> + ZnO
(12)	BiVO <sub>4</sub> + Zn <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Tableau I-1 : Principales phases en présence dans le système Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO

### I-1-3-2 : Les BIZNVOX

L'étude de la solution solide BIZNVOX a été réalisée au laboratoire, de manière approfondie, par C. Vernochet<sup>[20]</sup>. Les résultats obtenus (caractérisation, propriétés électriques) ont servi de support à la présente étude.

Tout d'abord, il a été montré que plusieurs traitements thermiques sont nécessaires afin d'obtenir une phase BIZNVOX pure. Si la synthèse est réalisée avec un unique traitement thermique, des traces de BiVO<sub>4</sub> sont systématiquement présentes.

Les limites de la solution solide BIZNVOX ont été établies dans le système ternaire Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO. La solution solide s'étend depuis la ligne Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> vers la zone riche en bismuth par substitution partielle du vanadium par le bismuth. Les composés peuvent s'écrire Bi<sub>2</sub>Zn<sub>x</sub>Bi<sub>y</sub>V<sub>1-x-y</sub>O<sub>z</sub> avec y<sub>max</sub> = 0,053 et x<sub>max</sub> = 0,25. Suivant le taux de substitution, les formes

$\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont observées à température ambiante. La figure I-7 montre le domaine de stabilité des différentes formes suivant le taux de substitution en vanadium et en bismuth.

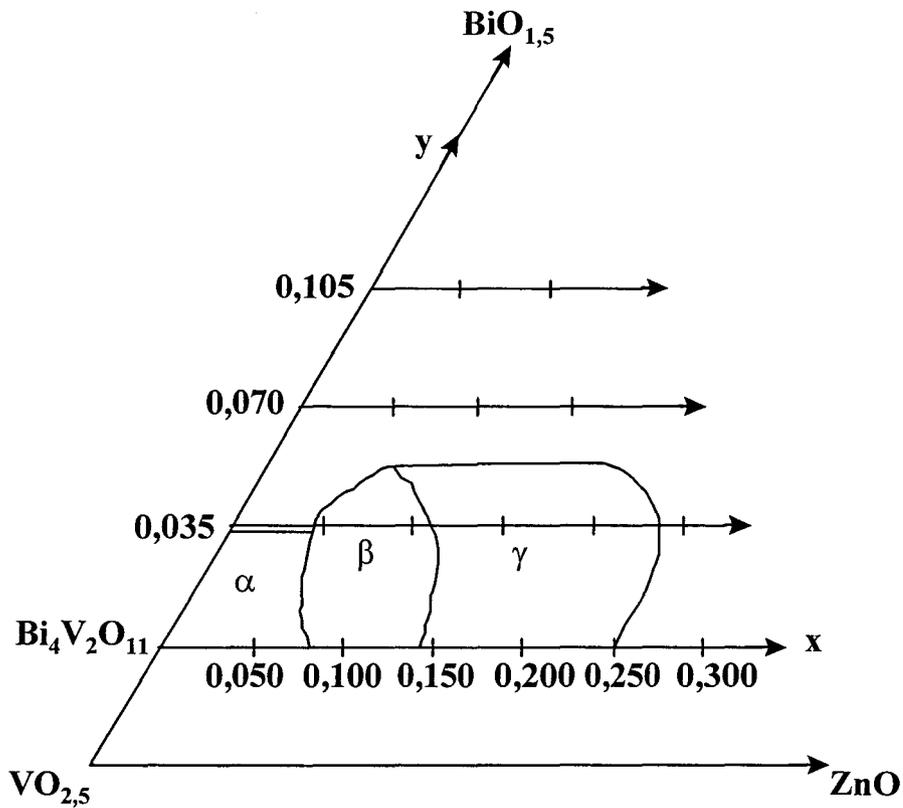


Figure I-7 : Domaine d'existence de la solution solide BIZNVOX,  $\text{Bi}_2\text{Zn}_x\text{Bi}_y\text{V}_{1-x-y}\text{O}_z$ .

Enfin, concernant la conduction anionique, les phases BIZNVOX ont un comportement particulier dû aux valeurs très proches des paramètres de maille  $a$  et  $b$  en phase  $\beta$ . En effet, cette particularité confère à la phase  $\beta$  des propriétés proches de celles de la phase  $\gamma$ . Sur la figure I-8 est représentée l'allure des courbes des mesures de conductivité des BIZNVOX en phase  $\beta$  ou en phase  $\gamma$ .

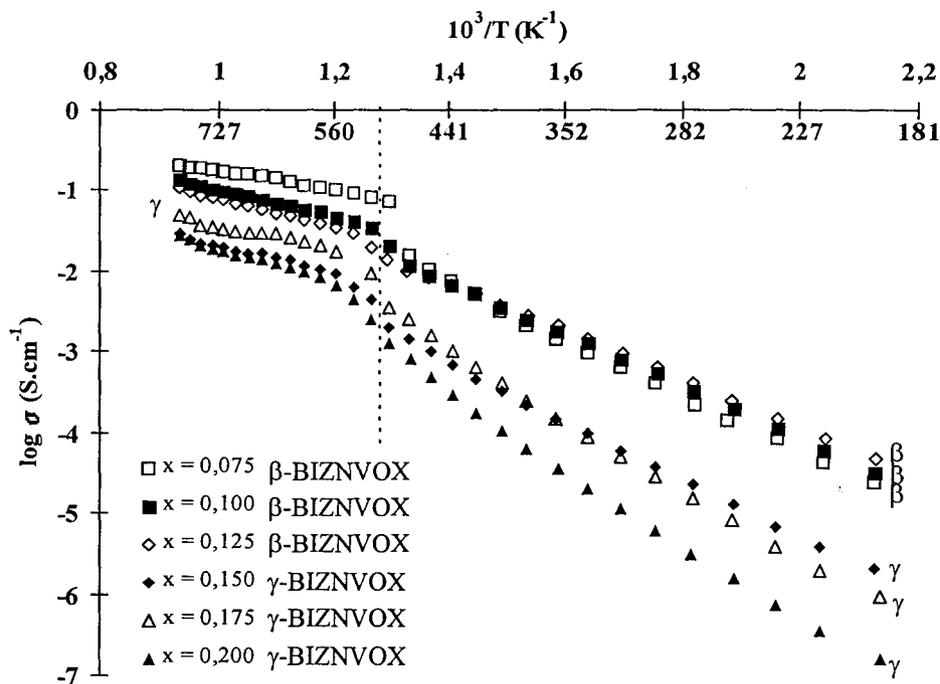


Figure I-8 : Evolution de la conductivité ionique en fonction de la température pour des composés appartenant à la phase  $\beta$ -BIZNVOX et à la phase  $\gamma$ -BIZNVOX

Ces excellentes propriétés nous ont conduit à examiner la possibilité de synthétiser des conducteurs par anions  $\text{F}^-$  adoptant la structure BIMEVOX.

## I-2 : Produits de départ

### I-2-1 : $\text{Bi}_2\text{O}_3$

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  existe sous quatre formes allotropiques  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ . De nombreuses études ont été réalisées sur ce composé. Les données proposées par H. A. Harwig<sup>[21]</sup> sont les suivantes :

- la forme  $\alpha$  est de symétrie monoclinique (G.S. :  $\text{P}2_1/\text{c}$ ). Elle correspond à la variété stable à température ambiante. Sa structure a été établie par L.G. Sillen<sup>[22]</sup> et confirmée par G. Malmrös<sup>[23]</sup>. C'est la description réalisée par H. A. Harwig<sup>[21]</sup>, qui est considérée comme la plus correcte.

$$a = 5,8496(3) \text{ \AA}$$

$$b = 8,1648(4) \text{ \AA}$$

$$c = 7,5101(4) \text{ \AA} \text{ et } \beta = 112,977(3)^\circ$$

Les données de diffraction sont rappelées dans le tableau I-2<sup>[21]</sup>.

h	k	l	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	h	k	l	d(Å)	I/I <sub>0</sub>
0	1	1	5,276	1,5	1	2	1	2,709	30
$\bar{1}$	1	1	4,498	3	$\bar{2}$	0	2	2,693	37
1	1	0	4,498	3	2	0	0	2,693	37
0	2	0	4,082	2	0	2	2	2,638	5
$\bar{1}$	0	2	3,622	8	$\bar{2}$	1	2	2,559	12
0	2	1	3,515	1	2	1	0	2,559	12
0	0	2	3,457	21	0	3	1	2,532	6
$\bar{1}$	1	2	3,311	31	1	0	2	2,499	5
1	1	1	3,311	31	$\bar{1}$	3	1	2,429	4
$\bar{1}$	2	1	3,253	100	1	3	0	2,429	4
1	2	0	3,253	100	$\bar{1}$	1	3	2,390	11
0	1	2	3,184	24	1	1	2	2,389	14
$\bar{2}$	1	1	2,753	4	$\bar{2}$	2	2	2,249	4
$\bar{1}$	2	2	2,709	30	2	2	0	2,249	4

Tableau I-2 : Données de diffraction de  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- La forme  $\delta$  apparaît en chauffant l'oxyde entre 730 et 825°C. Elle est de symétrie cubique (G.S. : Fm3m)<sup>[21]</sup>. Son paramètre de maille est  $a = 5,6595(4)$  Å. Sa structure est de type fluorine déficitaire en oxygène.

- La forme  $\beta$  est de symétrie quadratique (G.S. : P $\bar{4}$ 2<sub>1</sub>c). Elle est métastable et peut notamment être obtenue par trempe de l'oxyde fondu ou par chauffage de la bismuthite (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>)<sup>[24]</sup>.

Les paramètres de la forme  $\beta$  valent :  $a = 7,7425$  Å,  $c = 5,6313$  Å<sup>[25]</sup>.

- La forme  $\gamma$  dont l'existence a été longtemps controversée, est isotype des phases sillénites Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub><sup>[26]</sup>. Elle est métastable et est obtenue par refroidissement lent de  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cependant, sa formation semble souvent conditionnée par la présence de traces d'oxydes étrangers. Son paramètre de maille vaut  $a = 10,2670(2)$  Å<sup>[21]</sup>.

L'oxyde que nous avons utilisé, de type  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, est un produit Riedel de Haën à 99,5 % de pureté, préalablement décarbonaté à 600°C, pendant plusieurs heures.

**I-2-2 :  $ZnF_2$**

$ZnF_2$  est un composé de symétrie quadratique (G.S. :  $P4_2/mnm$ ). Ses paramètres de maille valent :  $a = 4,7048(1) \text{ \AA}$  et  $c = 3,1338(2) \text{ \AA}$ <sup>[27]</sup>.

Les données de diffraction sont reportées dans le tableau I-3<sup>[27]</sup>.

h	k	l	d(Å)	I/I <sub>0</sub>
1	1	0	3,327	100
1	0	1	2,608	55
2	0	0	2,352	9
1	1	1	2,281	15
2	1	0	2,104	5
2	1	1	1,747	53
2	2	0	1,663	15
0	0	2	1,567	8
3	1	0	1,487	8
1	1	2	1,417	10
3	0	1	1,402	16
3	1	1	1,344	<1
3	2	0	1,304	3
2	0	2	1,304	3
2	1	2	1,257	<1

Tableau I-3 : Données de diffraction de  $ZnF_2$ .

Le fluorure de zinc utilisé est un produit Aldrich titrant à 99% de pureté. Il n'est pas hygroscopique et ne nécessite aucun traitement thermique préalable.

**I-2-3 :  $V_2O_5$**

$V_2O_5$  est de symétrie orthorhombique (G.S. :  $Pmmn$ ). Ses paramètres de maille sont les suivants<sup>[28]</sup> :  $a = 11,516 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,5656 \text{ \AA}$  et  $c = 4,3727 \text{ \AA}$ .

Les caractéristiques du spectre de diffraction sont présentées dans le tableau I-4<sup>[28]</sup>.

h	k	l	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	h	k	l	d(Å)	I/I <sub>0</sub>
2	0	0	5,758	33	1	0	2	2,148	5
0	0	1	4,373	100	2	0	2	2,044	3
1	0	1	4,088	27	5	0	1	2,038	<1
2	0	1	3,482	4	4	1	1	1,994	10
1	1	0	3,406	75	6	0	0	1,919	14
3	0	1	2,885	52	3	0	2	1,900	8
4	0	0	2,879	52	0	1	2	1,864	8
0	1	1	2,763	23	1	1	2	1,840	2
1	1	1	2,687	7	0	2	0	1,783	16
3	1	0	2,612	25	2	1	2	1,773	3
2	1	1	2,491	3	5	1	1	1,769	2
4	0	1	2,405	2	6	0	1	1,757	7
3	1	1	2,243	1	4	0	2	1,741	1
0	0	2	2,186	11	2	2	0	1,703	2

Tableau I-4 : Données de diffraction de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

L'oxyde de vanadium utilisé est un produit Aldrich à 99,6% de pureté. Il n'a subi aucun traitement préalable.

### I-3 : Synthèse et caractérisation des phases ternaires

#### I-3-1 : Synthèse

Les produits de départ, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et ZnF<sub>2</sub> sont tout d'abord pesés en proportions stoechiométriques. Ils sont ensuite intimement broyés dans un mortier d'agate. Le mélange homogène (environ 1 g) est alors introduit dans un tube en or qui est ensuite scellé.

Dans le diagramme ternaire, une méthode de synthèse tenant compte des conditions mises en œuvre pour les BIMEVOX d'une part, et pour les oxyfluorures antérieurement étudiés au laboratoire<sup>[29,30]</sup>, d'autre part, a été mise au point (compromis entre le moins de manipulations possibles et le rebroyage entre les cuissons). Après plusieurs essais, les

conditions de synthèse ont été définies comme suit. Le tube scellé est introduit dans un four horizontal à 200°C. Il est porté à une température de 620°C pendant deux heures, pour permettre à  $V_2O_5$  de réagir. Une montée progressive en température est effectuée jusqu'à une température comprise entre 650 et 800°C, puis le tube est finalement laissé à cette température pendant environ une demi-heure, température proche de la fusion. Une réaction complète est ainsi rapidement obtenue en s'affranchissant des différents rebroyages nécessaires pour les mélanges d'oxyde.

Compte tenu de la très forte réactivité du fluorure de zinc et de la sublimation de  $V_2O_5$ , il est impossible d'effectuer la réaction à 800°C directement comme cela est souvent réalisé pour les oxyfluorures. La pression à l'intérieur du tube devient trop importante conduisant à une fragilisation du tube et à des fuites de manière systématique. Ces fuites sont aussi détectées si le tube est maintenu trop longtemps à 800°C. Une durée de chauffage limitée est donc nécessaire à la synthèse des composés.

Après la réalisation du programme de chauffe, les différents échantillons sont trempés à l'air. Afin de détecter les fuites éventuelles, les tubes sont pesés avant et après chauffage.

### **I-3-2 : Caractérisation des phases**

Les différents échantillons sont analysés par diffraction des rayons X sur poudre à l'aide d'une chambre à focalisation de type Guinier De Wolff, utilisant le rayonnement issu d'une anticathode de cuivre, rendu monochromatique grâce à une lame courbe de quartz ( $\lambda_{K\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$ ).

Les affinements de paramètres de maille sont réalisés à partir des données issues des diffractogrammes obtenus à l'aide du diffractomètre Siemens D5000 en utilisant la méthode des moindres carrés.

Des mesures de densité, complémentaires aux affinements de paramètres de maille réalisés sur les différentes compositions de la solution solide, ont été effectuées à l'aide d'un pycnomètre à gaz afin de confirmer la stoechiométrie.

La diffraction des rayons X en fonction de la température a été utilisée afin de déterminer la stabilité des produits mais également de mettre en évidence les phases oxydes formées après le départ du fluor. Ces analyses ont été effectuées à l'aide d'une chambre Guinier-Lenné haute température.

L'évolution des composés en fonction de la température a également été étudiée par analyse thermogravimétrique (A.T.G.) et par analyse enthalpique différentielle (D.S.C.).

### I-4- : Le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnF}_2$

Le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnF}_2$  a été exploré par la méthode de synthèse décrite précédemment. Le fluorure de zinc générant rapidement une pression partielle de fluor élevée et l'oxyde de vanadium se sublimant vers  $600^\circ\text{C}$ , la synthèse de phases très riches en oxyde de vanadium ou fluorure de zinc, en tubes d'or scellés, s'est avérée impossible. C'est notamment le cas sur les binaires  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnF}_2$  et  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZnF}_2$ .

La figure I-9 représente les différentes compositions étudiées. Sur cette figure, les composés mis en évidence sur le binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  sont également rappelés.

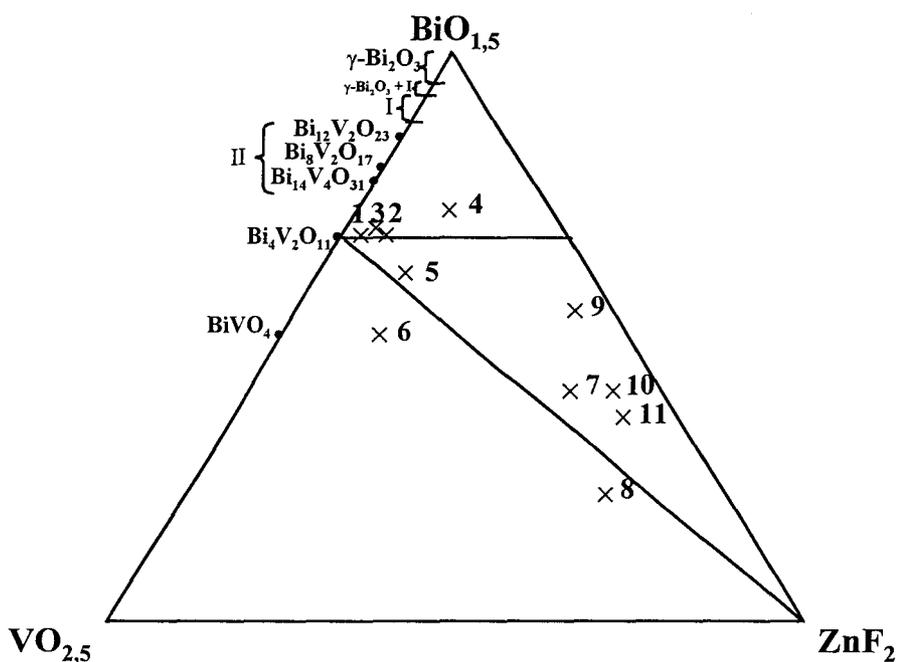


Figure I-9 : Compositions étudiées dans le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnF}_2$

Le tableau I-5 décrit les principales phases mises en évidence.

Points expérimentaux	Composition du mélange initial	T(°C)	Phase en présence
(1)	$\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,1 \text{ ZnF}_2 - 0,45 \text{ V}_2\text{O}_5$	800	Type $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$
(2)	$\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,2 \text{ ZnF}_2 - 0,40 \text{ V}_2\text{O}_5$	800	Type $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$
(3)	$1,017 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 0,15 \text{ ZnF}_2 - 0,408 \text{ V}_2\text{O}_5$	800	Type $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$
(4)	$0,70 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 0,30 \text{ ZnF}_2 - 0,15 \text{ V}_2\text{O}_5$	750	Type $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11} + \text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$
(5)	$0,60 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 0,24 \text{ ZnF}_2 - 0,28 \text{ V}_2\text{O}_5$	700	Type $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11} + \text{BiVO}_4$
(6)	$0,50 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 0,30 \text{ ZnF}_2 - 0,35 \text{ V}_2\text{O}_5$	700	Type $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11} + \text{BiVO}_4$
(7)	$0,40 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 0,84 \text{ ZnF}_2 - 0,15 \text{ V}_2\text{O}_5$	680	Phase amorphe
(8)	$0,20 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 1,12 \text{ ZnF}_2 - 0,24 \text{ V}_2\text{O}_5$	620	$\text{BiVO}_4 + \text{ZnF}_2$
(9)	$0,55 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 0,72 \text{ ZnF}_2 - 0,09 \text{ V}_2\text{O}_5$	700	Phase cristallisée
(10)	$0,40 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 0,96 \text{ ZnF}_2 - 0,12 \text{ V}_2\text{O}_5$	640	Phase cristallisée + $\text{ZnF}_2$
(11)	$0,35 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - 1,04 \text{ ZnF}_2 - 0,13 \text{ V}_2\text{O}_5$	640	Phase cristallisée + $\text{ZnF}_2$

**Tableau I-5 :** Mise en évidence des phases en présence dans le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnF}_2$  synthétisé à la température T

L'analyse de ce tableau montre qu'une solution solide oxyfluorée de type  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  a été mise en évidence, les clichés de diffraction des composés 1 ( $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_{5,25}\text{F}_{0,2}$ ), 2 ( $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_5\text{F}_{0,4}$ ) et 3 ( $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,15}\text{Bi}_{0,034}\text{V}_{0,816}\text{O}_{5,091}\text{F}_{0,3}$ ) étant caractéristiques d'une telle phase. Par analogie avec la terminologie utilisée pour qualifier la famille d'oxydes de ce type, il s'agit donc de la première mise en évidence d'une solution solide BIMEVOF (ici BIZNVOF).

En outre, l'étude a également révélé la présence de deux autres phases, l'une cristallisée, l'autre amorphe. La phase cristallisée, notée C dans la suite de l'étude, possède un cliché de diffraction X apparenté à celui de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  mais avec un décalage significatif des raies de diffraction, c'est le cas du composé 9.

La phase amorphe, notée G dans la suite de l'étude, est caractérisée par l'absence de raies sur le cliché de diffraction X, c'est le cas pour le composé 7. Cette phase fera l'objet d'une étude spécifique dans le chapitre II.

## I-5 : Les solutions solides BIZNVOF et BIZNVOX

### I-5-1 : Domaine d'existence de la solution solide BIZNVOF

Les informations fournies par la diffraction des rayons X sur poudre ont permis de délimiter les domaines de trempe de solution solide de type  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  au sein du système ternaire.

La figure I-10 représente les limites de la solution solide obtenue par trempe.

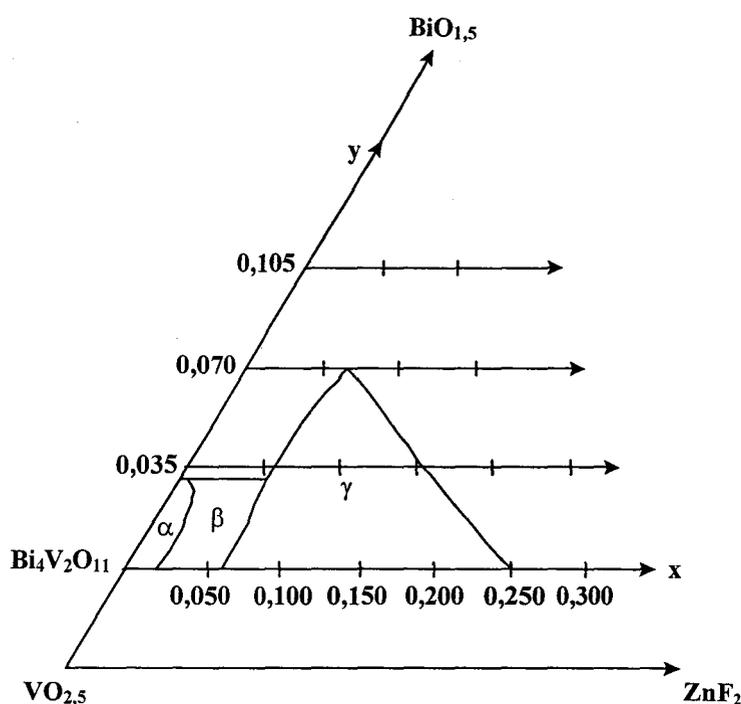


Figure I-10 : Limites du domaine de trempe de la solution solide BIZNVOF  $\text{Bi}_2\text{Zn}_x\text{Bi}_y\text{V}_{1-x-y}\text{O}_2\text{F}_{2x}$

Les limites précises du domaine de trempe sont résumées dans le tableau I-6 sur les trois lignes explorées, x et y représentant respectivement le taux de substitution du vanadium par le zinc et y celui par le bismuth. Dans ces conditions, la formule générale s'écrit  $\text{Bi}_2\text{Zn}_x\text{Bi}_y\text{V}_{1-x-y}\text{O}_2\text{F}_{2x}$ .

BIZNVOF	Phase $\alpha$	Phase $\beta$	Phase $\gamma$
y = 0	$0,01 \leq x < 0,02$	$0,02 \leq x < 0,06$	$0,06 \leq x \leq 0,25$
y = 0,034	x = 0,01	$0,02 \leq x < 0,06$	$0,06 \leq x \leq 0,16$
y = 0,07			x = 0,07

Tableau I-6 : Limites du domaine de trempe BIZNVOF  $\text{Bi}_2\text{Zn}_x\text{Bi}_y\text{V}_{1-x-y}\text{O}_2\text{F}_{2x}$

La différenciation entre les différents domaines  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  s'effectue comme dans le cas des phases BIMEVOX, grâce à la présence de réflexions caractéristiques de faible intensité.

La figure I-11 compare les limites respectives des domaines BIZNVOF et BIZNVOX.

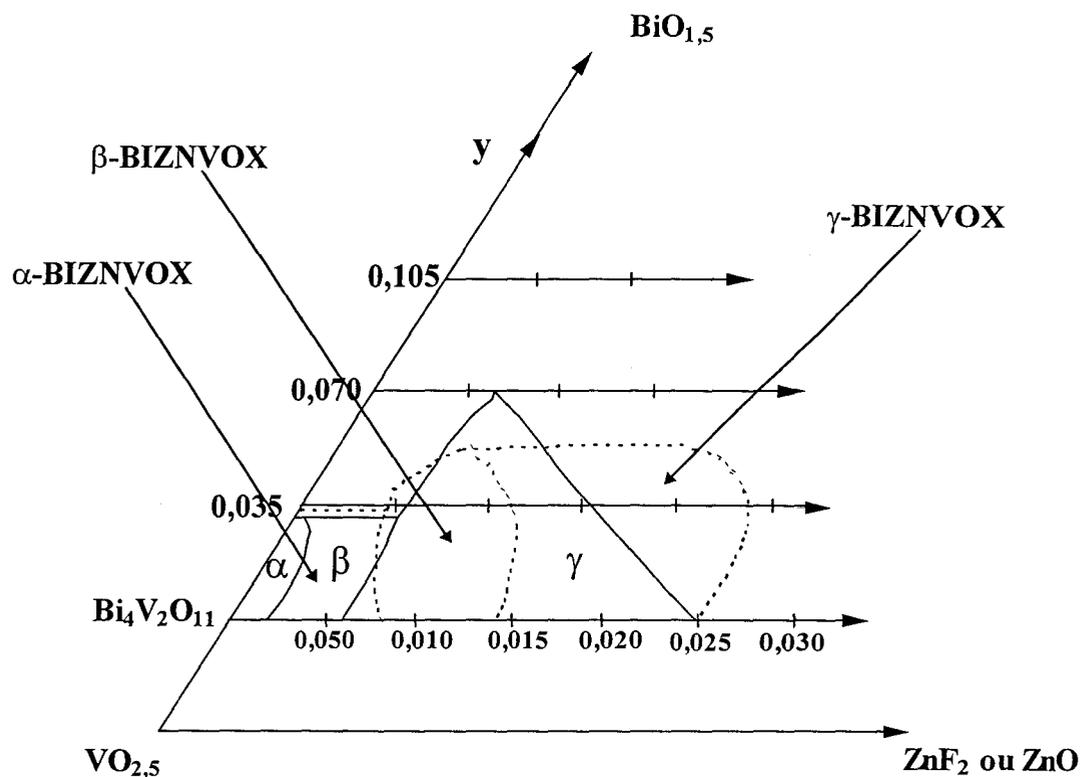


Figure I-11 : Superposition des domaines de solution solide BIZNVOF (—) et BIZNVOX (-----)

La comparaison entre les deux solutions solides montre, pour les phases BIZNVOF, une plus faible extension des domaines  $\alpha$  et  $\beta$ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  vers  $\text{ZnF}_2$ . En conséquence, le domaine  $\gamma$ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  est stable pour une plus faible proportion de zinc. Par contre, l'extension du domaine  $\gamma$ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  diminue très vite quand les taux de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et de  $\text{ZnF}_2$  augmentent. Ces différences pourraient résulter des conditions de synthèse sensiblement différentes entre les phases oxydes et oxyfluorées. Cependant, la substitution de l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  par le fluorure de zinc  $\text{ZnF}_2$  implique nécessairement une augmentation du nombre d'anions présents dans les feuillets pérovskites, ce qui modifie très sensiblement les interactions entre les couches d'Aurivillius et ces feuillets et par la même, les limites de stabilité des différentes variétés  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  de la solution solide oxyfluorée par rapport à la solution solide oxyde.

### I-5-2 : Evolution des paramètres et du volume de maille

Une indexation dans la maille de base a été effectuée à l'aide des diffractogrammes enregistrés sur le diffractomètre Siemens D5000. Les variations des paramètres et du volume de maille avec la composition sont reportées sur les figures I-12 et I-13, respectivement pour les phases BIZNVOF et BIZNVOX.

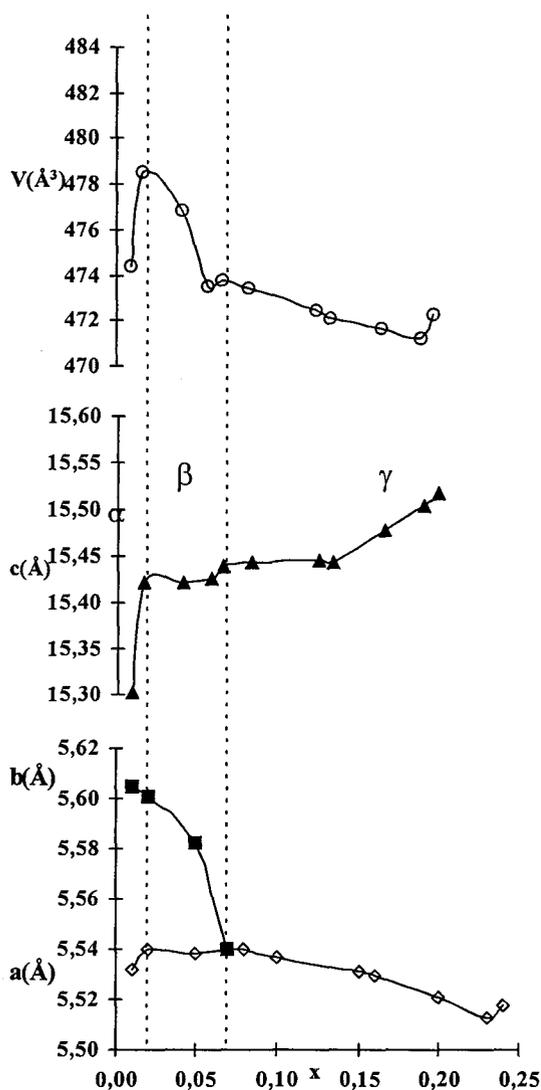


Figure I-12 : Evolution du volume et des paramètres de maille des BIZNVOF de formulation  $\text{Bi}_2\text{Zn}_x\text{Bi}_y\text{V}_{1-x-y}\text{O}_2\text{F}_{2x}$  suivant le taux de substitution  $x$  pour  $y = 0$

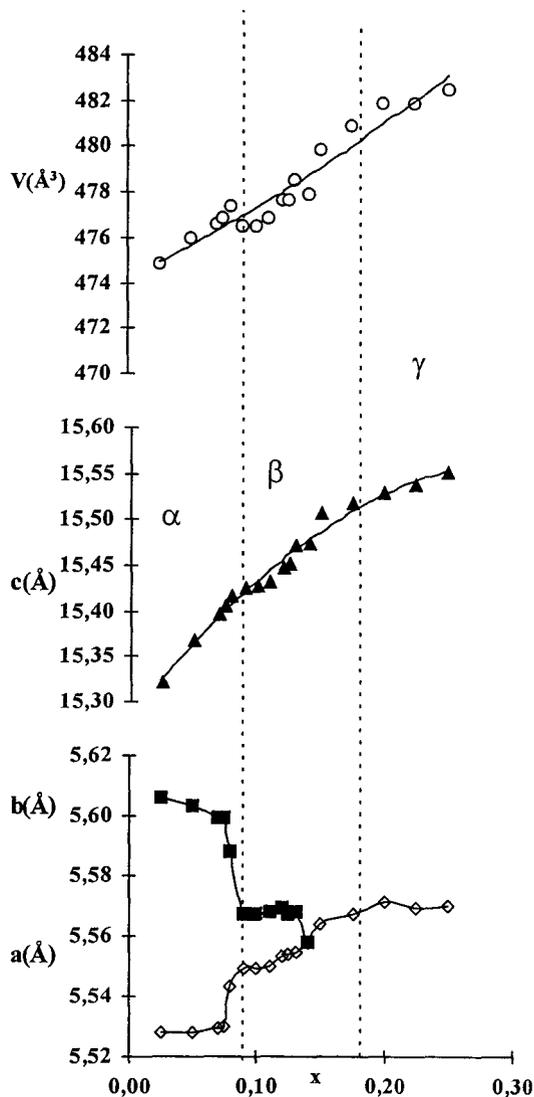


Figure I-13 : Evolution du volume et des paramètres de maille des BIZNVOX de formulation  $\text{Bi}_2\text{Zn}_x\text{Bi}_y\text{V}_{1-x-y}\text{O}_z$  suivant le taux de substitution  $x$  pour  $y = 0$

La comparaison entre les BIZNVOF et les BIZNVOX montre que l'évolution est très similaire. Toutefois, le paramètre  $c$ , qui est le plus affecté par la variation des compositions, est plus grand dans les phases  $\beta$  et  $\gamma$ -BIZNVOX que dans les phases  $\beta$  et  $\gamma$ -BIZNVOF correspondantes. Les rayons ioniques du fluor et de l'oxygène sont très proches et ne peuvent expliquer cette variation. La différence de charge entre les deux anions peut, cependant, justifier cette évolution. Les investigations structurales réalisées sur les phases BIMEVOX<sup>[2]</sup> ont montré que les paires libres du doublet  $6s^2$  de  $\text{Bi}^{3+}$  sont nécessairement orientées vers les feuillets pérovskites. Par conséquent, la répulsion entre la paire libre et l'anion localisé dans le site apical voisin du feuillet pérovskite diminue quand un ion  $\text{O}^{2-}$  doublement chargé est substitué par un ion  $\text{F}^-$ . Ceci conduit à une contraction du paramètre  $c$ . L'augmentation du paramètre  $c$  avec la composition  $x$  peut être aussi justifiée à partir de considérations structurales. Lorsque  $\text{V}^{5+}$  est substitué par  $\text{Zn}^{2+}$ , le nombre d'anions compensateurs de charge diminue mais, de manière surprenante, le paramètre  $c$  continue d'augmenter. De précédentes observations sur d'autres BIMEVOX ont montré que la même variation a lieu lorsque  $\text{V}^{5+}$  est substitué par un cation au degré d'oxydation +6 tel que  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ , c'est-à-dire quand le nombre d'anions augmente<sup>[31,32]</sup>. Ceci signifie que le nombre d'anions n'influe pas particulièrement sur la valeur du paramètre  $c$ . De l'étude structurale de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , il a été déduit que  $\text{V}^{5+}$  adopte dans ce cas une coordination bipyramidale à base triangulaire (bpt) caractérisée par une très forte interaction cation-anion conduisant à une distance interatomique très courte dans la direction  $c$ . Lorsque  $\text{V}^{5+}$  est substitué par un autre cation, quelle que soit la valence de ce cation, l'environnement local change en passant d'une coordination bpt à une coordination octaédrique. Le changement est accompagné d'une diminution de l'interaction cation-anion dans la direction  $c$  et, par conséquent, d'une augmentation de la valeur du paramètre  $c$ . Il est à noter que, dans notre cas, le remplacement d'un ion  $\text{O}^{2-}$  par deux ions  $\text{F}^-$ , contribue aussi à favoriser l'évolution d'une configuration bpt à octaédrique.

### **I-5-3 : Mesures des masses volumiques**

Compte tenu de la différence de charge entre  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{F}^-$ , la stoechiométrie anionique d'une phase fluorée BIMEVOF est nettement différente de celle équivalente sous forme d'oxyde. Cette différence influe fortement sur la densité et la mesure de cette dernière est un excellent test pour prouver la présence effective du fluor dans ces phases synthétisées. La figure I-14 reproduit l'évolution comparée de la masse volumique mesurée de différents

échantillons et les masses volumiques calculées correspondantes sur la base d'une hypothèse oxyfluorure (BIZNVOF) ou purement oxyde (BIZNVOX).

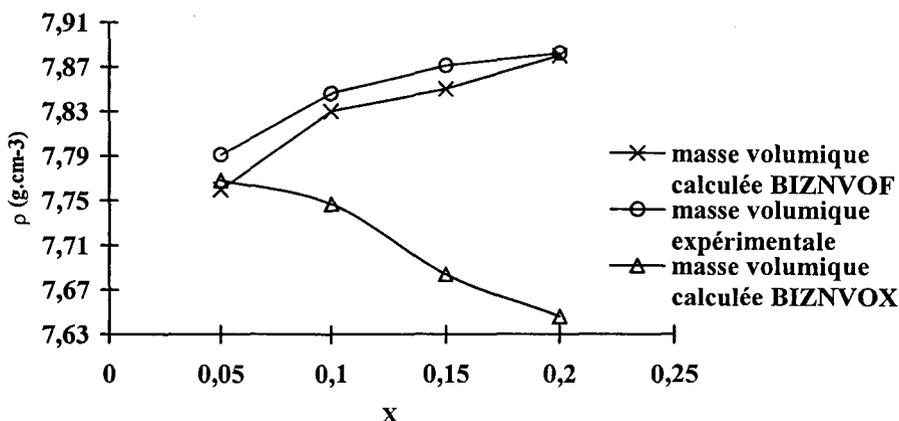


Figure I-14 : Mesures de masses volumiques et valeurs calculées de  $Bi_2Zn_xBi_yV_{1-x-y}O_zF_{2x}$  et  $Bi_2Zn_xBi_yV_{1-x-y}O_z$  suivant le taux de substitution  $x$  pour  $y = 0$

L'examen des résultats présente sans aucune ambiguïté une bonne concordance entre les masses volumiques expérimentales et celles calculées pour une phase de type BIZNVOF. Les ions fluorures introduits font donc partie intégrante de la structure.

Les mesures de masses volumiques et l'évolution des paramètres de maille confirment donc l'existence d'une solution solide de type  $Bi_4V_2O_{11}$  avec substitution à la fois cationique et anionique.

Une confirmation qualitative et quantitative de la présence du fluor peut aussi être obtenue par l'étude de la décomposition en fonction de la température. Elle permet en outre de fixer la limite supérieure d'utilisation de ces phases à l'air.

## I-6 : Stabilité thermique à l'air

### I-6-1 : Analyse thermogravimétrique (A.T.G.)

Le domaine de température étudié correspond à une montée en température de l'ambiante à 700°C. La figure I-15 montre la courbe obtenue pour un échantillon de composition  $Bi_2Zn_{0,2}V_{0,8}O_5F_{0,4}$  ( $x = 0,20$ ,  $y = 0$ ) lors d'un chauffage à la vitesse de 1°C/min. Le composé a été choisi parce qu'il contient la plus forte proportion de fluorures.

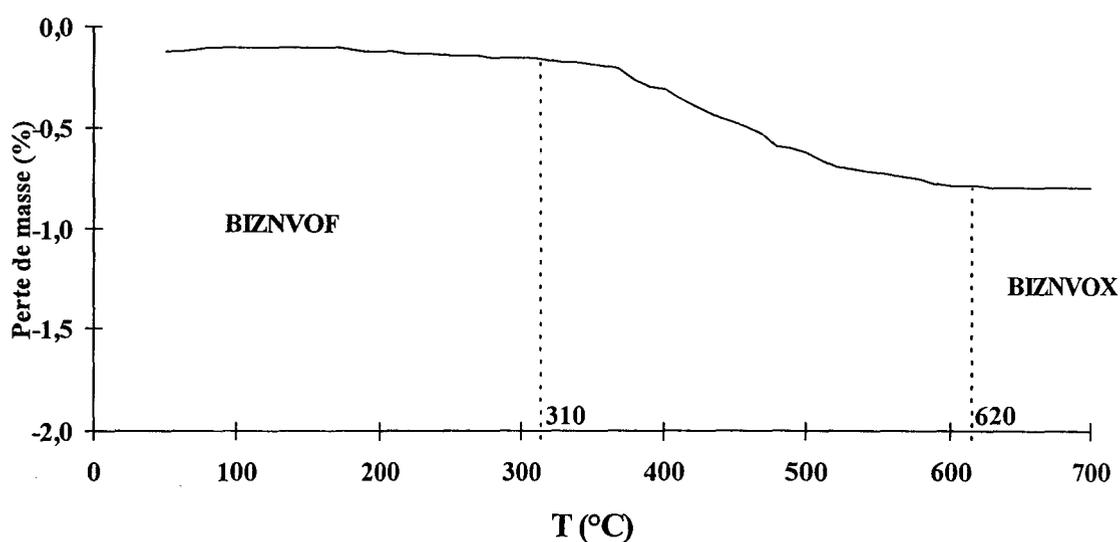


Figure I-15 : A.T.G. de  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_5\text{F}_{0,4}$  réalisée sous air

La perte de masse, qui débute à 310°C et se poursuit jusqu'à 620°C, caractérise le départ du fluor initialement présent dans l'échantillon. La variation de masse est en bon accord avec la composition finale correspondant à la formule  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_{5,2}$ , confirmant que tout le fluor a été remplacé par de l'oxygène.

De plus, l'affinement des paramètres de maille réalisé, à partir du diffractogramme de l'échantillon en fin d'expérience conduit à des valeurs caractéristiques de la phase BIZNVOX<sup>[20]</sup> de stoechiométrie correspondante ( $a = 5,572(8)$  Å et  $c = 15,53(4)$  Å).

### **I-6-2 : Diffraction X haute température**

La figure I-16 représente un cliché de diffraction X en fonction de la température réalisé sur le composé  $\gamma\text{-Bi}_2\text{Zn}_{0,07}\text{V}_{0,93}\text{O}_{5,325}\text{F}_{0,14}$  ( $y = 0$ ,  $x = 0,07$ ) de 20°C jusqu'à 650°C. Le choix s'est porté sur ce composé parce que, pour la même composition, le BIZNVOX est de type  $\alpha$ . C'est pourquoi, le passage en fonction de la température, d'un BIZNVOF à un BIZNVOX est parfaitement identifiable par diffraction des rayons X.

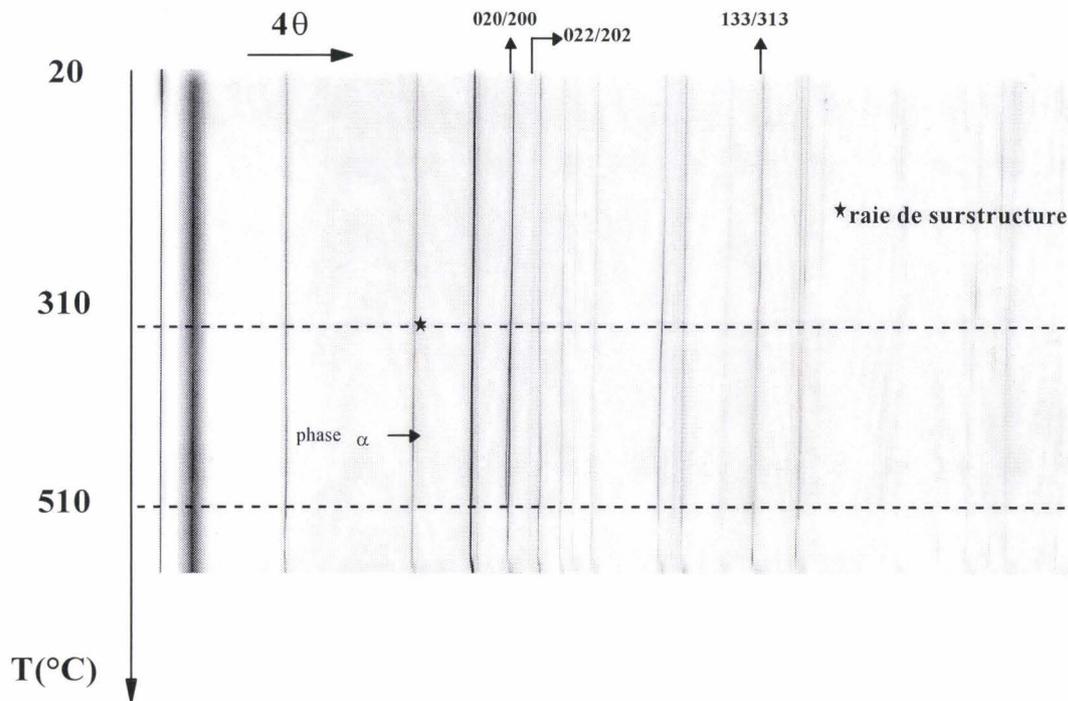


Figure I-16 : Cliché D.X.H.T. du composé  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,07}\text{V}_{0,93}\text{O}_{5,325}\text{F}_{0,14}$  réalisée sous air

En accord avec les résultats de l'analyse thermogravimétrique, l'échantillon analysé conserve une structure de type  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  jusqu'à  $310^\circ\text{C}$ . A partir de cette température, la symétrie change. La phase initialement de symétrie quadratique évolue vers une phase de symétrie orthorhombique. Ce phénomène est caractéristique d'une transition de la phase BIZNVOF de type  $\gamma$  vers la phase BIZNVOX de type  $\alpha$ .

A cette température, compte tenu des conditions expérimentales de diffraction des rayons X (une petite quantité d'une poudre très fine déposée sur une grille d'or), la perte de fluor s'effectue très rapidement et l'échantillon initial de BIZNVOF se transforme immédiatement en phase BIZNVOX. Ce changement de phase est bien mis en évidence sur le cliché par le dédoublement des réflexions 020/200, 022/202 et 133/313 ainsi que par l'apparition de raies de modulation caractéristiques de la phase  $\alpha$ <sup>[20]</sup>. Cette transition s'accorde avec le départ de fluor détecté à cette température par analyse thermogravimétrique.

A plus haute température, vers  $510^\circ\text{C}$ , la forme  $\alpha$  se transforme en phase  $\gamma$ . Nous retrouvons le comportement classique d'une phase BIZNVOX de cette composition.

## I-7 : Caractérisation structurale

En complément des caractérisations précédentes, il nous a paru intéressant de réaliser un affinement de la structure d'une phase d'Aurivillius oxyfluorée.

Des essais de synthèse de monocristaux de composés appartenant au domaine d'existence des BIZNVOF n'ayant pas abouti, un affinement de la structure a été réalisé sur poudre.

Le diffractogramme a été enregistré à l'aide du diffractomètre Siemens D5000, opérant en géométrie focalisante de type Bragg-Brentano ( $\theta/2\theta$ ), équipé d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur arrière. Le produit, sous forme de poudre, est préalablement broyé avec de l'éthanol, afin d'obtenir une granulométrie plus fine. La poudre est ensuite introduite dans un porte-échantillon par chargement par l'arrière afin de s'affranchir du problème d'orientations préférentielles.

Les conditions d'enregistrement sont les suivantes :

- la gamme de  $2\theta$  explorés est de 10 à 130°
- le pas de mesure a une valeur de 0,03°
- le temps d'intégration vaut 55 secondes.

L'échantillon retenu, de formule  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,20}\text{V}_{0,80}\text{O}_5\text{F}_{0,40}$  (ou  $\text{Bi}_4\text{Zn}_{0,40}\text{V}_{1,60}\text{O}_{10}\text{F}_{0,80}$ ), appartient au domaine  $\gamma$ . Il a été sélectionné compte tenu de sa teneur relativement élevée en fluor.

Pour réaliser cet affinement, nous avons utilisé la méthode de Rietveld (Annexe A) mise en œuvre à l'aide du programme Fullprof.

En raison de la particularité de ces matériaux ne contenant qu'une très faible proportion d'ions fluorures, plusieurs essais d'affinement ont été réalisés afin de tenter de localiser ces derniers dans la structure. Un premier affinement a été effectué sans tenir compte de la présence des ions fluorures, la totalité des anions a été introduite sous forme d'ions  $\text{O}^{2-}$ . Ceci permettra par la suite d'observer l'influence du remplacement d'une partie de ces derniers par des ions  $\text{F}^-$ .

Le tableau I-7 rassemble les résultats lors de ce premier affinement.

Atome	Site	Taux d'occupation	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )	Remarques
Bi	4e	1	0	0	0,1687(8)	1,84(4)	Couche Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
Zn	2b	0,20	0,5	0,5	0	3,5(2)	Feuillet pérovskite
V		0,80					
O(1)	4d	1	0,5	0	0,25	6,6(6)	Couche Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
O(2) ou O <sub>eq</sub>	4c	0,70	0,5	0	0	6,0(7)	Feuillet pérovskite
O(3) ou O <sub>ap</sub>	16n	0,25	0,13(8)	0,5	0,348(1)	6,0(7)	
Facteurs d'accord			R <sub>p</sub> = 9,84%, R <sub>wp</sub> = 13,3%, R <sub>exp</sub> = 5,62%				
			χ <sup>2</sup> = 5,62%, R <sub>bragg</sub> = 7,86%, R <sub>f</sub> = 6,91%				

Tableau I-7 : Résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld (sans la présence des ions F<sup>-</sup>)

Dans cet affinement, les coefficients d'agitation thermique sont affinés mais les taux d'occupation ne le sont pas, ceci afin de garder une cohérence avec la formule initiale du composé. Le modèle initial pris en compte est celui utilisé pour les phases de type  $\gamma$ -Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>.

Une synthèse de Fourier différence réalisée à l'issue de cet affinement ne fait pas apparaître de résidus positifs ou négatifs probants. De fait, la différenciation O<sup>2-</sup> et F<sup>-</sup> reste délicate par diffraction des rayons X surtout sur poudre. En effet, F<sup>-</sup> et O<sup>2-</sup> étant isoélectrique, les facteurs de diffusion à  $\theta = 0$  sont rigoureusement identiques. Cependant compte tenu de la charge nucléaire différente des deux ions, la décroissance de f lorsque  $\theta$  augmente est différente aussi avons nous décidé de réaliser plusieurs affinements en plaçant les ions F<sup>-</sup> dans les différents sites O<sup>2-</sup>.

Trois possibilités sont offertes : en position O(1), en position O(2) ou en position O(3).

La première possibilité, revient à placer les ions F<sup>-</sup> dans les couches Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2+</sup>. D'un point de vue "mathématique" cette solution semble peu satisfaisante. En effet, les coefficients d'agitation thermique des positions O(1), O(2) et O(3) présentent des valeurs respectivement de l'ordre de 6,6, 6,1 et 6,1. Le remplacement d'une partie des ions oxydes par des ions fluorures tendrait à accroître le coefficient B de la position O(1) déjà plus élevé que celui des autres sites anioniques, alors que dans les structures BIMEVOX c'est toujours l'inverse qui est observé. D'un point de vue " physique ", cette solution est également peu probable. En effet, le

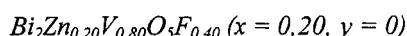
chauffage jusque 800°C d'un échantillon de composition identique montre que la structure reste de type  $\gamma$  dans tout l'intervalle de température exploré avec pour seule différence un changement de paramètres de maille lors du départ du fluor, c'est-à-dire lorsque l'on passe d'une phase BIZNVOF à une phase BIZNVOX. Il est clair que les couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  constituent la charpente de la structure, en raison de leur grande stabilité. La présence d'ions  $\text{F}^-$  dans ces couches provoquerait, lors du traitement thermique, une décomposition au moins partielle voire complète de l'échantillon, ne permettant donc pas de conserver une structure de type BIMEVOX. Cette constatation permet d'écarter l'hypothèse de localiser les ions  $\text{F}^-$  en position O(1).

Un affinement a été réalisé en plaçant la totalité des ions  $\text{F}^-$  en position O(2) c'est-à-dire dans les sites équatoriaux des octaèdres de la couche pérovskite. Ceci entraîne une très forte augmentation du coefficient d'agitation thermique correspondant. La totalité des ions  $\text{F}^-$  ne peut donc être localisée dans la position O(2). Un essai a été réalisé en localisant les ions  $\text{F}^-$  en position O(3) (sites apicaux des octaèdres). Les coefficients d'agitation thermique affinés des positions O(2) et O(3), F(3)) se stabilisent à 9,8 et 2,4. Au vu de ces valeurs, cette hypothèse est également à écarter.

Il est à noter que c'est dans les feuillets de type pérovskite que s'effectue la migration des anions lors de la conduction ionique. Les études réalisées au laboratoire<sup>[33]</sup> sur les BIMEVOX ont permis de déterminer le mécanisme de conduction dans ces feuillets, cette conduction s'effectue par migration des ions  $\text{O}^{2-}$  entre les positions O(2) et O(3) de manière sinusoïdale. Dans ces conditions il paraît peu probable que les ions  $\text{F}^-$  se localisent dans un seul de ces sites, il a donc été choisi de répartir les ions  $\text{F}^-$  statistiquement dans les positions O(2) et O(3). Le résultat de cet affinement est présenté dans le tableau I-8. Les valeurs affinées des coefficients d'agitation thermique de ces deux positions ont été couplées.

Position	Site	Taux d'occupation	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
Bi	4e	1	0	0	0,1687(8)	1,86(4)
Zn	2b	0,20	0,5	0,5	0	3,5(2)
V		0,80				
O(1)	4d	1	0,5	0	0,25	5,5(5)
O(2)	4c	0,6	0,5	0	0	6,4(7)
F(2)		0,1				
O(3)	16n	0,225	0,13(7)	0,5	0,35(1)	6,4(7)
F(3)		0,025				
Paramètres de maille			a = 3,901(1)Å, c = 15,462(5)Å			
Groupe spatial			I4/mmm			
Nombre de réflexions			175 (2θ ≤ 130)			
Nombre de paramètres affinés			26 (7 paramètres structuraux)			
Facteurs d'accord			R <sub>p</sub> = 9,85%, R <sub>wp</sub> = 13,3%, R <sub>exp</sub> = 5,62% χ <sup>2</sup> = 5,61%, R <sub>bragg</sub> = 7,89%, R <sub>f</sub> = 6,91%			
Bi-O(1) = 2,32Å		V/Zn-O(2) = 1,95Å		V/Zn-O(3) = 2,41Å		

Tableau I-8 : Résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld à partir de la diffraction des rayons X pour l'échantillon de composition



L'analyse de ce tableau montre que les coefficients d'agitation thermique des cations sont conformes aux valeurs observées pour les BIMEVOX<sup>[20,34]</sup>. Par exemple, pour Bi<sub>2</sub>Co<sub>0,10</sub>Bi<sub>0,07</sub>V<sub>0,83</sub>O<sub>5,10</sub><sup>[34]</sup>, le coefficient d'agitation thermique de Bi<sup>3+</sup> est égal à 1,07 et celui des autres cations est égal à 4,5. Les ions O<sup>2-</sup> occupant la position O(1) et ne participant pas à la migration, présentent une valeur de B moins élevée que les autres anions. Les coefficients d'agitation thermique des anions des feuillets pérovskites sont comparables à ceux obtenus par S. Lazure et coll.<sup>[34]</sup> pour Bi<sub>2</sub>Co<sub>0,10</sub>Bi<sub>0,07</sub>V<sub>0,83</sub>O<sub>5,10</sub>, en effet ils sont égaux à 7 pour les positions O(2) et O(3).

Sur la figure I-17 est représenté le diagramme calculé par la méthode de Rietveld comparé au diagramme expérimental, ainsi que l'écart entre les deux.

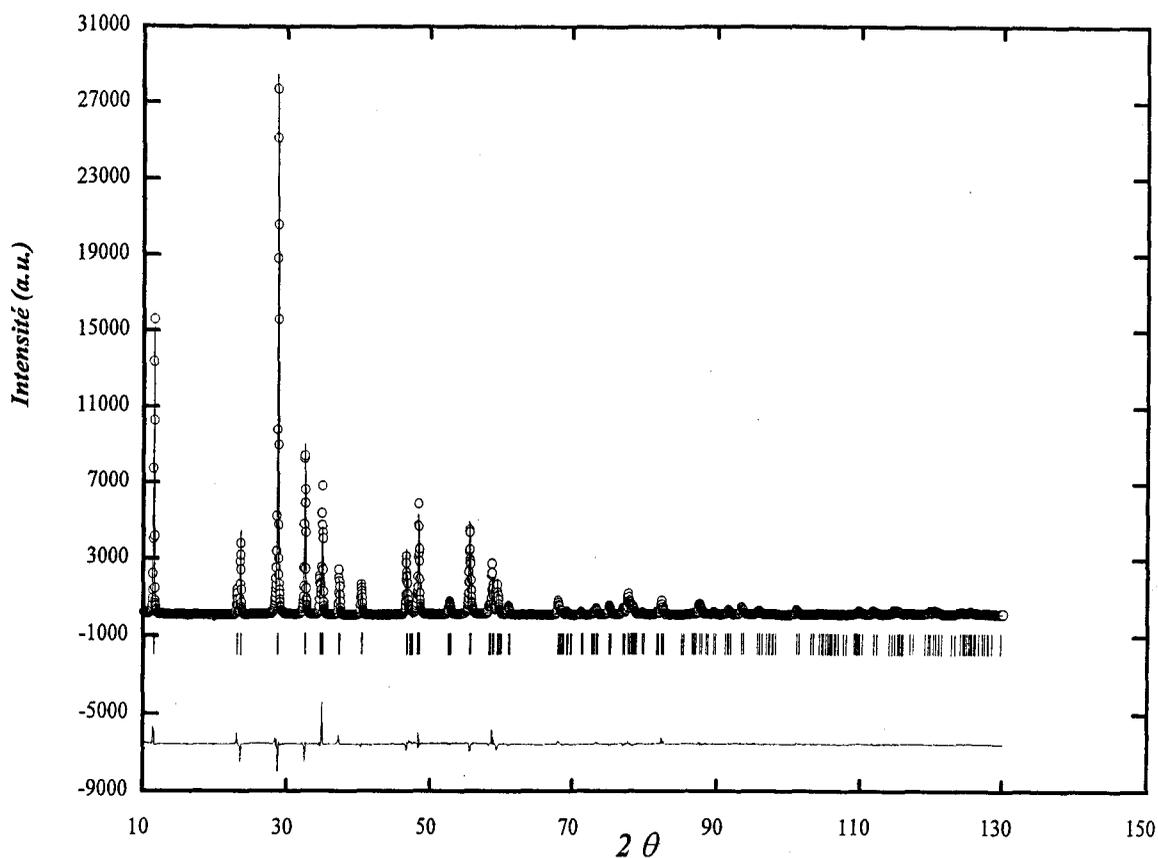
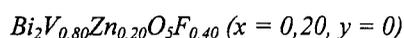


Figure I-17 : Diagramme expérimental (petit cercle) et profil donné par l'affinement de Rietveld (en trait plein) pour l'échantillon de composition



La très bonne concordance démontre que le modèle retenu est satisfaisant.

## I-8 : Mesures de conductivité

Les mesures de conductivité des matériaux effectuées sous air ont été réalisées par spectroscopie d'impédance (Annexe B). Les mesures sont réalisées à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert automatisé Solartron 1170, piloté par un micro-ordinateur.

Suivant la température, la conductivité des matériaux suit une loi d'Arrhénius de type :  $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT)$ . Le tracé  $\log \sigma = f(10^3/T)$  donne des droites pour chacun des différents domaines de phase existants (BIZNVOF et BIZNVOX) et permet à l'aide de la pente de la droite d'obtenir la valeur de l'énergie d'activation  $E_a$ .

### **I-8-1 : Préparation des pastilles**

Pour effectuer une mesure de conductivité dans de bonnes conditions, il est souhaitable de disposer de compacités élevées afin de réduire la contribution résistive des joints de grains. Le frittage des pastilles permet d'optimiser la compacité.

Les produits synthétisés sont finement broyés dans un mortier d'agate. La poudre obtenue est ensuite introduite dans un moule puis compressée, à l'aide d'une presse hydraulique, sous forme de pastilles cylindriques de 5 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur.

Les compacités des pastilles ainsi préparées sont de l'ordre de 50 à 60 %. Un frittage en tube d'or scellé, pendant 12 heures à 750°C, température proche de la température de synthèse, conduit à des valeurs de l'ordre de 85 à 90 %.

Afin d'assurer de bons contacts électriques entre l'électrolyte solide et les électrodes bloquantes en or du système de mesures, nous avons effectué un dépôt d'or par sputtering sur les faces des pastilles.

Après chaque série de mesure de conductivité, les pastilles ont été analysées par diffraction des rayons X afin de vérifier la stabilité des matériaux.

### **I-8-2 : Conductivité des phases BIZNVOF et des BIZNVOX : résultats et discussion**

Afin de visualiser l'influence des traitements thermiques sur la pastille, plusieurs cycles de montée et de descente en température ont été réalisés pour chaque composition étudiée.

Le premier cycle comprend une montée et une descente en température dans l'intervalle 140-250°C pour éviter toute perte de fluor. Le second cycle, comprenant également une montée et une descente, a été effectué dans un intervalle 100-600°C, afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec ceux des BIZNVOX et de visualiser directement l'effet du départ des ions fluorures sur les valeurs de conductivité.

L'évolution de la conductivité en fonction de la température a été étudiée le long de la ligne  $\text{Bi}_2\text{Zn}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{5,5-2,5x}\text{F}_{2x}$  avec un taux de substitution  $x$  variable,  $y$  étant égal à 0.

La figure I-18 représente la variation de la conductivité en fonction de la température pour le composé  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,05}\text{V}_{0,95}\text{O}_{5,375}\text{F}_{0,10}$  ( $x = 0,05$ ) de type  $\beta$ .

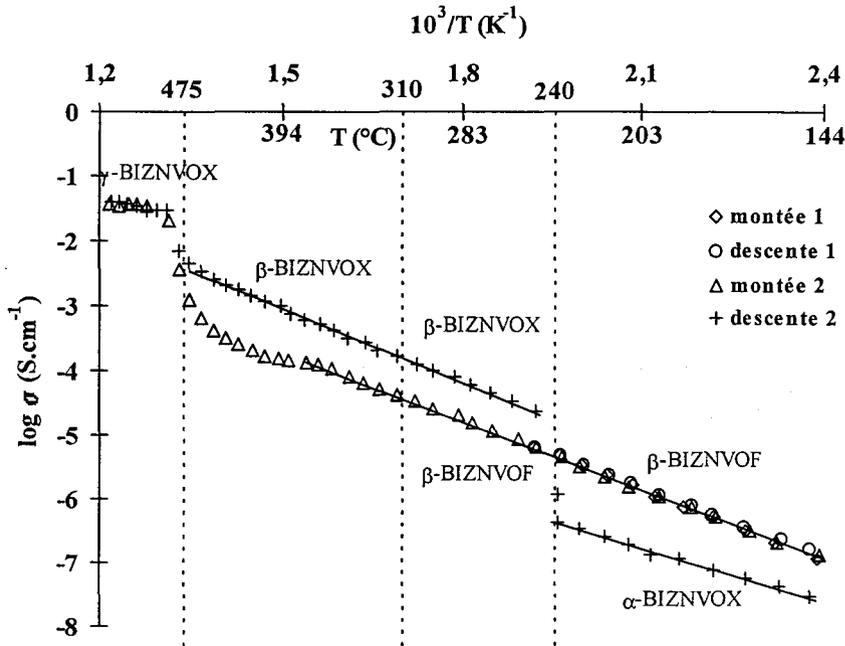


Figure I-18 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour le composé  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,05}\text{V}_{0,95}\text{O}_{5,375}\text{F}_{0,10}$

Au cours du premier cycle, le comportement est caractéristique d'une phase BIZNVOF, la variation de  $\log \sigma$  est de type Arrhénius  $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT)$ ,  $E_a$  étant égale à 0,73 eV. Les courbes sont superposables lors de la première montée et de la première descente.

Lors du second cycle, la courbe de la montée est superposable aux courbes du premier cycle de température et aucun changement n'est observé jusque 310°C, la phase restant de type BIZNVOF. Aucun phénomène de recuit n'est observé. Au delà de 310°C, l'échantillon commence à perdre le fluor et se transforme progressivement en  $\beta$ -BIZNVOX. A partir de 440°C, la phase devient progressivement de type  $\gamma$ . Au cours du second refroidissement,

l'échantillon subit les différentes transitions de phase  $\gamma \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \alpha$ , respectivement à  $475^\circ\text{C}$  et à  $240^\circ\text{C}$ , en accord avec ce qui est attendu pour une phase purement oxyde.

La comparaison à basse température ( $t < 240^\circ\text{C}$ ) de la conductivité du BIZNVOF et du BIZNVOX montre que, la phase BIZNVOF est meilleure conductrice que le BIZNVOX ( $\sigma_{\text{BIZNVOF}} = 2.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $200^\circ\text{C}$  et  $\sigma_{\text{BIZNVOX}} = 2.10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $200^\circ\text{C}$ ), mais les composés sont de type structural différent, l'oxyde est de type  $\alpha$  et l'oxyfluorure est de type  $\beta$ , phase généralement plus conductrice.

A plus haute température ( $240 < t < 300^\circ\text{C}$ ), c'est le phénomène inverse qui se produit. L'oxyfluorure apparaît moins conducteur que l'oxyde ( $\sigma_{\text{BIZNVOF}} = 2.10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $280^\circ\text{C}$  et  $\sigma_{\text{BIZNVOX}} = 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $280^\circ\text{C}$ ), tous deux étant du type  $\beta$ . Cependant, d'après C. Vernochet<sup>[20]</sup>, il existe un très fort phénomène d'hystérèse et la conductivité enregistrée au refroidissement est nettement supérieure à celle enregistrée au chauffage (figure I-19). C'est donc à la valeur de cette dernière qu'il convient de comparer celle de la phase oxyfluorée. Sur cette base, la conductivité de l'oxyfluorure à  $200^\circ\text{C}$  ( $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ ) est nettement supérieure à celle de l'oxyde à la même température ( $3.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ).

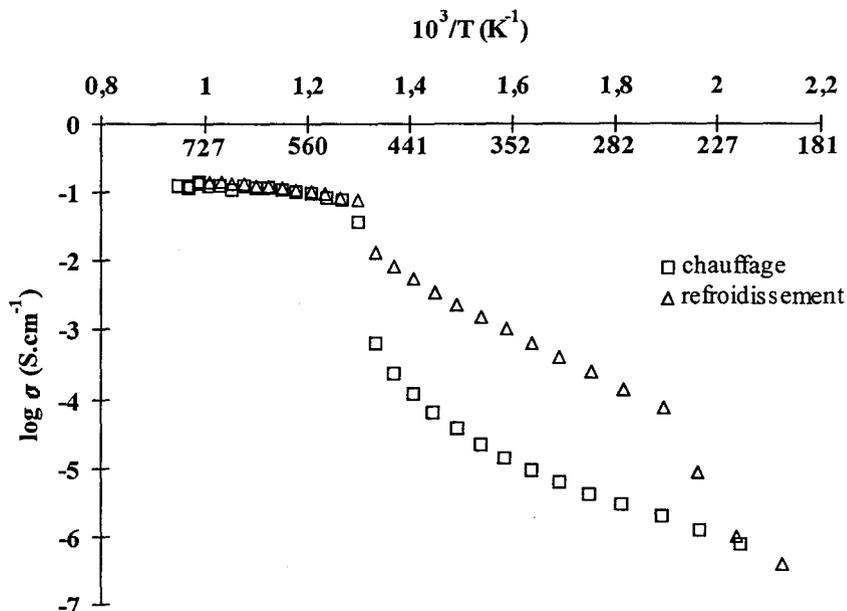


Figure I-19 : Mesures de conductivité de  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,05}\text{V}_{0,95}\text{O}_{5,425}$

La figure I-20 représente l'évolution de la conductivité avec la température pour l'échantillon de composition  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_{5,25}\text{F}_{0,2}$  ( $x = 0,10$ ) de type  $\gamma$ .

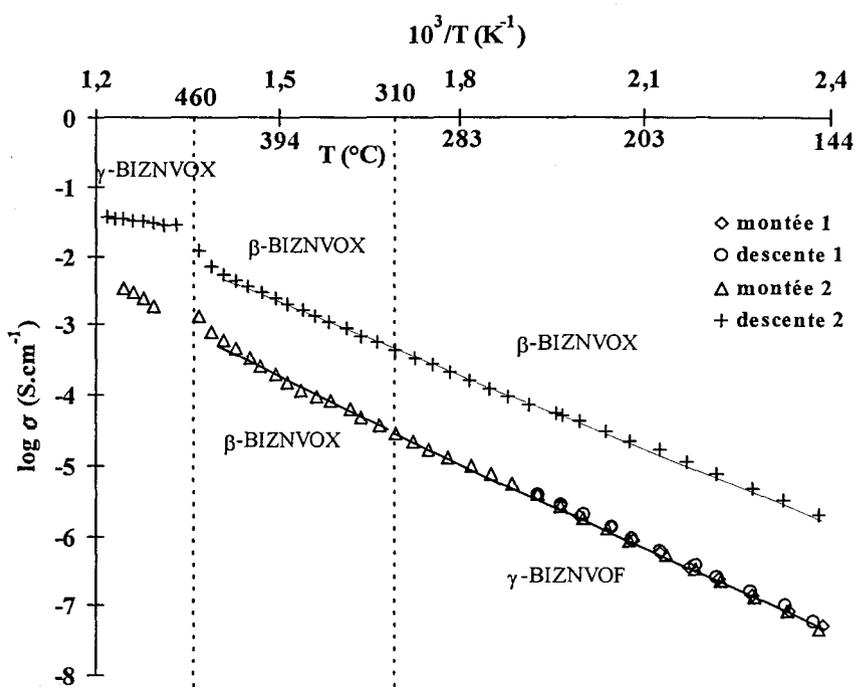


Figure I-20 : Mesures de conductivité du composé  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_{5,25}\text{F}_{0,2}$

Comme précédemment, le premier cycle de température est superposable à la montée du second cycle de température jusqu'à  $310^{\circ}\text{C}$ , température caractéristique du départ de fluor et correspond à la conductivité de la phase BIZNVOF de type  $\gamma$ . Entre  $310^{\circ}\text{C}$  et  $460^{\circ}\text{C}$ , la phase devient progressivement de type  $\beta$ -BIZNVOX. A haute température, le composé devient de type  $\gamma$ . Au refroidissement, la transition  $\gamma \rightarrow \beta$  est observée à  $460^{\circ}\text{C}$  et se traduit par une diminution de la conductivité et un changement d'énergie d'activation ( $E_{a\gamma} = 0,19$  eV,  $E_{a\beta} = 0,67$  eV). A des températures inférieures à  $310^{\circ}\text{C}$ , la comparaison des conductivités du BIZNVOF et du BIZNVOX montre que le BIZNVOX de type  $\beta$  présente une conductivité supérieure à celle du BIZNVOF ( $\sigma_{\text{BIZNVOX},10} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  et  $\sigma_{\text{BIZNVOF}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $310^{\circ}\text{C}$ ). La même composition étudiée par C. Vernochet<sup>[20]</sup> présente une conductivité à la montée égale à  $6,3 \cdot 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , à la même température le BIZNVOX est donc ici meilleur conducteur que le BIZNVOF.

Les mesures de conductivité réalisées sur les échantillons  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,15}\text{V}_{0,85}\text{O}_{5,125}\text{F}_{0,3}$  ( $y = 0, x = 0,15$ ) et  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_5\text{F}_{0,4}$  ( $y = 0, x = 0,2$ ) sont présentées respectivement aux figures I-21 et I-22.

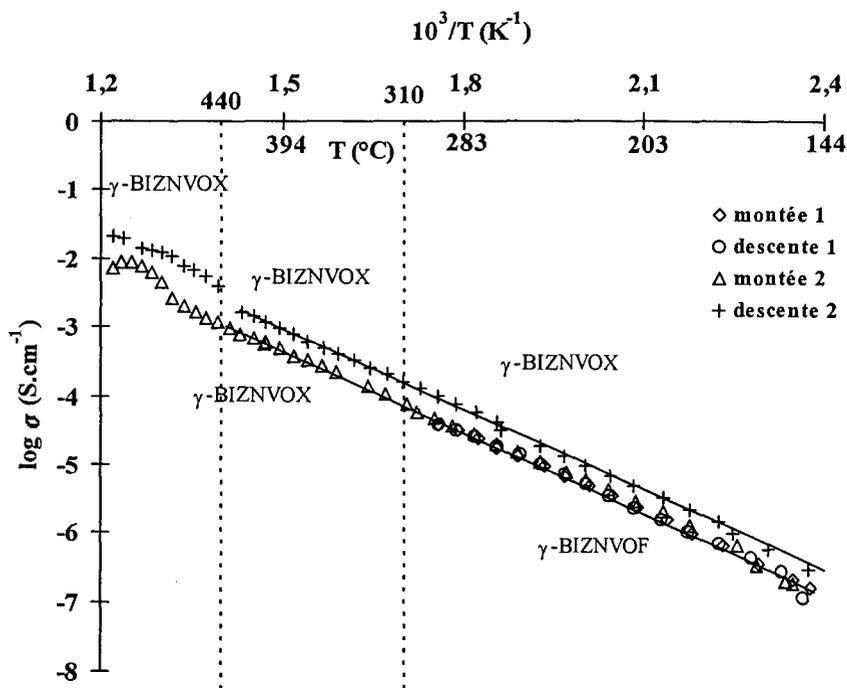


Figure I-21 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour le composé  $Bi_2Zn_{0,15}V_{0,85}O_{5,125}F_{0,3}$

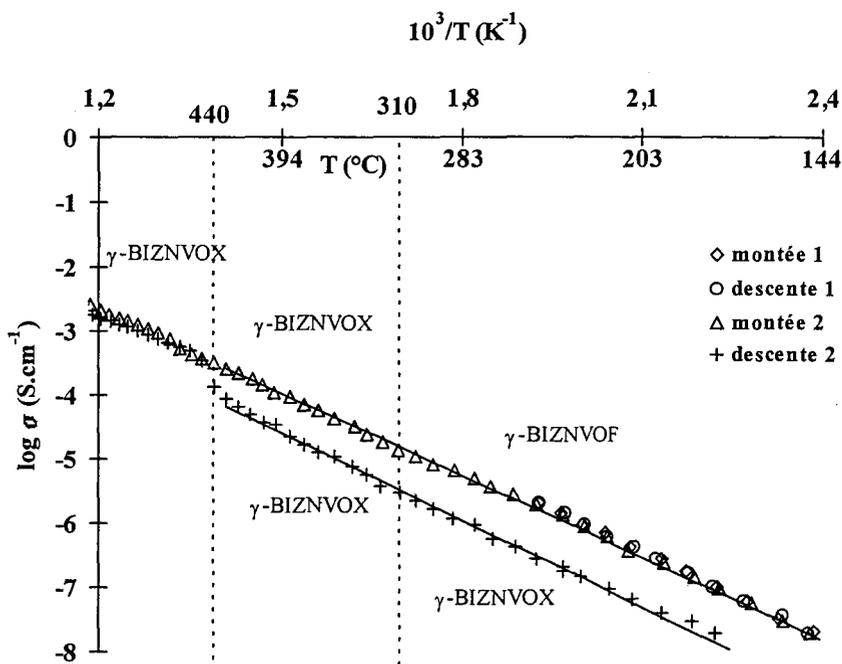


Figure I-22 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour le composé  $Bi_2Zn_{0,2}V_{0,8}O_5F_{0,4}$

Dans ce domaine de composition, aussi bien pour les BIZNVOF que pour les BIZNVOX, conformément aux observations antérieures, c'est la phase de type  $\gamma$  qui est présente dans tout le domaine de température étudié, un changement de pente traduisant une transition (transition ordre-désordre) dite  $\gamma \rightarrow \gamma'$  est observée à environ  $440^\circ\text{C}^{[3,35]}$ . Le composé  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_5\text{F}_{0,4}$  présente une conductivité supérieure à celle de l'oxyde correspondant ( $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_{5,2}$ ) ( $\sigma_{\text{BIZNVOF}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  et  $\sigma_{\text{BIZNVOX}} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $310^\circ\text{C}$ ), ceci contrairement à ce qui est observé pour  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,15}\text{V}_{0,85}\text{O}_{5,125}\text{F}_{0,3}$ .

Le tableau I-9 résume les énergies d'activation obtenues pour la seconde montée en température pour les phases de type BIZNVOF et la seconde descente en température pour les phases de type BIZNVOX.

Composition = BIZNVOF	2ème montée $E_a$ (eV)	Composition = BIZNVOX	2ème descente $E_a$ (eV)
x = 0,05 ( $\beta$ ) $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,05}\text{V}_{0,95}\text{O}_{5,375}\text{F}_{0,10}$	0,73	x = 0,05 ( $\alpha$ ) $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,05}\text{V}_{0,95}\text{O}_{5,425}$	0,54
x = 0,10 ( $\gamma$ ) $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,10}\text{V}_{0,90}\text{O}_{5,25}\text{F}_{0,20}$	0,86	x = 0,10 ( $\beta$ ) $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,10}\text{V}_{0,90}\text{O}_{5,35}$	0,67
x = 0,15 ( $\gamma$ ) $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,15}\text{V}_{0,85}\text{O}_{5,125}\text{F}_{0,30}$	0,74	x = 0,15 ( $\gamma$ ) $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,15}\text{V}_{0,85}\text{O}_{5,275}$	0,76
x = 0,20 ( $\gamma$ ) $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,20}\text{V}_{0,80}\text{O}_5\text{F}_{0,40}$	0,85	x = 0,20 ( $\gamma$ ) $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,20}\text{V}_{0,80}\text{O}_{5,2}$	0,88

Tableau I-9 : Energie d'activation des phases BIZNVOF et BIZNVOX dans l'intervalle de température  $140\text{-}310^\circ\text{C}$

La comparaison des énergies d'activation entre la phase oxyfluorée et la phase oxyde se révèle difficile en raison du changement structural dû aux domaines de stabilité différents des formes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  pour les deux types de phase. En effet, pour la composition  $x = 0,05$ , la phase oxyfluorée de type  $\beta$  devient de type  $\alpha$ . Il en est de même pour la composition  $x = 0,10$  initialement de type oxyfluorurée  $\gamma$  et se transformant en phase de type  $\beta$ .

Pour les compositions  $x = 0,15$  et  $x = 0,20$  initialement de type  $\gamma$ , les phases obtenues après chauffage restent de type  $\gamma$ . Dans ce cas, les valeurs des énergies d'activation sont très voisines l'une de l'autre.

La figure I-23 résume la variation de la conductivité isotherme, à 200 et 300°C, en fonction de  $x$ .

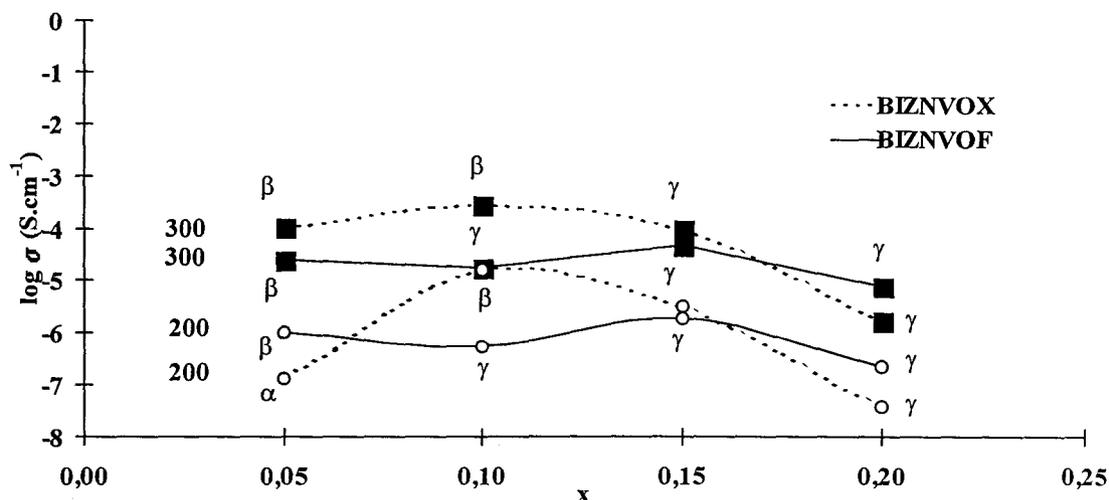


Figure I-23 : Conductivité isotherme en fonction de la composition à 200° et 300°C pour les BIZNVOF (—) et pour les BIZNVOX (----)

Les conductivités des composés oxyfluorés et oxydes sont très proches. A type structural identique, seul l'oxyfluorure le plus riche en fluor,  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,20}\text{V}_{0,80}\text{O}_5\text{F}_{0,4}$  ( $y = 0$ ,  $x = 0,20$ ), présente une conductivité supérieure à celle de l'oxyde correspondant. Il est clair que ce phénomène est dû à la quantité limitée d'ions fluorures introduits dans ces phases. Dans le cas le plus favorable, pour la composition  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,20}\text{V}_{0,80}\text{O}_5\text{F}_{0,4}$ , et en admettant que tous les ions fluorures soient bien localisés dans les feuillets de conduction de type pérovskite, la formulation de ce feuillet peut s'écrire  $\text{Zn}_{0,20}\text{V}_{0,80}\text{O}_3\text{F}_{0,4}$ , c'est-à-dire seulement un ion fluorure pour 7,5 ions oxyde. Dans ces conditions, le processus de migration est contrôlé par les ions oxydes.

## I-9 : Conclusion

Il a pu être démontré qu'il était possible de synthétiser en tube d'or scellé une phase oxyfluorée possédant les différentes formes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  de la structure BIMEVOX. Les domaines

d'existence de ces phases proches de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  se sont révélés légèrement différents comparativement à une étude antérieure réalisée sur les BIZNVOX<sup>[20]</sup>. Des clichés de diffraction des rayons X et des analyses thermogravimétriques ont confirmé la stabilité de ces composés oxyfluorés jusqu'à une température de 310°C. Il a pu être montré que les ions fluorures apportés dans les BIZNVOF se localisent préférentiellement dans les feuillets de conduction ou feuillets de type pérovskite ( $\text{V}(\text{O}, \text{F})_{x-y}$ ). Cependant, la faible quantité d'ions  $\text{F}^-$  introduite dans la phase n'entraîne qu'une légère augmentation des valeurs de  $\sigma$  par rapport aux BIZNVOX.

## Bibliographie

- [1] : A.A. BUSH, V.G. KOISHELAYEVA A and Yu. N. VENEVTSEV, *J. Appl. Phys.*, **24**, 625, 1986
- [2] : F. ABRAHAM, M.F. DEBREUILLE-GRESSE, G. MAIRESSE et G. NOWOGROCKI, *Solid State Ionics*, **28-30**, 529, 1988
- [3] : F. ABRAHAM, J.C. BOIVIN, G. MAIRESSE et G. NOWOGROCKI, *Solid State Ionics*, **40-41**, 934, 1990
- [4] : B. AURIVILLIUS, *Ark. Kemi.*, **2**, 519, 1950
- [5] : O. JOUBERT, M. GANNE, R.N. VANNIER et G. MAIRESSE, *Solid State Ionics*, **83**, 199, 1996
- [6] : O. JOUBERT, A. JOUANNEAUX, M. GANNE, R.N. VANNIER et G. MAIRESSE, *Solid State Ionics*, **73**, 309, 1994
- [7] : E. PERNOT, M. ANNE, M. BACMANN, P. STROBEL, J. FOULETIER, R.N. VANNIER, G. MAIRESSE, F. ABRAHAM et G. NOWOGROCKI, *Solid State Ionics*, **70-71**, 529, 1994
- [8] : M. ALGA, M. WAHBI, A. AMMAR, B. TANOUTI, J.C. GRENIER et J.M. REAU, *Journal of Alloys and Compounds*, **256**, 234, 1997
- [9] : J.C. BOIVIN, R.N. VANNIER, G. MAIRESSE, F. ABRAHAM et G. NOWOGROCKI, *ISSI Letter*, **4**, 14,3, 1992
- [10] : J. C. BOIVIN et G. MAIRESSE, *Chem. Mater.*, **10**, 2870, 1998
- [11] : R. N. VANNIER, G. MAIRESSE, F. ABRAHAM et G. NOWOGROCKI, *J. of Solid State Chemistry*, **103**, 441, 1993
- [12] : M. J. VERKERK, K. KEIZER and A. J. BURGRAAF, *J. Applied Electrochem.*, **10**, 81, 1980

- [13] : T. L. MARKIN, R. J. BONES and R. M. DELL, *Int. Conf. Superionic Conduct., Schenectady, New York, 1976*
- [14] : N.P. SMOLYANINOV and I.N. BELYAEV, *Russ. J. Inorg. Chem., 8, 632, 1963*
- [15] : N.P. PANCHENKO, V.F. KATKOV, V. Kh. KOSTYUK, N.A. TRUSEEVA and A.V. SHMAC'KO, *Ukr. Fiz. Zh., 28 (7), 1091, 1983*
- [16] : Ya. N. BLINOVSKOV and A.A. FORTIEV, *Zh. Neorg. Khim., 32, 254, 1987*
- [17] : W. ZHOU, D.A. JEFFERSON, M. ALARIO-FRANCO and J.M. THOMAS, *J. Phys. Chem., 91, 512, 1987*
- [18] : W. ZHOU, *J. of Solid State Chemistry, 87, 44, 1990*
- [19] : R. N. VANNIER, *Communication Privée, 1998*
- [20] : C. VERNOCHET, *Thèse de doctorat, Lille, 1997*
- [21] : H. A. HARWIG, *Z. Anorg. Allg. Chem., 444, 151, 1978*
- [22] : L.G. SILLEN, *Z. Kristallogr., 103, 274, 1941*
- [23] : G. MALMRÖS, *Acta. Chem. Scand., 24 [2], 384, 1970*
- [24] : E.M. LEVIN and R.S. ROTH, *J. Res. Natl. Bur. Stand., sect. A, 68 [2], 189, 1964*
- [25] : B. AURIVILLIUS and G. MALMRÖS, *Trans. R. Inst. Technol., Stockolm, 291, 3, 1972*
- [26] : L.G. SILLEN, *Ark. Kemi., Mineral. Geol., 1ZA [18], 1, 1943*
- [27] : W. H. BAUR and A. A. KHAN, *Acta. Crystallogr., Sec. B, 2133, 1971*
- [28] : R. ENJALBERT et J. GALY, *Acta Crystallogr., Sec. C, 42, 1467, 1986*
- [29] : C. FOLLET-HOUTTEMANE, *Thèse es Sciences Physiques, Lille, 1987*
- [30] : F. DESANGLOIS, *Thèse de doctorat, Lille, 1994*
- [31] : R.N. VANNIER, G. MAIRESSE, F. ABRAHAM et G. NOWOGROCKI, *Solid State Ionics, 80, 11, 1995*

[32] : O. THERY, R.N. VANNIER, C. DION et F. ABRAHAM, *Solid State Ionics*, 90, 105, 1996

[33] : S. LAZURE, *Thèse de doctorat, Lille, 1996*

[34] : S. LAZURE, R.N. VANNIER, G. NOWOGROCKI, G. MAIRESSE, C. MULLER, M. ANNE et P. STROBEL, *J. Mater. Chem.*, 519, 1395, 1995

[35] : O. JOUBERT, A. JOUANNEAUX, M. GANNE, R.N. VANNIER et G. MAIRESSE, *Solid State Ionics*, 90, 117, 1996

**Fiche résumée**

**Objectif :**

Synthèse et caractérisation de conducteurs oxyfluorés de structure type BIMEVOX  
Etude comparative entre les BIZNVOX et les BIZNVOF

**Synthèse :**

Réaction solide-solide

Synthèse à 800°C en tubes d'or scellés de mélanges de  $Bi_2O_3$ ,  $V_2O_5$  et  $ZnF_2$  en proportions stoechiométriques

⇒ solution solide :  $Bi_2Zn_xBi_yV_{1-x-y}O_5F_{2x}$  avec  $0 \leq y \leq 0,07$

	Phase $\alpha$	Phase $\beta$	Phase $\gamma$
y = 0	$0,01 \leq x < 0,02$	$0,02 \leq x < 0,06$	$0,06 \leq x \leq 0,25$
y = 0,034	x = 0,01	$0,02 \leq x < 0,06$	$0,06 \leq x \leq 0,16$
y = 0,07			x = 0,07

**Caractérisation :**

- Diffraction des rayons X sur poudre pour l'analyse de la pureté des phases et l'affinement des paramètres de maille (chambre de type Guinier De Wolff et diffractomètre D5000)
- Mesures des masses volumiques (picnomètre à gaz)
- Diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la température (chambre Guinier-Lenné), analyse thermogravimétrique, pour déterminer la stabilité à l'air des échantillons
- Affinement d'une structure de type BIMEVOX sur poudre par la méthode de Rietveld : échantillon  $Bi_2Zn_{0,20}V_{0,80}O_5F_{0,40}$
- Propriétés électriques (spectroscopie d'impédance) : conducteurs anioniques par ions  $O^{2-}$

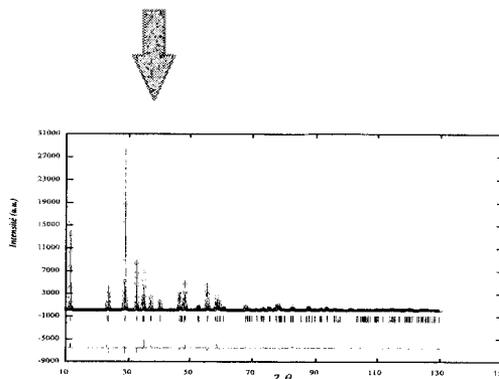
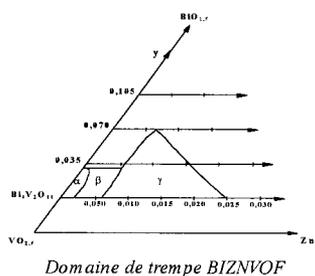
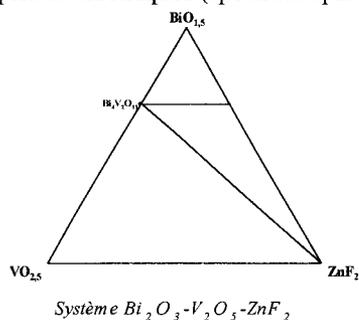
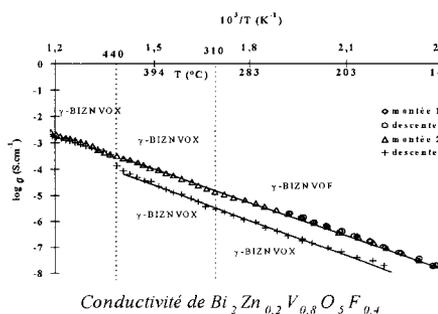
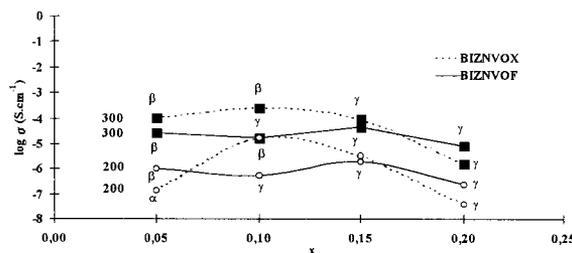


Diagramme obtenu lors de l'affinement de Rietveld de  $Bi_2Zn_{0,2}V_{0,8}O_5F_{0,4}$



Conductivité de  $Bi_2Zn_{0,2}V_{0,8}O_5F_{0,4}$



Conductivité isotherme : comparaison BIZNVOF/BIZNVOX

**Perspective :** Optimiser les propriétés électriques en gardant un nombre d'anions constant tout en augmentant le nombre d'ions fluorures

## CHAPITRE II

### ETUDE DU SYSTÈME $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{ZnF}_2$ EN CREUSETS DE SILICE

Dans le chapitre précédent, l'étude du diagramme  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnF}_2$  en tubes d'or scellés s'est limitée à la substitution de l'oxygène par le fluor dans les phases de type BIMEVOX le long de la ligne  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ . Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à une autre méthode de synthèse permettant d'augmenter le taux de substitution de  $\text{ZnF}_2$  dans le diagramme.

## **II-1 : Synthèse des composés**

La méthode de synthèse utilisée s'inspire de celle proposée par B. G. Rao et coll.<sup>[1]</sup> et mise au point au laboratoire par F. Désanglois<sup>[2]</sup> et A. Descamps<sup>[3]</sup>.

Les produits de départ utilisés sont les mêmes que ceux servant à la synthèse des BIMEVOF, développée au chapitre I.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{ZnF}_2$  sont d'abord pesés en proportions stoechiométriques. Ils sont ensuite finement broyés en mortier d'agate. Le mélange homogène obtenu est alors introduit dans un court tube de silice. Le creuset est ensuite porté à une température d'environ  $700^\circ\text{C}$  à l'aide d'une flamme d'un mélange oxygène-gaz de ville. Ce chauffage est réalisé à l'air. Il n'est pas continu et dure une à deux minutes, compte tenu de la très forte réactivité du fluorure de zinc. Le creuset est chauffé jusqu'à l'obtention d'un mélange fondu, rougeâtre uniforme.

Compte tenu de la grande difficulté de synthèse de ces composés se traduisant par un dégagement très rapide de fluor associé éventuellement à la sublimation du vanadium et afin de réduire le temps de réaction et d'éviter une recristallisation trop rapide des verres, les synthèses ont été effectuées sur de petites quantités de produit (de l'ordre du gramme).

De nombreux essais ont mis en évidence l'influence de la température finale de trempe. Par exemple, les trempes réalisées sur des surfaces froides, telle que l'or refroidi par de la glace, ne sont pas systématiquement reproductibles bien qu'elles conduisent à des écarts  $T_g\text{-}T_c$ ,  $T_g$  étant la température de transition vitreuse et  $T_c$  la température de recristallisation, plus importants que lors des trempes effectuées sur plaque de carbone polie et dorée à l'or par sputtering. C'est pourquoi, afin de réaliser des synthèses les plus reproductibles possibles, seul ce dernier type de trempe a été retenu.

Les produits obtenus se présentent sous forme de petites billes soit opaques et oranges soit transparentes de couleur brune selon le type de phase obtenue. L'examen visuel ne met pas en évidence une attaque des tubes de silice par les composés.

Sur les échantillons retenus, aucun dégagement gazeux n'a été observé au cours du chauffage.

## II-2 : Domaine d'existence des phases

Les premiers essais de synthèse en tubes de silice sur les binaires ( $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnF}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZnF}_2$ ) n'ont pas permis d'obtenir des résultats exploitables. En effet, la température de synthèse utilisée est trop basse pour le binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ . Quant aux binaires  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnF}_2$  et  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZnF}_2$ , dès que le pourcentage de  $\text{ZnF}_2$  devient trop élevé, un dégagement de fluor se produit avant que les produits ne puissent réagir.

Dans le ternaire, un domaine amorphe, noté G, et une phase cristallisée, notée C, ont été identifiés.

Un grand nombre de pseudo-binaires a été étudié afin de préciser les limites des phases amorphe et cristallisée. Cependant, dans la suite de ce travail, seuls les cinq pseudo-binaires suivants feront l'objet d'une présentation plus précise.

Pour plus de facilité, la formulation des composés a été définie en gardant le nombre de cations constant et égal à 2. La même écriture a été conservée pour la phase amorphe.

- pseudo-binaire 1 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(1,2ZnF}_2\text{,0,4V}_2\text{O}_5)$  :  $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,2x}\text{V}_{0,8x}\text{O}_{3-x}\text{F}_{2,4x}$
- pseudo-binaire 2 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(1,4ZnF}_2\text{,0,3V}_2\text{O}_5)$  :  $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,4x}\text{V}_{0,6x}\text{O}_{3-1,5x}\text{F}_{2,8x}$
- pseudo-binaire 3 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(1,6ZnF}_2\text{,0,2V}_2\text{O}_5)$  :  $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,6x}\text{V}_{0,4x}\text{O}_{3-2x}\text{F}_{3,2x}$
- pseudo-binaire 4 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(1,7ZnF}_2\text{,0,15V}_2\text{O}_5)$  :  $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,7x}\text{V}_{0,3x}\text{O}_{3-2,25x}\text{F}_{3,4x}$
- pseudo-binaire 5 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(1,8ZnF}_2\text{,0,1V}_2\text{O}_5)$  :  $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,8x}\text{V}_{0,2x}\text{O}_{3-2,5x}\text{F}_{3,6x}$

La figure II-1 représente les limites du domaine de trempe de la phase cristallisée C et du domaine amorphe G

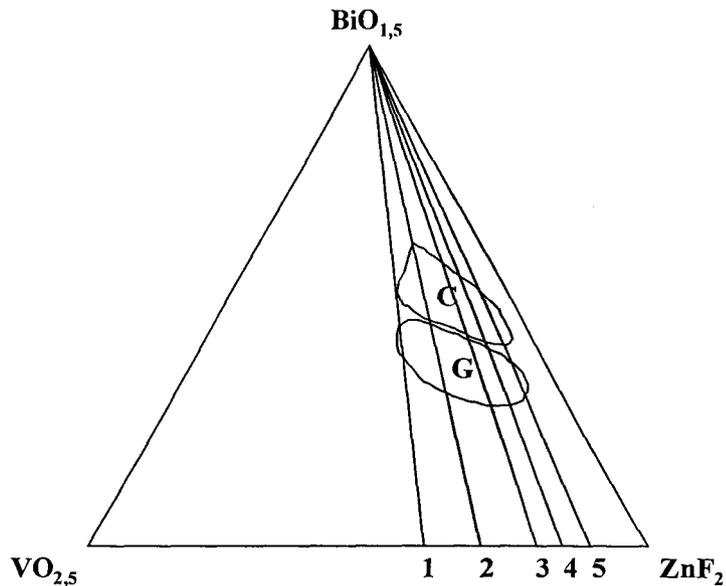


Figure II-1 : Domaine de trempe des phases C et G et lignes de pseudo-binaire décrites

### II-3 : Etude de la phase cristallisée

#### II-3-1 : Domaine de trempe de la phase cristallisée

La solution solide notée C, s'affine dans une maille quadratique. Sa structure est isotype à  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ <sup>[4]</sup>. Elle est donc de type Aurivillius. Elle est plutôt localisée dans la partie riche en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et en  $\text{ZnF}_2$ .

Les limites d'existence de la solution solide C sont résumées dans le tableau II-1 pour les cinq lignes de pseudo-binaire étudiées.

Pseudo-binaire	Limites de trempe
1 : $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,2x}\text{V}_{0,8x}\text{O}_{3-x}\text{F}_{2,4x}$	$x = 0,50$
2 : $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,4x}\text{V}_{0,6x}\text{O}_{3-1,5x}\text{F}_{2,8x}$	$0,40 \leq x \leq 0,55$
3 : $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,6x}\text{V}_{0,4x}\text{O}_{3-2x}\text{F}_{3,2x}$	$0,45 \leq x \leq 0,575$
4 : $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,7x}\text{V}_{0,3x}\text{O}_{3-2,25x}\text{F}_{3,4x}$	$0,475 \leq x \leq 0,60$
5 : $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,8x}\text{V}_{0,2x}\text{O}_{3-2,5x}\text{F}_{3,6x}$	$0,50 \leq x \leq 0,60$

Tableau II-1 : Limites de trempe de la solution solide de la phase C pour les lignes de pseudo-binaire 1, 2, 3, 4 et 5.

Il faut noter que cette phase s'apparente à  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  (ou  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ) alors qu'elle se localise dans un milieu pauvre en  $\text{V}_2\text{O}_5$  et riche en  $\text{ZnF}_2$ , c'est-à-dire dans une zone où la proportion  $\text{Bi}_2\text{-(VMe)}$  ne peut plus être respectée puisque, par exemple pour le composé  $\text{Bi}_{1,05}\text{Zn}_{0,76}\text{V}_{0,19}\text{O}_{2,05}\text{F}_{1,52}$ , la formulation devient  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{1,448}\text{V}_{0,362}\text{O}_{3,905}\text{F}_{2,895}$ . Une étude structurale a été réalisée afin de comprendre la répartition des différents ions dans la maille.

### II-3-2 : Evolution des paramètres et du volume de maille

Les affinements des paramètres de maille ont été réalisés par la méthode des moindres carrés, à partir des diffractogrammes obtenus sur le diffractomètre sur poudre de type Siemens D 5000.

La figure II-2 représente le diffractogramme de  $\text{Bi}_{1,05}\text{Zn}_{0,76}\text{V}_{0,19}\text{O}_{2,05}\text{F}_{1,52}$  (ligne 3,  $x = 0,475$ ). Les indices des raies déduits des phases de type  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , sont pointés sur le diffractogramme.

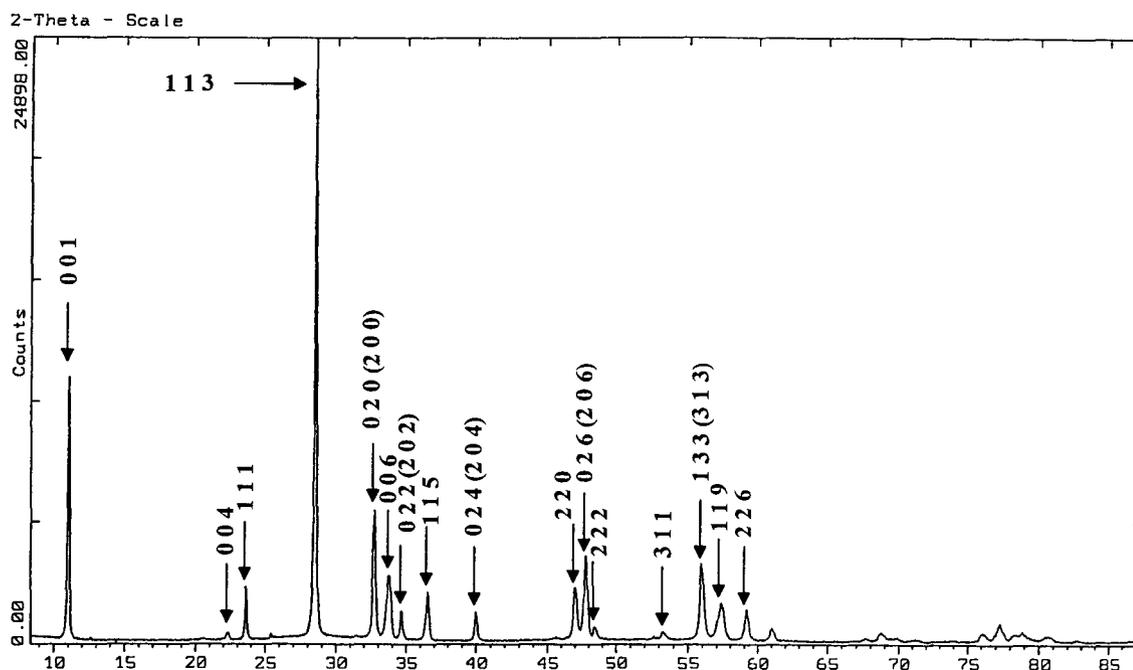
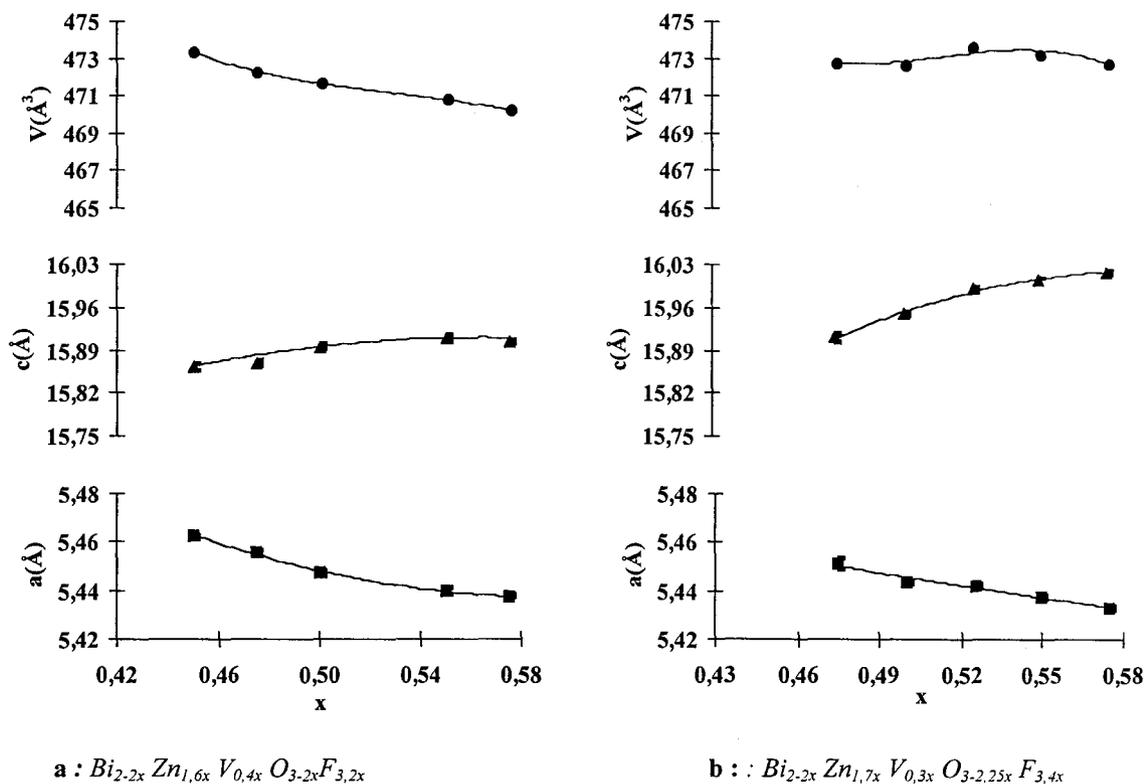


Figure II-2 : Diffractogramme de  $\text{Bi}_{1,05}\text{Zn}_{0,76}\text{V}_{0,19}\text{O}_{2,05}\text{F}_{1,52}$  (ligne 3,  $x = 0,475$ )

L'évolution des paramètres et du volume de maille le long des lignes de pseudo-binaire 3 et 4 est reportée sur la figure II-3.



**Figure II-3 :** Evolution des paramètres et du volume de la maille en fonction de la composition le long des lignes de pseudo-binaire 3 :  $Bi_{2-2x}Zn_{1,6x}V_{0,4x}O_{3-2x}F_{3,2x}$  (a) et  $Bi_{2-2x}Zn_{1,7x}V_{0,3x}O_{3-2,25x}F_{3,4x}$  (b)

Pour les deux lignes de pseudo-binaires étudiées, les évolutions des paramètres et du volume de maille en fonction de x sont comparables. En effet, dans les deux cas, le paramètre a diminue alors que le paramètre c augmente, avec une faible variation du volume de maille. L'erreur calculée lors de l'affinement des paramètres de maille est de l'ordre de 0,008 Å pour a et 0,04 Å pour c.

Le tableau II-2 résume les paramètres de maille obtenus pour une composition d'un BIZNVOX<sup>[5]</sup>, d'un BIZNVOF et d'un échantillon de la phase C.

Paramètres de maille (Å)	BIZNVOX $Bi_2Zn_{0,20}V_{0,80}O_{5,1}$	BIZNVOF $Bi_2Zn_{0,20}V_{0,80}O_5F_{0,40}$	Phase C (ligne 3, x = 0,475) $Bi_{1,05}Zn_{0,76}V_{0,19}O_{2,05}F_{1,52}$
a	5,571(1)	5,520(8)	5,455(8)
c	15,530(4)	15,47(2)	15,86(4)

**Tableau II-2 :** Paramètres de maille de  $Bi_2V_{0,80}Zn_{0,20}O_{5,1}$  (BIZNVOX),  $Bi_2V_{0,80}Zn_{0,20}O_5F_{0,40}$  (BIZNVOF) et  $Bi_{1,05}Zn_{0,76}V_{0,19}O_{2,05}F_{1,52}$  (phase C)

La comparaison entre les paramètres de ces trois phases montre la similitude qu'il existe entre la phase C et les deux phases isotypes à la forme haute température de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Le paramètre  $c$  de la phase C est un peu plus grand. Or, il a été remarqué dans le chapitre précédent qu'un changement de coordination, par substitution du  $\text{V}^{5+}$  en coordination bpt par un autre cation de coordination octaédrique, provoque une diminution de l'interaction cation-anion dans la direction  $c$ , ce changement étant responsable de l'augmentation du paramètre  $c$ . En outre, dans le cas de la phase C, les feuillets de type pérovskite sont sans doute très riches en  $\text{Zn}^{2+}$ , à l'inverse des BIMEVOX. Ce cation présenterait principalement une coordination octaédrique. De plus, la présence de  $\text{Zn}^{2+}$  ( $r_{0(\text{VIII})} = 1,04\text{\AA}$ )<sup>[6]</sup>, plus volumineux que  $\text{V}^{5+}$  ( $r_{0(\text{VI})} = 0,68\text{\AA}$ )<sup>[6]</sup>, peut être également responsable de la dilatation du paramètre  $c$ .

### II-3-3 : Stabilité thermique à l'air

#### II-3-3-1 : Analyse thermogravimétrique (A.T.G.)

La quantité de fluor présente dans les échantillons a été évaluée à l'aide de l'analyse thermogravimétrique.

Le domaine de température étudié correspond à une montée en température de l'ambiante à  $800^\circ\text{C}$ . La figure II-4 représente l'évolution du composé  $\text{Bi}_{1,05}\text{Zn}_{0,76}\text{V}_{0,19}\text{O}_{2,05}\text{F}_{1,52}$  (ligne 3,  $x = 0,475$ ), au cours du chauffage réalisé à une vitesse de chauffe de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Le pourcentage massique de fluor calculé sur la base de la formule théorique est de  $8,48\%$ , ce qui correspond à un pourcentage de perte massique théorique de  $4,9\%$ .

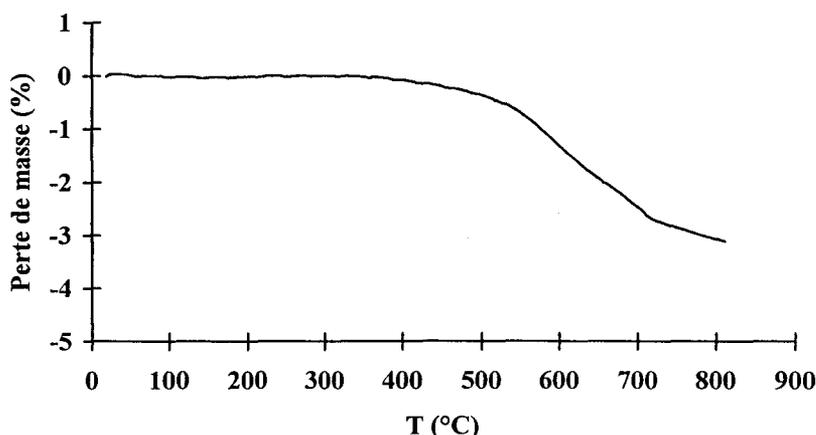


Figure II-4 : A.T.G. de  $\text{Bi}_{1,05}\text{Zn}_{0,76}\text{V}_{0,19}\text{O}_{2,05}\text{F}_{1,52}$  (ligne 3,  $x = 0,475$ ) réalisée sous air

L'analyse de cette figure montre une première perte de masse à partir de 330°C. Cette perte de masse est progressive et faible par comparaison avec la seconde qui se produit vers 430°C au delà de 800°C. La perte totale de masse n'est pas observée car le composé fond (vers 700°C) avant d'avoir perdu complètement le fluor.

### II-3-3-2 : Analyse enthalpique différentielle à balayage (D.S.C.)

Une analyse enthalpique différentielle a été réalisée de l'ambiante à 570°C avec une vitesse de chauffe de 10°C par minute sur le même composé que précédemment. Cette D.S.C. est visualisée à la figure II-5.

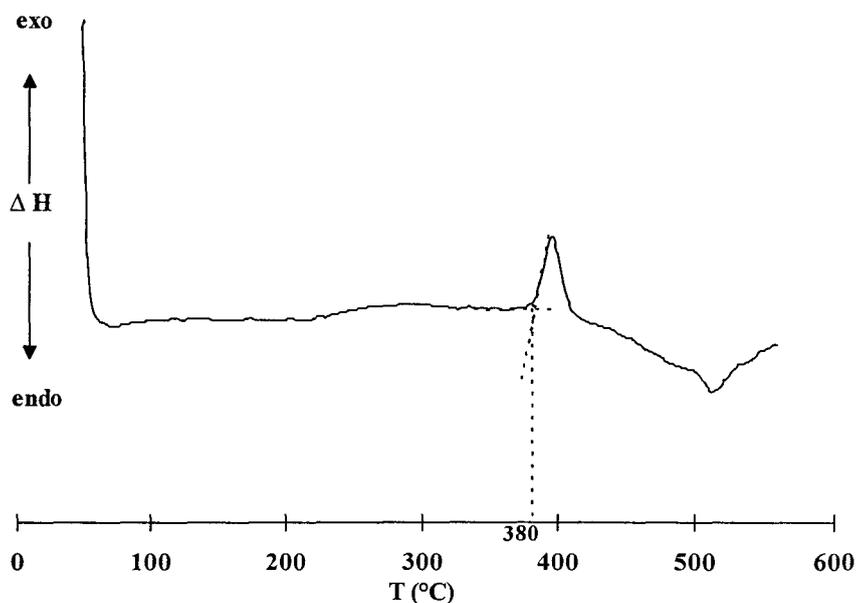


Figure II-5 : D.S.C. de  $\text{Bi}_{1,05}\text{Zn}_{0,76}\text{V}_{0,19}\text{O}_{2,05}\text{F}_{1,52}$  (ligne 3,  $x = 0,475$ ) réalisée sous air

Le composé reste stable jusqu'à une température de 380°C, avec l'apparition d'un pic exothermique qui peut être attribué à un début de décomposition de l'oxyfluorure en oxyde.

**II-3-3-3 : Analyse thermique différentielle (A.T.D.)**

Une analyse thermique différentielle a été effectuée sur le même échantillon. L'échantillon a été chauffé à une vitesse de  $5^\circ\text{C}$  par minute de l'ambiante à  $800^\circ\text{C}$ . Cette A.T.D. est reportée à la figure II-6.

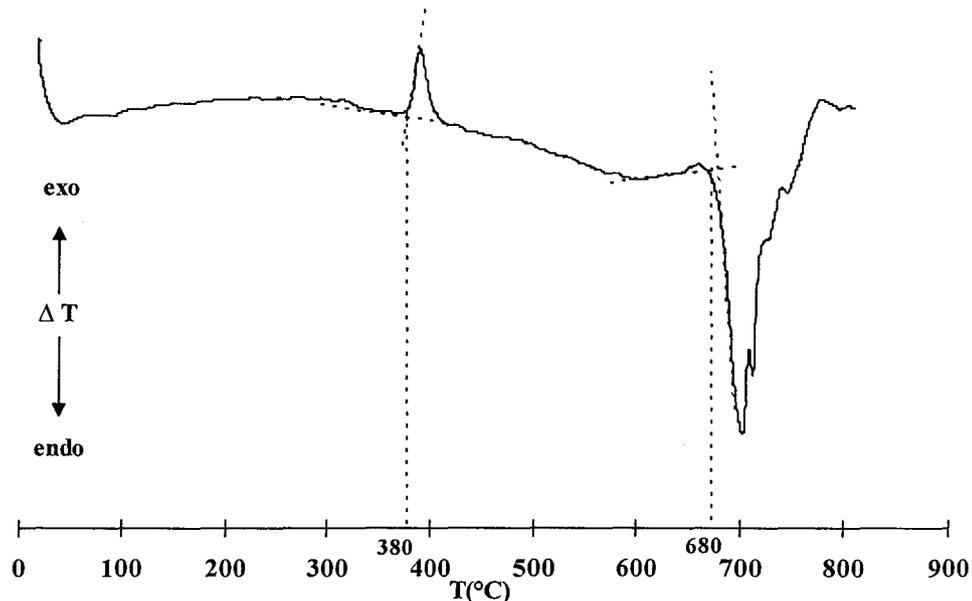
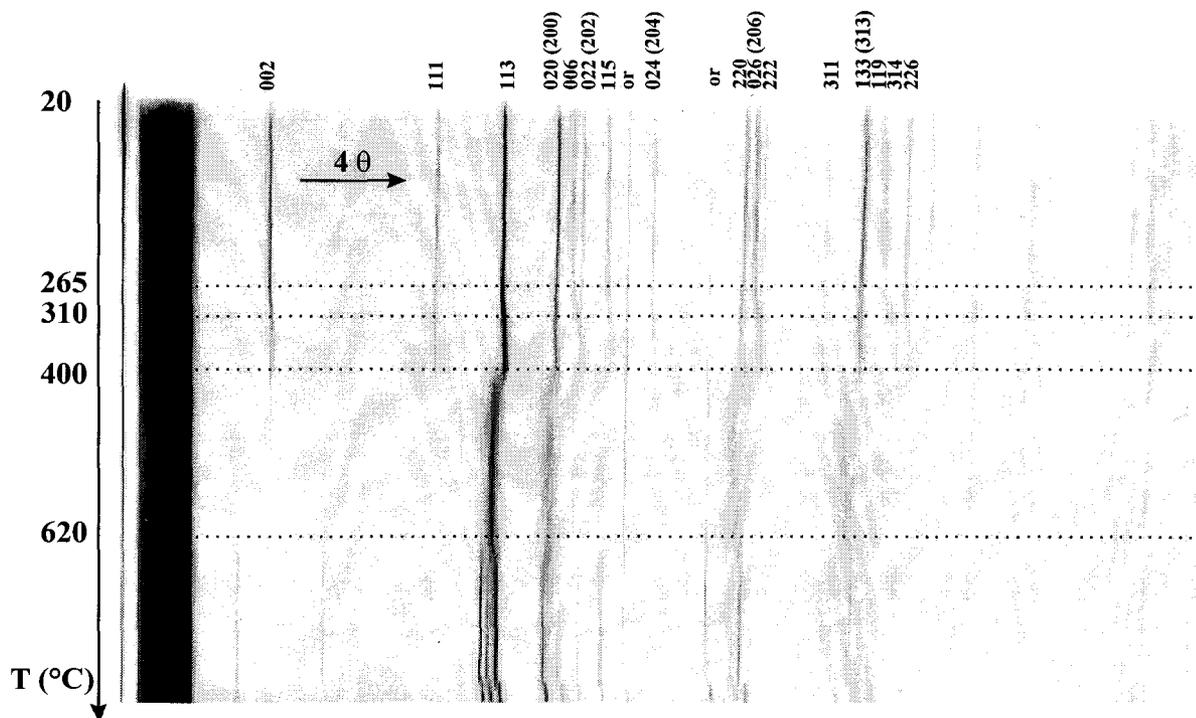


Figure II-6 : A.T.D. de  $\text{Bi}_{1,05}\text{Zn}_{0,76}\text{V}_{0,19}\text{O}_{2,05}\text{F}_{1,52}$  (ligne 3,  $x = 0,475$ ), sous air

La température de décomposition de la phase se situe aux environs de  $380^\circ\text{C}$ , caractérisée par un important pic exothermique. Cette décomposition se produit à la même température que celle déterminée par D.S.C.. Vers  $680^\circ\text{C}$ , un pic endothermique traduit la fusion du mélange dégradé. Un cliché de diffraction effectué sur le résidu de cette analyse montre la présence de  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$ , composé appartenant au binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ <sup>[7]</sup>, et de  $\text{ZnO}$ .

**II-3-3-4 : Diffraction X haute température sur film**

Un cliché de diffraction X haute température a été réalisé sur le même composé que celui étudié par A.T.G. et A.T.D. ( $\text{Bi}_{1,05}\text{Zn}_{0,76}\text{V}_{0,19}\text{O}_{2,05}\text{F}_{1,52}$ , ligne 3,  $x = 0,475$ ). La figure II-7 représente l'évolution de ce composé en fonction de la température.



**Figure II-7 :** Cliché de diffraction X en fonction de la température du composé  $\text{Bi}_{1,05}\text{Zn}_{0,76}\text{V}_{0,19}\text{O}_{2,05}\text{F}_{1,52}$  (ligne 3,  $x = 0,475$ ).

Initialement, de l'ambiante à 265°C, les raies correspondent à celles de la phase C, la phase en présence est de type  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ . Vers 265°C, un déplacement des raies est observé, vers les grands angles pour les raies 002, 006, 206, 115, 113 ou 314 et vers les petits angles pour des raies telles que 200, 220, 313. Cette décomposition peut être attribuée au début de la perte de fluor, correspondant à la première perte notée en A.T.G.. De plus, malgré la perte de F<sup>-</sup>, le caractère BIMEVOX est conservé, comme le montre l'examen du cliché entre 310°C et 400°C. Ce phénomène a déjà été observé pour les BIMEVOF. Compte tenu de l'indexation et du sens de déplacement des réflexions, la perte de fluor s'accompagne d'une diminution de c et d'une augmentation de a. Cette variation est conforme à celle observée lorsque l'on passe d'un oxyfluorure riche en ions F<sup>-</sup> à un oxyfluorure moins riche puis à l'oxyde (Tableau II-2).

Vers 400°C, une nouvelle phase apparaît, avec des raies floues, caractérisant une très mauvaise cristallisation. Cette phase s'apparente à une phase fluorine. L'apparition de cette nouvelle phase correspond au deuxième départ de fluor observé en A.T.G..

Aux environs de 600°C, la phase fluorine se décompose en ZnO et en une phase de type  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$  appartenant au binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ <sup>[7]</sup>. L'allure du cliché de diffraction X haute température est parfaitement expliquée avec la résolution structurale de ce composé.

### II-3-4 : Dosage de la silice

Bien qu'aucune attaque du tube de silice n'ait pu être observée lors de la synthèse, l'absence de silice a été vérifiée par infrarouge et par fluorescence X.

#### II-3-4-1 : Par spectroscopie Infrarouge

Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectromètre I.R. Nicolet Impact 400d FT de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les pastilles ont été réalisées à partir d'un mélange échantillon/KBr dans des proportions 1/10.

Un spectre I.R. du tube de silice servant à la synthèse a été effectué afin de mettre en évidence les bandes d'absorption associées à la silice. Ce spectre est visualisé à la figure II-8.

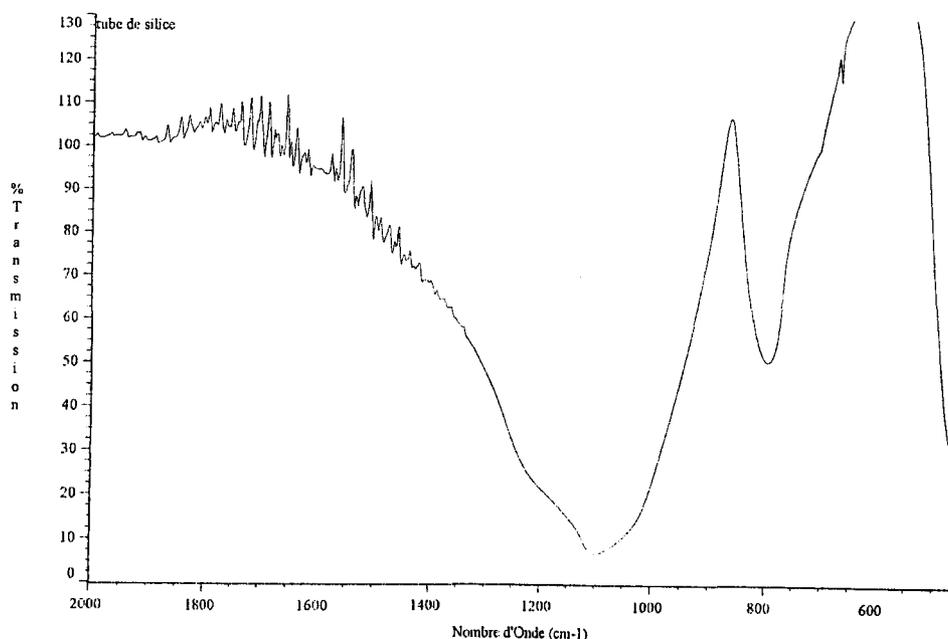


Figure II-8 : Spectre infrarouge du tube de silice utilisé pour la synthèse

Les bandes d'absorption localisées à 1100, 800 et 530  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques de  $\text{SiO}_2$ , avec la bande la plus intense observée à 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Une déviation de la ligne de base est remarquée entre 2000  $\text{cm}^{-1}$  et 1200  $\text{cm}^{-1}$  avec la présence de résidus d'hydrocarbures provenant de l'appareillage.

La figure II-9 représente le spectre infrarouge obtenu pour le composé  $\text{Bi}_{1,05}\text{Zn}_{0,76}\text{V}_{0,19}\text{O}_{2,05}\text{F}_{1,52}$ . Ce spectre a été réalisé dans les mêmes conditions que pour le tube de silice.

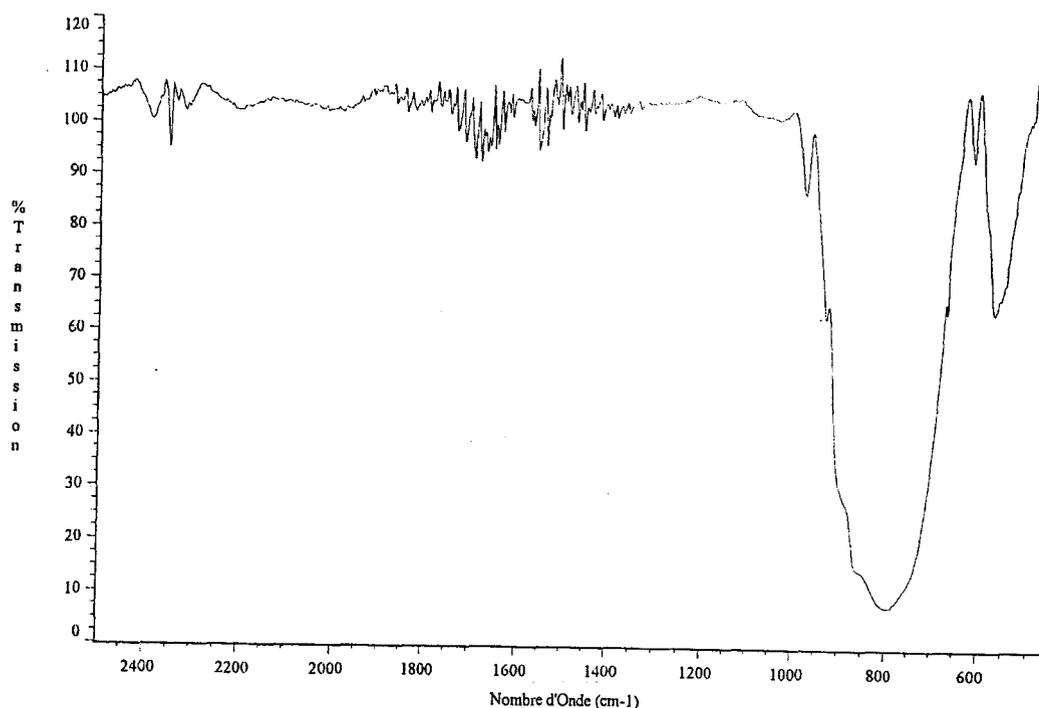


Figure II-9 : Spectre I.R. de  $\text{Bi}_{1,05}\text{Zn}_{0,76}\text{V}_{0,19}\text{O}_{2,05}\text{F}_{1,52}$

La bande la plus intense associée à la silice, localisée à  $1100\text{ cm}^{-1}$  n'est pas observée sur le spectre de ce composé. L'analyse de ce spectre met en évidence une bande d'absorption intense vers  $800\text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée aux liaisons V-O des vanadates.

Cette analyse montre que les composés préparés ne semblent pas contenir de silice, ou trop peu pour que cela soit observable en infrarouge. Afin de confirmer les résultats obtenus en infrarouge, les échantillons ont été analysés quantitativement par fluorescence X.

#### II-3-4-2 : Par fluorescence X

Le principe de l'analyse quantitative réalisée à l'aide d'un étalonnage est présenté dans l'annexe D. La gamme étalon est faite à partir d'échantillons de concentration connue de l'élément à doser, mélangé à une matrice de  $\text{Bi}_{1,05}\text{Zn}_{0,76}\text{V}_{0,19}\text{O}_{2,05}\text{F}_{1,52}$ , synthétisé en tube d'or.

L'échantillon inconnu est comparé à la gamme étalon pour en déduire la concentration de l'élément recherché.

La figure II-10 représente la courbe d'étalonnage. Les points 1 et 2 symbolisent le résultat de l'analyse pour les échantillons  $\text{Bi}_{1,05}\text{Zn}_{0,76}\text{V}_{0,19}\text{O}_{2,05}\text{F}_{1,52}$  (ligne 3,  $x = 0,475$ ) et  $\text{Bi}_{0,9}\text{Zn}_{0,88}\text{V}_{0,22}\text{O}_{1,9}\text{F}_{1,76}$  (ligne 3,  $x = 0,55$ ).

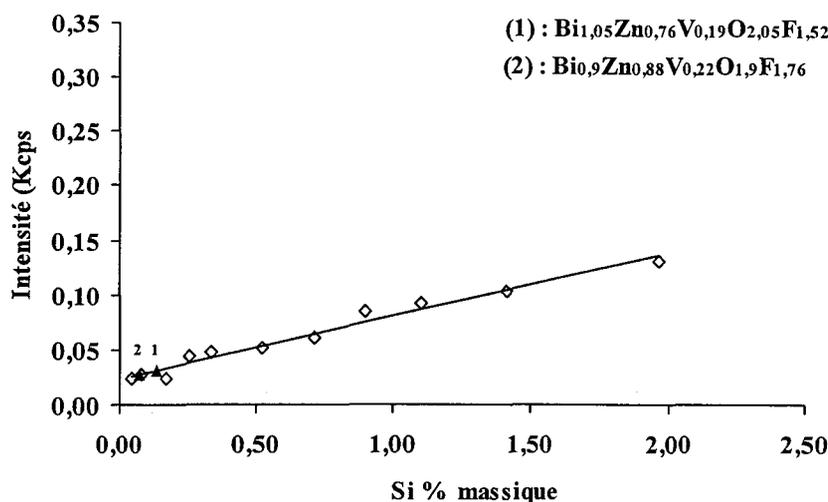


Figure II-10 : Courbe d'étalonnage du silicium et position des échantillons inconnus

L'analyse de la figure II-10 montre que le seuil de détection de cette méthode est de l'ordre de 0,26 % (= pourcentage massique de silicium). En effet, pour des pourcentages massiques inférieurs, l'intensité des pics est faible et du même ordre de grandeur. Les échantillons 1 et 2 se situent en dessous de ce seuil, ce qui correspond à un pourcentage molaire de  $\text{SiO}_2$  inférieur à 3 %.

C'est pourquoi, compte tenu des résultats obtenus par infra-rouge et par fluorescence X, nous admettons que nos échantillons ne contiennent pas de silice.

### II-3-5 : Caractérisations structurales

En raison de l'absence de monocristaux, une étude structurale a été réalisée sur poudre. En effet, de nombreux essais de préparation de monocristaux en tubes d'or scellés n'ont pas abouti car des pertes importantes de fluor se sont systématiquement produites.

### **II-3-5-1 : Conditions d'enregistrement**

Le diffractogramme a été enregistré à l'aide du diffractomètre Siemens D 5000, opérant en géométrie focalisante de type Bragg-Brentano ( $\theta/2\theta$ ), équipé d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur arrière. Le produit, sous forme de poudre, est préalablement broyé avec de l'éthanol, afin d'obtenir une granulométrie plus fine. La poudre ainsi réalisée est ensuite introduite dans un porte-échantillon relativement profond afin d'absorber le rayonnement X incident, et par chargement par l'arrière afin de s'affranchir du problème d'orientations préférentielles.

Les conditions d'enregistrement sont les suivantes :

- la gamme de  $2\theta$  explorés est de 8 à  $120^\circ$
- le pas de mesure a une valeur de  $0,03^\circ$
- le temps d'intégration vaut 55 secondes.

L'échantillon choisi pour cette étude a pour composition initiale  $\text{Bi}_{1,05}\text{Zn}_{0,76}\text{V}_{0,19}\text{O}_{2,05}\text{F}_{1,52}$  ( $x = 0,475$ , pseudo-binaire 3) ou en raisonnant sur 2 Bismuth par maille comme dans  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , cela correspond à  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{1,448}\text{V}_{0,362}\text{O}_{3,905}\text{F}_{2,895}$ .

La méthode utilisée pour la résolution de cette structure est la méthode de Rietveld dont le principe est développé dans l'annexe A.

### **II-3-5-2 : Résultats de l'affinement**

Après analyse des clichés de diffraction des différents échantillons de la phase C, les hypothèses structurales ont été choisies par comparaison avec  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . La structure a, par conséquent, été affinée dans le groupe d'espace  $I4/mmm$ .

La fonction mathématique convenant le mieux pour décrire le profil de raies du diffractogramme du composé choisi est la fonction Pseudo-Voigt (combinaison d'une fonction Gaussienne et d'une fonction Laurentzienne).

Dans cet affinement, contrairement aux affinements structuraux réalisés sur certains BIMEVOX, il n'a pas été nécessaire de faire intervenir une fonction correctrice de l'orientation préférentielle des cristallites.

Le bruit de fond n'a pas été affiné mais pointé, en raison d'une légère déviation de la ligne de base en début d'enregistrement du diffractogramme.

Après réalisation de l'affinement des paramètres de profil ou instrumentaux par la méthode du Pattern matching, une synthèse de Patterson a permis de localiser des ions lourds en  $(0, 0, z = 0,17)$ , se rapportant à un maximum de densité. Cette position correspond au site 4e et est analogue au site occupé par le bismuth dans les BIMEVOX<sup>[8]</sup> (pour la forme de type  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ), avec une valeur de  $z$  légèrement différente, par comparaison avec le composé  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,20}\text{V}_{0,747}\text{Bi}_{0,053}\text{O}_{5,147}$ <sup>[5]</sup>. Les ions  $\text{Bi}^{3+}$  sont introduits dans ce site. La coordonnée  $z$  s'affine à environ 0,17(4). Le coefficient d'agitation thermique isotrope est affiné à 1,02(1).

Une synthèse de Fourier différence permet de localiser un pic de densité en  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ , qui peut être attribué aux autres cations. Ces ions occupent le site 2b, comme dans les BIMEVOX. Cependant, la formule générale de l'échantillon telle que déduite de la composition nominale apparaît difficilement compatible avec le type structural BIMEVOX ou  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ . En effet, le nombre d'anions pour deux ions  $\text{Bi}^{3+}$  serait de 6,8 (3,905  $\text{O}^{2-}$  et 2,895  $\text{F}^-$ ) soit un excès de 0,8 par rapport au maximum possible du point de vue cristallographique dans  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ . De même, le nombre de cations  $1,448 \text{Zn}^{2+} + 0,362 \text{V}^{5+}$ , soit 1,81, dépasse de 0,8 les possibilités d'accueil en position 2b. Cette remarque milite en faveur de l'expulsion lors de la trempe d'une phase excédentaire non visible aux rayons X car mal cristallisée et dispersée aux joints de grains. Comme le nombre de cations excédentaires dans cet échantillon est exactement égal au nombre d'anions, il s'agit très vraisemblablement dans ce cas d'une fraction d'oxyde de zinc. Son faible pouvoir diffractant et sa dispersion au sein de la matrice pourraient expliquer qu'il n'apparaisse pas sur les clichés. La position 2b a été partagée entre le vanadium et le zinc, tout en supposant le taux d'occupation du vanadium égal à 0,362, c'est-à-dire égal à celui du mélange initial. Le taux de zinc devient alors égal à 0,638 afin de rester compatible avec la formulation  $\text{Bi}_2\text{Mo}$ . Le tableau II-3 résume les résultats de l'affinement.

Position	Site	Taux d'occupation	x	y	z	B( $\text{\AA}^2$ )
Bi	4e	1	0	0	0,1729(8)	1,50(2)
Zn	2b	0,638	0,5	0,5	0	2,6(3)
V		0,362				
Facteurs d'accord			$R_p = 13,5\%$ , $R_{wp} = 19,5\%$ , $R_{exp} = 5,28\%$ $\chi^2 = 13,7\%$ , $R_{bragg} = 16,5\%$ , $R_f = 10,2\%$			

Tableau II-3 : Résultats de l'affinement lors de la localisation des cations

La synthèse de Fourier différence, réalisée ensuite, permet l'observation d'un pic en  $1/2, 0, 1/4$ , correspondant au site 4d appelé O(1) et localisé dans les feuillets de type  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  des BIMEVOX. Différents essais d'affinement du coefficient d'agitation thermique isotrope ont montré que seul l'ion  $\text{F}^-$  doit occuper ce site puisque, en plaçant des ions  $\text{O}^{2-}$  en site 4d, le coefficient d'agitation thermique devient négatif et, au contraire, lorsque les ions  $\text{F}^-$  sont introduits dans ce site, le coefficient d'agitation thermique correspondant s'affine à 2,1.

Le tableau II-4 résume les résultats de l'affinement correspondant, la position O(1) des BIMEVOX s'appelant ici F(1).

Position	Site	Taux d'occupation	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
Bi	4e	1	0	0	0,1714(4)	1,29(4)
Zn	2b	0,638	0,5	0,5	0	2,6(3)
V		0,362				
F(1)	4d	1	0,5	0	0,25	2,1(5)
Facteurs d'accord			$R_p = 11,3\%$ , $R_{wp} = 16,6\%$ , $R_{exp} = 5,32\%$ $\chi^2 = 9,69\%$ , $R_{bragg} = 11,7\%$ , $R_f = 8,37\%$			

**Tableau II-4 :** Affinement des positions des cations et de l'ion F en site F(1)  
et des coefficients d'agitation thermique

Une autre Fourier différence a permis de localiser un pic en  $(1/2, 0, 0)$  correspondant au site 4c, noté O(2) et correspondant aux ions  $\text{O}^{2-}$  équatoriaux des couches de type pérovskite dans les BIMEVOX.

La Fourier différence suivante présente un pic de densité de coordonnées  $x = 0,32, y = 0,5, z = 0,14$ . Cette position correspond aux anions apicaux localisés en site 16n.

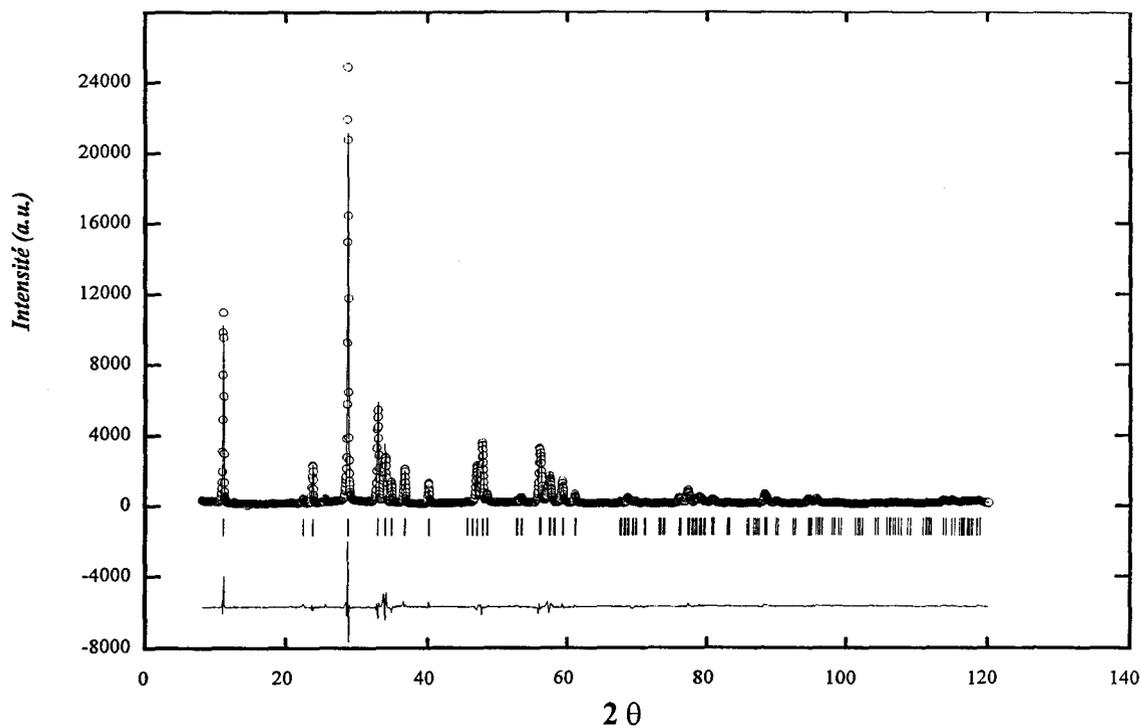
Différents essais d'affinement ont été réalisés. Les meilleurs résultats ont été obtenus en plaçant des ions  $\text{O}^{2-}$  dans le site 4c, noté O(2), le site 16n étant occupé simultanément par des ions  $\text{F}^-$  (noté F(3)) et  $\text{O}^{2-}$  (noté O(3)). Le taux d'occupation de F(3) a été fixé à 0,112 afin

de rester compatible avec la formule  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{0,638}\text{V}_{0,362}\text{O}_{3,095}\text{F}_{2,895}$ . Le tableau II-5 rassemble les résultats de l'affinement final.

Position	Site	Taux d'occupation	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
Bi	4e	1	0	0	0,1726(4)	1,72(4)
Zn	2b	0,638	0,5	0,5	0	1,8(3)
V		0,362				
F(1)	4d	1	0,5	0	0,25	0,7(4)
O(2) ou O <sub>eq</sub>	4c	1	0,5	0	0	6,0(8)
O(3) ou O <sub>ap</sub>	16n	0,138	0,323(7)	0,5	0,1441(1)	1,9(9)
F(3) ou O <sub>ap</sub>		0,112				
Paramètres de maille			a = 3,855(2)Å, c = 15,87(1)Å			
Groupe spatial			I4/mmm			
Nombre de réflexions			152 (2θ ≤ 120)			
Nombre de paramètres affinés			19 (8 paramètres structuraux)			
Facteurs d'accord			R <sub>p</sub> = 10,2%, R <sub>wp</sub> = 14,0%, R <sub>exp</sub> = 5,33% χ <sup>2</sup> = 6,92%, R <sub>bragg</sub> = 8,27%, R <sub>f</sub> = 7,01%			
Bi-F(1) = 2,29Å		V/Zn-O(2) = 1,93Å		V/Zn-O(3) = 2,39Å		

Tableau II-5 : Résultats de l'affinement final

La figure II-11 présente le diagramme calculé par la méthode de Rietveld comparé au diagramme expérimental.



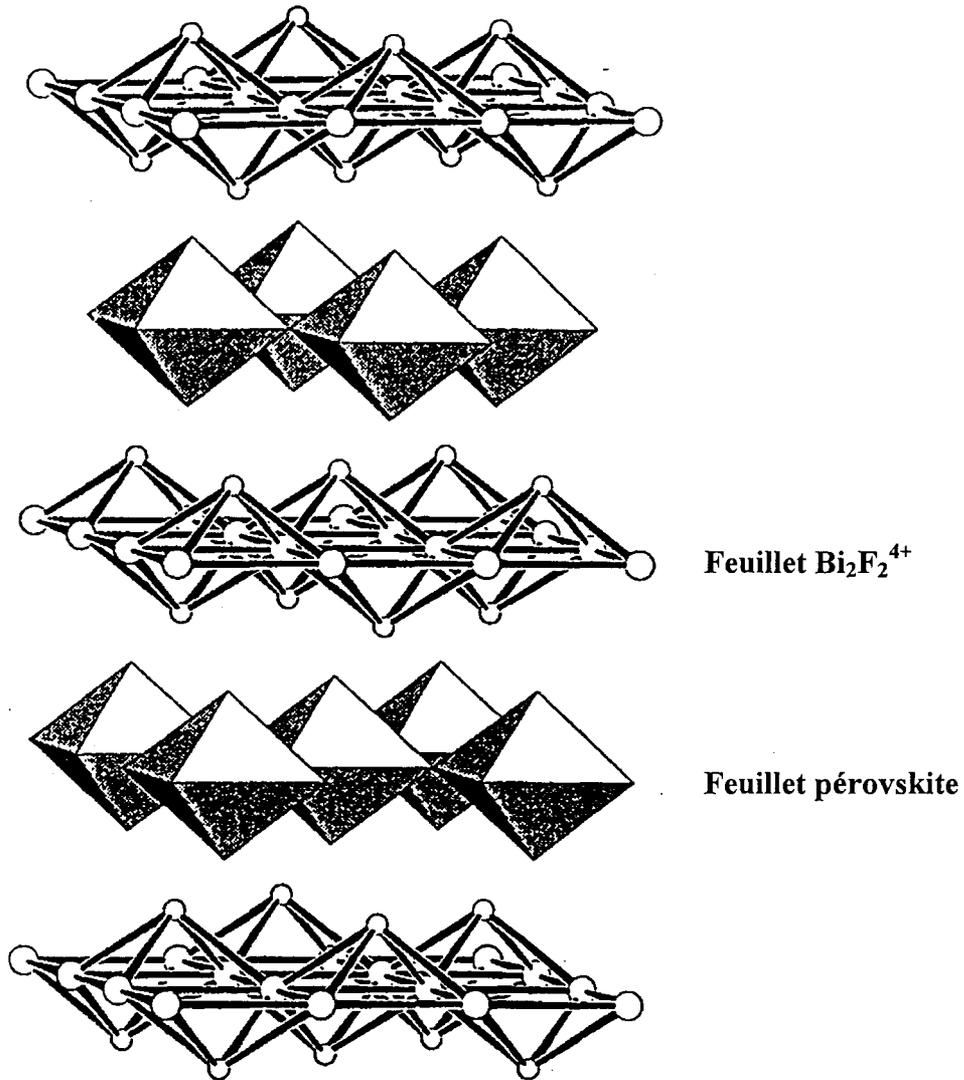
**Figure II-11** : Diagramme expérimental (cercles) et profil donné par l'affinement de Rietveld (en trait plein) pour la composition initiale  $\text{Bi}_{1,05}\text{Zn}_{0,76}\text{V}_{0,19}\text{O}_{2,05}\text{F}_{1,52}$  (ligne 3,  $x = 0,475$ ), après l'affinement final

Le modèle choisi correspond bien au diagramme expérimental. Deux pics présentent encore une petite différence d'intensité, les écarts résultant étant très faibles. Néanmoins, le modèle obtenu par la méthode de Rietveld apparaît satisfaisant.

### II-3-5-3 : Description de la structure

L'affinement par la méthode de Rietveld a permis de mettre en évidence une structure de type  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ . Les feuillets  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  existant dans  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  sont remplacés par des feuillets  $\text{Bi}_2\text{F}_2^{4+}$ . Les feuillets de type pérovskite peu lacunaires s'intercalent entre les couches  $\text{Bi}_2\text{F}_2^{4+}$ .

La figure II-12 représente l'enchaînement des couches  $\text{Bi}_2\text{F}_2^{4+}$  et des feuillets de type pérovskite.



**Figure II-12 :** Représentation schématique de l'enchaînement anionique des deux types de couches

Dans la couche  $\text{Bi}_2\text{F}_2^{4+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  est en coordination pyramidale à base carrée avec un environnement entièrement fluoré. La stabilité de ces couches ne permet en aucun cas la migration des ions  $\text{F}^-$ , tous les sites F(1) étant occupés.

Dans les feuillets de type pérovskite,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{V}^{5+}$  présentent une coordination octaédrique et se situent au centre de ces octaèdres. L'environnement de  $\text{V}^{5+}$  et de  $\text{Zn}^{2+}$  est oxyfluoré avec très peu ou pas de lacunes au sein des octaèdres. Le déplacement des ions  $\text{F}^-$  ne peut s'effectuer que d'un site O(3) ou F(3) vers un site O(2) et est limité par le faible taux de lacunes dans les feuillets pérovskites. La mobilité des ions  $\text{F}^-$  implique également une mobilité des ions  $\text{O}^{2-}$ , qui est plus faible à basse température. Toutes ces raisons limitent fortement la conductivité des composés.

Cette détermination structurale permet d'expliquer l'allure du cliché de diffraction X haute température et les pertes de masse observées par A.T.G.. Une première décomposition est observée par diffraction X haute température vers  $265^\circ\text{C}$  et par A.T.G. vers  $300^\circ\text{C}$ , elle correspond en fait au départ du fluor localisé dans les feuillets pérovskites. La phase conserve toujours son caractère  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ . A partir de  $400^\circ\text{C}$ , la phase subit une deuxième décomposition observée par diffraction X haute température et correspondant à une deuxième perte de fluor en A.T.G.. Ce phénomène peut être associé à la perte du fluor localisé dans les feuillets de type  $\text{Bi}_2\text{F}_2^{4+}$ , beaucoup plus stables que les feuillets pérovskites.

Le point d'interrogation qui demeure à l'issue de cette étude concerne l'excédent de cations de la formule nominale par rapport aux possibilités d'accueil des sites cristallographiques du modèle  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ . L'une des hypothèses est, comme nous l'avons indiqué lors de la détermination, l'expulsion majoritaire d'oxyde de zinc aux joints de grains. Il convient cependant de s'interroger sur les résultats publiés par M. E. Arroyo y De Dompablo et coll.<sup>[9]</sup>. Ces auteurs ont proposé l'utilisation de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  comme matériau d'électrode dans les générateurs au lithium. D'après leurs résultats, il est possible d'intercaler d'importantes quantités de lithium dans la structure de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (jusqu'à une formulation de  $\text{Li}_{16}\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ). Compte tenu de la proximité des rayons ioniques des ions  $\text{Li}^{+[6]}$  et  $\text{Zn}^{2+[6]}$ , il serait alors envisageable d'accueillir les ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans des conditions analogues.

Cependant dans notre étude, aucun pic de Fourier exploitable ne vient étayer cette hypothèse. En outre, le problème des anions associés aux ions  $\text{Zn}^{2+}$  pour préserver la neutralité électrique reste posé.

La composition pourrait partiellement venir d'une réduction des ions  $\text{V}^{5+}$  en  $\text{V}^{4+}$  comme cela a déjà été démontré dans l'étude du comportement des BIMEVOX en conditions réductrices<sup>[5]</sup>, sous hydrogène.

Dans notre cas, les conditions de synthèse à l'air s'accordent mal avec une telle éventualité. En outre, pour l'échantillon étudié, la réduction en  $\text{V}^{4+}$  de tous les ions  $\text{V}^{5+}$  ne pourrait compenser que "l'intercalation" dans la structure de 0,18 ions  $\text{Zn}^{2+}$  ce qui reste très inférieur aux 0,8 nécessaires pour notre échantillon. Compte tenu du nombre très important d'ions  $\text{Li}^+$  pouvant être intercalés dans  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , seule une étude par diffraction de neutrons de ces derniers composés pourrait apporter des éléments d'interprétation complémentaire.

## II-4 : Etude de la phase vitreuse

### II-4-1 : Domaine d'existence de la phase vitreuse

Un domaine de phase amorphe aux rayons X, notée G, a été mis en évidence dans le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnF}_2$ . Un certain nombre de caractérisations, développées ultérieurement, permet d'affirmer qu'il s'agit d'une phase vitreuse.

Son domaine d'existence se situe dans la partie du diagramme riche en fluorure de zinc.

Le domaine de trempe de la phase G est donné à la figure II-13.

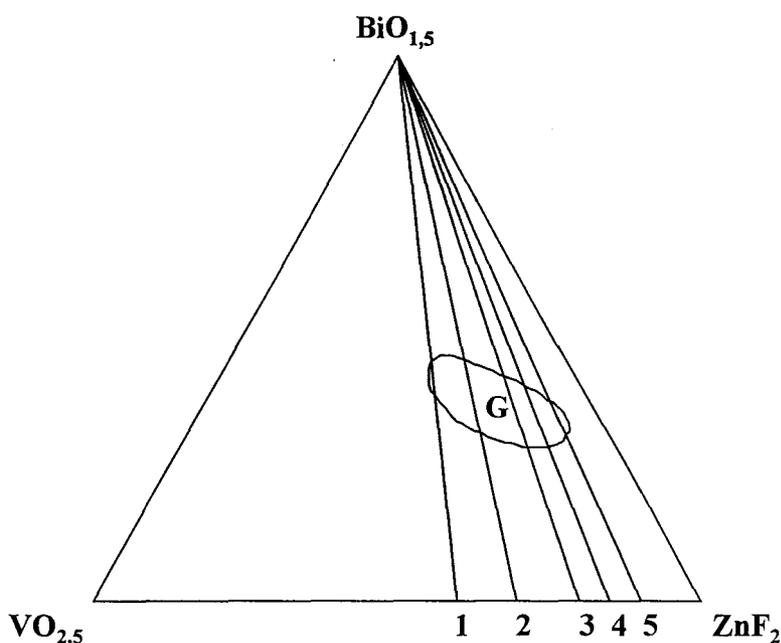


Figure II-13 : *Domaine de trempe de la phase G.*

L'étude de la phase G a principalement été réalisée sur cinq lignes de pseudo-binaire 1, 2, 3, 4 et 5 de formulation suivante :

- pseudo-binaire 1 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(1,2ZnF}_2\text{,0,4V}_2\text{O}_5)$  :  $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,2x}\text{V}_{0,8x}\text{O}_{3-x}\text{F}_{2,4x}$
- pseudo-binaire 2 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(1,4ZnF}_2\text{,0,3V}_2\text{O}_5)$  :  $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,4x}\text{V}_{0,6x}\text{O}_{3-1,5x}\text{F}_{2,8x}$
- pseudo-binaire 3 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(1,6ZnF}_2\text{,0,2V}_2\text{O}_5)$  :  $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,6x}\text{V}_{0,4x}\text{O}_{3-2x}\text{F}_{3,2x}$
- pseudo-binaire 4 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(1,7ZnF}_2\text{,0,15V}_2\text{O}_5)$  :  $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,7x}\text{V}_{0,3x}\text{O}_{3-2,25x}\text{F}_{3,4x}$
- pseudo-binaire 5 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(1,8ZnF}_2\text{,0,1V}_2\text{O}_5)$  :  $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,8x}\text{V}_{0,2x}\text{O}_{3-2,5x}\text{F}_{3,6x}$

Ce domaine se situe juste en dessous de celui de la phase quadratique C.

Les limites du domaine de trempe de la phase G sont regroupées dans le tableau II-6

Pseudo-binaire	Limites de trempe
1 : $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,2x}\text{V}_{0,8x}\text{O}_{3-x}\text{F}_{2,4x}$	$0,575 \leq x \leq 0,65$
2 : $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,4x}\text{V}_{0,6x}\text{O}_{3-1,5x}\text{F}_{2,8x}$	$0,575 \leq x \leq 0,70$
3 : $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,6x}\text{V}_{0,4x}\text{O}_{3-2x}\text{F}_{3,2x}$	$0,60 \leq x \leq 0,725$
4 : $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,7x}\text{V}_{0,3x}\text{O}_{3-2,25x}\text{F}_{3,4x}$	$0,625 \leq x \leq 0,725$
5 : $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,8x}\text{V}_{0,2x}\text{O}_{3-2,5x}\text{F}_{3,6x}$	$0,65 \leq x \leq 0,70$

Tableau II-6 : Limites de trempe de la phase vitreuse G pour les lignes de pseudo-binaires 1, 2, 3, 4 et 5

## II-4-2 : Stabilité thermique à l'air

### II-4-2-1 : Analyse thermogravimétrique (A.T.G.)

Le domaine de température étudié correspond à une montée en température de l'ambiante à  $680^\circ\text{C}$ . La figure II-14 représente la perte de masse du composé  $\text{Bi}_{0,7}\text{Zn}_{1,04}\text{V}_{0,26}\text{O}_{1,7}\text{F}_{2,08}$  (ligne 3,  $x = 0,65$ ), au cours d'un chauffage réalisé à une vitesse de chauffe de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

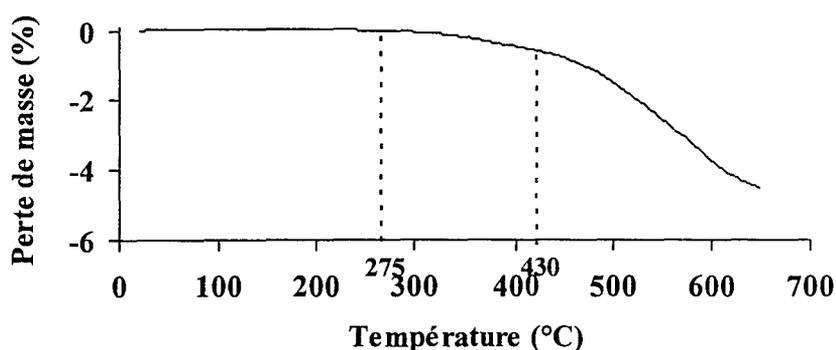


Figure II-14 : A.T.G. sous air de  $\text{Bi}_{0,7}\text{Zn}_{1,04}\text{V}_{0,26}\text{O}_{1,7}\text{F}_{2,08}$  (ligne 3,  $x = 0,65$ ).

Le pourcentage massique de fluor calculé sur la base de la formule théorique est de 13,4 %, ce qui correspond à un pourcentage de perte théorique de 7,77% dans la mesure où l'oxyfluorure se transforme en oxyde.

Aux environs de  $275^\circ\text{C}$ , une déviation de la ligne de base correspond à un début de perte de masse. Cette déviation est très progressive avec des températures de perte de masse

s'étendant de 275°C à plus de 650°C (la perte totale n'étant pas visible sur la figure). La perte de masse s'effectue en deux temps, avec deux pertes distinctes, traduisant des phénomènes différents.

La première perte se manifeste entre 275°C et environ 430°C avec une légère perte puisque le composé perd  $1/10^{\text{ième}}$  du fluor initial.

La deuxième perte apparaît à partir de 450°C. Le composé fond avant la perte totale de fluor.

#### II-4-2-2 : Analyse enthalpique différentielle à balayage (D.S.C.)

L'étude par analyse enthalpique différentielle permet de déterminer les températures caractéristiques des échantillons vitreux :

- la température de transition vitreuse,  $T_g$ , qui correspond à un décrochement de la ligne base. La mise en évidence d'une telle transition prouve l'existence d'un verre.
- la température de recristallisation,  $T_c$ , se traduisant par la présence d'un pic exothermique situé peu après la température de transition vitreuse.

Cette méthode ne permet pas de déterminer la température de fusion de nos échantillons vitreux oxyfluorés. En effet, ces analyses étant réalisées à l'air, la dégradation de la phase associée au départ du fluor se produit avant la fusion de l'oxyfluorure.

La figure II-15 représente le résultat de l'analyse enthalpique différentielle pour le composé  $\text{Bi}_{0,7}\text{Zn}_{1,04}\text{V}_{0,26}\text{O}_{1,7}\text{F}_{2,08}$  (ligne 3,  $x = 0,65$ ). Cette D.S.C. est effectuée à l'air de l'ambiante à 570°C.

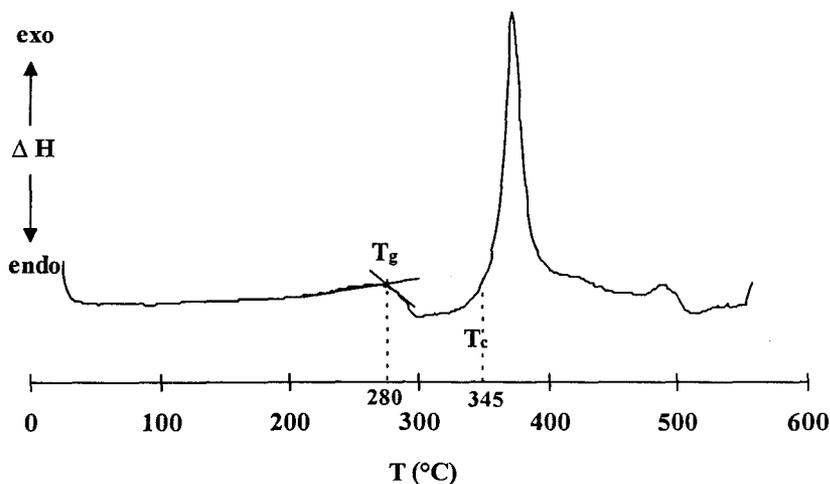


Figure II-15 : D.S.C. de  $\text{Bi}_{0,7}\text{Zn}_{1,04}\text{V}_{0,26}\text{O}_{1,7}\text{F}_{2,08}$  (ligne 3,  $x = 0,65$ )

Les températures caractéristiques sont les suivantes :

-  $T_g = 280^\circ\text{C}$

-  $T_c = 345^\circ\text{C}$

La valeur de  $T_g$  correspond au début de perte de masse observée en A.T.G.. C'est pourquoi, de l'ambiante jusqu'à  $T_g$ , la teneur en fluor des verres ne varie pas. Cette perte de masse observée en A.T.G. peut être corrélée à  $T_g$ . En effet, la perte de masse peut être due à un changement structural survenant dans le verre et induisant un mouvement des ions  $\text{F}^-$  ou encore à un départ d'une certaine quantité de fluor.

En comparant avec les résultats de l'A.T.G., entre  $T_g$  et  $T_c$ , le verre n'a perdu qu'une faible partie du fluor initial.

La variation des températures de transition vitreuse et de recristallisation en fonction du rapport fluor/oxygène a été étudiée pour un certain nombre de composés de la phase vitreuse. Les résultats obtenus sont donnés au tableau II-7 pour les lignes de pseudo-binaires 2, 3, 4 et 5.

N° échantillon	x (n° pseudo-binaire)	Formule	F/O	$T_g(^\circ\text{C})$	$T_c(^\circ\text{C})$
1	0,6 (2)	$\text{Bi}_{0,8}\text{Zn}_{0,84}\text{V}_{0,36}\text{O}_{2,1}\text{F}_{1,68}$	0,75	275	340
2	0,6 (3)	$\text{Bi}_{0,8}\text{Zn}_{0,96}\text{V}_{0,24}\text{O}_{1,8}\text{F}_{1,92}$	1,07	265	340
3	0,625 (3)	$\text{Bi}_{0,75}\text{ZnV}_{0,25}\text{O}_{1,75}\text{F}_2$	1,14	275	340
4	0,65 (3)	$\text{Bi}_{0,7}\text{Zn}_{1,04}\text{V}_{0,26}\text{O}_{1,7}\text{F}_{2,08}$	1,22	280	345
5	0,675 (3)	$\text{Bi}_{0,65}\text{Zn}_{1,08}\text{V}_{0,27}\text{O}_{1,65}\text{F}_{2,16}$	1,31	283	347
6	0,625 (4)	$\text{Bi}_{0,75}\text{Zn}_{1,0625}\text{V}_{0,1875}\text{O}_{1,5937}\text{F}_{2,125}$	1,33	275	340
7	0,70 (3)	$\text{Bi}_{0,6}\text{Zn}_{1,12}\text{V}_{0,28}\text{O}_{1,6}\text{F}_{2,24}$	1,4	283	345
8	0,65 (4)	$\text{Bi}_{0,7}\text{Zn}_{1,105}\text{V}_{0,195}\text{O}_{1,5375}\text{F}_{2,21}$	1,44	280	350
9	0,675 (4)	$\text{Bi}_{0,65}\text{Zn}_{1,1475}\text{V}_{0,2025}\text{O}_{1,4813}\text{F}_{2,295}$	1,55	280	354
10	0,65 (5)	$\text{Bi}_{0,7}\text{Zn}_{1,17}\text{V}_{0,13}\text{O}_{1,375}\text{F}_{2,34}$	1,70	277	345
11	0,725 (4)	$\text{Bi}_{0,55}\text{Zn}_{1,2325}\text{V}_{0,2175}\text{O}_{1,3687}\text{F}_{2,465}$	1,80	300	344
12	0,675 (5)	$\text{Bi}_{0,65}\text{Zn}_{1,215}\text{V}_{0,135}\text{O}_{1,3125}\text{F}_{2,43}$	1,85	280	345
13	0,70 (5)	$\text{Bi}_{0,6}\text{Zn}_{1,26}\text{V}_{0,14}\text{O}_{1,25}\text{F}_{2,52}$	2,02	300	345

Tableau II-7 : Variation de  $T_g$  et  $T_c$  en fonction du rapport F/O pour différentes compositions de la phase vitreuse

L'analyse de ce tableau ne fait pas apparaître une grande différence entre les échantillons par rapport aux valeurs de  $T_c$  qui s'établit aux environs de  $345^\circ\text{C}$ . Quant à  $T_g$ , qui est de l'ordre de  $280^\circ\text{C}$ , la trempe peut fortement influencer sa valeur, ce qui peut expliquer les écarts observés pour certains échantillons :  $265^\circ\text{C}$  pour l'échantillon n° 2 et  $300^\circ\text{C}$  pour les échantillons n° 11 et 13. Cet écart entre  $T_g$  et  $T_c$  peut également être expliqué par rapport à la composition réelle de l'échantillon qui n'est pas entièrement définie et par rapport à l'A.T.G. étant donné la perte de fluor observée par cette technique.

### II-4-2-3 : Diffraction des rayons X à haute température sur film

Un cliché de diffraction des rayons X à haute température a été réalisé, à l'aide d'une chambre Guinier-Lenné, sur l'échantillon  $\text{Bi}_{0,7}\text{Zn}_{1,04}\text{V}_{0,26}\text{O}_{1,7}\text{F}_{2,08}$  (figure II-16).

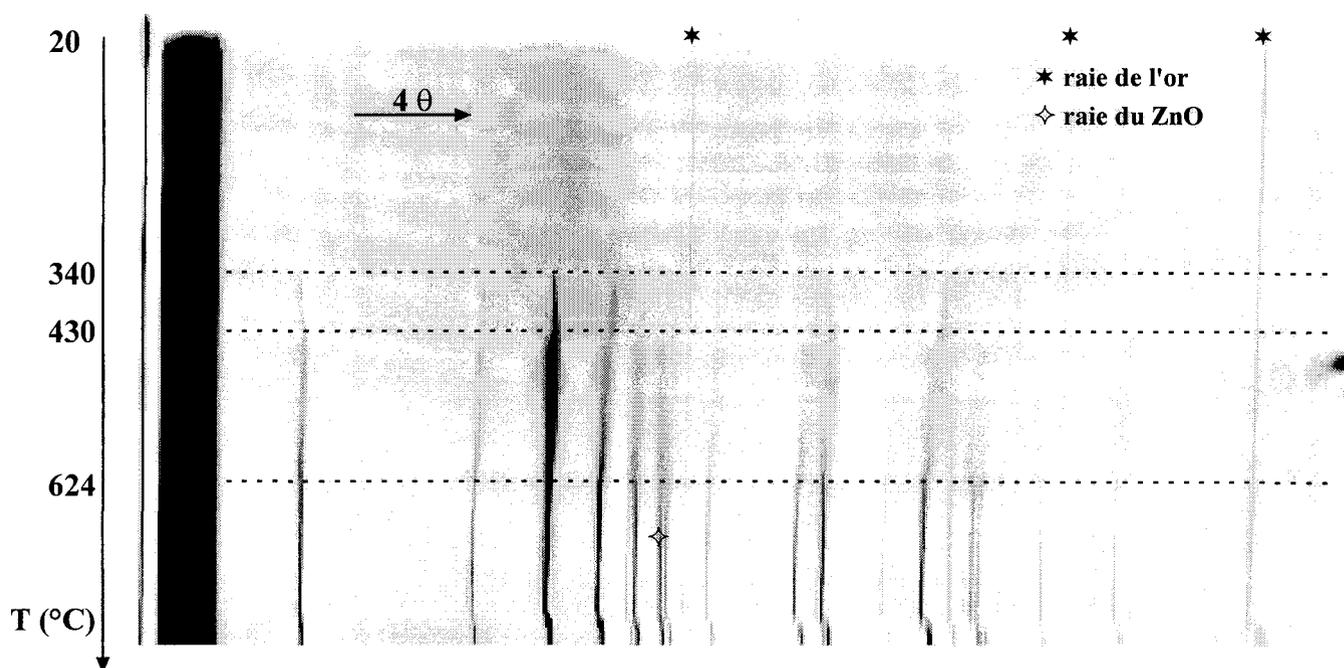


Figure II-16 : Cliché de diffraction X haute température de

$\text{Bi}_{0,7}\text{Zn}_{1,04}\text{V}_{0,26}\text{O}_{1,7}\text{F}_{2,08}$  (ligne 3,  $x = 0,65$ ).

La phase vitreuse est caractérisée par l'absence de raies, jusqu'à une température de  $340^\circ\text{C}$ . Cette température correspond à la température de recristallisation ( $T_c$ ), elle est comparable à celle obtenue par analyse enthalpique différentielle. Au-delà de  $T_c$ , des raies de faible intensité apparaissent. La comparaison avec le cliché de diffraction X haute température du composé  $\text{Bi}_{1,05}\text{Zn}_{0,76}\text{V}_{0,19}\text{O}_{2,05}\text{F}_{1,52}$  appartenant à la phase C (Figure II-7) obtenu entre  $310^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$ , montre une similitude entre les deux composés, par conséquent avec un composé ayant perdu une partie du fluor, ce qui est compatible avec la perte de fluor observée

en A.T.G. entre 275°C et 430°C. C'est pourquoi, la phase vitreuse commencera à perdre une partie du fluor avant de recristalliser.

A partir de 430°C et jusque 624°C, les raies deviennent plus floues et s'élargissent, caractérisant le caractère mal cristallisé de l'échantillon. Cette zone de température correspond à la deuxième perte de fluor.

A partir de 624°C, les raies deviennent mieux définies et correspondent aux raies caractéristiques d'une phase de type BIMEVOX et à une raie de ZnO.

Afin de mieux identifier les phases formées, l'échantillon a été étudié par diffraction des rayons X en configuration haute température à l'aide de l'appareillage Siemens D5000.

#### II-4-2-4 : Diffraction des rayons X en configuration haute température (Siemens D5000) de l'échantillon $\text{Bi}_{0,7}\text{Zn}_{1,04}\text{V}_{0,26}\text{O}_{1,7}\text{F}_{2,08}$

Le domaine de température étudié s'étend de l'ambiante à une température de 650°C, en montée et en descente. Des mesures sont faites tous les 25°C. La figure II-17 visualise le diffractogramme obtenu sur tout le domaine de température étudié. Les raies pointées sont celles d'un composé de type  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  et de ZnO.

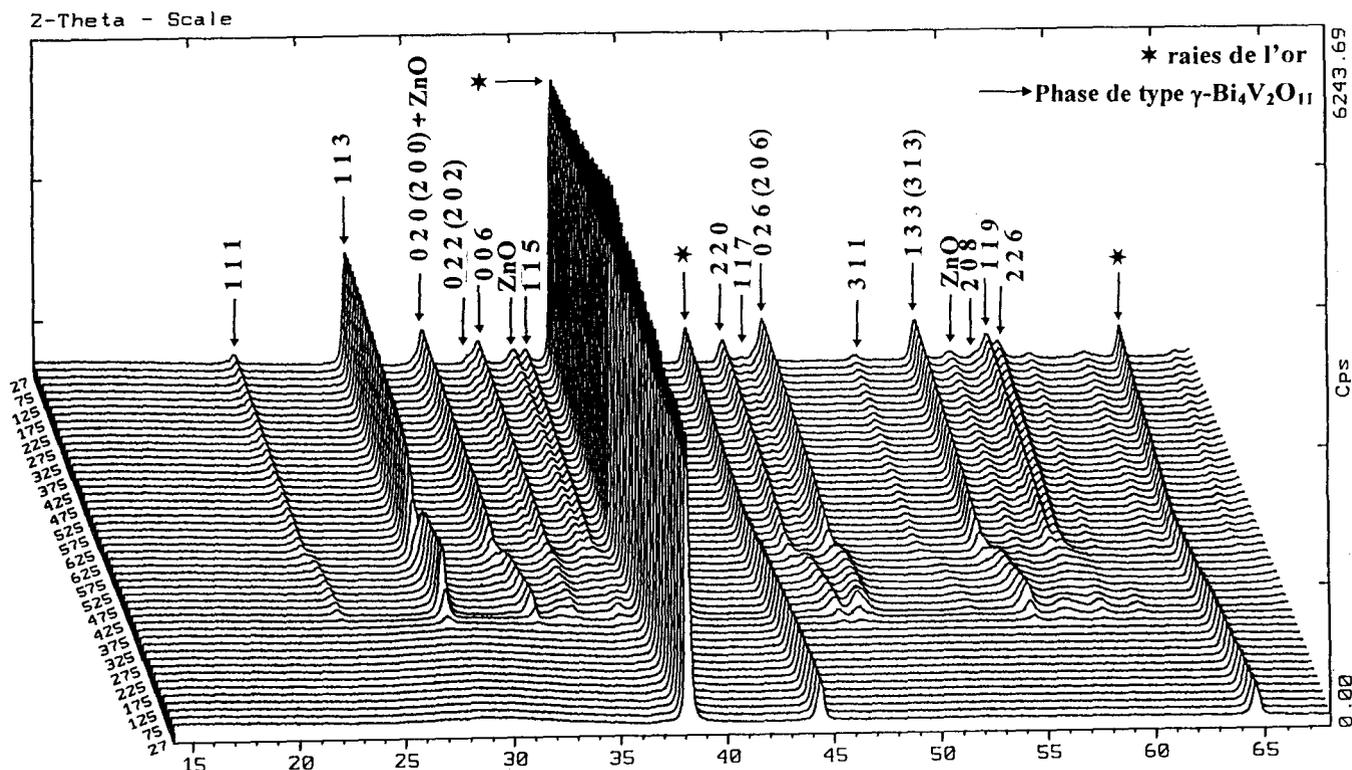


Figure II-17 : Diffractogramme en configuration haute température de  $\text{Bi}_{0,7}\text{Zn}_{1,04}\text{V}_{0,26}\text{O}_{1,7}\text{F}_{2,08}$

(ligne 3,  $x = 0,65$ ) pour un intervalle de température : 25°C  $\rightleftharpoons$  650°C.

Jusque  $350^\circ\text{C}$ , seule la phase vitreuse est présente. A partir de  $375^\circ\text{C}$ , des raies apparaissent avec des largeurs à mi-hauteur importantes. Elles correspondent à un composé isotype de la phase C. Vers  $625^\circ\text{C}$ , deux raies de ZnO apparaissent, associées aux raies d'un BIZNVOX, traduisant la perte totale de fluor dans l'échantillon. Il n'y a plus de transformation de phase à la descente en température.

### II-4-3 : Dosage de la silice

Un dosage de la silice des composés vitreux a été réalisé par spectroscopie infrarouge et par fluorescence X (annexe D), comme pour les composés de la phase C.

#### II-4-3-1 : Spectroscopie infrarouge

Les spectres I.R. ont été réalisés dans les mêmes conditions que pour les échantillons cristallisés, à l'aide d'un spectromètre I.R. Nicolet Impact 400d FT de  $400$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ , sur des pastilles contenant l'échantillon et KBr dans des proportions 1/10.

Les figures II-18 et II-19 représentent respectivement le spectre infrarouge du tube de silice et celui du composé vitreux  $\text{Bi}_{0,7}\text{Zn}_{1,04}\text{V}_{0,26}\text{O}_{1,7}\text{F}_{2,08}$  (ligne 3,  $x = 0,65$ ).

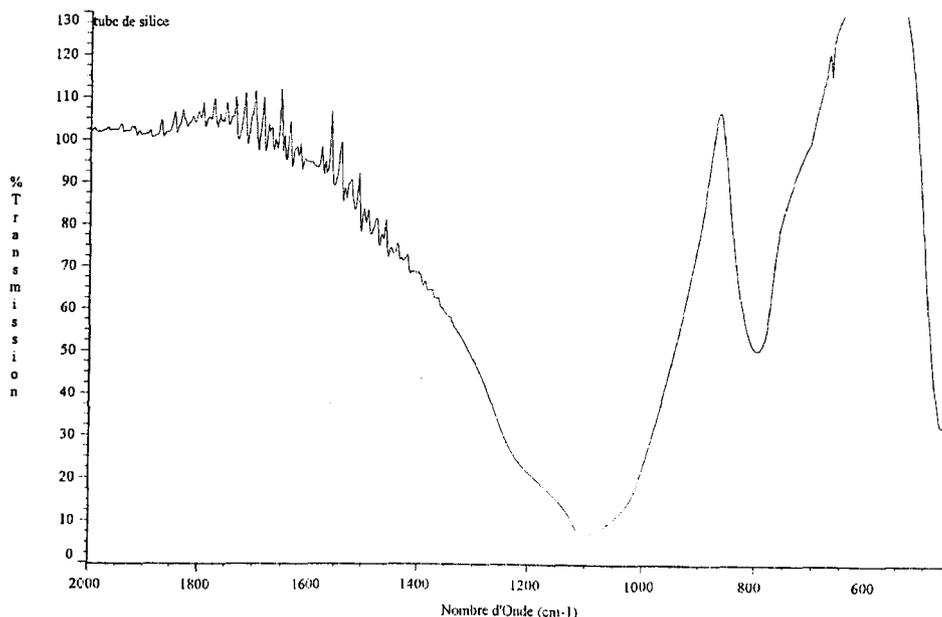


Figure II-18 : Spectre infrarouge du tube de silice utilisé lors de la synthèse

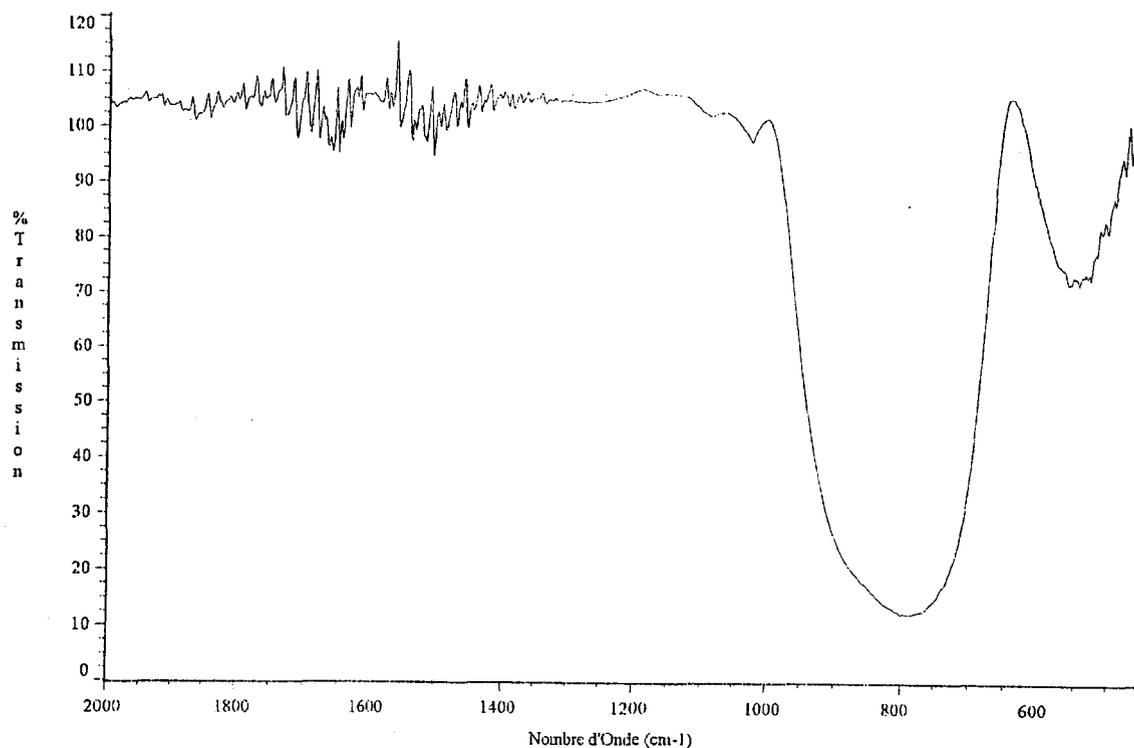


Figure II-19 : Spectre infrarouge de  $\text{Bi}_{0,7}\text{Zn}_{1,04}\text{V}_{0,26}\text{O}_{1,7}\text{F}_{2,08}$

La bande d'absorption observée à  $795\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée aux liaisons V-O des vanadates. La bande intense à  $1100\text{ cm}^{-1}$  due à la silice n'est pas visible. Comme pour les composés de la phase C, aucune trace de silice n'est donc détectée par infrarouge.

#### II-4-3-2 : Fluorescence X

Un dosage de la silice sur les composés vitreux a permis de confirmer les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge. Le pourcentage massique de silicium expérimental est inférieur au seuil de détection de l'appareillage. Comme pour les composés de la phase C, nous pouvons considérer que les verres de la phase G ne contiennent pas de silice.

## II-5 : Etude par spectrométrie de diffusion Raman

Une étude par spectrométrie de diffusion Raman a été réalisée sur différents échantillons appartenant respectivement à la phase C et à la phase vitreuse G. Cette étude a été effectuée par A. Lorriaux-Rubbens au LASIR de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Les échantillons finement broyés, analysés par diffusion Raman n'ont subi aucune préparation particulière préalable.

Deux types de spectromètres ont été utilisés :

- l'un à balayage comportant trois étages dispersifs montés en additif ce qui autorise un bon taux de réjection de lumière parasite au voisinage de la raie excitatrice, un photomultiplicateur de photocathode en GaAs l'équipe. La radiation 647,1 nm du laser à Krypton ionisé a été retenu pour les enregistrements.

- l'autre à détection multicanale (détecteur CDD au silicium) comportant également trois étages dispersifs dont les deux premiers montés en soustractif constituent le prémonochromateur, le spectrographe étant le dernier étage. La résolution spectrale est fonction de la longueur d'onde (647,1 nm dans notre cas) et de la taille des photodiodes.

Le comportement spectroscopique de diverses compositions le long du pseudo-binaire 3, de formulation  $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,6x}\text{V}_{0,4x}\text{O}_{3-2x}\text{F}_{3,2x}$ , a été étudié pour x variant de 0,45 à 0,65. Les formulations des échantillons analysés sont données dans le tableau II-8.

x	Formule	Phase identifiée par diffraction X
0,45	$\text{Bi}_{1,1}\text{Zn}_{0,72}\text{V}_{0,18}\text{O}_{2,1}\text{F}_{1,44}$	Phase C
0,475	$\text{Bi}_{1,01}\text{Zn}_{0,76}\text{V}_{0,19}\text{O}_{2,05}\text{F}_{1,52}$	Phase C
0,50	$\text{BiZn}_{0,80}\text{V}_{0,20}\text{O}_2\text{F}_{1,60}$	Phase C
0,55	$\text{Bi}_{0,9}\text{Zn}_{0,88}\text{V}_{0,22}\text{O}_{1,9}\text{F}_{1,76}$	Phase C
0,60	$\text{Bi}_{0,8}\text{Zn}_{0,96}\text{V}_{0,24}\text{O}_{1,8}\text{F}_{1,92}$	Phase G
0,625	$\text{Bi}_{0,75}\text{ZnV}_{0,25}\text{O}_{1,75}\text{F}_2$	Phase G
0,65	$\text{Bi}_{0,70}\text{Zn}_{1,04}\text{V}_{0,26}\text{O}_{1,7}\text{F}_{2,08}$	Phase G

Tableau II-8 : Compositions étudiées en spectrométrie de diffusion Raman le long du pseudo-binaire 3

Les spectres Raman obtenus pour les différentes compositions sont représentés à la figure II-20.

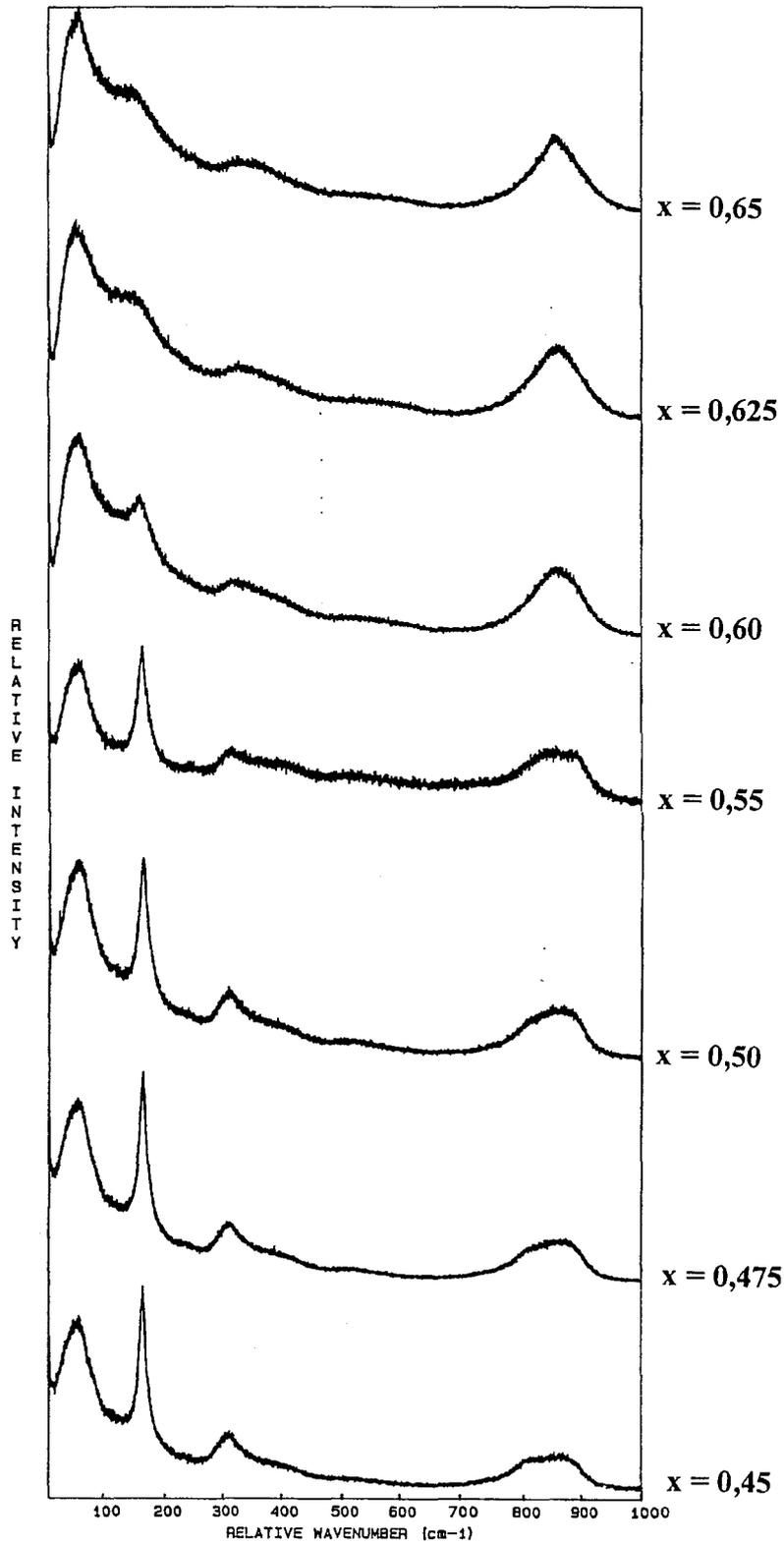


Figure II-20 : Spectres de diffusion Raman de différents échantillons le long du pseudo-binaire 3

Ces spectres Raman apportent des éléments de compréhension particulièrement intéressants au regard des deux hypothèses : rejet d'une phase aux joints de grains ou incorporation dans la structure. Les spectres montrent une grande continuité entre les deux domaines C et G. Ils montrent l'existence d'un état vitreux sous-jacent quelque soit la composition. En effet, cet état vitreux est dû à la présence d'un pic de boson à environ  $50\text{cm}^{-1}$  sur toutes les compositions étudiées de la phase C et de la phase G et à une grande largeur des pics. Pour la phase C, de  $x = 0,45$  à  $x = 0,55$ , la partie cristallisée pourrait être due à la charpente  $\text{Bi}_2\text{F}_2^{4+}$ , la bande à  $165\text{ cm}^{-1}$  étant attribuable à cette charpente. La fraction vitreuse correspondrait à la désorganisation progressive de l'interfeuillet pérovskite. A partir de  $x = 0,60$ , la charpente  $\text{Bi}_2\text{F}_2^{4+}$  commencerait à se désorganiser à son tour conduisant à un état totalement vitreux. L'incorporation de l'excès de cations et d'anions au sein d'un interfeuillet de plus en plus désorganisé permet d'expliquer pourquoi aucune phase excédentaire n'est observée en diffraction X. La phase C serait donc une vitrocéramique à l'échelle nanométrique.

## **II-6 : Mesures de conductivité**

Le principe des mesures de conductivité est décrit dans l'annexe B.

### **II-6-1 : Elaboration des échantillons**

Les mesures de conductivité ont été réalisées, sous air, sur des billes de composés cristallisés ou vitreux directement issues de la synthèse. La compacité des échantillons est de l'ordre de 90%. Ces billes ont été préalablement polies afin d'obtenir des pastilles de formes géométriques adaptées. Le polissage de ces billes a été effectué à sec.

Afin d'assurer de bons contacts électriques entre l'électrolyte solide et les électrodes bloquantes en or de la cellule de mesure, il est nécessaire d'effectuer un dépôt métallique sur les faces des échantillons. La métallisation est réalisée par "sputtering" avec de l'or.

Systématiquement, après les mesures de conductivité, les pastilles ont été broyées et contrôlées par diffraction des rayons X afin de vérifier l'influence du traitement thermique subi.

## II-6-2 : Conductivité de la phase C

Bien qu'il soit difficile de connaître avec certitude la composition des échantillons de la phase C, nous avons réalisé la mesure de conductivité d'un composé appartenant à cette phase.

Deux cycles de température ont été réalisés :

le premier de 140 à 250°C

le second de 140 à 350°C.

La figure II-21 visualise la variation de  $\log \sigma$  en fonction de la température pour l'échantillon de composition  $\text{BiZn}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_2\text{F}_{1,6}$  ( $x = 0,50$ , ligne 3).

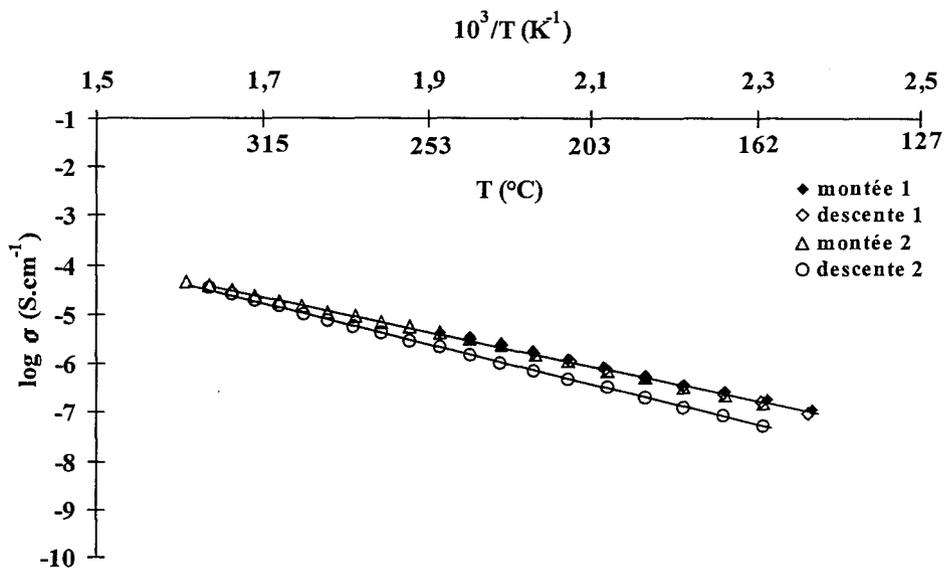


Figure II-21 : Evolution de la conductivité en fonction de la température de l'échantillon

$\text{BiZn}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_2\text{F}_{1,6}$  ( $x = 0,50$ , ligne 3)

L'analyse de la courbe montre que l'évolution de la conductivité avec la température suit une loi d'Arrhénius de type  $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT)$ . La montée du second cycle est superposable au premier cycle de température jusque 250°C. Cependant, lors de la descente en température de ce même cycle, la diminution des valeurs de conductivité peut être attribuée au début de changement de phase associé à une perte de fluor. Pourtant, un cliché de diffraction des rayons X effectué sur le résidu de l'échantillon analysé en conductivité ne révèle pas de

décomposition de la phase. L'échantillon étant massif, il semblerait que la détérioration de ce dernier est amoindrie par rapport à d'autres analyses telles que la diffraction X haute température, où une infime quantité de produit est nécessaire pour réaliser la manipulation. Cependant ce type de comportement a déjà été constaté pour d'autres composés oxyfluorés tels que ceux appartenant à la phase hexagonale du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ <sup>[10]</sup>. En effet, pour ces composés, une étude complète de la conductivité des échantillons en fonction de la température a été réalisée et a montré qu'un phénomène de recuit se produisait à partir d'une certaine température et se traduisait par une mise en ordre dans l'échantillon issu d'une trempe et par une diminution de la conductivité couplée à une augmentation de l'énergie d'activation.

La conductivité à 260°C pour cet échantillon est égale à  $4.10^{-6}$  S.cm<sup>-1</sup>, l'énergie d'activation est de l'ordre de 0,70 eV.

### **II-6-3 : Conductivité de la phase vitreuse**

La théorie du mécanisme de transport des amorphes est décrite dans l'annexe C.

#### **II-6-3-1 : Allure des courbes de conductivité - Mécanisme de conduction**

Une première étude détaillée de la variation de la conductivité en fonction de la température a été réalisée sur l'échantillon  $\text{Bi}_{0,7}\text{Zn}_{1,04}\text{V}_{0,26}\text{O}_{2,17}\text{F}_{0,26}$  (ligne 3,  $x = 0,65$ ). Pour cet échantillon, les différents cycles de température réalisés sont les suivants :

1<sup>er</sup> cycle : de 140°C à 290°C ( $\approx T_g$ )

2<sup>e</sup> cycle : de 140°C à 345°C ( $\approx T_c$ ), avec une montée et une descente de 10°C en une heure, les mesures étant réalisées automatiquement.

Compte tenu de la perte de fluor constatée au-delà de  $T_c$ , l'étude de la conductivité n'a pas été réalisée à des températures supérieures à  $T_c$ .

En raison d'un ramollissement du verre à partir de la température de transition vitreuse, les valeurs de conductivité ont été corrigées pour la représentation graphique, en tenant compte de la nouvelle valeur de  $e/S$ . Cette réévaluation a été effectuée en mesurant la nouvelle valeur de l'épaisseur de pastille en fin de manipulation tout en gardant la même valeur de surface. En effet, la surface dorée, assurant les contacts, ne change pas au cours de la manipulation.

La figure II-22 représente l'évolution de la conductivité en fonction de la température pour les différents cycles de température.

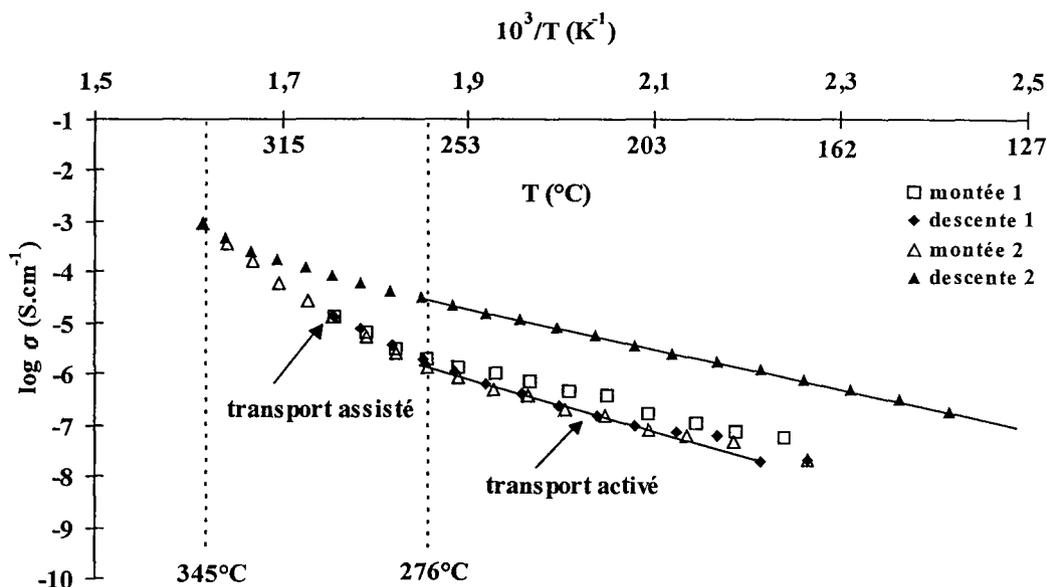


Figure II-22 : Variation de la conductivité avec la température de  $\text{Bi}_{0,7}\text{Zn}_{1,04}\text{V}_{0,26}\text{O}_{1,7}\text{F}_{2,08}$   
(ligne 3,  $x = 0,65$ )

Lors du premier cycle de température de 140 à 290°C, l'évolution de la conductivité suit une loi d'Arrhenius de type  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$  de 140°C jusqu'à 276°C traduisant le caractère activé de la conductivité. Les valeurs de  $\sigma$  sont très modestes puisque la conductivité est de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  à 260°C et l'énergie d'activation de l'ordre de 0,9 eV. Entre 276°C et 345°C, c'est-à-dire au delà de  $T_g$ , la conductivité augmente plus rapidement et correspond au phénomène de transport assisté. Ce même phénomène a déjà été observé lors de l'étude de la conductivité des verres oxyfluorés appartenant au système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$ <sup>[2]</sup>.

Lors de la descente en température, à partir de 276°C, l'évolution n'est pas superposable à la précédente présentant une conductivité légèrement plus faible (-0,3 en  $\log \sigma$ ). Ce phénomène peut être expliqué par un début de départ d'ions  $\text{F}^-$ , en partie remplacés par des ions  $\text{O}^{2-}$ , moins mobiles. En effet, la température supérieure limite de ce premier cycle est supérieure à la température de début de perte observée par A.T.G.. La montée du second cycle (140 à 345°C) est parfaitement superposable à la descente du cycle précédent, jusque 290°C, comme le montre la figure II-23.

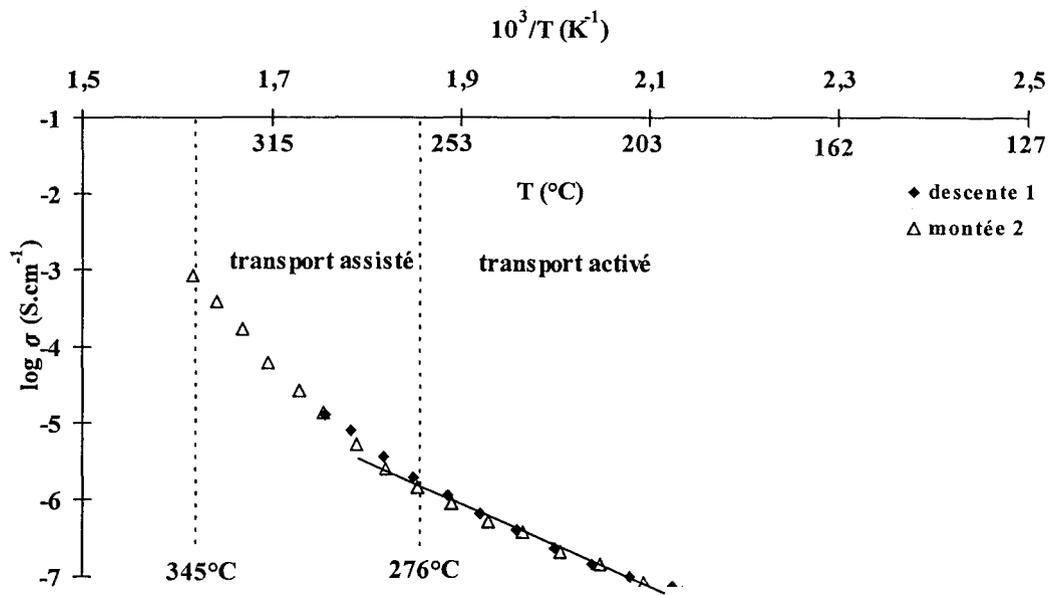


Figure II-23 : Transport activé - transport assisté sur le tracé de la conductivité de  $\text{Bi}_{0,7}\text{Zn}_{1,04}\text{V}_{0,26}\text{O}_{1,7}\text{F}_{2,08}$  (ligne 3,  $x = 0,65$ )

La figure II-24 reprend l'évolution de la conductivité de l'échantillon lors du second cycle de température (140°C à 345°C).

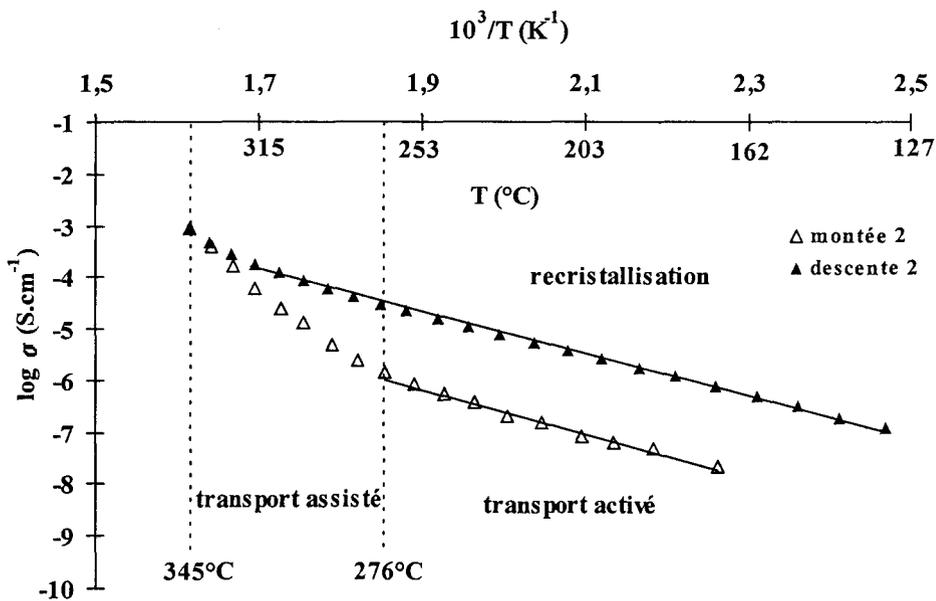


Figure II-24 : Tracé du deuxième cycle de température, représentant l'écart observé entre la conductivité du verre et celle de la "vitrocéramique"

Comme il a été décrit précédemment, la montée correspond à la conductivité du verre mettant en évidence le transport activé et le transport assisté. La loi de conductivité suivie est une loi de type VTF (Vogel-Tamman-Fulcher). La température de la fin de la montée est égale à  $345^\circ\text{C}$ , elle correspond pratiquement à la température de début de cristallisation observée par diffraction X haute température. Par conséquent, la descente en température n'est pas caractéristique de l'évolution de la conductivité de la phase cristallisée mais plutôt d'une vitrocéramique qui présenterait une conductivité supérieure à celle du verre. En effet, la conductivité de la vitrocéramique est égale à  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $260^\circ\text{C}$  alors que le verre présente une valeur de  $\sigma$  égale à  $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  à la même température. 1,6 en valeur de  $\log \sigma$  a été gagnée en faveur de la vitrocéramique. Un tel comportement, mais moins marqué, a été constaté par F. Désanglois pour les verres du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$ <sup>[2]</sup> et également par S. Goldammer et coll.<sup>[11]</sup> au sein du système  $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2$ .

### II-6-3-2 : Etude de la conductivité en fonction de la composition

Les mesures de conductivité ont été réalisées le long de trois lignes de pseudo-binaires (3, 4 et 5) les plus riches en fluor. La figure II-25 rappelle la position de ces pseudo-binaires sur le diagramme  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnF}_2$  ainsi que le domaine d'existence de la phase G.

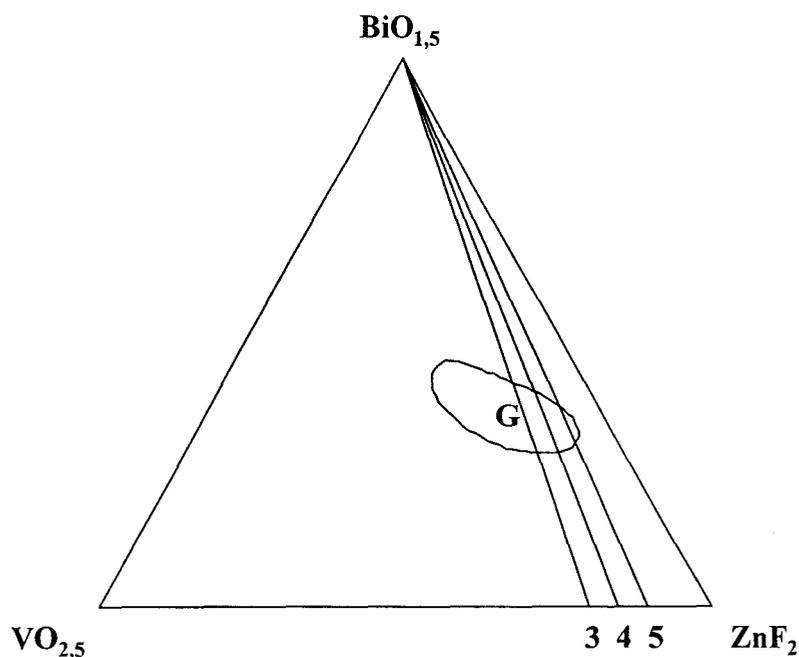


Figure II-25 : Domaine d'existence de la phase G

Le tableau II-9, regroupe les différentes compositions étudiées sur les trois pseudo-binaires 3, 4 et 5.

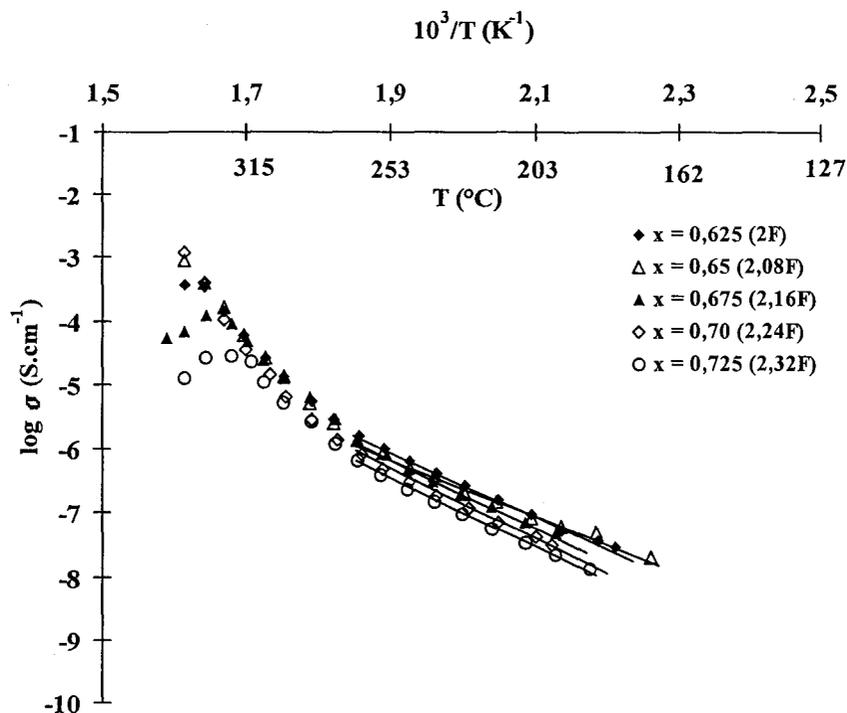
<b>Pseudo-binaire 3 : <math>\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,6x}\text{V}_{0,4}\text{O}_{3-2x}\text{F}_{3,2x}</math></b>		
<b>x</b>	<b>F/O</b>	<b>Formule</b>
0,625	1,14	$\text{Bi}_{0,75}\text{ZnV}_{0,25}\text{O}_{1,75}\text{F}_2$
0,65	1,22	$\text{Bi}_{0,7}\text{Zn}_{1,04}\text{V}_{0,26}\text{O}_{1,7}\text{F}_{2,08}$
0,675	1,31	$\text{Bi}_{0,65}\text{Zn}_{1,08}\text{V}_{0,27}\text{O}_{1,65}\text{F}_{2,16}$
0,70	1,4	$\text{Bi}_{0,6}\text{Zn}_{1,12}\text{V}_{0,28}\text{O}_{1,6}\text{F}_{2,24}$
0,725	1,50	$\text{Bi}_{0,55}\text{Zn}_{1,16}\text{V}_{0,29}\text{O}_{1,55}\text{F}_{2,32}$
<b>Pseudo-binaire 4 : <math>\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,7x}\text{V}_{0,3x}\text{O}_{3-2,25x}\text{F}_{3,4x}</math></b>		
<b>x</b>	<b>F/O</b>	<b>Formule</b>
0,625	1,33	$\text{Bi}_{0,75}\text{Zn}_{1,0625}\text{V}_{0,1875}\text{O}_{1,59375}\text{F}_{2,125}$
0,65	1,44	$\text{Bi}_{0,7}\text{Zn}_{1,105}\text{V}_{0,195}\text{O}_{1,5375}\text{F}_{2,21}$
0,675	1,55	$\text{Bi}_{0,65}\text{Zn}_{1,1475}\text{V}_{0,2025}\text{O}_{1,4813}\text{F}_{2,295}$
0,70	1,67	$\text{Bi}_{0,6}\text{Zn}_{1,19}\text{V}_{0,21}\text{O}_{1,425}\text{F}_{2,38}$
<b>Pseudo-binaire 5 : <math>\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,8x}\text{V}_{0,2x}\text{O}_{3-2,5x}\text{F}_{3,6x}</math></b>		
<b>x</b>	<b>F/O</b>	<b>Formule</b>
0,65	1,70	$\text{Bi}_{0,7}\text{Zn}_{1,17}\text{V}_{0,13}\text{O}_{1,375}\text{F}_{2,34}$
0,66	1,76	$\text{Bi}_{0,68}\text{Zn}_{1,188}\text{V}_{0,132}\text{O}_{1,35}\text{F}_{2,376}$
0,675	1,85	$\text{Bi}_{0,65}\text{Zn}_{1,215}\text{V}_{0,135}\text{O}_{1,3125}\text{F}_{2,43}$
0,70	2,02	$\text{Bi}_{0,6}\text{Zn}_{1,26}\text{V}_{0,14}\text{O}_{1,25}\text{F}_{2,52}$

**Tableau II-9 :** Compositions étudiées lors des mesures de conductivité le long des pseudo-binaires 3, 4 et 5.

Pour tous les composés étudiés, les courbes présentent une allure analogue à celle présentée pour  $\text{Bi}_{0,7}\text{Zn}_{1,04}\text{V}_{0,26}\text{O}_{1,7}\text{F}_{2,08}$  (ligne 3,  $x = 0,65$ ).

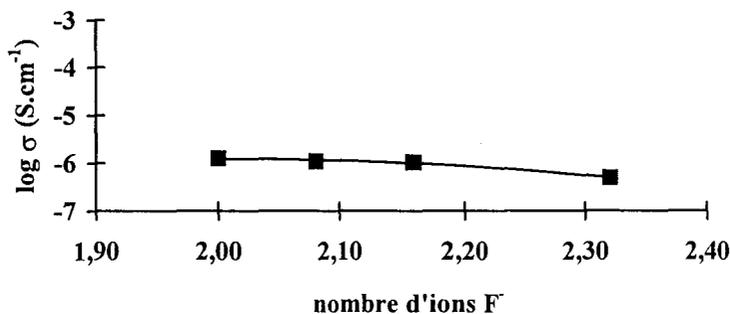
Dans toute la suite de l'étude, seuls les résultats correspondant au second cycle de température seront présentés.

La figure II-26 représente l'évolution de la conductivité d'échantillons vitreux appartenant au pseudo-binaire 3.



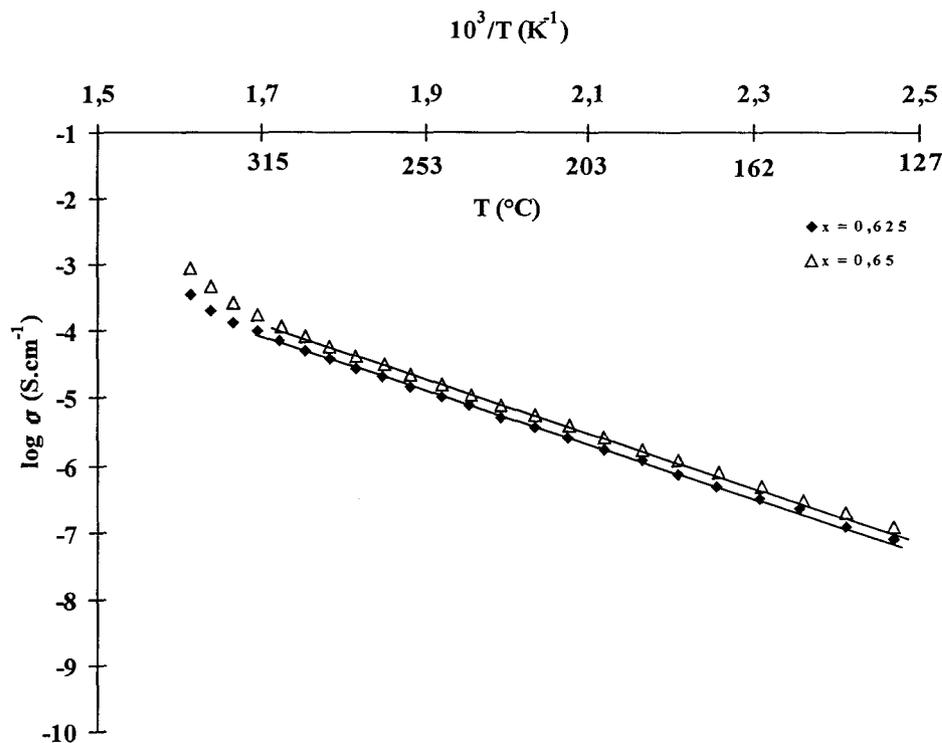
**Figure II-26 :** Variation de la conductivité de la phase vitreuse avec la composition, en fonction de la température le long du pseudo-binaire 3 pour  $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,6x}\text{V}_{0,4x}\text{O}_{3-2x}\text{F}_{3,2x}$  (pour  $x = 0,70$  et  $x = 0,725$ , au delà de  $310^\circ\text{C}$ , il existe un début de décomposition)

Les valeurs de conductivité restent modestes pour l'ensemble des compositions étudiées. La figure II-27, représentant la variation isotherme à  $260^\circ\text{C}$  de la conductivité avec le taux d'ions  $\text{F}^-$ , confirme la faible évolution de  $\sigma$ ,  $\sigma$  restant de l'ordre de  $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  ( $E_a \approx 1,05 \text{ eV}$ ). Par comparaison,  $\text{Bi}_{0,4}\text{Cd}_{0,8}\text{Pb}_{0,8}\text{O}_{1,4}\text{F}_{1,6}$  du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$ <sup>[2]</sup> manifeste une conductivité de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $250^\circ\text{C}$ , tout en ayant un taux de fluor plus faible.



**Figure II-27 :** Variation de la conductivité isotherme à  $260^\circ\text{C}$  avec le taux de  $\text{F}^-$ , le long du pseudo-binaire 3 pour  $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,6x}\text{V}_{0,4x}\text{O}_{3-2x}\text{F}_{3,2x}$

La figure II-28 représente la variation de la phase partiellement recristallisée des deux échantillons ( $x = 0,65$  et  $x = 0,625$ ) pour lesquels le cliché de diffraction X, réalisé après la mesure de conductivité, correspond à celui d'une phase isotype de la phase C, les autres échantillons s'étant dégradés lors de la mesure de conductivité.



**Figure II-28 :** Variation de la conductivité, à la descente en température, avec la composition, en fonction de la température le long du pseudo-binaire 3,  $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,6x}\text{V}_{0,4x}\text{O}_{3-2x}\text{F}_{3,2x}$ , pour  $x = 0,625$  et  $x = 0,65$

Pour ces deux échantillons, un comportement de type vitrocéramique est mis en évidence, la conductivité à  $260^{\circ}\text{C}$  est de l'ordre de  $2,5 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  et est supérieure à la conductivité du verre ( $E_a \approx 0,75 \text{ eV}$ ).

La figure II-29 et II-30 représente les variations de la conductivité le long des pseudo-binaires 4 et 5.

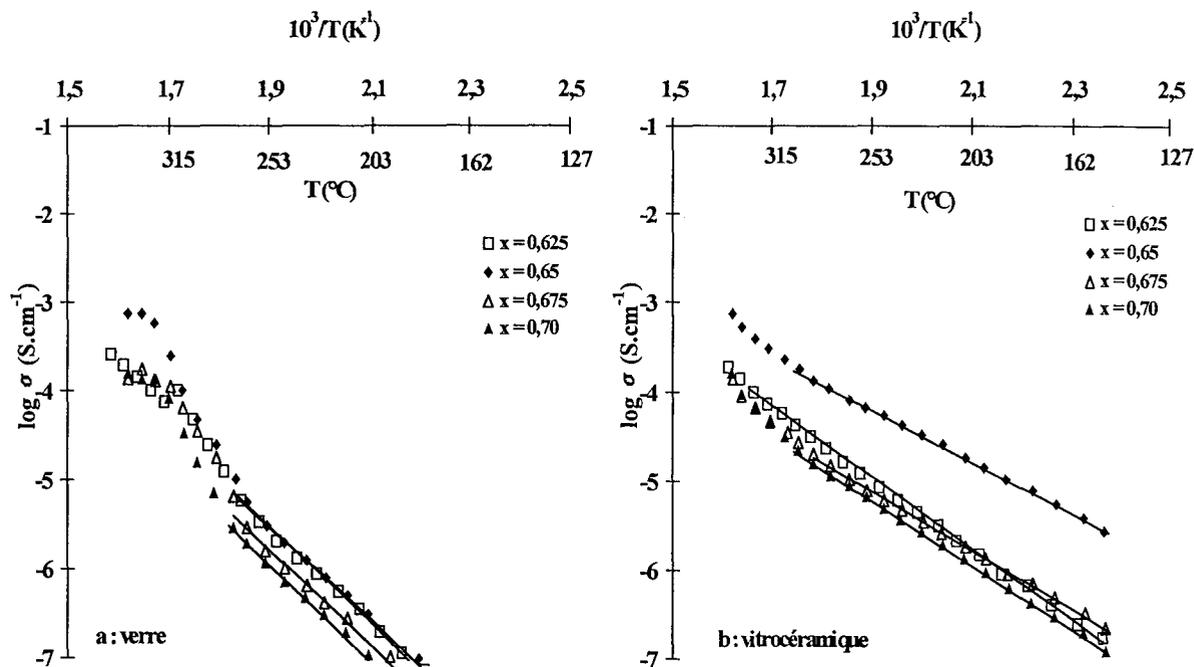


Figure II-29 : Variation de la conductivité avec la température le long du pseudo-binaire 4  $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,7x}\text{V}_{0,3x}\text{O}_{3-2,25x}\text{F}_{3,4x}$  pour les verres (a) et pour les vitrocéramiques (b)

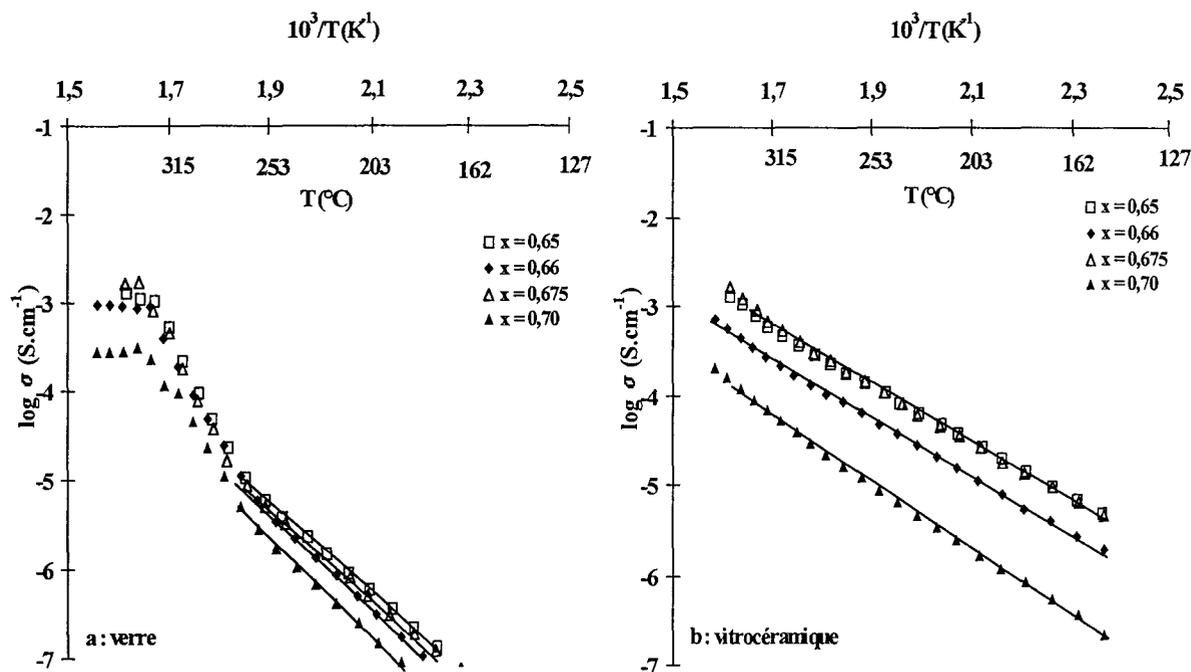


Figure II-30 : Variation de la conductivité avec la température le long du pseudo-binaire 5  $\text{Bi}_{2-2x}\text{Zn}_{1,8x}\text{V}_{0,2x}\text{O}_{3-2,5x}\text{F}_{3,6x}$  pour les verres (a) et pour les vitrocéramiques (b)

L'allure des courbes est semblable à celle obtenue pour les composés  $\text{Bi}_{0,75}\text{ZnV}_{0,25}\text{O}_{1,75}\text{F}_2$  ( $x = 0,625$ ) et  $\text{Bi}_{0,7}\text{Zn}_{1,04}\text{V}_{0,26}\text{O}_{1,7}\text{F}_{2,08}$  ( $x = 0,65$ ) du pseudo-binaire 3, c'est-à-dire une conductivité meilleure pour les vitrocéramiques associée à une énergie d'activation plus faible ( $E_{\text{verre}} \approx 1 \text{ eV}$  et  $E_{\text{vitroceramique}} \approx 0,75 \text{ eV}$ ). Ce comportement est mis en évidence sur la figure II-31, qui visualise la conductivité isotherme (à  $260^\circ\text{C}$ ) en fonction de la composition.

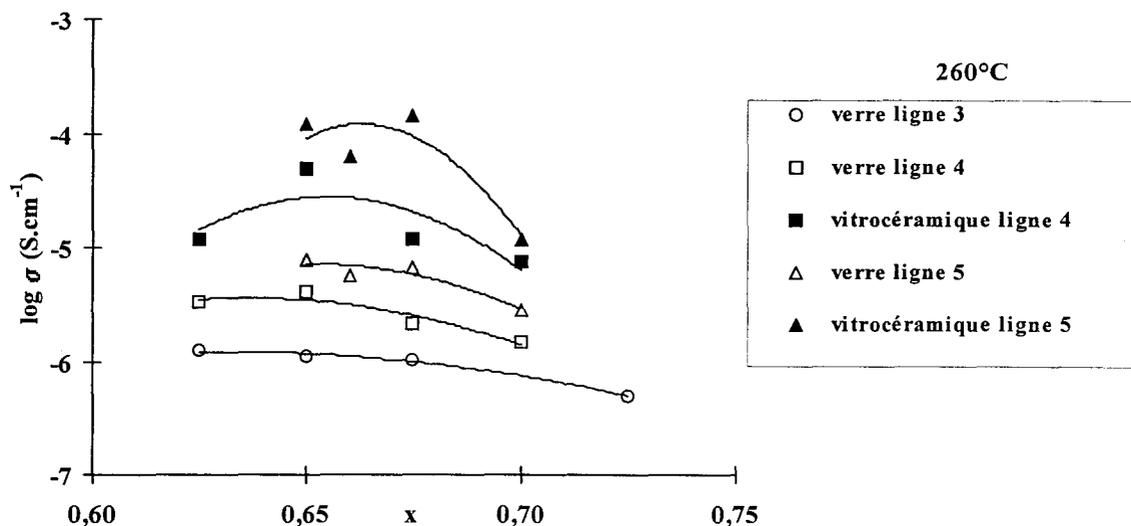


Figure II-31 : Variation isotherme de la conductivité le long des pseudo-binaires 3 (verre), 4 et 5 (verre et vitrocéramique)

Grâce à cette figure, il est aisé de se rendre compte que, pour les deux pseudo-binaires 4 et 5, la vitrocéramique manifeste une valeur de conductivité supérieure à celle du verre, la différence atteint plus d'une unité en  $\log \sigma$ . En effet, la meilleure vitrocéramique présente une valeur de  $\sigma$  égale à  $4 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  à  $260^\circ\text{C}$  pour  $\text{Bi}_{0,65}\text{Zn}_{1,215}\text{V}_{0,135}\text{O}_{1,3125}\text{F}_{2,43}$  tandis que la conductivité du verre de même composition est égale à  $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  à  $260^\circ\text{C}$ .

Sur cette figure, la conductivité isotherme des échantillons vitreux du pseudo-binaire 3 est également reportée. Cette représentation montre que pour une même valeur de  $x$ , la conductivité augmente dans l'ordre des lignes pseudo-binaires 3, 4 et 5. Ceci traduit le fait que, pour la même valeur de  $x$ , le taux de fluor s'accroît dans cet ordre.

La figure II-32 permet de visualiser la variation de la conductivité isotherme à  $260^\circ\text{C}$  avec le taux de fluor pour des échantillons de composition  $x = 0,65$  appartenant à quatre

pseudo-binaires différents, un échantillon de composition  $x = 0,65$  appartenant au pseudo-binaire 2 ( $\text{Bi}_{2,2x}\text{Zn}_{1,4x}\text{V}_{0,6x}\text{O}_{3-1,5x}\text{F}_{2,8x}$ ) a été également étudié.

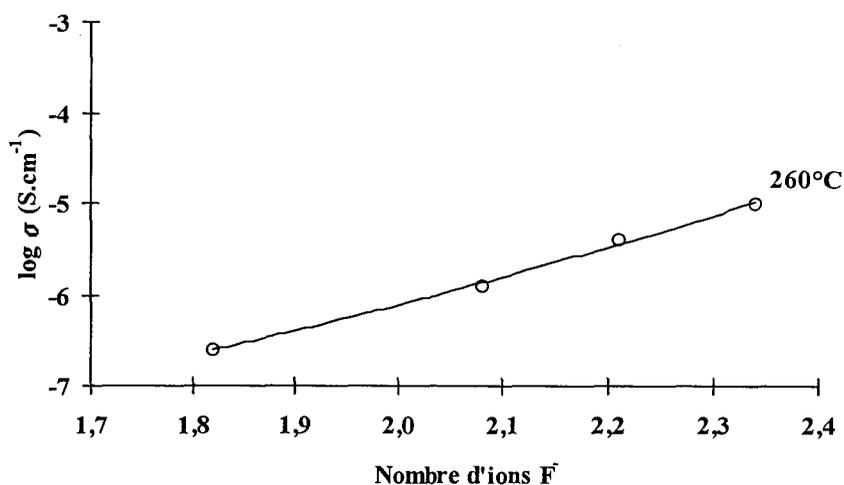
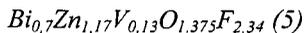
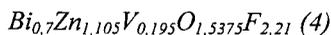
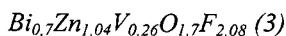
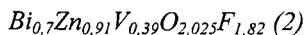


Figure II-32 : Variation isotherme à 260°C avec le nombre d'ions F pour



Pour un nombre de cations bismuth constant et égal à 0,7, la figure met en évidence une variation linéaire de  $\sigma$  avec le nombre d'ions  $\text{F}^-$ . Ceci est en faveur d'une implication de ces derniers dans le processus de conduction. Cet accroissement est favorisé aussi par le fait que l'augmentation du nombre d'ions  $\text{F}^-$  s'accompagne d'une diminution du nombre total d'anions, donc d'une augmentation de lacunes.

## II-7 : Conclusion

L'étude du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnF}_2$  a permis de mettre en évidence un domaine vitreux, noté G, du côté riche en  $\text{ZnF}_2$ . Un domaine cristallisé, appelé C, a été également mis en évidence dans la zone plus riche en oxyde de bismuth. L'étude structurale menée en couplant la diffraction X et la spectroscopie Raman a permis de caractériser une évolution continue du domaine C jusqu'au domaine G. Dans le domaine C, la structure est basée sur l'alternance d'une charpente covalente bien cristallisée constituée de pyramide  $\text{Bi}_2\text{F}_2^{4+}$  et de

feuillets désordonnés partiellement vitreux. Dans le domaine G, la charpente covalente se désorganise à son tour conduisant à une structure entièrement vitreuse.

Lorsque le verre recristallise partiellement, les propriétés de conduction sont nettement améliorées. Aussi vers 250°C, la conductivité se trouve multipliée par presque un facteur 50 pour un échantillon de composition  $\text{Bi}_{0,05}\text{Zn}_{1,215}\text{V}_{0,135}\text{O}_{1,313}\text{F}_{2,43}$ .

---

## Bibliographie

---

- [1] : B. G. RAO, H. G. K. SUNDAR and K. J. RAO, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **80**, 3491, 1984
- [2] : F. DESANGLOIS, *Thèse de doctorat, Lille, 1994*
- [3] : A. DESCAMPS, *D.E.A, Lille, 1994*
- [4] : B. AURIVILLIUS, *Ark. Kemi.*, **2**, 19, 1950
- [5] : C. VERNOCHET, *Thèse de doctorat, Lille, 1997*
- [6] : R. D. SHANNON, *Acta Cryst.*, **A 32**, 751, 1976
- [7] : Ya. N. BLINOVSKOV and A.A. FORTIEV, *Zh. Neorg. Khim.*, **32**, 254, 1987
- [8] : F. ABRAHAM, J.C. BOIVIN, G. MAIRESSE et G. NOWOGROCKI, *Solid State Ionics*, **40-41**, 934, 1990
- [9] : M. E. ARROYO Y DE DOMPABLO, E. MORAN and F. GARCIA-ALVARADO, *First International Conference on Inorganic Materials, 13-19 September, 1998*
- [10] : C. FOLLET-HOUTTEMANE, *Thèse es Sciences Physiques, Lille, 1987*
- [11] : S. GOLDAMMER, A. RUNGE and H. KAHNT, *Solid State Ionics*, **70-71**, 380, 1994

**Fiche résumée**

**Objectif :**

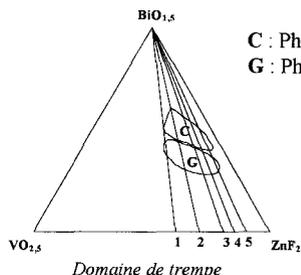
Synthèse et caractérisation de nouvelles phases oxyfluorées cristallisées ou vitreuses dans le système  $Bi_2O_3-V_2O_5-ZnF_2$

**Synthèse :**

Réaction à fusion

Synthèse en tubes de silice par chauffage à l'aide d'une flamme d'un mélange oxygène-gaz de ville

Décomposition complète à l'air des phases obtenues, vers 400°C



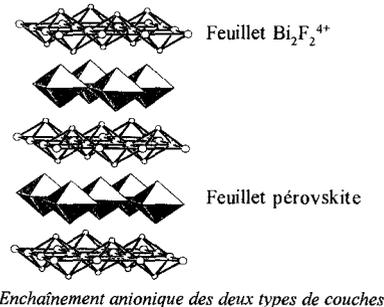
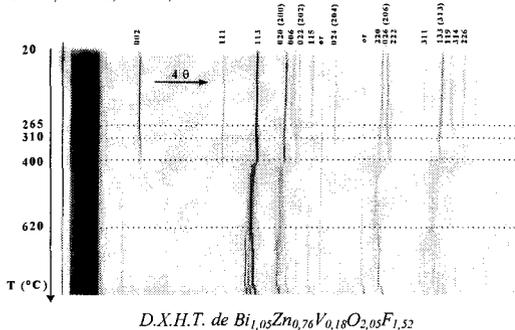
C : Phase cristallisée  
G : Phase vitreuse

- 1 :  $Bi_{2-2x}Zn_{1,2x}V_{0,8x}O_{3-x}F_{2,4x}$
- 2 :  $Bi_{2-2x}Zn_{1,4x}V_{0,6x}O_{3-1,5x}F_{2,8x}$
- 3 :  $Bi_{2-2x}Zn_{1,6x}V_{0,4x}O_{3-2x}F_{3,2x}$
- 4 :  $Bi_{2-2x}Zn_{1,7x}V_{0,3x}O_{3-2,25x}F_{3,4x}$
- 5 :  $Bi_{2-2x}Zn_{1,8x}V_{0,2x}O_{3-2,5x}F_{3,6x}$

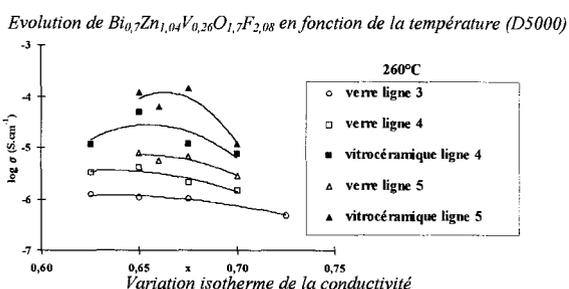
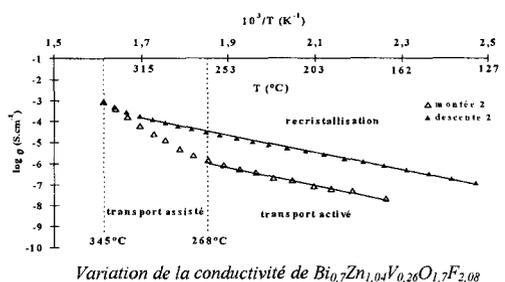
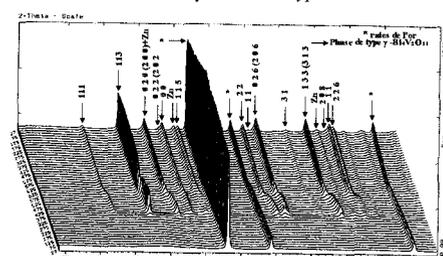
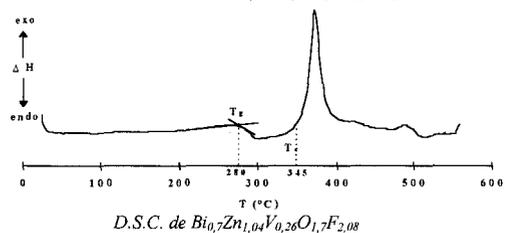
**Caractérisation :**

- Diffraction des rayons X sur poudre (chambre de type Guinier De Wolff et diffractomètre D5000) : pureté des phases et mise en évidence du caractère amorphe
- Diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la température (chambre Guinier-Lenné et diffractomètre D5000 en configuration haute température), analyse thermogravimétrique : stabilité des phases à l'air
- Affinement structural sur poudre de  $Bi_{1,05}Zn_{0,76}V_{0,19}O_{2,05}F_{1,52}$  par la méthode de Rietveld : structure proche de  $Bi_2MoO_6$  (succession de couches  $Bi_2F_2^{4+}$  et de feuillets pérovskites) avec excès de ZnO non visible aux rayons X
- Analyse enthalpique différentielle et analyse thermique différentielle : détermination des températures caractéristiques d'un verre ( $T_g$  et  $T_c$ )
- Spectroscopie Infrarouge et fluorescence X : mise en évidence de l'absence de silice dans les échantillons
- Spectrométrie de diffusion Raman : existence d'un pic de boson à  $50\text{ cm}^{-1}$  pour l'ensemble des échantillons étudiés ; existence pour la phase cristallisée d'une "vitrocéramique" à l'échelle nanométrique caractérisée par un pic mieux défini à  $165\text{ cm}^{-1}$
- Propriétés électriques des verres : mécanisme de transport (assisté et activé) ; recristallisation partielle des verres mettant en évidence un comportement de type vitrocéramique ( $\sigma = 4 \cdot 10^{-4}\text{ S.cm}^{-1}$  à  $260^\circ\text{C}$  pour  $Bi_{0,65}Zn_{1,215}V_{0,135}O_{1,313}F_{2,43}$ )

**Phase C :**



**Phase G :**



**Perspective :** Approfondissement de la structure d'un composé tel que  $Bi_{1,05}Zn_{0,76}V_{0,19}O_{2,05}F_{1,52}$

## CHAPITRE III

### SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE NOUVELLES PHASES OXYFLUORÉES À BASE DE BISMUTH, PLOMB ET/OU CADMIUM

Cette étude constitue la suite de la thèse de F. Désanglois<sup>[1]</sup>, qui a synthétisé en tubes de silice un grand domaine vitreux dans le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$ . En utilisant le même type de synthèse, nous avons voulu mettre en évidence d'une part l'influence de la substitution de CdO par PbO d'où l'étude du diagramme  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ , d'autre part l'influence de la substitution de CdO et de  $\text{PbF}_2$  respectivement par PbO et par  $\text{CdF}_2$  d'où l'étude du diagramme  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CdF}_2$ .

Après quelques rappels bibliographiques sur les différents diagrammes déjà étudiés, nous présenterons la méthode de synthèse utilisée et les différents résultats obtenus.

### **III-1 : Rappels bibliographiques**

Nous rappellerons brièvement les différentes études réalisées sur des binaires tels que  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ <sup>[2]</sup>,  $\text{PbO-PbF}_2$ <sup>[3]</sup> ainsi que celles effectuées sur des systèmes tels que  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ <sup>[4]</sup>,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-CdF}_2$ <sup>[5]</sup>.

Il faut également signaler que ces études ont permis de mettre en évidence des oxyfluorures aux propriétés électriques intéressantes. A titre d'exemple, le composé  $\text{Bi}_{0,6}\text{Pb}_{1,4}\text{O}_{1,6}\text{F}_{1,4}$  appartenant au système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ <sup>[4]</sup>, manifeste une conductivité de l'ordre de  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $300^\circ\text{C}$ .

#### **III-1-1 : Les binaires $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ et $\text{PbO-PbF}_2$**

##### ***III-1-1-1 : Le binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$***

Le binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  a été étudié par J. C. Boivin<sup>[2]</sup>. Les différents composés et phases obtenus sont représentés à la figure III-1.

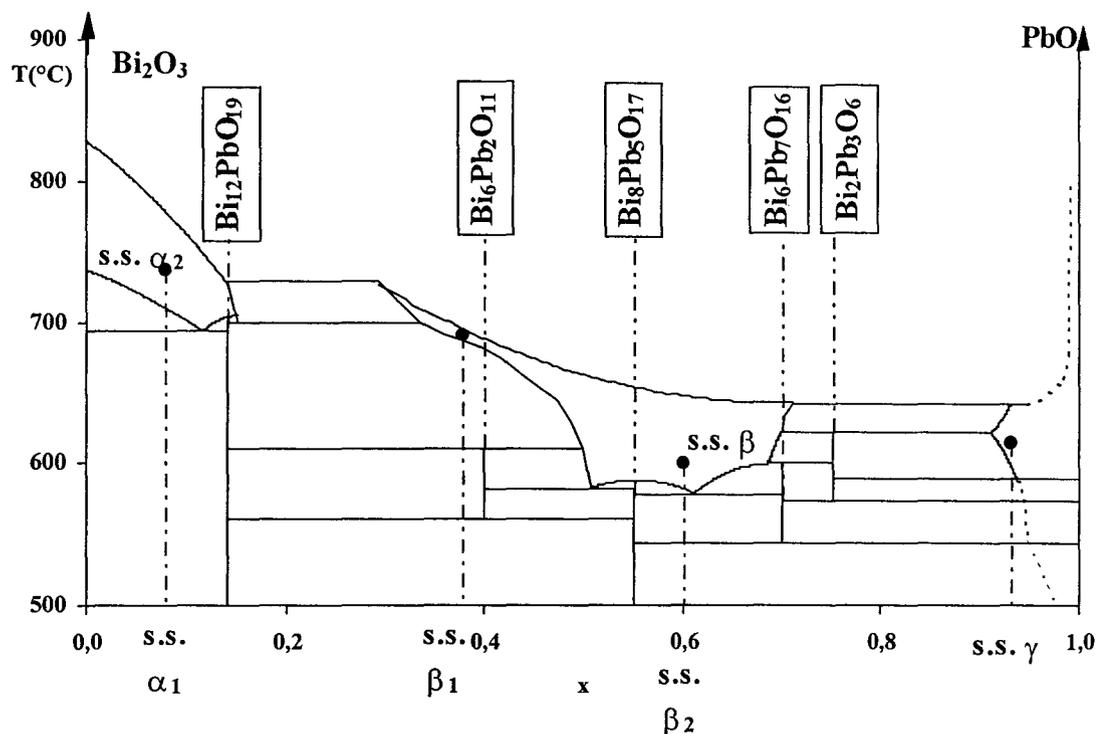


Figure III-1 : Domaine d'existence des différentes phases dans le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$

Cette étude a révélé l'existence de :

❖ cinq composés définis :

-  $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$  de symétrie cubique centrée. Les données obtenues par diffraction des rayons X sur poudre sont analogues à celles des phases sillénites  $\text{Bi}_{12}\text{MeO}_{20}$  (avec  $\text{Me} = \text{Si}, \text{Ge} \dots$ ). Le paramètre  $a$  vaut  $10,249 \text{ \AA}$ .

-  $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$  de symétrie monoclinique et de paramètres  $a = 20,38(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,564(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 25,86(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 118,9(3)^\circ$ .

-  $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Bi}_6\text{Pb}_7\text{O}_{16}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$  de mailles non déterminées.

❖ six solutions solides pouvant se diviser en deux groupes selon leur stabilité thermique.

Les phases stables à haute température :

- la phase  $\alpha_2$  de symétrie cubique à faces centrées. Elle possède une structure fluorine déficitaire en anions :  $a = 5,641(9) \text{ \AA}$  pour  $\text{Bi}_{0,974}\text{Pb}_{0,026}\text{O}_{1,487}$  à  $720^\circ\text{C}$ .

- la phase  $\beta$  de symétrie cubique centrée ayant le paramètre  $a = 4,37 \text{ \AA}$  pour  $\text{Bi}_{0,666}\text{Pb}_{0,333}\text{O}_{1,333}$  à  $600^\circ\text{C}$ .

- la phase  $\gamma$  se forme par chauffage, à partir de 580°C. Elle dérive directement de PbO orthorhombique.

Les phases métastables à température ambiante s'obtenant par trempe des précédentes :

- la phase  $\alpha_1$  : forme métastable de  $\alpha_2$ . Elle est de symétrie cubique centrée (analogue à  $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ ).

- la phase  $\beta_1$  obtenue par trempe de la solution solide  $\beta$ . Elle est de symétrie monoclinique analogue à  $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ .

- la phase  $\beta_2$  qui s'obtient aussi à partir de la forme  $\beta$  mais pour des compositions plus riches en PbO. Elle est de symétrie quadratique, analogue à  $\alpha$ -PbO avec les paramètres  $a = 4,075(5) \text{ \AA}$  et  $c = 4,989(5) \text{ \AA}$  pour  $\text{Bi}_{0,666} \text{Pb}_{0,333} \text{O}_{1,333}$ .

La solution solide  $\beta$  possède d'intéressantes propriétés de conduction par ions  $\text{O}^{2-}$ [6]. Les valeurs obtenues pour  $\sigma$  sont proches de  $1 \text{ S.cm}^{-1}$  à 600°C. Cette valeur de conductivité est comparable à celles obtenues, au voisinage de 1000°C, pour les zircons stabilisées.

Différentes études ont été réalisées sur la formation de verres le long du binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -PbO<sup>[7-10]</sup>. La plupart des résultats obtenus montrent que, pour la formation de ces verres, il est nécessaire d'apporter un élément formateur de verres tel que  $\text{Si}^{4+}$  en de faibles quantités. En effet, une étude sans formateur de verres, entreprise par W.H. Dumbaugh<sup>[11]</sup> n'a pas permis de mettre en évidence un verre pur sur ce binaire. Suivant les compositions choisies, la présence de verre est inférieure à 50 %.

Cependant, Y. B. Dimitriev et V. T. Mihailova<sup>[12]</sup> ont exploré le binaire et synthétisé des verres, par hypertrempe, pour des compositions comprises entre 10 % et 80 % molaire en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Les valeurs de  $T_g$  varient de 210-500°C selon la composition et les valeurs de  $T_c$  sont comprises entre 225 et 535°C.

### **III-1-1-2 : Le binaire PbO-PbF<sub>2</sub>**

Dans le système PbO-PbF<sub>2</sub>, le composé défini  $\text{Pb}_2\text{OF}_2$  a été isolé par A. Byström<sup>[3]</sup>. La structure a été déterminée par cet auteur et confirmée par B. Aurivillius<sup>[13]</sup>. La symétrie est quadratique (G.S. :  $P4_2/nmc$ ). La structure cristalline présente des analogies avec celle de

$\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les paramètres déterminés par B. Aurivillius<sup>[13]</sup> sont les suivants :  $a = 8,155 \text{ \AA}$  et  $c = 5,722 \text{ \AA}$ .

Une étude de formation des verres à partir du système PbO-PbF<sub>2</sub> a été réalisée par B. G. Rao et coll.<sup>[14]</sup>. Les préparations sont réalisées en utilisant Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> comme oxyde de départ et PbF<sub>2</sub>. Cette étude a mis en évidence l'existence de verres le long du binaire, contenant 20 à 70 % en moles de PbF<sub>2</sub>. Les verres ont été synthétisés dans des tubes de quartz par chauffage avec une flamme d'oxyacétylène, à une température d'environ 700°C pendant 2 à 3 minutes. Ils ont été obtenus par trempe du mélange porté à la fusion, sur une plaque d'acier poli. Bien qu'aucune réaction n'ait été observée entre le verre et le tube de silice, le degré d'incorporation de silice dans le verre est estimé à 4 % molaire par pesée du tube avant et après expérience. Cette impureté, entraînée par les conditions de chauffage (temps et température), semble nécessaire à la formation du verre car aucune autre méthode ne permet d'obtenir la phase vitreuse.

La température de transition vitreuse varie de 190°C à 270°C suivant la composition, celle de recristallisation de 270 à 340°C. Ces températures sont résumées dans le tableau III-1.

Composition	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)
PbO <sub>0,3</sub> F <sub>1,4</sub>	187	272
PbO <sub>0,4</sub> F <sub>1,2</sub>	214	336
PbO <sub>0,5</sub> F	218	311
PbO <sub>0,6</sub> F <sub>0,8</sub>	241	315
PbO <sub>0,7</sub> F <sub>0,6</sub>	264	301
PbO <sub>0,8</sub> F <sub>0,4</sub>	272	301

**Tableau III-1 :** Variation des températures caractéristiques des verres en fonction de la composition le long du binaire PbO-PbF<sub>2</sub>

Le tableau III-2 rassemble les valeurs de conductivité observées à 160°C par ces auteurs pour les différents verres.

Composition	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> ) à 160°C
PbO <sub>0,3</sub> F <sub>1,4</sub>	10 <sup>-6</sup>
PbO <sub>0,5</sub> F	3.10 <sup>-7</sup>
PbO <sub>0,7</sub> F <sub>0,6</sub>	7.10 <sup>-8</sup>
PbO <sub>0,8</sub> F <sub>0,4</sub>	2.10 <sup>-9</sup>

**Tableau III-2 :** Variation de la conductivité à 160°C le long du binaire PbO-PbF<sub>2</sub>, lors de la synthèse de composés vitreux

D'autres études ont été effectuées sur les systèmes à base de PbO et PbF<sub>2</sub>. J. Coon et J. E. Shelby<sup>[15]</sup> mettent en évidence des composés vitreux pour les compositions (65-x)PbO - xPbF<sub>2</sub> - 35SiO<sub>2</sub> avec 2 < x < 25. Les différents mélanges sont synthétisés en creusets de silice à 800°C pendant 5 à 10 minutes, puis trempés sur une plaque d'acier à température ambiante. Les valeurs de T<sub>g</sub> sont comprises entre 325°C et 235°C et diminuent avec le taux de PbF<sub>2</sub>. Les valeurs de conductivité ionique sont de l'ordre de 10<sup>-13</sup> à 10<sup>-8</sup> S. cm<sup>-1</sup> à 100°C et augmentent avec le taux de PbF<sub>2</sub>.

S. Goldammer et coll.<sup>[16]</sup> ont étudié le système SiO<sub>2</sub>-PbO-PbF<sub>2</sub> et ont mis en évidence des verres pour les compositions (20 + x)SiO<sub>2</sub> - (80-x-y)PbO - yPbF<sub>2</sub> avec (0 < x < 30% mol) et (0 < y < 35% mol). Ils ont étudié la conductivité de vitrocéramiques obtenues à partir des verres. La valeur de conductivité pour le composé Pb<sub>0,667</sub>Si<sub>0,333</sub>O<sub>1,183</sub>F<sub>0,3</sub> à l'état de vitrocéramique est égale à 8,3.10<sup>-6</sup> S.cm<sup>-1</sup> à 140°C.

### III-1-2 : Le système Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-PbF<sub>2</sub>

Ce système a été étudié par C. Follet-Houttemane<sup>[4]</sup>. La figure III-2 représente les domaines de stabilité des phases de ce système.

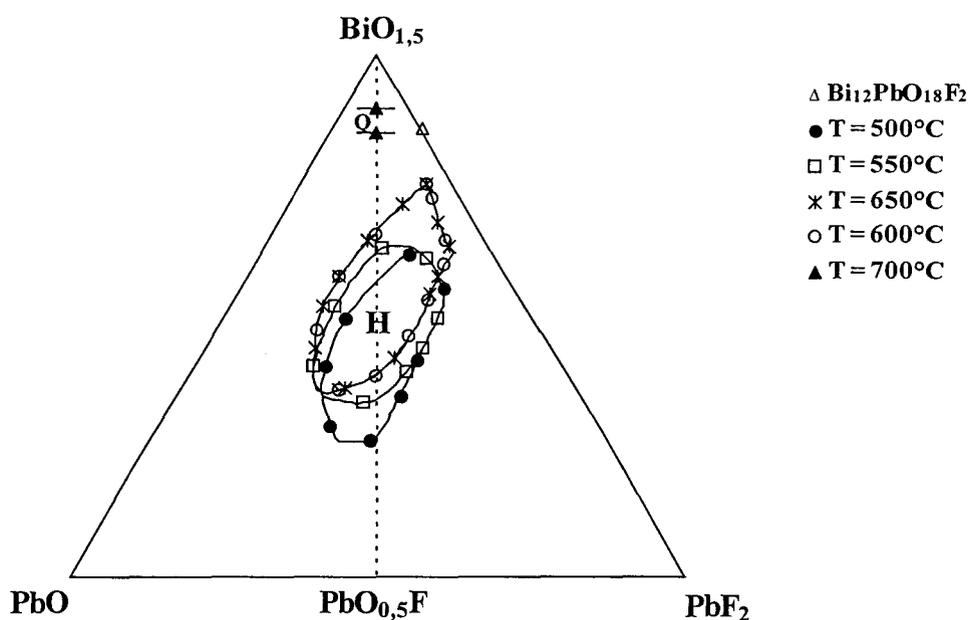


Figure III-2 : Domaine de trempe des phases H et Q d'après C. Follet-Houttemane

Deux solutions solides notées H et Q et un composé défini sur le binaire  $\text{BiO}_{1,5}\text{-PbF}_2$  de formule  $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{18}\text{F}_2$  ont été mis en évidence. La synthèse a été réalisée en tubes d'or scellés portés à différentes températures (entre 500 et 700°C). Ces tubes sont ensuite trempés à l'eau.

Le composé défini  $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{18}\text{F}_2$  est obtenu à 650°C. Ce composé cristallise avec une maille quadratique dans le groupe d'espace  $P4_2/nmc$ . Les paramètres de maille sont les suivants :

$$a = 7,676(1) \text{ \AA} \text{ et } c = 17,739(2) \text{ \AA}.$$

La première solution solide, notée Q, existe dans la partie riche en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Elle possède une symétrie quadratique de structure apparentée à  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ( $a = 7,722(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 5,774(4) \text{ \AA}$  pour  $\text{Bi}_{1,778}\text{Pb}_{0,222}\text{O}_{2,778}\text{F}_{0,222}$ ), avec la présence de surstructures<sup>[17]</sup>. Elle se décompose à 400°C. Les conductivités de différents échantillons de cette phase sont modestes. La moyenne des valeurs se situe aux environs de  $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  à 400°C.

La seconde solution solide, notée H, est beaucoup plus étendue que la phase Q. Elle cristallise dans une maille de symétrie hexagonale, isotype de  $\text{A-La}_2\text{O}_3$  ( $a = 4,100(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,088(2) \text{ \AA}$  pour  $\text{BiPbO}_2\text{F}$  ; G.S. :  $P\bar{3}m1$ ). Elle est stable jusqu'à 400°C. Les valeurs de conductivité sont beaucoup plus intéressantes que celles de la phase Q précédemment citée.

En effet, la conductivité ionique est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle de la phase quadratique,  $\sigma \approx 2.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $300^\circ\text{C}$ , pour le composé  $\text{Bi}_{0,52}\text{Pb}_{1,48}\text{O}_{1,52}\text{F}_{1,48}$ <sup>[4]</sup>. Elle dépend principalement du taux d'ions fluorures. Une étude détaillée a permis de définir les chemins de conduction au sein de la structure.

Une autre méthode de synthèse a été utilisée par A. Descamps<sup>[18]</sup>, au cours d'un travail préliminaire réalisé au laboratoire. Elle s'inspire de celle décrite par B. G. Rao et coll.<sup>[14]</sup>. Cette méthode de synthèse a permis de mettre en évidence un large domaine d'existence d'une phase vitreuse représenté à la figure III-3.

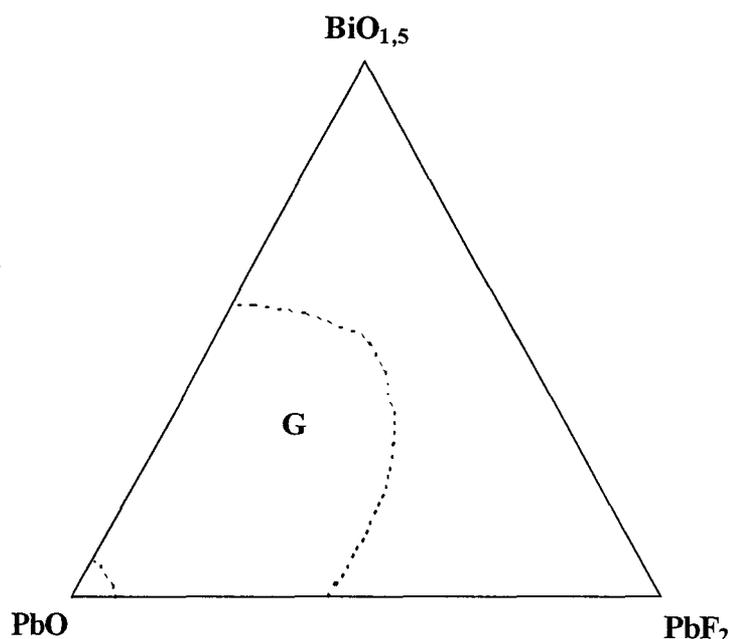


Figure III-3 : Domaine de trempe de la phase vitreuse

Des mesures préliminaires de conductivité ont été effectuées et ont révélé l'intérêt de ces phases ( $\sigma = 4.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $200^\circ\text{C}$  pour  $\text{PbO}_{0,58}\text{F}_{0,85}$ ).

Le but de notre travail sur le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$  a été de déterminer plus précisément les limites d'existence de la phase vitreuse et d'étudier en détail les propriétés de conduction.

### III-1-3 : Le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-CdF}_2$

Ce système a été étudié par A. Aftati<sup>[5]</sup> en tubes d'or scellés. Le traitement thermique est suivi d'une trempe à l'air. La figure III-4 résume les résultats obtenus.

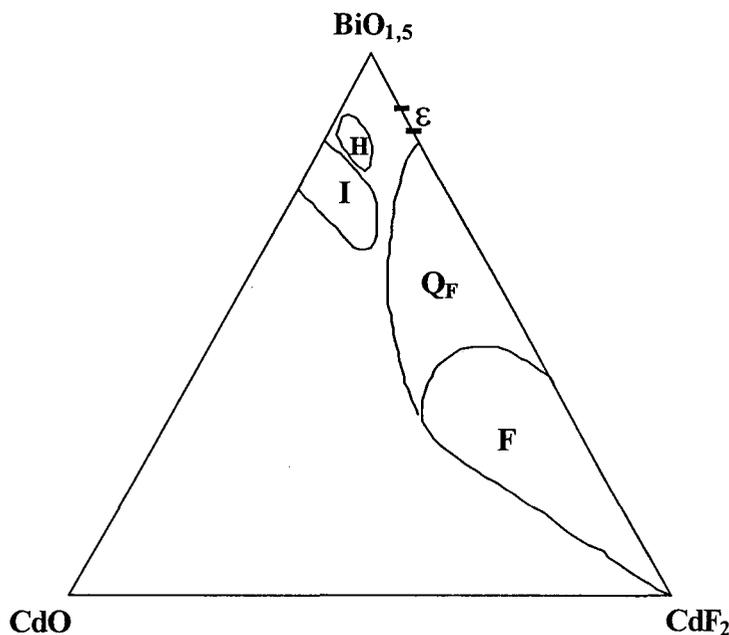


Figure III-4 : Domaine d'existence des phases  $\epsilon$ ,  $I$ ,  $H$ ,  $F$  et  $Q_F$

Sur le binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdF}_2$ , deux phases notées  $\epsilon$  et  $F$  ont été mises en évidence.

La phase  $\epsilon$ ,  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{O}_{1,5(1-x)}\text{F}_x$  pour  $0,1 \leq x \leq 0,143$ , du côté riche en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  apparaît pure entre  $630^\circ\text{C}$  et  $750^\circ\text{C}$ . Les limites de son domaine évoluent peu avec la température entre  $630$  et  $690^\circ\text{C}$ , puis diminuent rapidement jusqu'à  $750^\circ\text{C}$ , température à laquelle la phase correspond à la composition  $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{CdF}_2$ . Cette phase est stable de la température ambiante à  $410^\circ\text{C}$ . La phase  $\epsilon$  s'apparente aux phases rhomboédriques de type  $\text{BiSrO}$ <sup>[19]</sup>.

La phase  $F$  est de type fluorine.  $\text{CdF}_2$  est progressivement substitué par  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  jusqu'à  $x = 0,57$  (formulation des composés :  $\text{Bi}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}_{1,5(1-x)}\text{F}_{2x}$ ). Lorsque  $x$  devient supérieur à  $0,57$ , la maille cubique se déforme en une maille quadratique  $Q_F$  ( $0,57 < x \leq 0,166$ ), dont le spectre de diffraction X présente des raies de surstructure d'ordre 2 selon  $a$  et  $b$ . Les paramètres de cette maille sont liés à celui de la fluorine par les relations :  $a_Q = 2a_F$  et  $c_Q = a_F$

Dans le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-CdF}_2$ , trois phases, notées I, H et F ont pu être identifiées.

La phase I ne se forme qu'à partir de  $650^\circ\text{C}$ . Elle correspond à l'extension de la phase I apparaissant dans le binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ <sup>[5,20]</sup>, du côté riche en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Elle est de symétrie cubique centrée (G.S. :  $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ ). Sa conductivité est faible malgré la substitution de  $\text{O}^{2-}$  par  $\text{F}^-$ ,  $\sigma_{(270^\circ\text{C})} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  pour le composé  $\text{Bi}_{1,42}\text{Cd}_{0,58}\text{O}_{2,646}\text{F}_{0,128}$ . Ce comportement peut être expliqué par le faible taux de substitution de l'ion fluorure.

La phase H est isotype de la phase H mise en évidence par C. Follet-Houttemane<sup>[4]</sup> dans le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ . L'étroitesse de son domaine d'existence n'a pas permis de réaliser des mesures de conductivité.

La phase F correspond à l'extension au sein du ternaire de la phase F du binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdF}_2$ . Les propriétés électriques de cette phase sont intéressantes :  $\sigma_{(250^\circ\text{C})} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  pour le composé  $\text{Bi}_{0,8}\text{Cd}_{1,2}\text{O}_{1,2}\text{F}_{2,4}$ <sup>[5]</sup>.

### III-1-4 : Le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$

Ce système a été récemment étudié par F. Désanglois<sup>[1]</sup>, en utilisant deux types de synthèse. La première synthèse a été réalisée en tubes d'or scellés à des températures comprises entre  $600$  et  $750^\circ\text{C}$ , suivie d'une trempe à l'eau. La figure III-5 représente le domaine d'existence de ces différentes phases à  $750^\circ\text{C}$ .

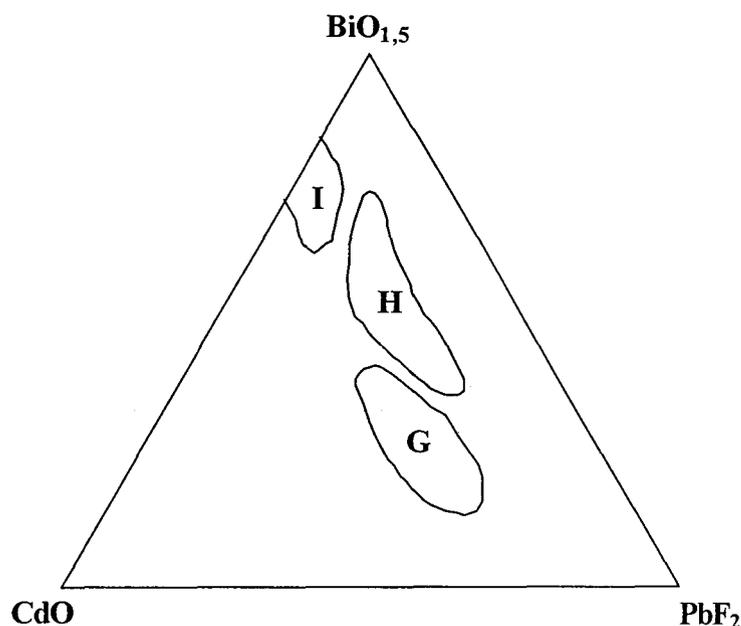


Figure III-5 : Domaine de trempe des phases I, H et G à  $750^\circ\text{C}$



Trois phases ont été mises en évidence. La première, notée I, est de symétrie cubique centrée et de type anti  $\alpha$ -AgI. Elle constitue le prolongement de la phase I du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -CdO mis en évidence par A. Aftati<sup>[5]</sup> et T. Graia<sup>[20]</sup>. Cette phase existe dans la partie du diagramme riche en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Elle présente aussi de faibles performances électriques, de l'ordre de  $6.10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $250^\circ\text{C}$  pour  $\text{Bi}_{0,79}\text{Cd}_{0,19}\text{Pb}_{0,02}\text{O}_{1,375}\text{F}_{0,04}$ , comme pour la phase I du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -CdO à basse température.

La phase H est de symétrie trigonale, isotype de la phase H mise en évidence par C. Follet-Houttemane<sup>[4]</sup> dans le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -PbO-PbF<sub>2</sub>. Les valeurs de conductivité obtenues pour cette phase sont plus élevées que pour la phase I, de l'ordre de  $6.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $250^\circ\text{C}$ , pour le composé  $\text{Bi}_{0,644}\text{Cd}_{0,475}\text{Pb}_{0,881}\text{O}_{1,441}\text{F}_{1,762}$ .

La phase vitreuse, notée G, existe du côté le plus riche en PbF<sub>2</sub>. La phase recristallisée à partir des verres est également de symétrie trigonale. Les mesures de conductivité effectuées sur ces verres ont montré des valeurs de  $\sigma$  intéressantes,  $\sigma$  vaut  $2,2.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $150^\circ \text{C}$  pour  $\text{Bi}_{0,34}\text{Cd}_{0,581}\text{Pb}_{1,079}\text{O}_{1,091}\text{F}_{2,158}$ .

Le second type de synthèse utilisé est celui cité par B. G. Rao et coll.<sup>[14]</sup>, en tubes de silice. Il a permis d'agrandir le domaine d'existence de la phase vitreuse vers  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  par une trempe plus efficace. Le domaine d'existence de cette phase vitreuse, notée G', est présenté à la figure III-6.

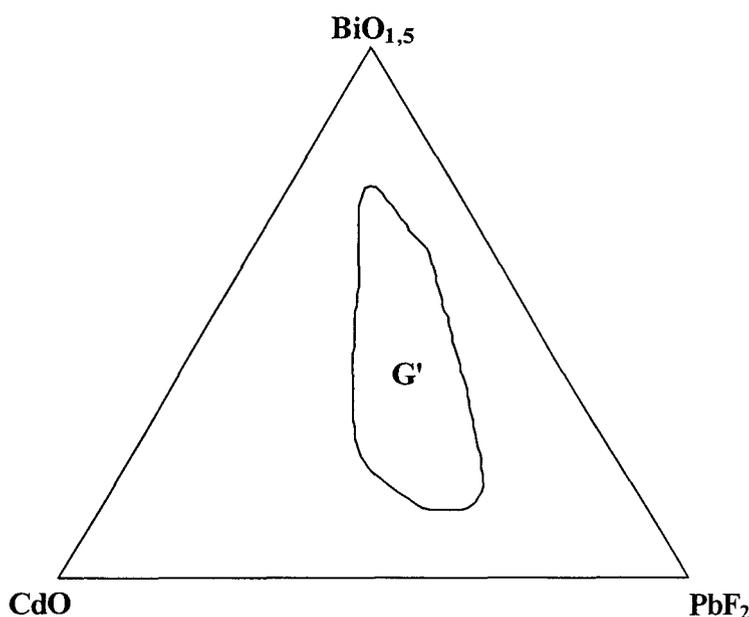


Figure III-6 : Domaine de trempe de la phase G' synthétisée en tubes de silice

Les mesures de conductivité entreprises sur la phase G' ont montré que les valeurs de  $\sigma$  obtenues sont du même ordre de grandeur que celles de la phase G. La phase recristallisée de G' est également isotype à H.

Une étude par spectroscopie Raman a montré que la phase H, synthétisée en tubes d'or scellés, n'est en fait qu'un verre en cours de recristallisation. Elle n'apparaît pas directement en tubes de silice, compte tenu de la plus grande vitesse de trempe obtenue grâce à ce type de synthèse.

### III-1-5 : Le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CdF}_2$

Une étude de ce diagramme a été réalisée par J. Fu<sup>[21]</sup>. Les échantillons, introduits dans des creusets de platine, sont chauffés à 1000°C pendant 20 minutes dans un four électrique. Le mélange est ensuite versé dans un récipient en acier.

Un domaine vitreux a été mis en évidence (Figure III-7).

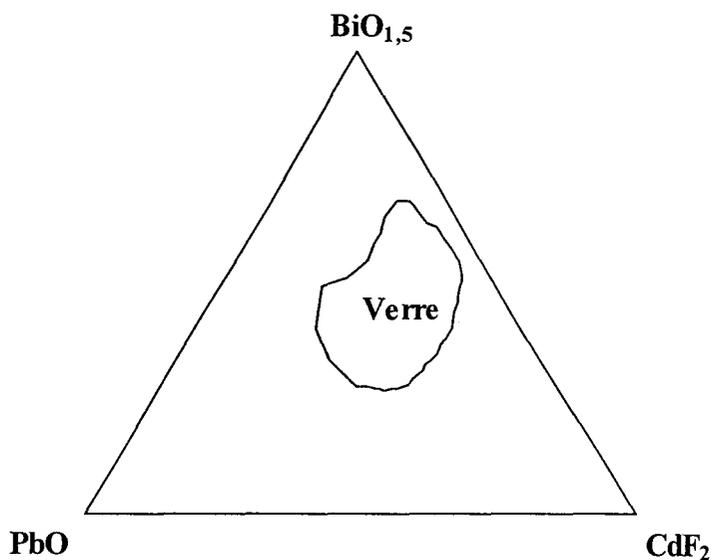


Figure III-7 : Domaine de trempe de la phase vitreuse dans le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CdF}_2$  (J. Fu<sup>[21]</sup>)

Cependant, aucune étude sur les propriétés de conduction n'a été effectuée par cet auteur.

Une étude préliminaire des conductivités a été réalisée par F. Désanglois et C. Follet-Houttemane<sup>[22]</sup>. La synthèse a été effectuée selon la méthode mise au point par

A. Descamps<sup>[18]</sup> et F. Désanglois<sup>[1]</sup>. La figure III-8 représente les limites du domaine vitreux, noté G.

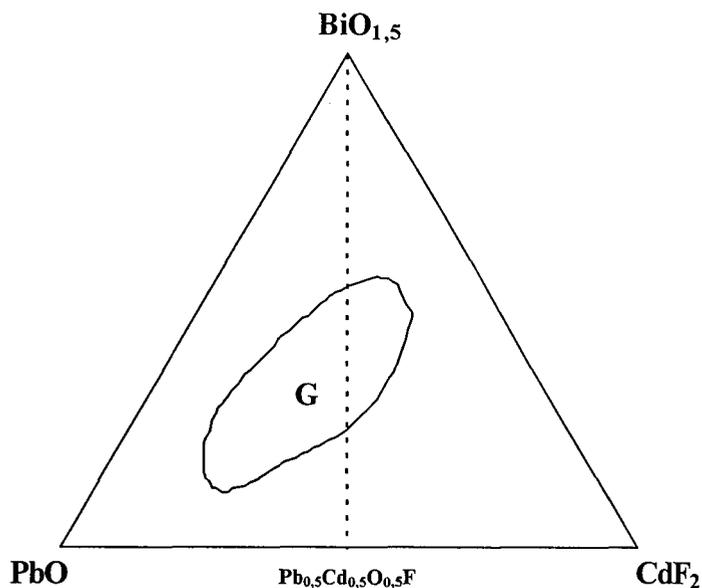


Figure III-8 : Limites de trempe du domaine G (F. Désanglois et C. Follet-Houttemane<sup>[22]</sup>)

Dans cette étude, seule la ligne centrale  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Pb}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_{0,5}\text{F}$  a fait l'objet d'une étude approfondie. Quelques lignes de pseudo-binaires ont été explorées de part et d'autre de cette ligne. L'examen des limites montre que la localisation du domaine vitreux est différente de celle trouvée par J. Fu. En effet, les limites sont déplacées vers PbO. Ces différences viennent sans nul doute de la méthode de préparation des échantillons. Le temps de synthèse noté par J. Fu est supérieur à celui de F. Désanglois et al.<sup>[22]</sup>. Dans les travaux de J. Fu, aucun contrôle de la quantité de fluor, présent dans les verres, n'a pas été réalisé. S'il y a eu perte de fluor, comme nous le pensons, ses limites réelles seraient alors déplacées vers PbO et seraient plus proches de celles de F. Désanglois et al.<sup>[22]</sup>.

Les mesures de conductivité réalisées sur trois échantillons ont montré que ces composés manifestaient une conductivité ionique intéressante puisque  $\sigma$  est égale à  $3.10^{-5}$   $\text{S.cm}^{-1}$  à  $150^\circ\text{C}$  pour  $\text{Bi}_{0,6}\text{Pb}_{0,7}\text{Cd}_{0,7}\text{O}_{1,6}\text{F}_{1,4}$  avec une énergie d'activation égale à 0,66 eV.

Compte tenu de l'étude réalisée sur le diagramme  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$ , et des propriétés de conduction manifestées par les matériaux de ce diagramme et du manque d'informations sur les verres du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CdF}_2$ , nous nous sommes intéressés à une étude plus complète de ce diagramme, tout en s'appuyant sur l'expérience acquise lors de l'étude de F. Désanglois<sup>[1,22]</sup>.

**III-2- : Produits de départ****III-2-1 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3$** 

Les caractéristiques de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sont décrites dans le chapitre I.

**III-2-2 :  $\text{PbO}$** 

$\text{PbO}$  existe sous deux formes allotropiques :

-  $\alpha$ - $\text{PbO}$  (dénommé  $\text{PbO}$  rouge) de symétrie quadratique (G.S. :  $P4/nmm$ ). Les paramètres de maille de  $\alpha$ - $\text{PbO}$  valent<sup>[23]</sup> :  $a = 3,975 \text{ \AA}$  et  $c = 5,023 \text{ \AA}$ .

-  $\beta$ - $\text{PbO}$  (dénommé  $\text{PbO}$  jaune) de symétrie orthorhombique (G.S. :  $Pbma$ ). Ses paramètres de maille sont les suivants<sup>[23]</sup> :  $a = 5,891 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,755 \text{ \AA}$  et  $c = 5,849 \text{ \AA}$ .

$\alpha$ - $\text{PbO}$  se transforme en  $\beta$ - $\text{PbO}$  par chauffage au-dessus de  $500^\circ\text{C}$ .

Les données résultant du diffractogramme de  $\beta$ - $\text{PbO}$  sont rappelées dans le tableau III-3.

$h\ k\ l$	$d$	$I/I_0$	$h\ k\ l$	$d$	$I/I_0$
1 0 0	5,893	6	2 2 0	1,855	24
1 1 1	3,067	100	2 1 2		
2 0 0	2,946	31	0 2 2	1,797	14
0 0 2	2,744	28	3 1 1	1,724	15
1 0 2	2,493	<1	1 1 3	1,640	13
0 2 0	2,377	20	3 0 2	1,596	<1
2 1 1	2,278	<1	2 2 2	1,534	9
1 1 2	2,203	<1	3 1 2	1,514	2
2 0 2	2,008	12	1 3 1	1,474	11
3 0 0	1,963	2	4 0 0		

**Tableau III-3 : Données de diffraction X de  $\text{PbO}$  jaune**

$$a = 5,891 \text{ \AA}, b = 4,775 \text{ \AA}, c = 5,849 \text{ \AA}$$

PbO utilisé est un produit Aldrich titrant à 99,9 % de pureté. Il correspond essentiellement à la variété de PbO jaune. Avant d'être utilisé pour les synthèses, PbO est traité à 600° C pendant plusieurs heures afin de réduire les traces de Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pouvant se former à plus basse température. Après ce traitement, PbO se trouve exclusivement sous forme β.

### III-2-3 : PbF<sub>2</sub>

PbF<sub>2</sub> existe sous deux formes allotropiques : α et β PbF<sub>2</sub>

- La forme α-PbF<sub>2</sub> est de symétrie orthorhombique (G.S. : Pmnb)

Ses paramètres de maille sont égaux à <sup>[24]</sup> :  $a = 7,6357\text{Å}$

$$b = 6,4269\text{Å}$$

$$c = 3,891\text{Å}$$

Les données de diffraction X de α-PbF<sub>2</sub> sont rappelées dans le tableau III-4.

h k l	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	h k l	d(Å)	I/I <sub>0</sub>
200	3,818	10	121	2,357	31
101	3,467	26	301	2,130	22
210	3,282	100	311	2,022	9
020	3,213	40	002	1,945	7
111	3,051	57	400	1,909	16
220	2,459	5	230	1,868	18

Tableau III-4 : Données de diffraction X de α-PbF<sub>2</sub>

$$a = 7,6357\text{Å}, b = 6,4269\text{Å}, c = 3,891\text{Å}$$

- La forme β-PbF<sub>2</sub> est de symétrie cubique (G.S. : Fm3m), de type fluorine. Elle est obtenue par chauffage de α-PbF<sub>2</sub> à l'abri de l'air à 200°C.

Le paramètre de maille a de la variété β vaut <sup>[25]</sup> :  $a = 5,94\text{Å}$ .

PbF<sub>2</sub> utilisé est un produit Alfa Johnson Matthey de pureté 99,9 %, correspondant à la variété orthorhombique. PbF<sub>2</sub> ne nécessite aucun traitement préalable.

**III-2-4 : CdF<sub>2</sub>**

CdF<sub>2</sub> possède une symétrie cubique de type fluorine (G.S. : Fm3m). Le paramètre de la maille cristalline vaut  $a = 5,3895 \text{ \AA}^{[26]}$ .

Les données de diffraction X sont rappelées dans le tableau III-5.

<b>h k l</b>	<b>d</b>	<b>I/I<sub>0</sub></b>
1 1 1	3,11	100
2 0 0	2,69	25
2 2 0	1,91	60
3 1 1	1,62	40
2 2 2	1,55	5
4 0 0	1,35	7
3 3 1	1,24	12
4 2 0	1,20	7
4 2 2	1,10	10
5 1 1	1,04	8

**Tableau III-5 : Données de diffraction X de CdF<sub>2</sub> :  $a = 5,3895 \text{ \AA}$**

Tout comme PbF<sub>2</sub>, CdF<sub>2</sub> ne nécessite aucun traitement préalable.

CdF<sub>2</sub> utilisé est un produit Alpha Johnson Matthey ultrapure.

**III-3 : Synthèse et caractérisation de la phase**

La synthèse et la caractérisation des composés sont les mêmes pour les deux diagrammes étudiés.

**III-3-1 : Synthèse**

La méthode de la synthèse utilisée est semblable à celle décrite dans le chapitre II lors de la préparation des verres appartenant au système Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnF<sub>2</sub>.

Les différents composés de départ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbF}_2$  ou  $\text{CdF}_2$ ) sont pesés en proportions stoechiométriques et broyés en mortier d'agate. Le mélange obtenu (environ 1 g) est alors introduit dans un creuset de silice et chauffé à l'air, à l'aide d'une flamme d'un mélange oxygène-gaz de ville aux environs de  $600^\circ\text{C}$ . Différents essais effectués sur le binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{PbO}$  et dans le ternaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{PbO}$ - $\text{PbF}_2$  ont été réalisés afin de déterminer le meilleur temps de synthèse de verres. Des temps de chauffage d'une minute conduisent systématiquement pour les composés du binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{PbO}$  à des mélanges de phases cristallisées appartenant au diagramme  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{PbO}$ . Pour les composés du ternaire, un domaine de phase hexagonale correspondant à la phase H étudiée en tubes d'or scellés par C. Follet-Houttemane<sup>[4]</sup> a été isolé. Pour des temps de synthèse de trois minutes, des phases amorphes ont été obtenues.

C'est donc cette durée qui a été choisie pour les deux diagrammes étudiés.

Après réaction, le liquide est versé le plus rapidement possible sur une surface froide telle une nacelle d'or posée sur de la glace. Les produits obtenus se présentent sous forme de billes transparentes. Pour les échantillons contenant du fluor, aucun dégagement gazeux n'a été constaté.

### **III-3-2 : Caractérisation des phases**

La diffraction des rayons X, à l'aide d'une chambre Guinier de Wolff, permet de vérifier l'obtention ou non d'un composé amorphe.

Les pertes de masses sont contrôlées par analyse thermogravimétrique (A.T.G.). La stabilité thermique des échantillons est déterminée par analyse enthalpique différentielle (D.S.C.) et par diffraction des rayons X haute température, à l'aide d'une chambre Guinier-Lenné.

Une réaction avec le creuset de synthèse étant fortement envisageable, la présence de silice est vérifiée par fluorescence X (Annexe D).

Pour certains composés contenant du fluor, le dosage des ions  $\text{F}^-$  est réalisé par électrode spécifique (Annexe E).

### III-4 : Le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$

#### III-4-1 : Limites de trempe du domaine vitreux

Pour délimiter le domaine vitreux, appelé G, les binaires  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ ,  $\text{PbO-PbF}_2$  ainsi que de nombreuses lignes de pseudo-binaires de type  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}_{1-x}\text{F}_{2x}$  ont été étudiées.

Dans la suite du mémoire pour pouvoir comparer les différents travaux entre eux, il a été choisi d'écrire la formulation des verres en gardant constant le nombre de cations et égal à 2.

La figure III-9 représente les limites de trempe du domaine vitreux, noté G.

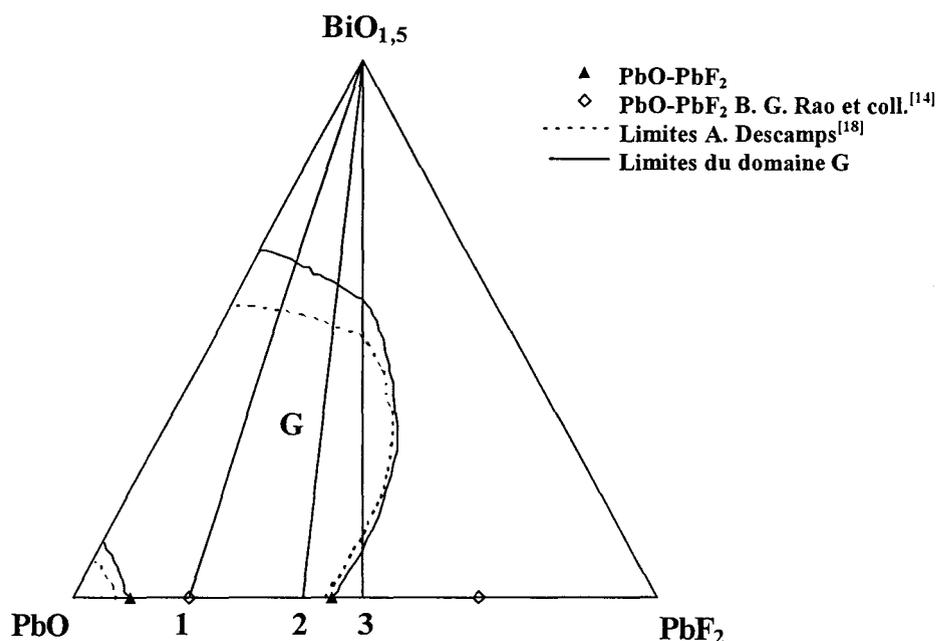


Figure III-9 : *Domaine de trempe de la phase G*

Les lignes 1, 2 et 3 correspondent à des lignes de pseudo-binaire de formulation suivante :

- pseudo-binaire 1 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(0,4PbF}_2\text{,1,6PbO)} : \text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{2x}\text{O}_{3-1,4x}\text{F}_{0,8x}$
- pseudo-binaire 2 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(0,8PbF}_2\text{,1,2PbO)} : \text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{2x}\text{O}_{3-1,8x}\text{F}_{1,6x}$
- pseudo-binaire 3 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(PbF}_2\text{,PbO)} : \text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{2x}\text{O}_{3-2x}\text{F}_{2x}$

Afin de pouvoir comparer avec les résultats obtenus par A. Descamps<sup>[18]</sup> et par B. G. Rao et coll.<sup>[14]</sup>, leurs limites de trempe sont également reportées sur la figure III-9.

Sur le binaire  $\text{PbO-PbF}_2$ , les limites ( $0,1 \leq x \leq 0,45$ ) sont comparables à celles de A. Descamps<sup>[18]</sup> ( $0,07 \leq x \leq 0,435$ ), la formulation des composés étant du type  $\text{Pb}_2\text{O}_{(2-2x)}\text{F}_{4x}$ . Les résultats obtenus par B. G. Rao et coll.<sup>[14]</sup> sont nettement différents,  $0,2 \leq x \leq 0,7$ .

Les limites de trempe de la phase G le long des pseudo-binaires 1, 2 et 3 sont indiquées dans le tableau III-6.

Pseudo-binaire	Limites de trempe
1 : $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(0,4PbF}_2\text{,1,6PbO) : Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{2x}\text{O}_{3-1,4x}\text{F}_{0,8x}$	$0,375 \leq x \leq 0,90$
2 : $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(0,8PbF}_2\text{,1,2PbO) : Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{2x}\text{O}_{3-1,8x}\text{F}_{1,6x}$	$0,40 \leq x \leq 1$
3 : $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(PbF}_2\text{,PbO) : Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{2x}\text{O}_{3-2x}\text{F}_{2x}$	$0,45 \leq x \leq 1$

Tableau III-6 : Limites de trempe de la phase G le long des pseudo-binaires 1, 2 et 3

Les deux synthèses diffèrent par la méthode de chauffage, B. G. Rao et coll.<sup>[14]</sup> utilisent la flamme d'un mélange oxygène-acétylène qui permet d'atteindre plus rapidement la température de 700°C, leurs temps de chauffage sont donc plus longs que les nôtres et pourraient impliquer une perte de fluor. Aucun dosage de fluor n'ayant été effectué par ces auteurs, il ne s'agit que d'une hypothèse. S'il y a eu perte de fluor, leurs limites se trouveraient déplacées vers les nôtres.

### III-4-2 : Caractérisations

#### III-4-2-1 : Analyse thermogravimétrique (A.T.G.)

Afin de vérifier la perte de masse liée au départ du fluor, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur plusieurs échantillons oxyfluorés du domaine G.

La figure III-10 représente l'évolution de la masse de  $\text{BiPbO}_{2,1}\text{F}_{0,8}$  de l'ambiante à 680°C, la vitesse de chauffe étant de 1°C/min.

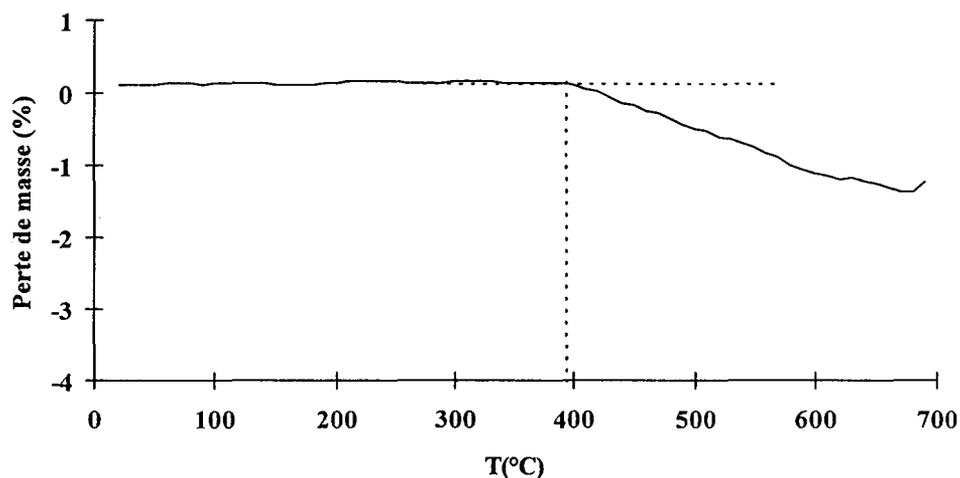


Figure III-10 : A.T.G. de  $\text{BiPbO}_{2,1}\text{F}_{0,8}$  (ligne 2,  $x = 0,5$ )

L'analyse de cette figure montre que le composé commence à perdre une certaine masse vers  $400^\circ\text{C}$ , cette perte se prolongeant au delà de  $600^\circ\text{C}$ , la perte totale de fluor ne pouvant pas être évaluée.

### III-4-2-2 : Analyse enthalpique différentielle à balayage (D.S.C.)

Plusieurs compositions appartenant au domaine vitreux ont été étudiées par D.S.C., les analyses ayant été effectuées de l'ambiante à  $500^\circ\text{C}$  avec une vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

La figure III-11 représente une courbe type obtenue pour le composé  $\text{BiPbO}_{2,1}\text{F}_{0,8}$  appartenant au pseudo-binaire 2 ( $x = 0,5$ ).

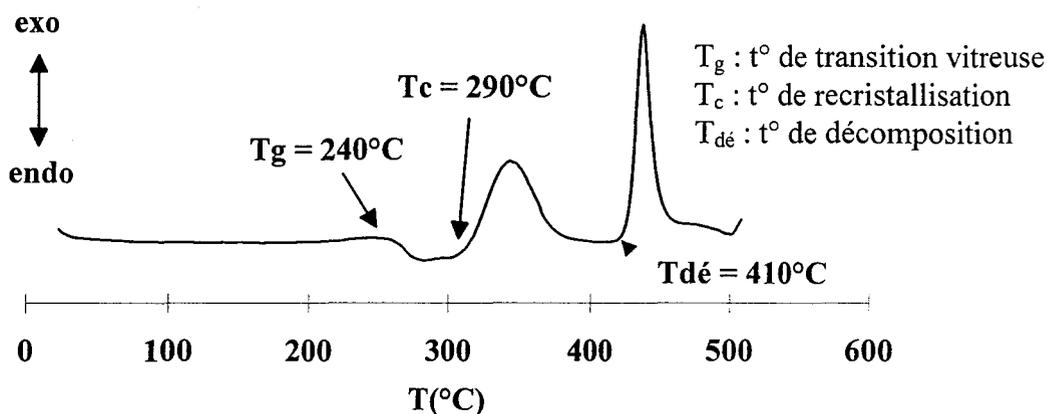


Figure III-11 : D.S.C. du verre de composition  $\text{BiPbO}_{2,1}\text{F}_{0,8}$  (ligne 2,  $x = 0,5$ )

L'évolution de la courbe est typique de celle d'un verre, avec un phénomène endothermique vers  $240^\circ\text{C}$  caractérisant la température de transition vitreuse  $T_g$  du verre puis un pic exothermique correspondant à la température de recristallisation  $T_c$  égale à  $290^\circ\text{C}$  pour ce composé. Le troisième phénomène observé vers  $410^\circ\text{C}$  correspond à la décomposition de la phase, par conséquent à la perte de fluor.

Le tableau III-7 rassemble pour l'ensemble des échantillons étudiés sur les binaires  $\text{PbO-PbF}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  et les pseudo-binaires 1, 2 et 3 les valeurs de  $T_g$  (température de transition vitreuse), de  $T_c$  (température de recristallisation) et de  $T_{dé}$  ( $T_{dé}$  correspondant au début de perte de fluor pour les composés oxyfluorés ou correspondant à la décomposition).

Binaire ou pseudo-binaire	Composition de départ	$T_g$ (°C) transition vitreuse	$T_c$ (°C) recristallisation	$T_{dé}$ (°C) décomposition
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$	$\text{BiPbO}_{2,5}$	298	242	-
	$\text{Bi}_{0,8}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{2,4}$	290	345	-
	$\text{Bi}_{0,6}\text{Pb}_{1,4}\text{O}_{2,3}$	304	352	-
	$\text{Bi}_{0,4}\text{Pb}_{1,6}\text{O}_{2,2}$	307	367	-
$\text{PbO-PbF}_2$	$\text{Pb}_2\text{O}_{1,8}\text{F}_{0,4}$	255	310	420
	$\text{Pb}_2\text{O}_{1,6}\text{F}_{0,8}$	234	285	330
	$\text{Pb}_2\text{O}_{1,4}\text{F}_{1,2}$	220	300	325
	$\text{Pb}_2\text{O}_{1,3}\text{F}_{1,4}$	187	246	311
	$\text{Pb}_2\text{O}_{1,2}\text{F}_{1,6}$	202	243	312
1	$\text{Bi}_{1,2}\text{Pb}_{0,8}\text{O}_{2,44}\text{F}_{0,32}$	270	300	470
	$\text{BiPb}_{0,23}\text{F}_{0,4}$	255	300	410
	$\text{Bi}_{0,8}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{2,16}\text{F}_{0,48}$	250	300	400
	$\text{Bi}_{0,6}\text{Pb}_{1,4}\text{O}_{2,02}\text{F}_{0,56}$	250	280	355
	$\text{Bi}_{0,4}\text{Pb}_{1,6}\text{O}_{1,88}\text{F}_{0,60}$	220	275	345
	$\text{Bi}_{0,2}\text{Pb}_{1,8}\text{O}_{1,74}\text{F}_{0,72}$	215	260	335
2	$\text{Bi}_{1,2}\text{Pb}_{0,8}\text{O}_{2,28}\text{F}_{0,64}$	255	295	410
	$\text{BiPbO}_{2,2}\text{F}_{0,8}$	240	290	410
	$\text{Bi}_{0,8}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{1,92}\text{F}_{0,96}$	220	260	370
	$\text{Bi}_{0,6}\text{Pb}_{1,4}\text{O}_{1,74}\text{F}_{1,12}$	210	250	335
	$\text{Bi}_{0,2}\text{Pb}_{1,8}\text{O}_{1,38}\text{F}_{1,44}$	200	250	310
3	$\text{Bi}_{1,2}\text{Pb}_{0,82}\text{O}_{2,2}\text{F}_{0,8}$	260	305	415
	$\text{BiPbO}_2\text{F}$	235	270	405
	$\text{Bi}_{0,8}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{1,8}\text{F}_{1,2}$	225	280	365
	$\text{Bi}_{0,6}\text{Pb}_{1,4}\text{O}_{1,6}\text{F}_{1,4}$	210	270	355
	$\text{Bi}_{0,4}\text{Pb}_{1,6}\text{O}_{1,4}\text{F}_{1,6}$	200	245	345

**Tableau III-7 :** Variation de  $T_g$ ,  $T_c$  et  $T_{dé}$  (décomposition) en fonction de la composition le long des binaires  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ ,  $\text{PbO-PbF}_2$  et des pseudo-binaires 1, 2 et 3 appartenant au système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$

L'analyse de ce tableau fait apparaître des disparités importantes sur les valeurs de  $T_g$  et de  $T_c$  puisque  $T_g$  est compris entre 190 et 270°C et  $T_c$  est compris entre 190°C et 300°C pour les composés oxyfluorés. Cependant, l'examen plus approfondi du binaire  $\text{PbO-PbF}_2$

ou d'un pseudo-binaire, montre que les valeurs de  $T_g$  et  $T_c$  sont corrélées avec le taux de fluor. En effet, lorsque le taux de fluor augmente dans le verre, les valeurs de  $T_g$  et de  $T_c$  diminuent. Ce phénomène a été également observé par F. Désanglois<sup>[1]</sup> pour les verres appartenant au système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$  et par B. G. Rao et coll.<sup>[14]</sup> sur le binaire  $\text{PbO-PbF}_2$ . Pour expliquer ce phénomène B. G. Rao et coll.<sup>[14]</sup> et K. J. Rao et coll.<sup>[27]</sup> utilisent un modèle de cluster. Dans ce modèle, le verre est considéré comme composé d'une matrice se comportant comme un liquide au sein de laquelle se trouvent des clusters ou agrégats de particules cristallines ou non de même composition et de densité plus élevée. Vers  $T_g$ , les clusters fondent et sont noyés dans la matrice dont le volume augmente. Dans ce modèle, la grandeur qui influe sur la valeur de  $T_g$ , est la fréquence de saut de l'ion le plus mobile, donc  $\text{F}^-$  dans ce cas. Une étude structurale des verres au plomb a montré que la structure pouvait être considérée comme une succession d'octaèdres  $\text{PbO}_2\text{F}_4$  et que parallèlement le nombre de coordination des ions  $\text{F}^-$  est plus élevé dans la partie riche en  $\text{PbO}$  et décroît de 6 à 3 dans les verres plus riches en  $\text{PbF}_2$ , ce qui expliquerait la diminution de la fréquence de vibration de l'ion  $\text{F}^-$  et la diminution de  $T_g$  lorsque la quantité de  $\text{PbF}_2$  augmente. Le phénomène est sans doute comparable pour les verres de la phase G.

### **III-4-2-3 : Diffraction X en fonction de la température (D.X.H.T.)**

La figure III-12 représente l'évolution du cliché de diffraction X en fonction de la température pour trois échantillons, l'un appartenant au binaire  $\text{PbO-PbF}_2$  (a), les deux autres pour deux échantillons se localisant dans le ternaire et ne recristallisant pas dans la même phase.

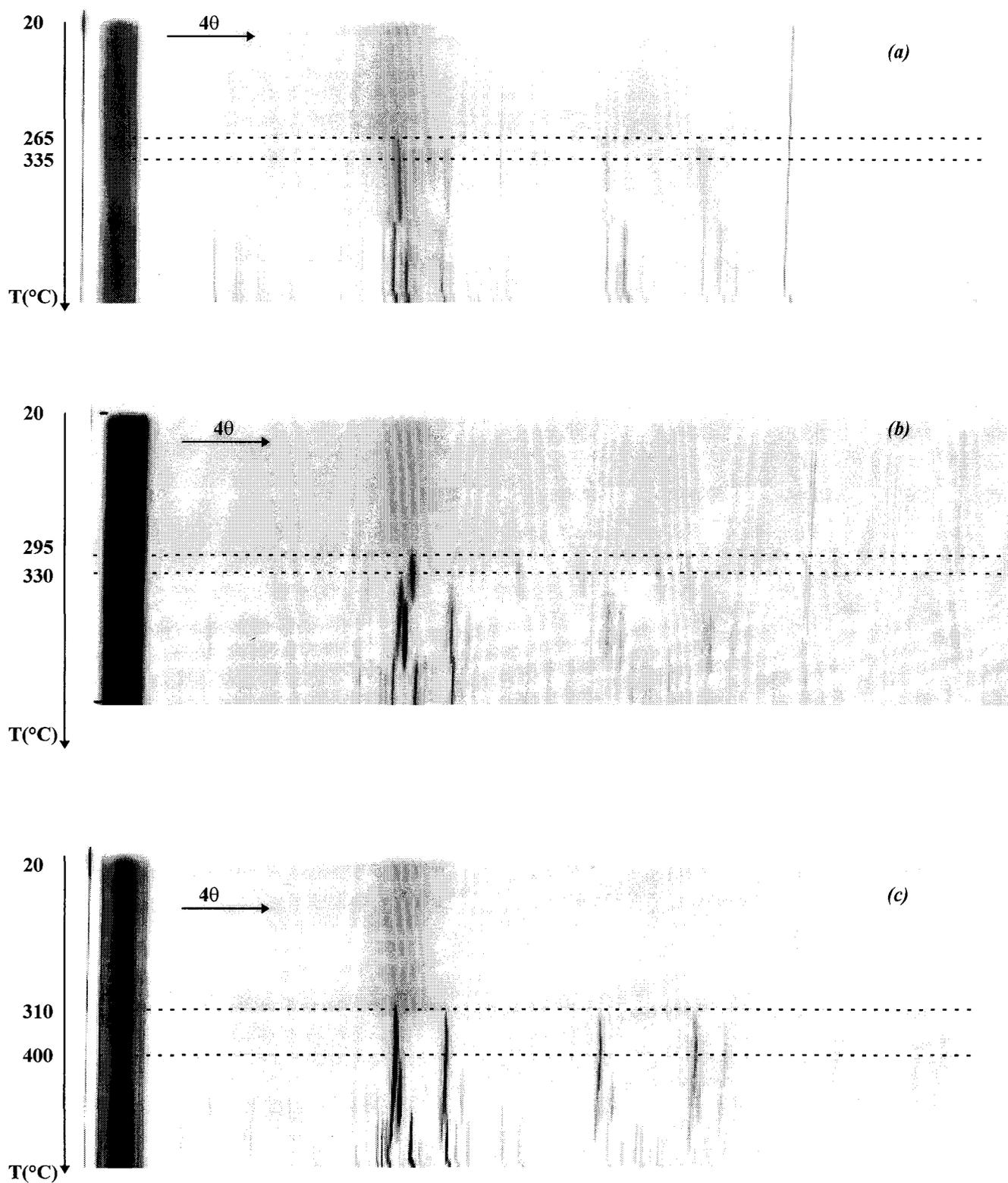
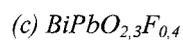
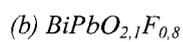
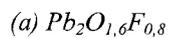


Figure III-12 : Cliché de diffraction X en fonction de la température pour :



L'analyse du cliché de diffraction X (Figure III-12-a) correspondant à  $\text{Pb}_2\text{O}_{1,6}\text{F}_{0,8}$  montre que ce composé garde son caractère vitreux jusque  $265^\circ\text{C}$ . A partir de cette température, les raies apparaissant correspondent à un mélange de phases. A  $335^\circ\text{C}$ , la dégradation de la phase est caractérisée par une déviation et un éclatement des raies.

La figure III-12-b représente le cliché de diffraction X haute température de  $\text{BiPbO}_{2,1}\text{F}_{0,8}$ . Comme précédemment, le composé reste vitreux jusqu'à une certaine température ( $295^\circ\text{C}$ ). A partir de cette température, apparaissent des raies caractéristiques d'une phase hexagonale isotype de la phase isolée par C. Follet-Houttemane<sup>[4]</sup> dans le même ternaire et synthétisée en tubes d'or scellés. A partir de  $330^\circ\text{C}$ , la phase se dégrade et commence à perdre du fluor.

La phase recristallisée du composé  $\text{BiPbO}_{2,3}\text{F}_{0,4}$  (Fig.III-12-c) est de type fluorine. Cette phase n'a pas été mise en évidence par C. Follet-Houttemane<sup>[4]</sup> et elle est sans doute stabilisée par la présence de silice dans ces échantillons.

### III-4-2-4 : Analyse par fluorescence X

Le dosage de la silice est effectué par fluorescence X (annexe D). Il faut toutefois noter l'effet de matrice engendré par le bismuth et le plomb qui affecte la sensibilité de mesures. Une courbe d'étalonnage est réalisée en utilisant des mélanges réagis en tubes d'or scellés, de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  et  $\text{PbF}_2$  dans lesquels différents pourcentages molaires de  $\text{SiO}_2$  sont introduits, les pourcentages varient de 0,5 à 20 %.

Le tableau III-8 résume les analyses faites sur plusieurs échantillons vitreux des binaires  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  et  $\text{PbO-PbF}_2$  et des échantillons appartenant au ternaire.

Composition	% Si massique	% $\text{SiO}_2$ molaire
1 $\text{BiPbO}_{2,5}\text{-}0,37\text{SiO}_2$	2	27
1 $\text{Bi}_{0,8}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{2,4}\text{-}0,4\text{SiO}_2$	2,5	29
1 $\text{Pb}_2\text{O}_{1,3}\text{F}_{1,4}\text{-}0,39\text{SiO}_2$	1,9	28
1 $\text{Pb}_2\text{O}_{1,6}\text{F}_{0,8}\text{-}0,56\text{SiO}_2$	2,6	36
1 $\text{Bi}_{0,2}\text{Pb}_{1,8}\text{O}_{1,74}\text{F}_{0,72}\text{-}0,37\text{SiO}_2$	2,2	27
1 $\text{BiPbO}_{2,1}\text{F}_{0,8}\text{-}0,22\text{SiO}_2$	1,3	18

**Tableau III-8 :** Pourcentage massique de Si et molaire de  $\text{SiO}_2$  contenu dans des échantillons appartenant à G.

L'examen de ce tableau montre que le pourcentage molaire de silice présent dans les matériaux est loin d'être négligeable.

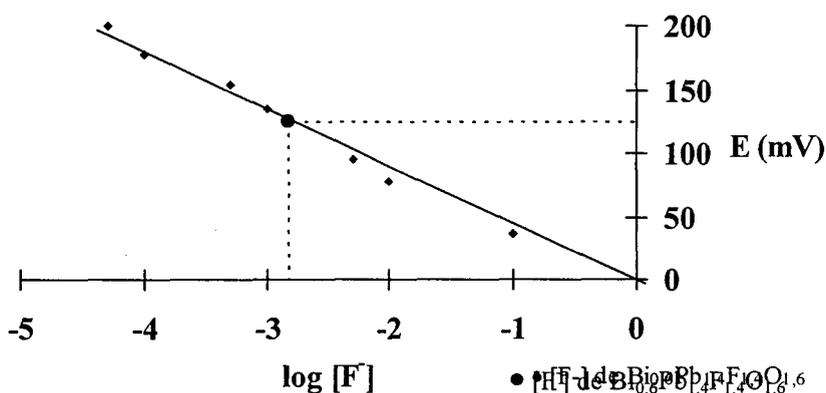
La présence de silice est indispensable pour obtenir des verres. En effet, C. Follet-Houttemane<sup>[4]</sup> n'a jamais obtenu de verres lors de l'étude du même diagramme en tubes d'or scellés quelque soit le type de trempe utilisée, contrairement à F. Désanglois<sup>[1]</sup> qui a mis en évidence un domaine vitreux, dans le diagramme  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$ , en tubes d'or scellés et en tubes de silice et qui a montré que la silice n'intervenait pas dans l'obtention de ces verres.

Cependant pour une présentation plus facile, nous avons choisi de garder la formulation des composés selon le protocole  $(\text{Bi,Pb})_2(\text{O,F})_a$ , tout en ayant conscience que les échantillons contiennent 20 à 30 % molaire de silice.

### III-4-2-5 : Dosage du fluor par électrode spécifique

Le dosage de fluor est effectué par électrode spécifique (annexe E). Cette électrode est composée d'un cristal de fluorure de lanthane ( $\text{LaF}_3$ ), l'électrode de référence étant une électrode au calomel. Une courbe d'étalonnage est réalisée en mesurant le potentiel de solutions étalons, préparées par dissolution de différentes concentrations de  $\text{PbF}_2$  dans de l'acétate d'ammonium fondu. L'échantillon analysé préparé de la même manière que les étalons a pour formulation  $\text{Bi}_{0,6}\text{Pb}_{1,4}\text{O}_{1,6}\text{F}_{1,4}$ , ce qui correspond à une concentration théorique en ions  $\text{F}^-$  à  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mole/l.

La figure III-13 représente la courbe d'étalonnage et le résultat obtenu pour le composé inconnu.



**Figure III-13 :** Courbe d'étalonnage des ions fluorures et détermination de la concentration de  $\text{Bi}_{0,6}\text{Pb}_{1,4}\text{O}_{1,6}\text{F}_{1,4}$  avec  $0,2 \leq v = \% \text{ mol SiO}_2 \leq 0,4$

La concentration expérimentale de ce composé est égale à  $1,47 \cdot 10^{-3}$  mole/l, ce qui correspond à la concentration théorique. Par conséquent, aucune perte de fluor n'a lieu pendant la synthèse.

### III-5 : Le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CdF}_2$

#### III-5-1 : Limites de trempe du domaine vitreux

La formulation des composés pour l'ensemble des pseudo-binaires et du binaire  $\text{PbO-CdF}_2$  étudiés a été choisie en gardant constant le nombre de cations égal à 2, comme pour le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ .

La figure III-14 représente les limites de trempe du domaine vitreux, appelé  $G'$ .

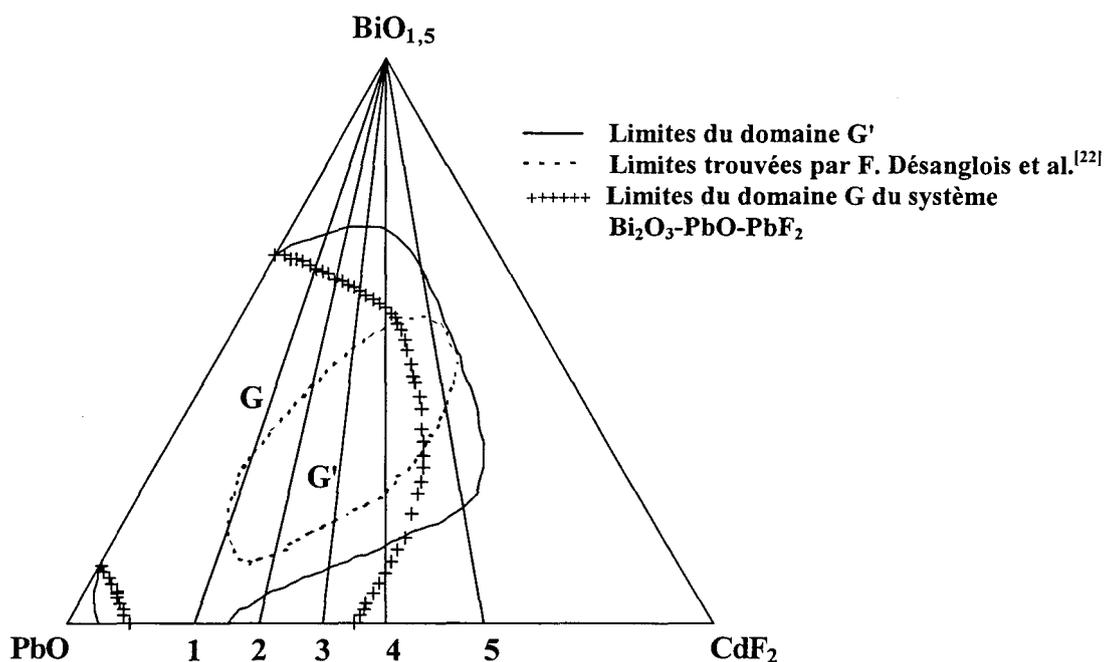


Figure III-14 : Domaine de trempe de la phase  $G'$

Les lignes de pseudo-binaires notées 1, 2, 3, 4 et 5 correspondent aux formulations suivantes :

pseudo-binaire 1 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(1,6PbO,0,4CdF}_2\text{)} : \text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{1,6x}\text{Cd}_{0,4x}\text{O}_{3-1,4x}\text{F}_{0,8x}$

pseudo-binaire 2 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(1,4PbO,0,6CdF}_2\text{)} : \text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{1,4x}\text{Cd}_{0,6x}\text{O}_{3-1,6x}\text{F}_{1,2x}$

pseudo-binaire 3 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(1,2PbO,0,8CdF}_2\text{)} : \text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{1,2x}\text{Cd}_{0,8x}\text{O}_{3-1,8x}\text{F}_{1,6x}$

pseudo-binaire 4 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(PbO,CdF}_2\text{)} : \text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_x\text{Cd}_x\text{O}_{3-2x}\text{F}_{2x}$

pseudo-binaire 5 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(0,7PbO,1,3CdF}_2\text{)} : \text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{0,7x}\text{Cd}_{1,3x}\text{O}_{3-2,3x}\text{F}_{2,6x}$

La comparaison avec les limites du domaine G du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$  montre que sur le binaire  $\text{PbO-CdF}_2$ , la substitution de  $\text{PbO}$  par  $\text{CdF}_2$  est plus limitée que celle de  $\text{PbO}$  par  $\text{PbF}_2$ . Au niveau du ternaire, le domaine de G' s'étend plus vers le binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdF}_2$ .

Globalement le domaine G' possède des limites de composition plus étendues et plus riches en fluorure que celles du domaine G.

L'augmentation du temps de synthèse par rapport à celui adopté par F. Désanglois et al.<sup>[22]</sup> qui était de 1 à 2 mn, a permis d'agrandir considérablement le domaine jusqu'aux binaires  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  et  $\text{PbO-CdF}_2$ .

Les limites de trempe de la phase G' sont indiqués dans le tableau III-9.

Binaire ou pseudo-binaire	Limites de trempe
$\text{Pb}_{2-2x}\text{Cd}_{2x}\text{O}_{2-2x}\text{F}_{4x}$	$0,05 \leq x \leq 0,25$
1 : $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(1,6PbO,0,4CdF}_2\text{)} : \text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{1,6x}\text{Cd}_{0,4x}\text{O}_{3-1,4x}\text{F}_{0,8x}$	$0,30 \leq x \leq 1$
2 : $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(1,4PbO,0,6CdF}_2\text{)} : \text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{1,4x}\text{Cd}_{0,6x}\text{O}_{3-1,6x}\text{F}_{1,2x}$	$0,30 \leq x \leq 0,95$
3 : $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(1,2PbO,0,8CdF}_2\text{)} : \text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{1,2x}\text{Cd}_{0,8x}\text{O}_{3-1,8x}\text{F}_{1,6x}$	$0,30 \leq x \leq 0,90$
4 : $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(PbO,CdF}_2\text{)} : \text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_x\text{Cd}_x\text{O}_{3-2x}\text{F}_{2x}$	$0,30 \leq x \leq 0,85$
5 : $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(0,7PbO,1,3CdF}_2\text{)} : \text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{0,7x}\text{Cd}_{1,3x}\text{O}_{3-2,3x}\text{F}_{2,6x}$	$0,35 \leq x \leq 0,80$

Tableau III-9 : Limite de trempe de la phase G' pour les pseudo-binaires 1, 2, 3, 4 et 5

### III-5-2 : Caractérisations

#### III-5-2-1 : Analyse thermogravimétrique (A.T.G.)

La figure III-15 représente l'évolution de la perte de masse en fonction de la température pour  $\text{BiPb}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{O}_{2,1}\text{F}_{0,8}$ .

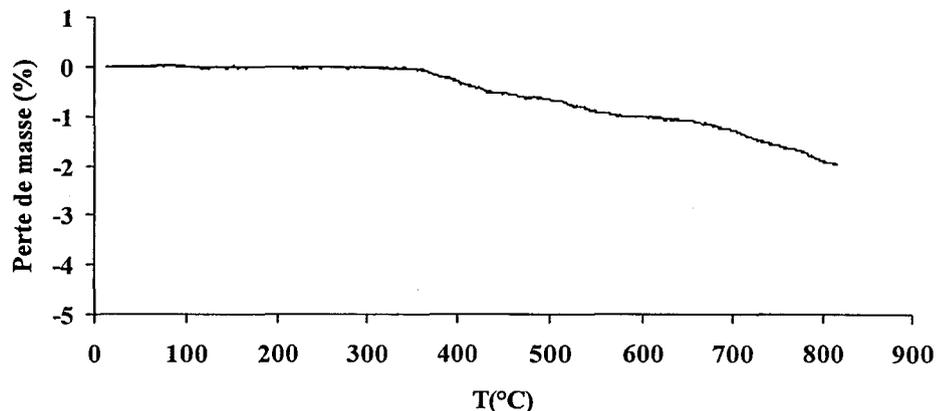


Figure III-15 : A.T.G. de  $\text{BiPb}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{F}_{0,8}\text{O}_{2,1}$  (ligne 3,  $x = 0,50$ )

La perte de masse pour ce composé commence vers 400°C. Elle est progressive et se prolonge jusqu'à 820°C. A 820°C, le pourcentage massique perdu correspond à 2 %, c'est-à-dire pratiquement à la perte attendue, le pourcentage théorique étant égal à 2,05 %.

### III-5-2-2 : Analyse enthalpique différentielle (D.S.C.)

La figure III-16 représente une courbe type de D.S.C., caractéristique d'un verre.

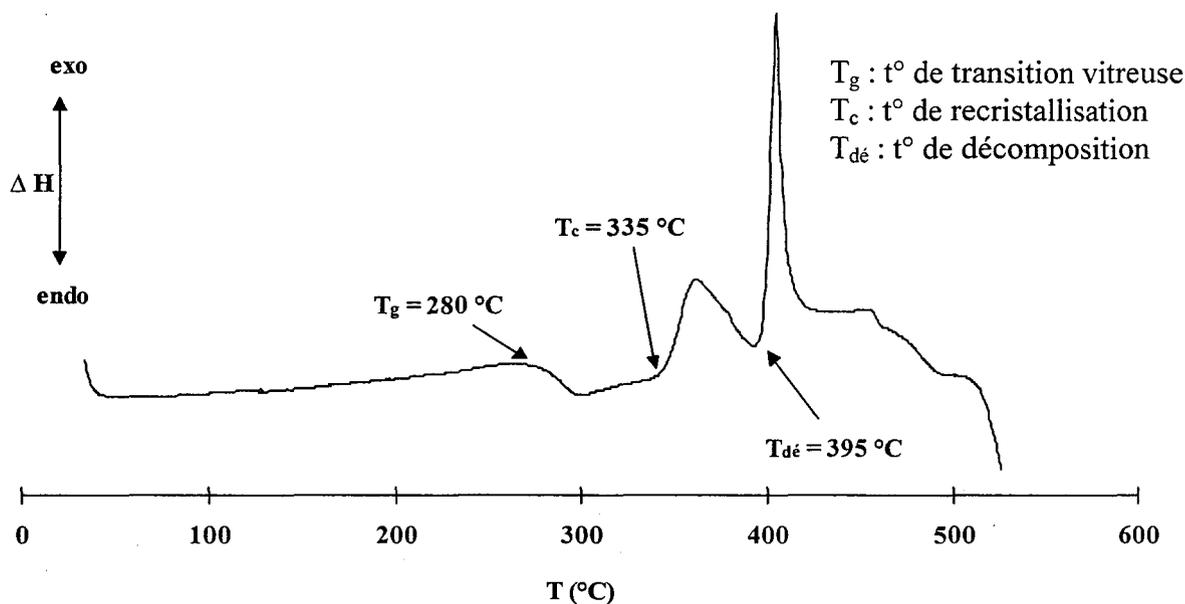


Figure III-16 : D.S.C. de  $\text{BiPb}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{O}_{2,1}\text{F}_{0,8}$  (ligne 3,  $x = 0,5$ )

Les températures  $T_g$  et  $T_c$  sont respectivement égales à 280°C et à 335°C pour  $\text{BiPb}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{O}_{2,1}\text{F}_{0,8}$ . 395° C correspond à la température de décomposition de la phase ( $T_{dé}$ ) par conséquent au départ du fluor, comme il a été constaté par A.T.G..

Le tableau III-10 résume les valeurs de  $T_g$ ,  $T_c$  et  $T_{dé}$  pour différents échantillons appartenant aux pseudo-binaires 1, 3, 4 et 5.

Pseudo-binaire	Composition de départ	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_{dé}$ (°C)
1	$\text{Bi}_{1,2}\text{Pb}_{0,64}\text{Cd}_{0,16}\text{O}_{2,44}\text{F}_{0,32}$	300	350	441
	$\text{Bi}_{0,8}\text{Pb}_{0,96}\text{Cd}_{0,24}\text{O}_{2,16}\text{F}_{0,48}$	285	365	465
	$\text{Bi}_{0,6}\text{Pb}_{1,12}\text{Cd}_{0,28}\text{O}_{2,02}\text{F}_{0,56}$	270	320	400
	$\text{Bi}_{0,4}\text{Pb}_{1,28}\text{Cd}_{0,32}\text{O}_{1,88}\text{F}_{0,64}$	260	320	380
3	$\text{Bi}_{1,2}\text{Pb}_{0,48}\text{Cd}_{0,32}\text{O}_{2,28}\text{F}_{0,64}$	286	315	355
	$\text{BiPb}_{0,6}\text{Cd}_{0,40}\text{O}_{2,10}\text{F}_{0,80}$	280	335	395
	$\text{Bi}_{0,8}\text{Pb}_{0,72}\text{Cd}_{0,48}\text{O}_{1,92}\text{F}_{0,96}$	276	343	419
	$\text{Bi}_{0,6}\text{Pb}_{0,84}\text{Cd}_{0,56}\text{O}_{1,74}\text{F}_{1,12}$	265	325	380
	$\text{Bi}_{0,4}\text{Pb}_{0,96}\text{Cd}_{0,64}\text{O}_{1,56}\text{F}_{1,28}$	255	343	385
4	$\text{Bi}_{1,2}\text{Pb}_{0,4}\text{Cd}_{0,4}\text{O}_{2,2}\text{F}_{0,8}$	288	340	447
	$\text{BiPb}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_2\text{F}$	280	340	417
	$\text{Bi}_{0,8}\text{Pb}_{0,6}\text{Cd}_{0,6}\text{O}_{1,8}\text{F}_{1,2}$	274	338	407
	$\text{Bi}_{0,6}\text{Pb}_{0,7}\text{Cd}_{0,7}\text{O}_{1,6}\text{F}_{1,4}$	265	345	395
	$\text{Bi}_{0,4}\text{Pb}_{0,8}\text{Cd}_{0,8}\text{O}_{1,4}\text{F}_{1,6}$	260	320	395
5	$\text{Bi}_{1,2}\text{Pb}_{0,28}\text{Cd}_{0,52}\text{O}_{2,08}\text{F}_{1,04}$	300	350	450
	$\text{BiPb}_{0,35}\text{Cd}_{0,65}\text{O}_{1,85}\text{F}_{1,3}$	287	338	445
	$\text{Bi}_{0,8}\text{Pb}_{0,42}\text{Cd}_{0,78}\text{O}_{1,62}\text{F}_{1,56}$	276	332	423
	$\text{Bi}_{0,6}\text{Pb}_{0,49}\text{Cd}_{0,91}\text{O}_{1,39}\text{F}_{1,82}$	270	325	425
	$\text{Bi}_{0,4}\text{Pb}_{0,56}\text{Cd}_{1,04}\text{O}_{1,16}\text{F}_{2,08}$	280	335	425

Tableau III-10 : Valeurs de  $T_g$ ,  $T_c$  et  $T_{dé}$  pour des échantillons appartenant aux pseudo-binaires 1, 3, 4 et 5

Les valeurs de  $T_g$  sont comprises entre 255 et 300°C, celles de  $T_c$  entre 320 et 365°C. Elles sont plus élevées que celles obtenues pour les verres du diagramme  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ . L'évolution de  $T_g$  et de  $T_c$  en fonction du taux de fluor est du même type que celle des verres du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ , c'est-à-dire que les valeurs de  $T_g$  et de  $T_c$  diminuent lorsque le taux de fluor contenu dans les verres augmente.

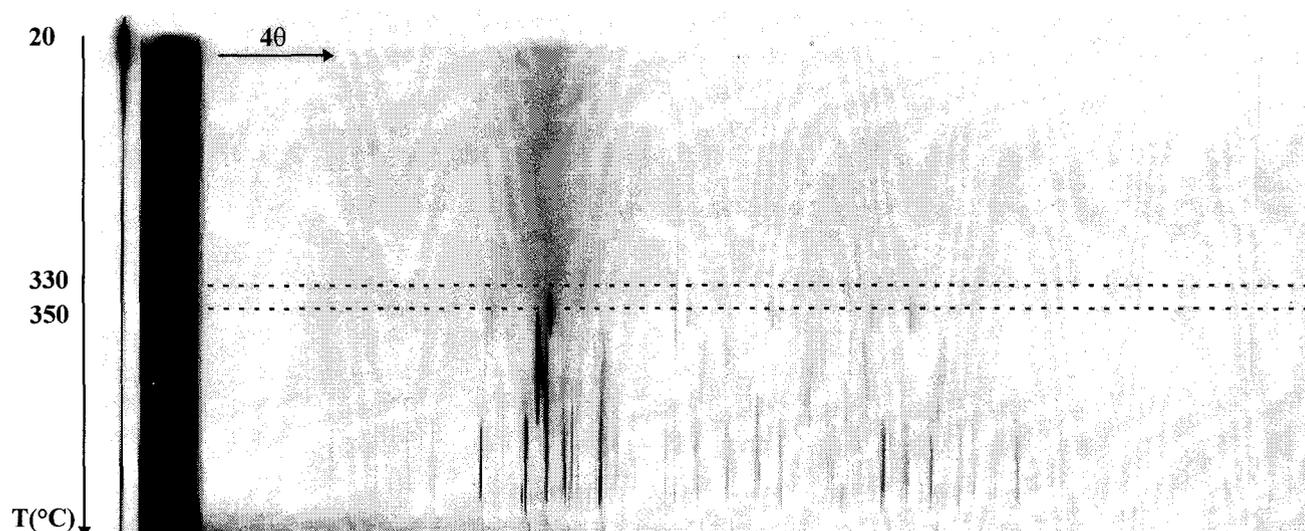
En comparant avec les verres du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$ <sup>[1]</sup>, il faut noter que la ligne centrale  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Pb}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_{0,5}\text{F}$  est commune aux deux systèmes. Le tableau III-11 qui représente les variations de  $T_g$  et de  $T_c$  pour des échantillons appartenant à ces deux systèmes, montre la similitude des résultats obtenus.

Pseudo-binaire	Composition	Système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CdF}_2$			Système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$		
		$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_{\text{dé}}$ (°C)	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_{\text{dé}}$ (°C)
4	$\text{Bi}_{1,2}\text{Pb}_{0,4}\text{Cd}_{0,4}\text{O}_{2,2}\text{F}_{0,8}$	288	340	447	298	380	450
4	$\text{BiPb}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_2\text{F}$	280	340	417	290	363	428
4	$\text{Bi}_{0,8}\text{Pb}_{0,6}\text{Cd}_{0,6}\text{O}_{1,8}\text{F}_{1,2}$	274	338	407	281	343	408
4	$\text{Bi}_{0,6}\text{Pb}_{0,7}\text{Cd}_{0,7}\text{O}_{1,6}\text{F}_{1,4}$	265	345	395	272	340	400
4	$\text{Bi}_{0,4}\text{Pb}_{0,8}\text{Cd}_{0,8}\text{O}_{1,4}\text{F}_{1,6}$	260	320	395	252	330	395

**Tableau III-11** : Comparaison des variations des températures caractéristiques des verres le long du pseudo-binaire 4 pour les systèmes  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CdF}_2$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$

### III-5-2-3 : Diffraction X haute température

La figure III-17 représente le cliché de diffraction X haute température du composé  $\text{BiPb}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{O}_{2,1}\text{F}_{0,8}$  (ligne 3,  $x = 0,5$ )



**Figure III-17** : Cliché de diffraction X haute température du composé  $\text{BiPb}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{O}_{2,1}\text{F}_{0,8}$  (ligne 3,  $x = 0,5$ )

Le caractère vitreux du composé est conservé jusqu'à une température de 330°C correspondant à la température de recristallisation. La phase en présence est isotype de la phase H mise en évidence par C. Follet-Houttemane<sup>[4]</sup>, de type A- $\text{La}_2\text{O}_3$ . Vers 350°C la phase commence à se dégrader, c'est-à-dire à perdre du fluor.

### **III-5-2-4 : Dosage par fluorescence X**

Comme pour les verres du diagramme  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ , le pourcentage molaire de silice, présent dans les échantillons après synthèse, a été évalué par fluorescence X (Annexe D).

Le tableau III-12 rassemble les résultats obtenus pour deux compositions.

Composition de départ	% Si massique	% $\text{SiO}_2$ molaire
$\text{BiPb}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{O}_{2,1}\text{F}_{0,8}$	1,32	21
$\text{Bi}_{0,6}\text{Pb}_{0,49}\text{Cd}_{0,91}\text{O}_{1,39}\text{F}_{1,82}$	0,96	13

**Tableau III-12 :** Pourcentage massique de Si et molaire de  $\text{SiO}_2$  contenu dans des échantillons appartenant à G'

Bien qu'il soit difficile de conclure sur deux échantillons, il semble que les verres appartenant au système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CdF}_2$  contiennent moins de silice que les verres du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ . Ce comportement est logique puisque la quantité d'oxyde de plomb présente dans les échantillons est plus faible. Il est, en effet, responsable en grande partie de la réactivité des échantillons avec le tube de silice. Comme pour les verres du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ , les échantillons seront présentés dans la suite des travaux avec une formulation du type  $(\text{Bi, Pb, Cd})_2(\text{O,F})$  bien qu'ils contiennent 10 à 20 % en mole de silice.

## **III-6 : Etude de la conductivité électrique des matériaux**

Le principe de la mesure est décrit dans l'annexe B.

### **III-6-1 : Elaboration des échantillons**

Les matériaux, issus de la synthèse sous forme de billes, présentent une compacité de l'ordre de 90 %. Afin de réaliser les mesures de conductivité sur des échantillons de forme exploitable, ces derniers subissent un polissage à sec. Des électrodes d'or, déposées ensuite par sputtering, permettent d'assurer un bon contact électrique entre l'électrolyte et les électrodes d'or de la cellule de mesure.

Après l'étude de conductivité, un cliché de diffraction X sur poudre est réalisé afin de contrôler la nature des échantillons.

### **III-6-2 : Etude de la conductivité dans le diagramme de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$**

#### **III-6-2-1 : Allure générale des courbes de conductivité**

Plusieurs cycles de température ont été réalisés :

- le premier cycle : de 150°C à une température inférieure à  $T_g$
- le second cycle : de 150°C à une température comprise entre  $T_g$  et  $T_c$
- le troisième cycle : de 150° à une température supérieure à  $T_c$ .

Les températures  $T_g$  et  $T_c$  sont déterminées par D.S.C..

Compte tenu du phénomène de ramollissement des verres après  $T_g$ , les dimensions de la pastille ont été réévaluées et les valeurs de conductivité, réalisée après  $T_g$ , ont été recalculées pour la représentation graphique.

La figure III-18 représente l'allure de la variation de  $\log \sigma$  en fonction de la température pour  $\text{BiPbO}_{2,1}\text{F}_{0,8-0,22}\text{SiO}_2$ .

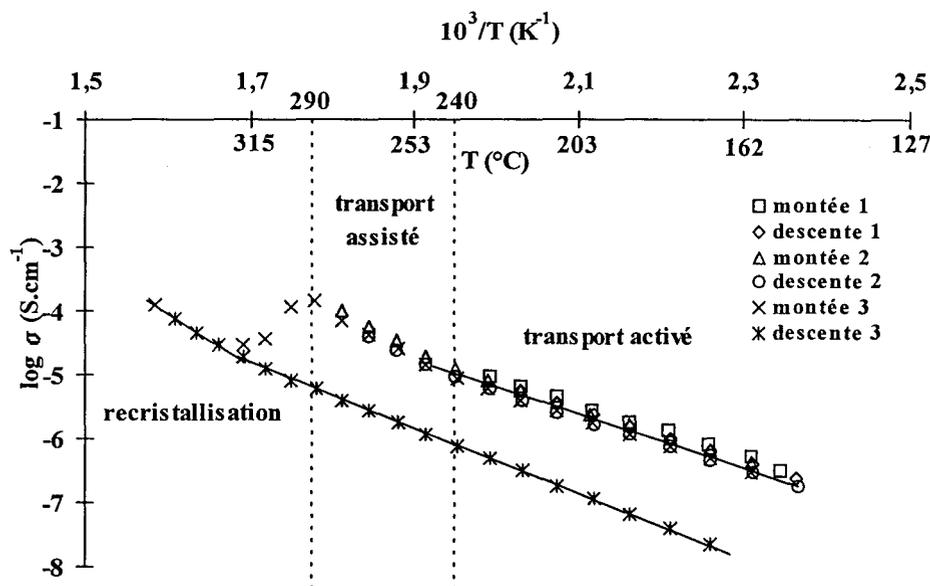


Figure III-18 : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour le composé  $\text{BiPbF}_{0,8}\text{O}_{2,1-0,22}\text{SiO}_2$  (ligne 2,  $x = 0,5$ ), lors de la synthèse en tubes de silice.

L'évolution de la conductivité avec la température est typique de celle d'un verre.

De  $150^\circ\text{C}$  à  $200^\circ\text{C}$ , les courbes suivent une loi de type Arrhénius ( $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT)$ ) caractérisant le caractère activé du transport dans un verre<sup>[28]</sup> (annexe C). La conductivité à  $200^\circ\text{C}$  est égale à  $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  et l'énergie d'activation vaut  $0,65 \text{ eV}$ . Au delà de  $200^\circ\text{C}$  et jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ , la variation de  $\sigma$  présente une allure curviligne en fonction de la température traduisant le phénomène de transport assisté<sup>[28]</sup> de type VTF<sup>[29-31]</sup> avec  $\sigma = \sigma'_0 \cdot \exp[-E'_a/k(T-T_0)]$ . Expérimentalement, on constate que  $T_0 \approx \frac{3}{4} T_g$ ,  $T_0$  étant la température idéale de transition vitreuse.

A partir de  $300^\circ\text{C}$ , lors de la troisième montée, la conductivité chute brutalement, traduisant la recristallisation du verre. Lorsque celui-ci est entièrement recristallisé, la conductivité augmente à nouveau avec la température, tout en suivant la loi classique d'un composé cristallisé ( $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT)$ ).

La dernière descente est caractéristique du composé recristallisé présentant deux valeurs d'énergie d'activation haute température au-delà de  $320^\circ\text{C}$  ( $E_{\text{aht}} = 1,85 \text{ eV}$ ) et basse température en dessous de  $320^\circ\text{C}$  ( $E_{\text{abt}} = 0,99 \text{ eV}$ ). La conductivité à  $200^\circ\text{C}$  est de l'ordre de  $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . La phase vitreuse présente une conductivité supérieure de plus d'une décade en  $\log \sigma$  par rapport à celle de la phase recristallisée. Ce type de comportement a déjà été souligné par F. Désanglois<sup>[1]</sup>, pour les verres du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$ .

Sur le binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ , l'étude réalisée sur le composé  $\text{Bi}_{0,2}\text{Pb}_{0,8}\text{O}_{1,1}$  a montré le caractère peu conducteur de ces matériaux à basse température puisque la conductivité est égale à  $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $325^\circ\text{C}$ . Le fait que la conductivité le long de ce binaire étant due uniquement aux ions  $\text{O}^{2-}$ , explique que  $\sigma$  soit aussi faible à cette température. Compte tenu de cette valeur, aucune autre étude de la conductivité n'a été réalisée.

Les différents échantillons étudiés en conductivité présentent des courbes de même type que celles de  $\text{BiPbO}_{2,1}\text{F}_{0,8-0,22}\text{SiO}_2$ .

Pour la suite de l'étude, seules les courbes caractéristiques du transport activé du matériau vitreux, obtenues lors de la deuxième montée en température seront représentées.

### III-6-2-2 : Evolution de la conductivité en fonction de la composition

La figure III-19 visualise les pseudo-binaires 1, 2 et 3 étudiés en conductivité.

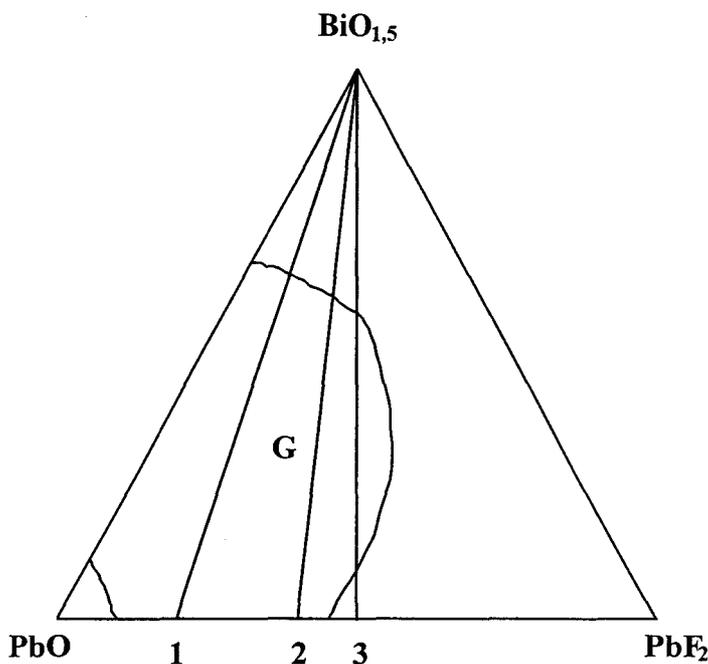


Figure III-19 : Domaine de l'existence de la phase vitreuse G dans le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$  et lignes de pseudo-binaires étudiés.

Le long de ces pseudo-binaires, la formulation des composés est la suivante :

- pseudo-binaire 1 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(0,4PbF}_2\text{,1,6PbO)}$  :  $\text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{2x}\text{F}_{0,8x}\text{O}_{3-1,4x}$
- pseudo-binaire 2 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(0,8PbF}_2\text{,1,2PbO)}$  :  $\text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{2x}\text{F}_{1,6x}\text{O}_{3-1,8x}$
- pseudo-binaire 3 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(PbF}_2\text{,PbO)}$  :  $\text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{2x}\text{F}_{2x}\text{O}_{3-2x}$

La conductivité du binaire  $\text{PbO-PbF}_2$  a été également étudiée.

La figure III-20 (a, b, c, d) représente la variation de la conductivité le long du binaire PbO-PbF<sub>2</sub> et des pseudo-binaires 1, 2 et 3.

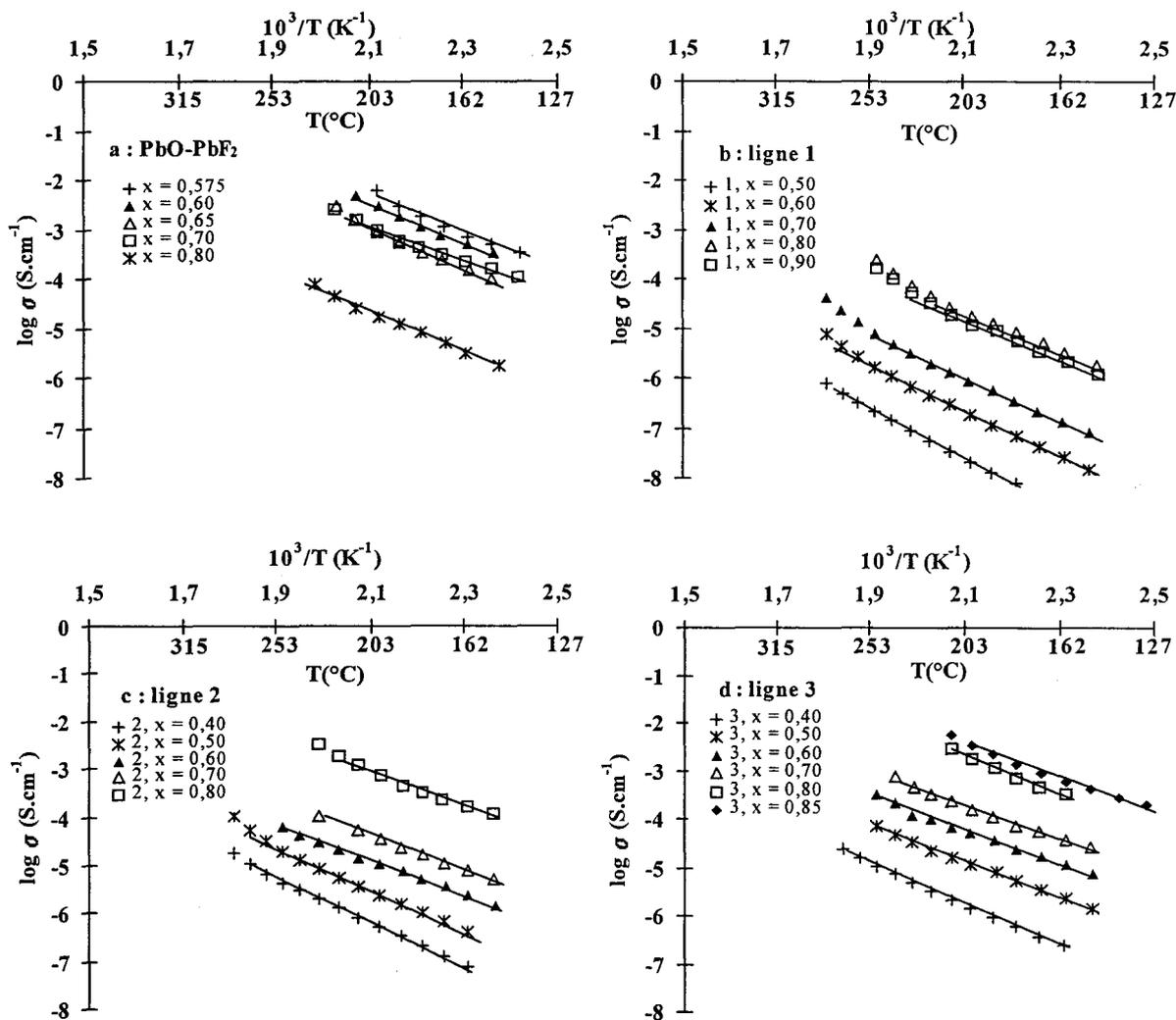
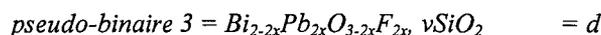
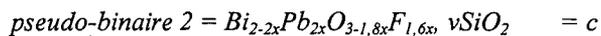
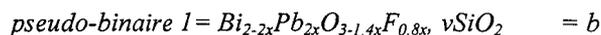
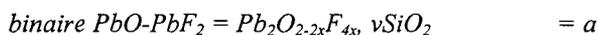


Figure III-20 : Variation de  $\log \sigma$  avec la température le long du :



avec  $0,2 \leq v = \% \text{ mol SiO}_2 \leq 0,4$

Pour l'ensemble des échantillons étudiés, la variation de  $\log \sigma$  avec la température suit une loi de type Arrhénius de type  $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT)$ . Afin de mieux visualiser l'influence du taux de fluor sur la conductivité, la variation isotherme de la conductivité avec la composition a été tracée. Le tableau III-13 résume les valeurs de conductivité à 200°C et l'énergie d'activation pour chacun des échantillons.

<b>binaire : <math>\text{Pb}_2\text{O}_{2-2x}\text{F}_{4x}</math>, <math>0,2 \leq \% \text{ mol. SiO}_2 \leq 0,4</math></b>			
x	F	$\sigma_{(200^\circ\text{C})}$ ( $\text{S.cm}^{-1}$ )	$E_a$ (eV)
0,20	0,8	$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,77
0,30	1,2	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,64
0,35	1,4	$10^{-3}$	0,75
0,40	1,6	$4,1 \cdot 10^{-3}$	0,72
0,425	1,7	$7,3 \cdot 10^{-3}$	0,64
<b>pseudo-binaire 1 : <math>\text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{2x}\text{O}_{3-1,4x}\text{F}_{0,8x}</math>, <math>0,2 \leq \% \text{ mol. SiO}_2 \leq 0,4</math></b>			
x	F	$\sigma_{(200^\circ\text{C})}$ ( $\text{S.cm}^{-1}$ )	$E_a$ (eV)
0,50	0,4	$2,1 \cdot 10^{-8}$	1
0,60	0,48	$1,8 \cdot 10^{-7}$	0,92
0,70	0,56	$8,5 \cdot 10^{-7}$	0,89
0,80	0,64	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,84
0,90	0,72	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,86
<b>pseudo-binaire 2 : <math>\text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{2x}\text{O}_{3-1,8x}\text{F}_{1,6x}</math>, <math>0,2 \leq \% \text{ mol. SiO}_2 \leq 0,4</math></b>			
x	F	$\sigma_{(200^\circ\text{C})}$ ( $\text{S.cm}^{-1}$ )	$E_a$ (eV)
0,40	0,64	$5,2 \cdot 10^{-7}$	0,92
0,50	0,80	$2,4 \cdot 10^{-6}$	0,86
0,60	0,96	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,71
0,70	1,12	$3,5 \cdot 10^{-5}$	0,70
0,80	1,28	$7,4 \cdot 10^{-4}$	0,77
<b>pseudo-binaire 3 : <math>\text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{2x}\text{O}_{3-2x}\text{F}_{2x}</math>, <math>0,2 \leq \% \text{ mol. SiO}_2 \leq 0,4</math></b>			
x	F	$\sigma_{(200^\circ\text{C})}$ ( $\text{S.cm}^{-1}$ )	$E_a$ (eV)
0,40	0,8	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0,87
0,50	1	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,73
0,60	1,2	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,69
0,70	1,4	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,69
0,80	1,6	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,80
0,85	1,7	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,72

**Tableau III-13 :** Conductivité isotherme à 200°C et énergie d'activation pour des échantillons du binaire PbO-PbF<sub>2</sub> et des pseudo-binaires 1, 2 et 3

La figure III-21 représente l'évolution isotherme de  $\sigma$  avec le taux de fluor.

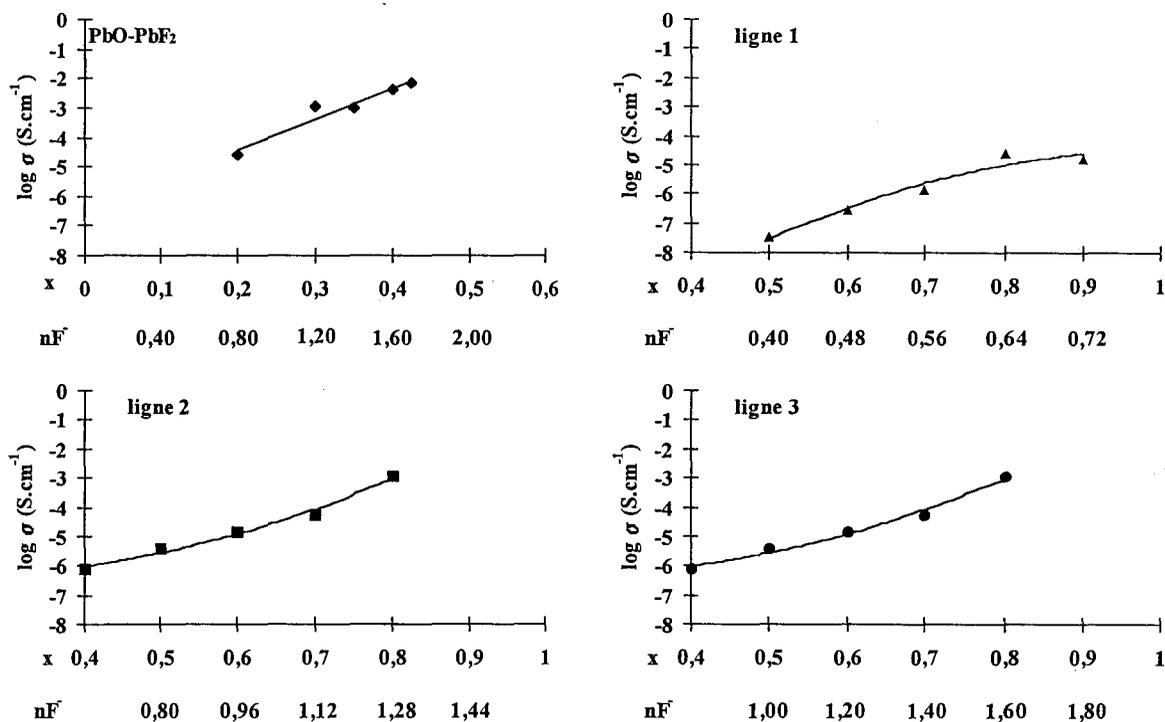
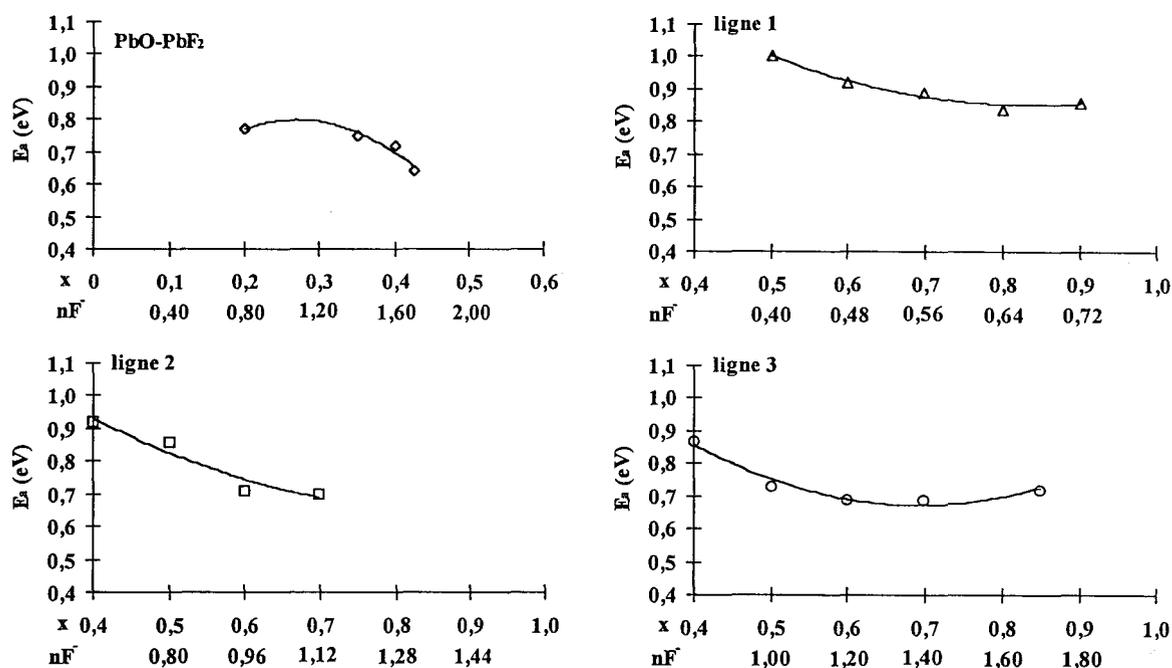


Figure III-21 : Variation de la conductivité isotherme à 200° C avec  $x$  et avec le taux de  $F^-$ , de la phase vitreuse le long du binaire  $PbO-PbF_2$  et des pseudo-binaires 1, 2 et 3, avec  $0,2 \leq \% SiO_2 \leq 0,4$

Pour l'ensemble des échantillons étudiés,  $\log \sigma$  augmente avec  $x$ , c'est-à-dire le taux de fluor, ce qui permet d'estimer que ces verres sont très majoritairement des conducteurs par ions  $F^-$ . Contrairement aux composés cristallisés du système  $Bi_2O_3-PbO-PbF_2$ <sup>[4]</sup> aucun minimum de conductivité ne se manifeste pour un taux d'ions  $O^{2-}$  égal à 2, comme cela avait été observé pour ces composés.

Parallèlement aux évolutions de la conductivité, la variation de l'énergie d'activation  $E_a$  (en eV) a été tracée en fonction du taux de fluor (Figure III-22).



**Figure III-22** : Evolution de l'énergie d'activation de la phase vitreuse avec la composition le long du binaire  $PbO-PbF_2$  et des pseudo-binaires 1, 2 et 3, avec  $0,2 \leq \% SiO_2 \leq 0,4$

L'examen de cette figure montre que d'une manière générale, l'énergie d'activation diminue avec le taux de fluor c'est-à-dire lorsque  $\sigma$  augmente. Ce phénomène a été également constaté pour les verres de F. Désanglois<sup>[1]</sup>.

Le meilleur conducteur appartient à la ligne centrale, c'est-à-dire au pseudo-binaire 3. Il a pour composition  $Bi_{0,3}Pb_{1,7}O_{1,3}F_{1,7}$ ,  $v$   $SiO_2$  avec ( $0,2 \leq v = \% SiO_2 \leq 0,4$ )  $\sigma$  étant de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-3} S.cm^{-1}$  à  $200^\circ C$  avec une énergie d'activation égale à  $0,72$  eV. Cette valeur est très intéressante. En effet, lors de la comparaison avec les phases cristallisées de C. Follet-Houttemane<sup>[4]</sup>, le meilleur conducteur synthétisé  $Bi_{0,518}Pb_{1,482}O_{1,515}F_{1,482}$  présente une conductivité égale à  $2 \cdot 10^{-3} S.cm^{-1}$  à la même température. Par conséquent, en utilisant une méthode de synthèse plus rapide, 2 à 3 mn plutôt que 1 mn, moins onéreuse puisque un chalumeau et des tubes de silice sont utilisés au lieu d'un four et de tubes d'or, nous avons synthétisé un matériau vitreux légèrement plus conducteur, contenant plus de fluor que le composé cristallisé mais aussi un pourcentage molaire de silice non négligeable.

La comparaison avec les verres du système  $Bi_2O_3-CdO-PbF_2$ <sup>[1]</sup> montre que les verres du système  $Bi_2O_3-PbO-PbF_2$  sont meilleurs conducteurs. En effet, à  $150^\circ C$ ,  $Bi_{0,3}Pb_{1,7}O_{1,4}F_{1,7}$ ,  $v$   $SiO_2$  avec  $0,2 \leq v \leq 0,4$  présente une conductivité de  $7,1 \cdot 10^{-4} S.cm^{-1}$  tandis que, pour

$\text{Bi}_{0,34}\text{Cd}_{0,581}\text{Pb}_{1,079}\text{O}_{1,091}\text{F}_{2,158}$ ,  $\sigma$  est égale à  $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à la même température, tout en contenant plus de fluor. Ce comportement s'explique par la plus grande quantité de plomb contenu dans nos matériaux. En effet, le plomb, grâce à son caractère polarisable, favorise la mobilité des ions d'où l'augmentation de  $\sigma$ . Ce phénomène a déjà été mis en évidence dans différents conducteurs anioniques contenant du plomb<sup>[4,6]</sup>.

### III-6-3 : Etude de la conductivité dans le diagramme $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CdF}_2$

#### III-6-3-1 : Allure générale des courbes de conductivité

Les cycles de températures choisis sont identiques à ceux de l'étude de la conductivité dans le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$  :

- premier cycle : de  $150^\circ\text{C}$  à une température inférieure à  $T_g$
- deuxième cycle : de  $150^\circ\text{C}$  à une température comprise entre  $T_g$  et  $T_c$
- troisième cycle : de  $150^\circ\text{C}$  à une température supérieure à  $T_c$ .

La figure III-23 présente la variation de la conductivité en fonction de la température pour le composé  $\text{BiPb}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_2\text{F } v' \text{ SiO}_2$  avec  $0,15 \leq v' = \% \text{ SiO}_2 \leq 0,27$  ( $x = 0,50$ , ligne 4). Pour ce composé,  $T_g$  est égale à  $280^\circ\text{C}$  et  $T_c$  vaut  $340^\circ\text{C}$ , les températures ayant été déterminées par D.S.C..

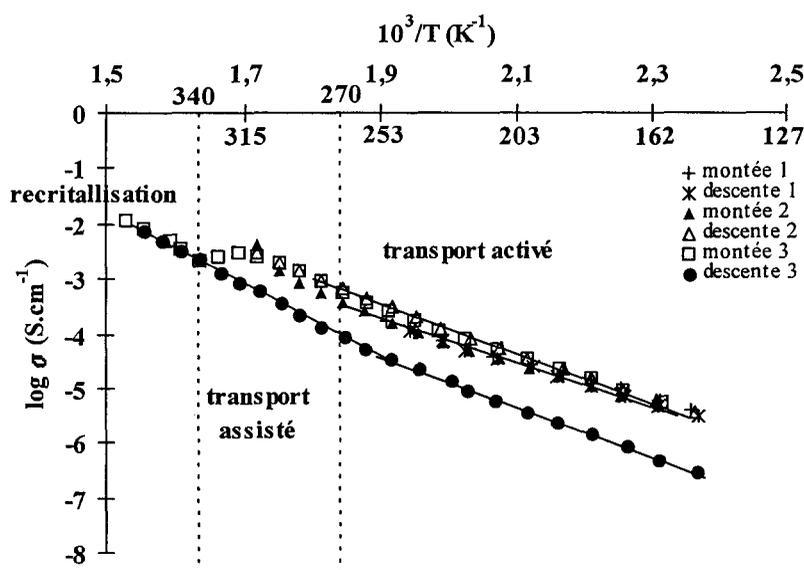


Figure III-23 : Variation de la conductivité de  $\text{BiPb}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_2\text{F } v' \text{ SiO}_2$  avec  $0,15 \leq v' = 0,27$  ( $x = 0,50$ , ligne 4) en fonction de la température

L'allure des différentes courbes est typique de celle d'un verre et comparable à celle décrite pour un échantillon vitreux du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ , c'est-à-dire un phénomène de transport activé<sup>[28]</sup> ( $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT)$ ) de 150°C à 270°C ( $\approx T_g$ ). Le phénomène de transport assisté<sup>[28]</sup> apparaît entre 270°C et 340°C. A partir de cette température, le verre recristallise et la conductivité devient inférieure à celle du verre. Pour ce composé, la phase recristallisée est du type A- $\text{La}_2\text{O}_3$ , isotype à la phase H du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$  étudié en tubes d'or scellés. La valeur de  $\sigma$  pour le verre est égale à  $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  à 200°C, l'énergie d'activation étant égale à 0,83 eV.

Pour les échantillons vitreux du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CdF}_2$ , l'allure de la variation de  $\log \sigma$  en fonction de la température est semblable. Pour la suite des études, seule l'évolution de la conductivité des verres obtenue lors du transport activé, est représentée.

### III-6-3-2 : Evolution de la conductivité en fonction de la composition

Compte tenu de l'étroitesse du domaine vitreux sur le binaire  $\text{PbO-CdF}_2$ , aucune étude de conductivité n'a été entreprise.

La figure III-24 rappelle les lignes de pseudo-binaires étudiées en conductivité et le domaine de trempe de  $G'$ .

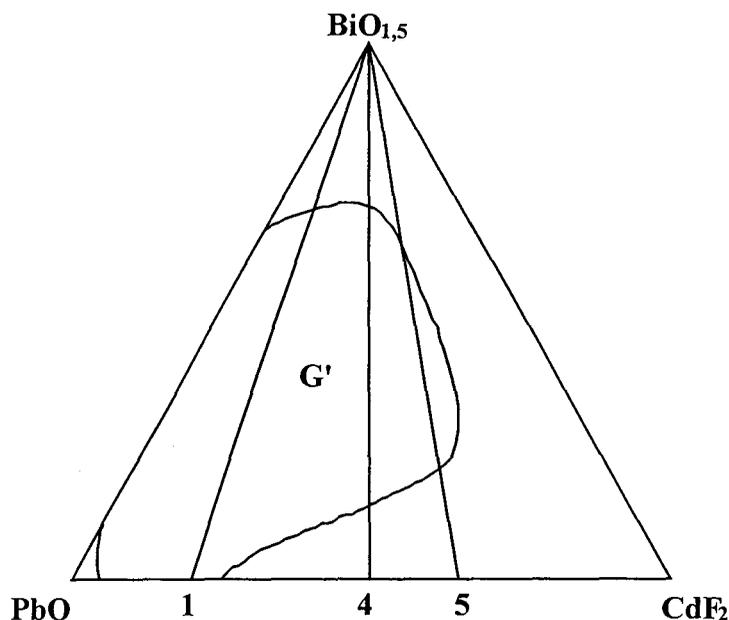
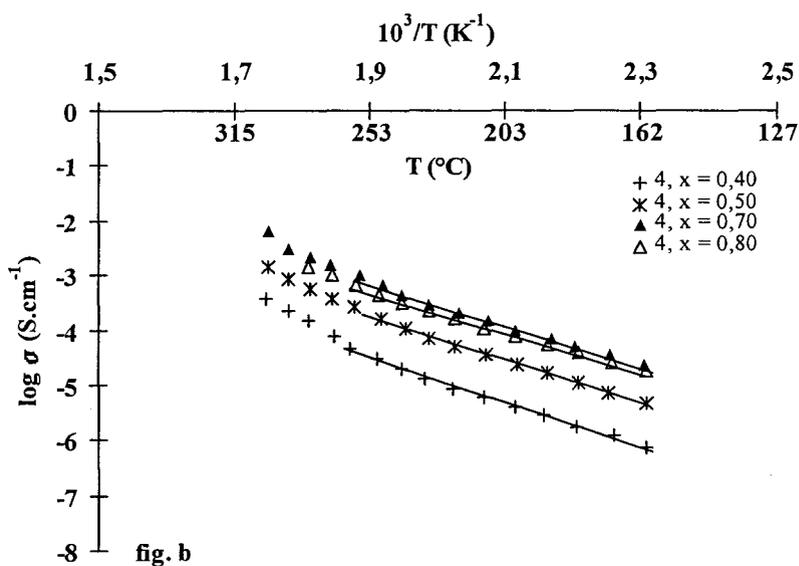
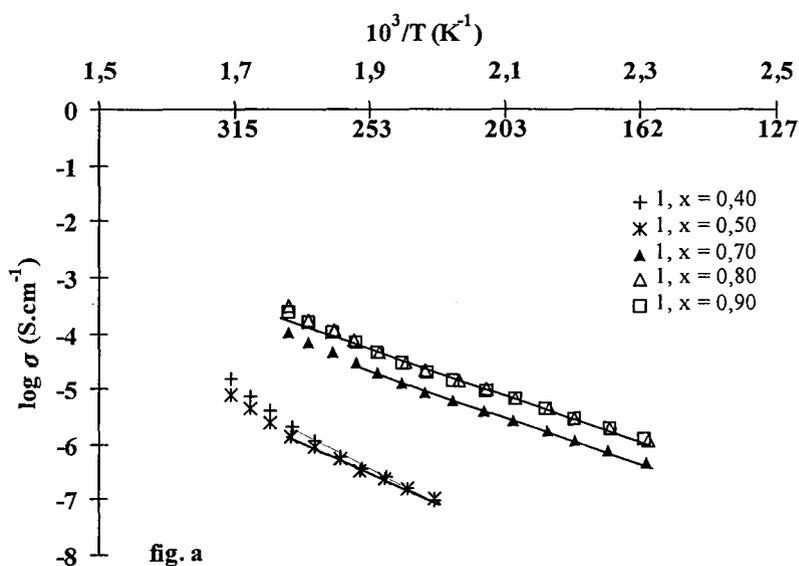


Figure III-24 : Domaine d'existence de la phase vitreuse  $G'$  et lignes de pseudo-binaires étudiés.

La formulation des composés le long de ces pseudo-binaires est la suivante :

- pseudo-binaire 1 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3-(1,6\text{PbO},0,4\text{CdF}_2) : \text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{1,6x}\text{Cd}_{0,4x}\text{O}_{3-1,4x}\text{F}_{0,8x}$
- pseudo-binaire 4 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3-(\text{PbO},\text{CdF}_2) : \text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_x\text{Cd}_x\text{O}_{3-2x}\text{F}_{2x}$
- pseudo-binaire 5 :  $\text{Bi}_2\text{O}_3(0,7\text{PbO},1,3\text{CdF}_2) : \text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{0,7x}\text{Cd}_{1,3x}\text{O}_{3-2,3x}\text{F}_{2,6x}$

La figure III-25 représente la variation de  $\log \sigma$  en fonction de la température le long des trois pseudo-binaires 1, 4 et 5.



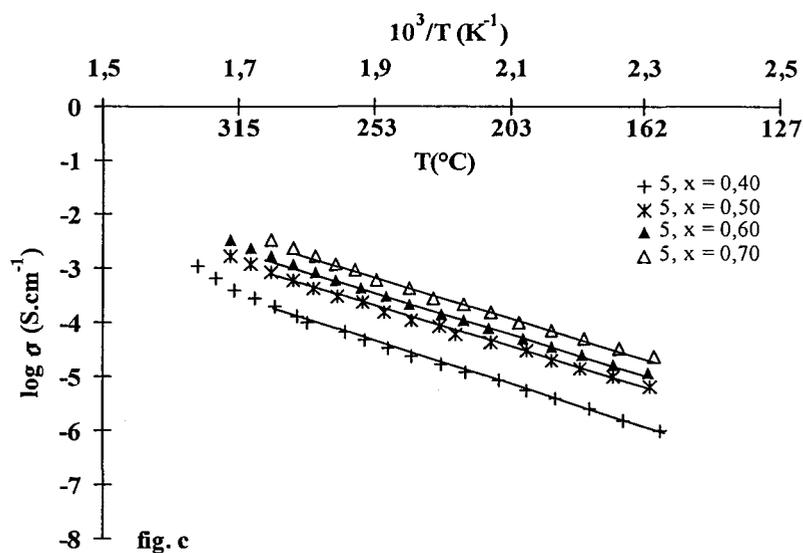
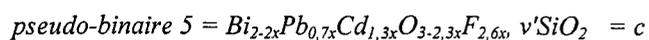
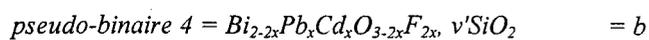
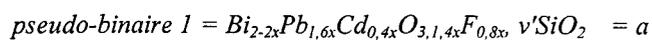


Figure III-25 : Variation de  $\log \sigma$  avec la température le long du :



avec  $0,15 \leq \nu' = \% \text{ mol. SiO}_2 \leq 0,27$

Le tableau III-14 regroupe les valeurs isothermes de  $\sigma$  à 200°C et l'énergie d'activation pour chaque échantillon des trois pseudo-binaires étudiés.

<b>pseudo-binaire 1 : <math>\text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{1,6x}\text{Cd}_{0,4x}\text{O}_{3-1,4x}\text{F}_{0,8x}</math>, avec <math>0,15 \leq v' = \% \text{ mol. SiO}_2 \leq 0,27</math></b>			
<b>x</b>	<b>F</b>	<b><math>\sigma_{(200^\circ\text{C})}</math> (S.cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>E<sub>a</sub>(eV)</b>
0,40	0,32	$4,8 \cdot 10^{-8}$	1,21
0,50	0,4	$2,4 \cdot 10^{-8}$	1,11
0,70	0,56	$2,7 \cdot 10^{-6}$	0,82
0,80	0,64	$6,6 \cdot 10^{-6}$	0,83
0,90	0,72	$6,5 \cdot 10^{-6}$	0,81
<b>pseudo-binaire 4 : <math>\text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_x\text{Cd}_x\text{O}_{3-2x}\text{F}_{2x}</math>, avec <math>0,15 \leq v' = \% \text{ mol. SiO}_2 \leq 0,27</math></b>			
<b>x</b>	<b>F</b>	<b><math>\sigma_{(200^\circ\text{C})}</math> (S.cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>E<sub>a</sub>(eV)</b>
0,40	0,8	$4 \cdot 10^{-6}$	0,83
0,50	1	$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,83
0,70	1,4	$9,8 \cdot 10^{-5}$	0,77
0,80	1,6	$7,4 \cdot 10^{-5}$	0,74
<b>pseudo-binaire 5 : <math>\text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{0,7x}\text{Cd}_{1,3x}\text{O}_{3-2,3x}\text{F}_{2,6x}</math>, avec <math>0,15 \leq v' = \% \text{ mol. SiO}_2 \leq 0,27</math></b>			
<b>x</b>	<b>F</b>	<b><math>\sigma_{(200^\circ\text{C})}</math> (S.cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>E<sub>a</sub>(eV)</b>
0,40	1,04	$8,3 \cdot 10^{-6}$	0,77
0,50	1,3	$3,5 \cdot 10^{-5}$	0,74
0,60	1,56	$5,3 \cdot 10^{-5}$	0,76
0,70	1,82	$10^{-4}$	0,75

**Tableau III-14 :** Variation de la conductivité isotherme à 200°C et des énergies d'activation de la phase vitreuse le long des pseudo-binaires 1, 4 et 5, avec  $0,15 \leq v' = \% \text{ mol. SiO}_2 \leq 0,27$

A partir des valeurs de ce tableau, il est possible de tracer la variation de la conductivité isotherme et de l'énergie d'activation avec le taux de fluor (Figure III-26).

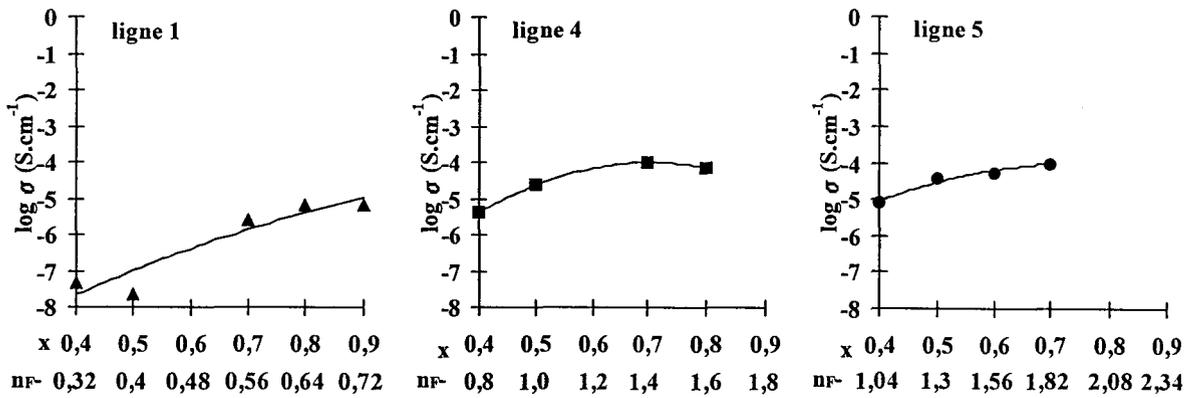


fig. a

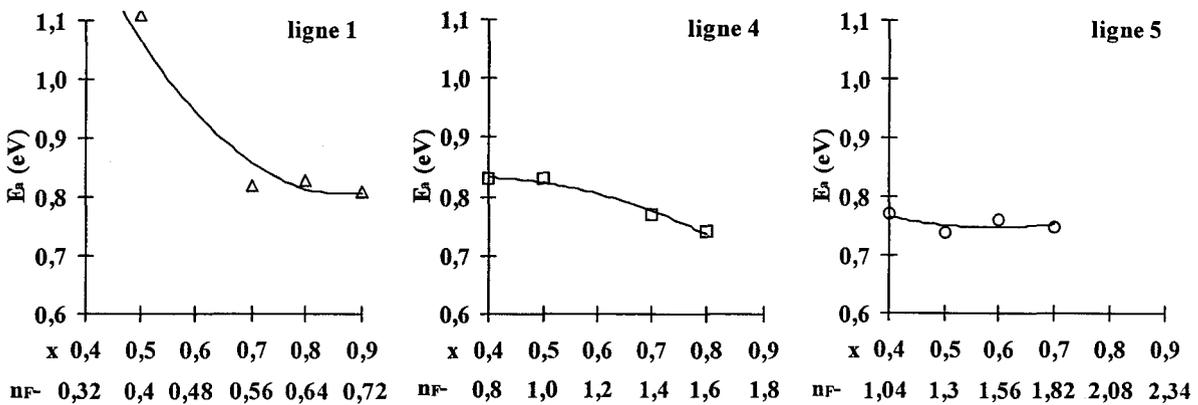


fig. b

Figure III-26 : Variation de la conductivité à 200°C (a) et de l'énergie d'activation (b) avec la composition et le taux de fluor le long des pseudo-binaires 1, 4 et 5, avec  $0,15 \leq v' = \% \text{ mol. SiO}_2 \leq 0,27$

Pour les trois pseudo-binaires étudiés et comme pour les verres des systèmes  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$ <sup>[1]</sup>, la conductivité augmente lorsque le taux de fluor contenu dans le verre augmente. Parallèlement, l'énergie d'activation diminue.

Deux composés présentent la meilleure conductivité ( $\sigma = 10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> à 200°C) avec une énergie d'activation égale à 0,75 eV. Il s'agit de  $\text{Bi}_{0,6}\text{Pb}_{0,7}\text{Cd}_{0,7}\text{O}_{1,6}\text{F}_{1,4}$ , avec  $0,15 \leq v' = \% \text{ mol. SiO}_2 \leq 0,27$  (pseudo-binaire 4) et  $\text{Bi}_{0,6}\text{Pb}_{0,49}\text{Cd}_{0,91}\text{O}_{1,39}\text{F}_{1,62}$  avec  $0,15 \leq v' = \% \text{ mol. SiO}_2 \leq 0,27$  (pseudo-binaire 5). Ces résultats peuvent sembler étonnants, le composé du pseudo-binaire 5 contenant plus de fluor. Cependant, parallèlement, il contient aussi moins de plomb.

Pour les verres de ce système, l'influence du caractère polarisable du plomb est également prépondérante, comme pour les verres du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ .

A titre de comparaison, le tableau III-15 rassemble les résultats obtenus sur la ligne centrale des deux diagrammes  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$ <sup>[1]</sup> et  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CdF}_2$ .

pseudo-binaire	x	formule	$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CdF}_2$		$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$	
			$\sigma_{(200^\circ\text{C})}$ ( $\text{S.cm}^{-1}$ )	$E_a$ (eV)	$\sigma_{(200^\circ\text{C})}$ ( $\text{S.cm}^{-1}$ )	$E_a$ (eV)
4	0,40	$\text{Bi}_{1,2}\text{Pb}_{0,4}\text{Cd}_{0,4}\text{O}_{2,2}\text{F}_{0,8}$	$4.10^{-6}$	0,83	$4.10^{-7}$	0,89
4	0,50	$\text{BiPb}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{O}_2\text{F}$	$2,4.10^{-5}$	0,83	$2.10^{-6}$	0,85
4	0,70	$\text{Bi}_{0,6}\text{Pb}_{0,7}\text{Cd}_{0,7}\text{O}_{1,6}\text{F}_{1,4}$	$9,8.10^{-5}$	0,77	$6.10^{-5}$	0,73
4	0,80	$\text{Bi}_{0,4}\text{Cd}_{0,8}\text{Pb}_{0,8}\text{O}_{1,4}\text{F}_{1,6}$	$7,4.10^{-5}$	0,74	$2.10^{-4}$	0,62

**Tableau III-15 :** Variation de la conductivité isotherme à  $200^\circ\text{C}$  et de l'énergie d'activation

le long du pseudo-binaire 4 :  $\text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{0,7x}\text{Cd}_{1,3x}\text{O}_{3-2,3x}\text{F}_{2,6x}$ , avec  $0,15 \leq v' = \% \text{ mol. SiO}_2 \leq 0,27$   
des systèmes  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CdF}_2$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$

Les composés issus du diagramme  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CdF}_2$  présentent des conductivités plus élevées. A priori, cela paraît surprenant mais ce comportement s'explique par la différence de compacité de nos produits. En effet, pour les verres du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-PbF}_2$ , les mesures de conductivité ont été réalisées sur des pastilles frittées plusieurs jours à une température inférieure à  $T_g$ , à la différence des verres du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CdF}_2$  pour lesquels les mesures de conductivité ont été réalisées sur des blocs polis issus de la synthèse avec, sans aucun doute, une meilleure compacité.

### III-7 : Conclusion

L'étude en tubes de silice des diagrammes  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CdF}_2$  a permis d'isoler un large domaine vitreux intégrant une partie du binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ . L'analyse par fluorescence a montré que la silice faisait partie de la matrice vitreuse. Cette silice provient du tube de synthèse. Les valeurs de  $T_g$  sont dans une gamme de température de  $200$  à  $260^\circ\text{C}$  pour les verres contenant du  $\text{PbF}_2$  et de  $250$  à  $300^\circ\text{C}$  pour les verres contenant du  $\text{CdF}_2$ .

Quant à  $T_c$ , il varie respectivement de 250 à 300°C pour les verres contenant du  $PbF_2$  et de 270 à 350°C pour les verres contenant du  $CdF_2$ . Les matériaux manifestent une conductivité par ions  $F^-$  intéressante. En effet, pour les composés appartenant au diagramme  $Bi_2O_3$ - $PbO$ - $CdF_2$ , la meilleure valeur de  $\sigma$  est égale à  $10^{-4}$  S.cm $^{-1}$  à 200°C pour  $Bi_{0,6}Pb_{0,7}Cd_{0,7}O_{1,6}F_{1,4}$ ,  $0,15 \leq v' = \% \text{ mol. SiO}_2 \leq 0,27$ . C'est toutefois dans le domaine vitreux du système  $Bi_2O_3$ - $PbO$ - $PbF_2$  qu'il a été possible de synthétiser le meilleur conducteur vitreux. Il s'agit de  $Bi_{0,3}Pb_{1,7}O_{1,3}F_{1,7}$ ,  $0,25 \leq v = \% \text{ mol. SiO}_2 \leq 0,4$ , pour lequel  $\sigma$  est égal à  $4 \cdot 10^{-3}$  S.cm $^{-1}$  à 200°C.

A titre de comparaison, la figure III-27 rassemble les résultats pour les deux meilleurs conducteurs que nous avons synthétisés dans les deux systèmes et ceux de composés oxyfluorés ou fluorés cristallisés et d'autres verres oxyfluorés ou fluorés.

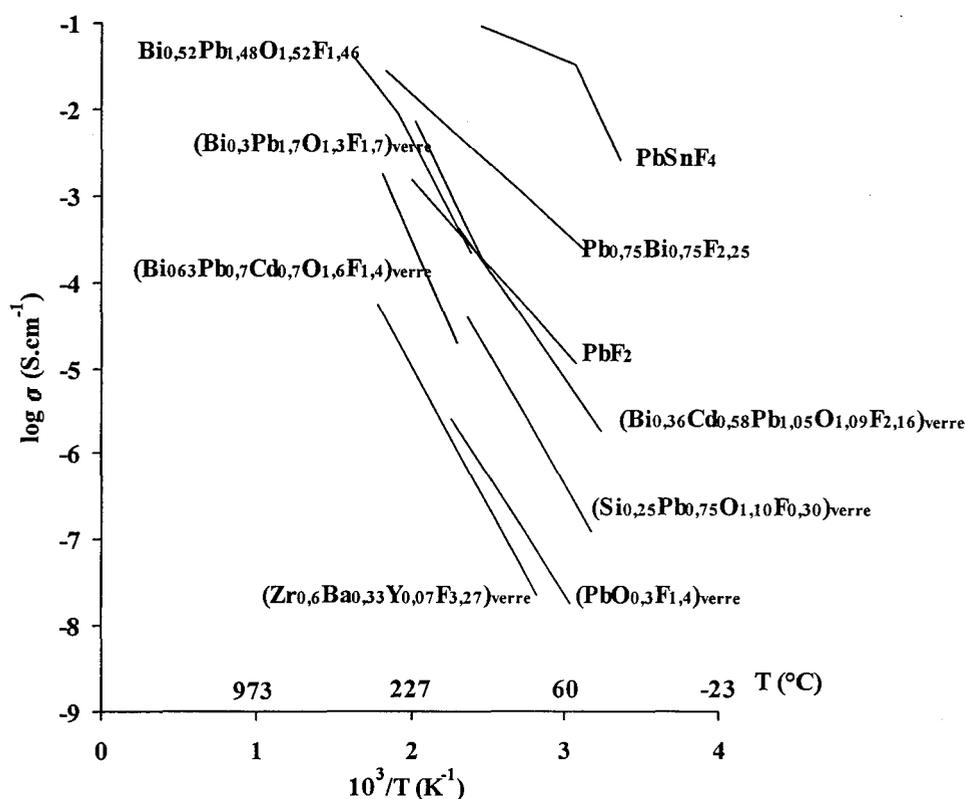


Figure III-27 : Variation de  $\log \sigma$  avec la température pour différents matériaux cristallisés ou vitreux<sup>[1, 4, 14-16, 32-35]</sup>

Cette représentation met en évidence l'excellent comportement du verre  $Bi_{0,3}Pb_{1,7}O_{1,3}F_{1,7}$  par rapport aux autres verres que ce soit le verre synthétisé par

F. Désanglois<sup>[1]</sup> ou les verres  $\text{Si}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_{1,1}\text{F}_{0,3}$ <sup>[16]</sup> et  $\text{PbO}_{0,3}\text{F}_{1,4}$ <sup>[14]</sup>. Ce matériau se place également au-dessus du meilleur composé cristallisé du même système synthétisé en tube d'or<sup>[4]</sup>.

---

## Bibliographie

---

- [1] : F. DESANGLOIS, *Thèse de doctorat, Lille, 1994*
- [2] : J. C. BOIVIN, *Thèse es Sciences Physiques, Lille, 1975*
- [3] : A. BYSTRÖM, *Arkiv Kem. Mineral. Ged., 24 A, 3, 1, 1947*
- [4] : C. FOLLET-HOUTTEMANE, *Thèse es Sciences Physiques, Lille, 1987*
- [5] : A. AFTATI, *Thèse de doctorat, Limoges, 1987*
- [6] : P. DEMONCHY, *Thèse de docteur ingénieur, Lille, 1981*
- [7] : W. R. BECK and N. W. TAYLOR, *U. S. P. 2853 393, 23 September, 1958*
- [8] : K. FAJANS and N. J. KNEIDL, *J. Am. Ceram. Soc., 31 (4), 104, 1948*
- [9] : S. M. BREKHOUSKICH, *Glastech. Ber., 32 (11), 437, 1959*
- [10] : J. T. RANDALL and H. P. ROOKSBY, *J. Soc. Glass Technol., 17, 287, 1933*
- [11] : W. H. DUMBAUGH, *Physics and Chemistry of glasses, 19, 1978*
- [12] : Y. B. DIMITRIEV and V. T. MIHAILOVA, *Journal of Materials Science Letters, 9,1251, 1990*
- [13] : B. AURIVILLIUS, *Chemica Scripta, 10, 156, 1976*
- [14] : B. G. RAO, H. G. K. SUNDAR and K. J. RAO, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 80, 3491, 1984*
- [15] : J. COON and J. E. SHELBY, *J. Am. Ceram. Soc., 73[2], 379, 1990*
- [16] : S. GOLDAMMER, A. RUNGE and H. KAHNT, *Solid State Ionics, 70-71, 380, 1994*
- [17] : A. TAÏRI, J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD, D. MERCURIO et B. FRIT, *Rev. Chim. Min., 21, 680, 1984*

- [18] : A. DESCAMPS, *D.E.A, Lille, 1994*
- [19] : P. CONFLANT, *Thèse es Sciences Physiques, Lille, 1985*
- [20] : T. GRAIA, *Thèse de doctorat, Lille, 1987*
- [21] : J. FU, *Materials Letters, 24, 207, 1995*
- [22] : F. DESANGLOIS et C. FOLLET-HOUTTEMANE, *Ann. Chim. Sci. Mat., 23, 347, 1998*
- [23] : R. G. W. WYCKOFF, *Crystal Structures, Vol. 1, Wiley Intersciences New York, 134, 1963*
- [24] : R. G. W. WYCKOFF, *Crystal Structures, Vol. 1, Wiley Intersciences New York, 300, 1963*
- [25] : Y. SAUKA, *Z. Fiz. khim., SSSRR, 25, 41, 1952*
- [26] : *Natl. Bur. Stand. (U. S. ) Monogr. 25, 10, 1972*
- [27] : K. J. RAO and C. N. R. RAO, *Mat. Res. Bull., 17, 1337, 1982*
- [28] : C. DEPORTES, M. DUCLOT, P. FABRY, J. FOULETIER, M. HAMMOU, M. KLEITZ, E. SIEBERT et J. L. SOUQUET, *Electrochimie des Solides, Editions Presses Universitaires de Grenoble, 1994*
- [29] : H. VOGEL, *Phys. Z, 22, 645, 1921*
- [30] : G. TAMMAN, W. HESSE, *Z. Anorg. Allgem. Chem., 156, 245, 1926*
- [31] : G. S. FULCHER, *J. Am. Ceram. Soc., 77, 3701, 1925*
- [32] : J. M REAU et al, *C. R. Acad. Sci., C280, 325, 1975*
- [33] : C. LUCAT, G. CAMPET, J. CLAVERIE, J. PORTIER, J. M. REAU et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull., 12, 145, 1976*
- [34] : G. V. CHANDRASHEKAR and M. W. SHAFER, *Mat. Res. Bull., 15, 221, 1980*
- [35] : S. VILMINOT, G. PEREZ, W. GRANIER et L. COT, *Solid State Ionics, 91, SSI2, 1981*

**Fiche résumée**

**Objectif :**

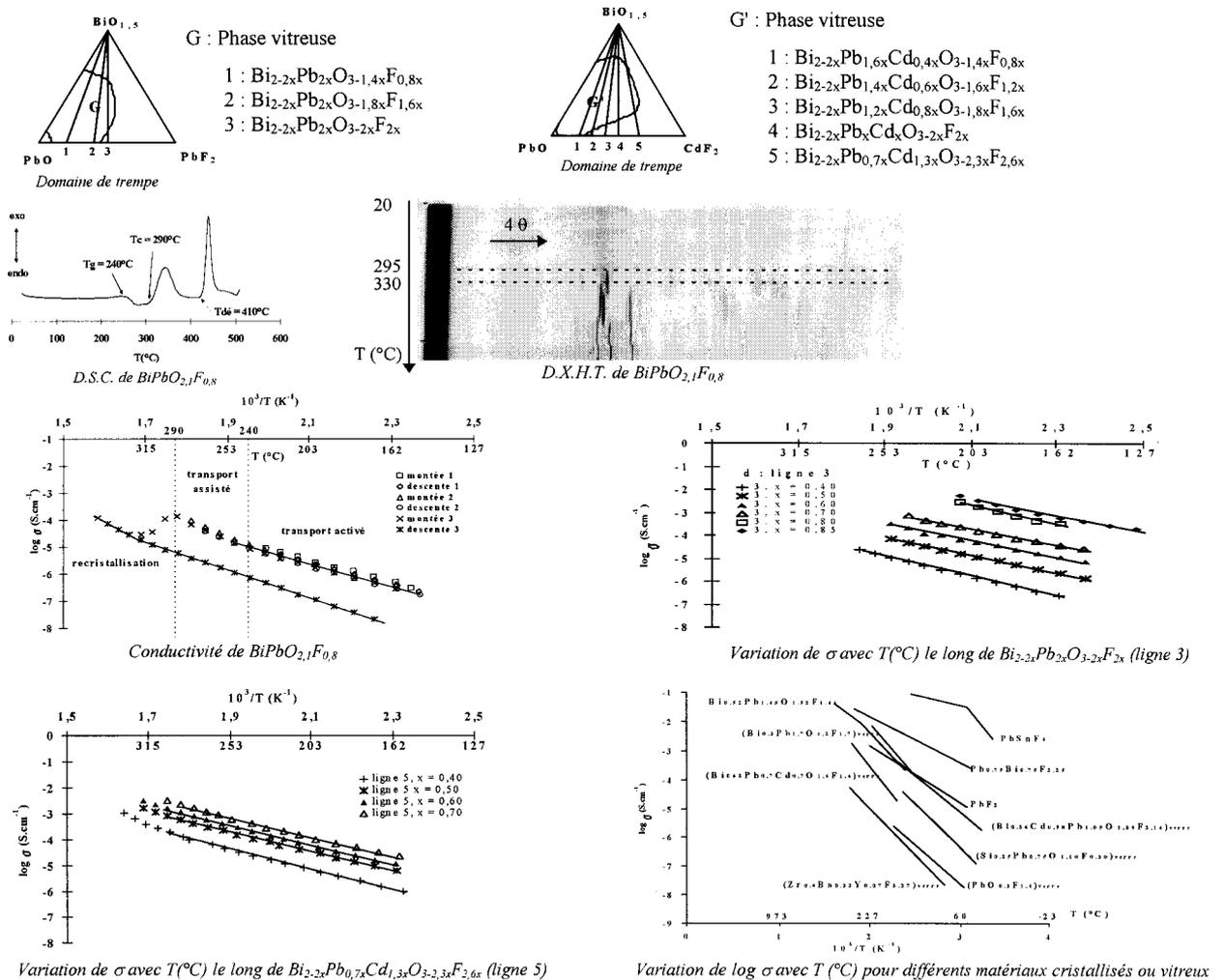
Mise en évidence de nouveaux verres oxyfluorés à base de bismuth, plomb et bismuth, plomb, cadmium  
Optimisation de la méthode de synthèse

**Synthèse :**

Réaction à fusion  
Synthèse en tubes de silice par chauffage à l'aide d'une flamme d'un mélange oxygène-gaz de ville  
Décomposition à l'air des phases obtenues entre 340 et 400°C selon les échantillons

**Caractérisation :**

- Diffraction des rayons X sur poudre (chambre de type Guinier De Wolff et diffractomètre D5000) : mise en évidence du caractère amorphe
- Diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la température (chambre Guinier-Lenné), analyse thermogravimétrique : mise en évidence du type de recristallisation et stabilité des phases à l'air
- Analyse enthalpique différentielle : détermination des températures de transition vitreuse et de recristallisation
- Spectroscopie Infrarouge et fluorescence X : dosage de la silice dans les échantillons
- Propriétés électriques (spectroscopie d'impédance) : conduction par ions F<sup>-</sup>, bonnes performances électriques ( $\sigma = 4 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à 200°C pour  $\text{Bi}_{0,3}\text{Pb}_{1,7}\text{O}_{1,3}\text{F}_{1,7}$ )



**Perspective :**

Préciser les caractéristiques structurales des verres par R.M.N. et Raman  
Optimiser les propriétés électriques en contrôlant la quantité de silice présente dans les échantillons

## CONCLUSION GENERALE

L'étude du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnF}_2$ , en tubes d'or scellés, a permis pour la première fois de synthétiser une phase oxyfluorée possédant les différentes formes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  de la structure BIMEVOX. Elle est située au voisinage du binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ . Les domaines d'existence de ces phases proches de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  se sont révélés légèrement différents comparativement à une étude antérieure réalisée sur les BIZNVOX. Des clichés de diffraction des rayons X et des analyses thermogravimétriques ont confirmé la stabilité de ces composés oxyfluorés jusqu'à une température de  $310^\circ\text{C}$ . Grâce à une détermination structurale réalisée sur poudre, il a pu être montré que les ions fluorures apportés dans les BIZNVOF se localisent préférentiellement dans les feuillets de conduction ou feuillets de type pérovskite. Cependant, la faible quantité d'ions  $\text{F}^-$  introduite dans la phase n'entraîne qu'une légère augmentation des valeurs de  $\sigma$  par rapport aux BIZNVOX. Cette remarque conduit à rechercher d'autres substituants qui pourraient augmenter la proportion d'ions fluorures dans la phase. Dans le cas d'oxydes dérivés, les plus grands domaines de stabilité ont été mis en évidence avec des cations au degré d'oxydation +5, tels que Nb ou Sb. L'utilisation de tels fluorures pourrait apporter une grande quantité d'ions fluorures dans les feuillets pérovskites. Cependant, simultanément, le nombre de lacunes diminuerait fortement en affectant la conductivité anionique et également la stabilité de la structure. Une autre possibilité serait de garder constant le nombre d'anions dans les feuillets pérovskites, c'est-à-dire que chaque  $\text{V}^{5+}$  pourrait être substitué par un cation au degré d'oxydation formel 2,5, afin d'introduire 2,5 ions  $\text{F}^-$ . Ceci pourrait être réalisé à l'aide d'un mélange de deux fluorures, par exemple  $\text{MF}_2$  et  $\text{M}'\text{F}_3$ . Plusieurs travaux sont en cours afin d'essayer de synthétiser de telles phases.

Lors de l'étude du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnF}_2$  en tubes de silice, deux phases, l'une vitreuse et l'autre cristallisée, ont été isolées. Le domaine vitreux, noté G, est localisé dans la partie riche en  $\text{ZnF}_2$ . Le domaine cristallisé, appelé C, mis en évidence vers  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  est situé au dessus de G. La détermination structurale réalisée sur poudre a montré que la phase C s'apparente à  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ . Comparativement aux BIZNVOX, les feuillets de type pérovskite contiennent plus de zinc que de vanadium. Les ions fluorures se localisent principalement

dans les couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  pour former des feuillets  $\text{Bi}_2\text{F}_2^{4+}$ . Il faut noter que ce type de substitution n'a jamais été observé jusqu'à maintenant, les couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  étant en effet considérées comme la charpente de la structure et étant supposées très stables. Le reste des ions  $\text{F}^-$  se localisent dans les feuillets pérovskites. Cependant, la formulation des composés dans cette partie du diagramme conduit à un excès de  $\text{ZnO}$  par rapport à la formule  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , nous avons avancé l'hypothèse d'un réseau de type vitreux au sein des feuillets pérovskites dans lesquels il serait possible d'intercaler l'excès de  $\text{ZnO}$ . Cette hypothèse peut être confirmée par l'étude réalisée en spectroscopie Raman, sur plusieurs compositions. En effet, l'examen des spectres montre principalement l'existence d'un réseau vitreux pour l'ensemble des échantillons et une bande à  $165\text{ cm}^{-1}$ , devenant de plus en plus fine lorsque des raies apparaissent sur les clichés de diffraction X, ce qui correspond à une augmentation de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dans les composés. Nous avons été amenés à attribuer cette bande aux liaisons Bi-F, donc aux feuillets  $\text{Bi}_2\text{F}_2^{4+}$  qui cristallisent au fur et à mesure que la quantité de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  augmente dans les échantillons. Le réseau vitreux, permanent pour toutes les compositions, serait dû à la désorganisation progressive des feuillets pérovskites. Dans cette hypothèse, la phase C est une "vitrocéramique interne" dans laquelle les couches  $\text{Bi}_2\text{F}_2^{4+}$  recristallisent progressivement lorsque la quantité de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  augmente.

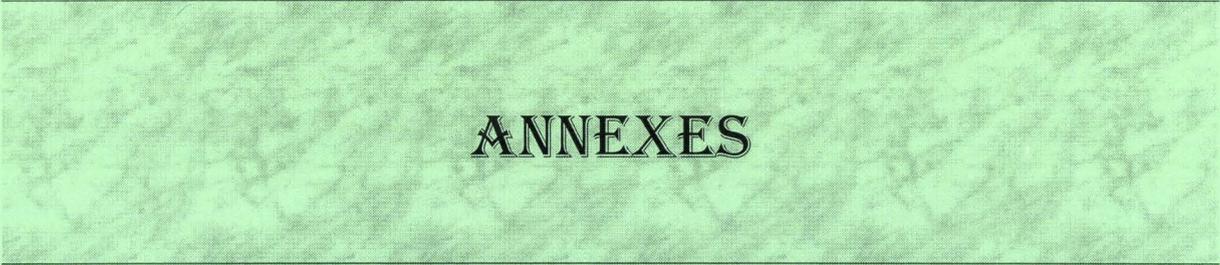
Les résultats obtenus pour la phase G ont montré que les verres recristallisent partiellement dans une phase isotype de la phase C. Les mesures de conductivité réalisées sur les composés de la phase G, révèlent, suivant la température, l'existence de deux mécanismes de transport. De l'ambiante jusqu'aux environs de  $T_g$ , le transport est de type "activé" et  $\log \sigma$  évolue linéairement en fonction de l'inverse de la température, il devient de type "assisté" entre  $T_g$  et  $T_c$  et est caractérisé par une allure curviligne. Lors des mesures électriques, la phase vitreuse ne recristallise que partiellement, mettant en évidence un comportement de type vitrocéramique de la phase. Les valeurs de  $\sigma$  de la "vitrocéramique" sont 50 fois supérieures à celles du verre (de l'ordre de  $4.10^{-4}\text{ S.cm}^{-1}$  à  $260^\circ\text{C}$  pour  $\text{Bi}_{0,65}\text{Zn}_{1,215}\text{V}_{0,135}\text{O}_{1,313}\text{F}_{2,43}$ ).

L'étude en tubes de silice des diagrammes  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$  et  $\text{BiO}_3\text{-PbO-CdF}_2$  a permis d'isoler un large domaine vitreux intégrant une partie du binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ . La formation de ces verres est induite par l'introduction dans les composés de silice provenant du tube servant à la synthèse. La silice fait alors partie de la matrice vitreuse. La diffraction X haute température ainsi que l'analyse thermogravimétrique montrent qu'en général les

composés vitreux de ces systèmes sont stables à l'air jusque 340 à 400°C selon la composition. Les valeurs de  $T_g$  sont situées dans une gamme de température comprise entre 200 et 260°C pour les verres contenant du  $PbF_2$  et entre 250 et 300°C pour les verres contenant du  $CdF_2$ . Quant à  $T_c$ , il varie respectivement de 250 à 300°C pour les verres contenant du  $PbF_2$  et de 270 à 350°C pour les verres contenant du  $CdF_2$ .

Les mesures de conductivité ont confirmé l'existence d'un transport activé à basse température, mais également l'existence d'une conductivité supérieure pour la phase vitreuse par rapport à la phase recristallisée. En outre, en fonction d'un taux de substitution croissant en  $PbF_2$  ou en  $CdF_2$ , les valeurs de  $\sigma$  augmentent en fonction du taux de fluor. Les matériaux préparés manifestent une conductivité par ions  $F^-$  intéressante. En effet, pour les composés appartenant au diagramme  $Bi_2O_3$ - $PbO$ - $CdF_2$ , la meilleure valeur de  $\sigma$  est égale à  $10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> à 200°C pour  $Bi_{0,6}Pb_{0,7}Cd_{0,7}O_{1,6}F_{1,4}$ . Les valeurs de conductivité les plus attractives ont été mises en évidence dans le diagramme  $Bi_2O_3$ - $PbO$ - $PbF_2$  pour le composé  $Bi_{0,3}Pb_{1,7}O_{1,3}F_{1,7}$  avec une valeur de  $\sigma$  égale à  $4.10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup> à 200°C. Par comparaison avec d'autres verres oxyfluorés à base de  $Pb^{2+}$ , ce composé est un des meilleurs conducteurs par ions  $F^-$ .

Compte tenu des propriétés électriques très attractives de ces matériaux, il serait intéressant de préciser les caractéristiques structurales des verres afin d'expliquer le mécanisme de conduction au sein de ces verres. Des études Raman et de R.M.N. sont en cours pour tenter d'expliquer la structure de cette phase. En outre, en raison de la présence de silice dans les verres, il est possible que les valeurs de conductivité soient abaissées. Afin d'optimiser encore les performances électriques de ces verres il serait intéressant de compléter ce travail par l'étude de la conductivité d'un verre à taux variable de silice.



**ANNEXES**

## Annexe A

### La méthode de Rietveld (Affinement structural sur poudre)

#### ⌘ Principe de la méthode

Cette méthode<sup>[1,2]</sup> s'appuie sur la confrontation de données expérimentales à un diagramme calculé à la fois sur la base d'une information structurale et d'un modèle « non structural » qui prend en considération les contributions de raies individuelles en termes de fonctions analytiques. La différence observée sert à corriger les paramètres de la modélisation.

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

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

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

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

## ⌘ Paramètres de l'affinement structural

Les paramètres sont classés en deux groupes :

- les paramètres structuraux
- les paramètres de profil ou instrumentaux

Les paramètres structuraux définissent le contenu de l'unité d'asymétrie. Ce sont :

- le facteur d'échelle K
- le facteur d'agitation thermique global Q
- pour l'atome j, les coordonnées sous forme fractionnaire  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$ , le facteur d'agitation isotrope  $B_j$  ou les facteurs d'agitation thermique anisotrope  $b_{ij}$  et le taux d'occupation  $N_j$ .

Les paramètres du modèle « non structural » regroupent les facteurs de profil, les largeurs à mi-hauteur, l'asymétrie des pics de diffraction, les paramètres de forme des raies, le décalage d'origine, les paramètres de la maille élémentaire ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), le facteur d'asymétrie, les coefficients  $B_x$  d'un polynôme de degré variable décrivant le fond continu (1) et l'orientation préférentielle des cristallites.

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

Le programme utilisé pour l'affinement de la structure est une version modifiée du programme DBW3.2S(8804)<sup>[3,4]</sup> : FullProf. Les paramètres instrumentaux sont affinés par la méthode dite de "Full Pattern matching" (affinement de profil total), le reste des paramètres de profil est affiné selon la méthode classique de Rietveld.

## Annexe B

### Mesures de conductivité – Spectroscopie d'impédance

#### ⌘ Principe

La conduction ionique résulte du mouvement d'ions ou de lacunes. La mesure de cette conduction induit différents problèmes tels que l'identification de l'espèce mobile ou encore la prise en compte de phénomènes de polarisation aux interfaces électrolyte-électrode, empêchant toute mesure fiable en courant continu. Afin d'éliminer ce dernier phénomène, les mesures sont effectuées en courant alternatif.

L'impédance  $Z$  d'un échantillon, excité par une tension alternative de fréquence variable, est mesurée. La méthode permet dans son principe de distinguer, lors de l'interprétation, le rôle de l'électrolyte solide, des joints de grains et de l'interface électrode-électrolyte. Elle ne permet pas, cependant, de déterminer l'ion responsable de la conductivité, ni de déterminer la présence et l'importance d'une éventuelle contribution électronique.

Un exemple théorique de diagrammes d'impédance d'un conducteur ionique à une température donnée (représentation de l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance complexe en fonction de la partie réelle) est représenté à la figure B-1. Pour ce conducteur, le phénomène aux joints de grains n'est pas représenté.

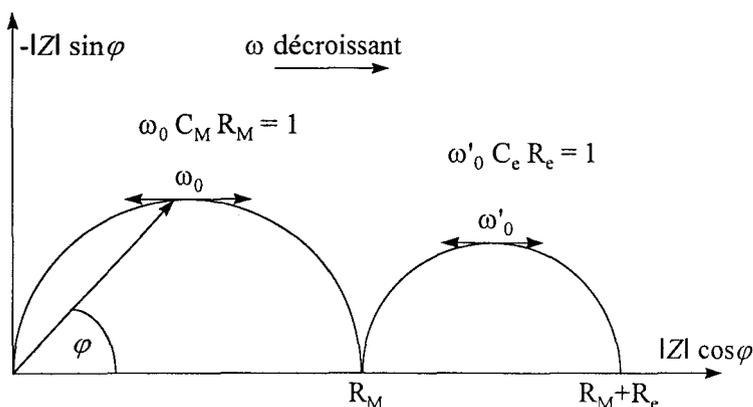


Figure B-1 : Exemple d'un diagramme d'impédance complexe d'un conducteur anionique

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

Le principe de l'interprétation de ce diagramme repose sur l'établissement d'un circuit équivalent constitué de termes résistifs et de termes capacitifs. Le circuit équivalent le plus simple étant une combinaison en série de deux circuits RC en parallèle, rend compte de l'évolution, schématisée à la figure B-2.

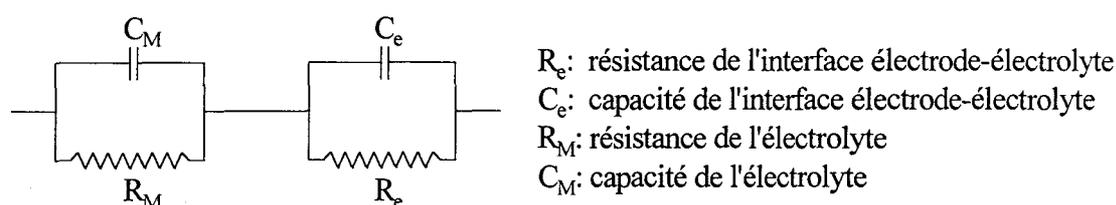


Figure B-2 : Circuit équivalent

A partir de la résistance  $R_M$  de l'électrolyte, il est possible de calculer la valeur de la conductivité  $\sigma$ .

$$\sigma = \frac{1}{R_M} \times \frac{e}{s} \quad \text{avec } \sigma : \text{ conductivité en } \text{S.cm}^{-1}$$

$R_M$  : résistance de l'électrolyte en  $\Omega$

$e$  : épaisseur de la pastille en cm

$s$  : surface de la pastille en  $\text{cm}^2$ .

Suivant la température, la conductivité des matériaux conducteurs ioniques suit généralement une loi de type Arrhénius :  $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT)$ .

L'énergie d'activation  $E_a$  traduit l'énergie nécessaire pour faire passer l'ion mobile d'un site vers un autre.

### ⌘ Cellule de mesure

Les pastilles préparées pour les mesures de conductivité sont placées dans la cellule de mesure de conductivité (figure B-3), entre une électrode et une contre-électrode en or. La cellule est placée dans un four contrôlé par un système de régulation. Une sonde située au niveau des pastilles permet de mesurer précisément la température.

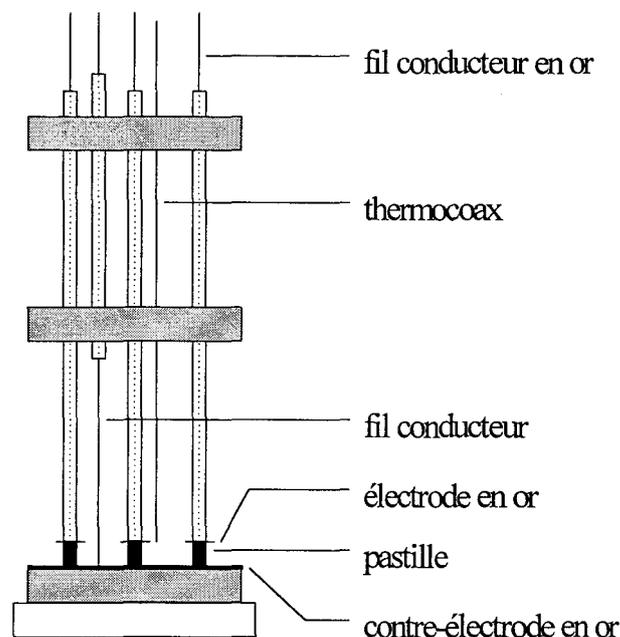


Figure B-3 : Cellule de mesure de conductivité

### ⌘ Système de mesure

Le système de mesure comprend :

- un analyseur de réponses en fréquence de type Solartron 1170
- un micro-ordinateur pilotant le système assurant la régulation thermique du four, le démarrage de la mesure et stockant les informations sur les échantillons.

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.

Les résultats sont stockés sur le disque dur du micro-ordinateur puis traités en fin de manipulation. Le traitement permet de tracer la variation de  $\log \sigma$  en fonction de la température pour chaque échantillon.

## Annexe C

### Conductivité d'une phase vitreuse - Mécanisme de transport

Pour des composés vitreux, deux mécanismes de transport peuvent être observés suivant la température<sup>[5]</sup>, comme le montre la figure C-1.

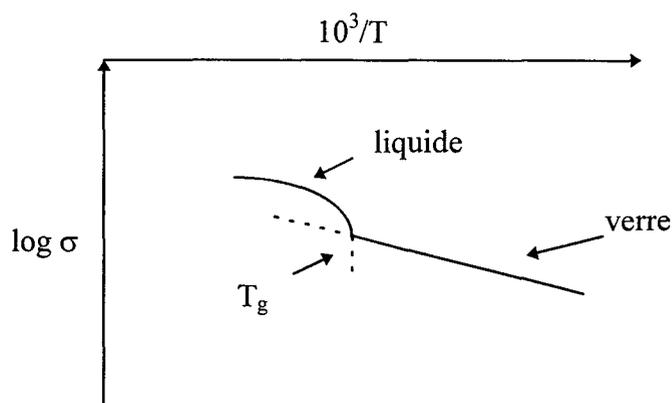


Figure C-1 : Variation de la conductivité en fonction du  $10^3/T$

Le premier mécanisme de transport, appelé transport activé, correspond à un déplacement des ions porteurs de charge analogue à celui existant dans les phases cristallisées. Les porteurs de charge se déplacent dans un réseau qui peut être considéré comme immobile à l'échelle de temps d'un déplacement élémentaire. La conductivité suit une loi d'Arrhénius avec  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ ,  $E_a$  étant l'énergie d'activation.

Le second type de transport s'observe lorsque le temps de déplacement élémentaire est voisin de celui des déformations locales de la matrice du verre. Dans ce cas, les déformations facilitent le déplacement des porteurs de charge. Le mécanisme est désigné par le terme de transport assisté. La conductivité suit alors une loi de type Vogel-Tamman-Fulcher<sup>[6-8]</sup>  $\sigma = \sigma_0' \exp[-E_a'/k(T-T_0)]$ . Le paramètre  $T_0$  est une grandeur caractéristique d'un conducteur ionique vitreux donné et dépend de  $T_g$  ( $T_0 \approx 3/4 T_g$ ).

La température qui sépare les deux domaines est la température de transition vitreuse  $T_g$ . Au-dessous de cette température, le matériau présente les caractéristiques d'un solide, au-dessus, celle d'un liquide.

## Annexe D

### La fluorescence X

Le dosage de la silice a été réalisé à l'aide d'un analyseur fluorescence X Siemens SRS 200.

#### ⌘ Principe

Un échantillon soumis aux rayons X émet un spectre caractéristique des rayons X secondaires. La longueur d'aide du rayonnement fluorescent d'une sorte d'atomes correspond à des transitions  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$ , etc. qui ont, pour un élément des énergies caractéristiques. Elle est indépendante de l'état chimique en première approximation. D'après le spectre du rayonnement secondaire, il est donc possible de déterminer la composition de l'échantillon. Pour les faibles concentrations de l'élément à doser, une approximation linéaire peut être appliquée.

L'analyse quantitative est réalisée à l'aide d'un étalonnage à partir d'échantillons de concentrations connues de l'élément à analyser, à condition que la matrice puisse être considérée comme constante d'un échantillon à un autre.

Un analyseur de fluorescence X est indiqué à la figure D-1 :

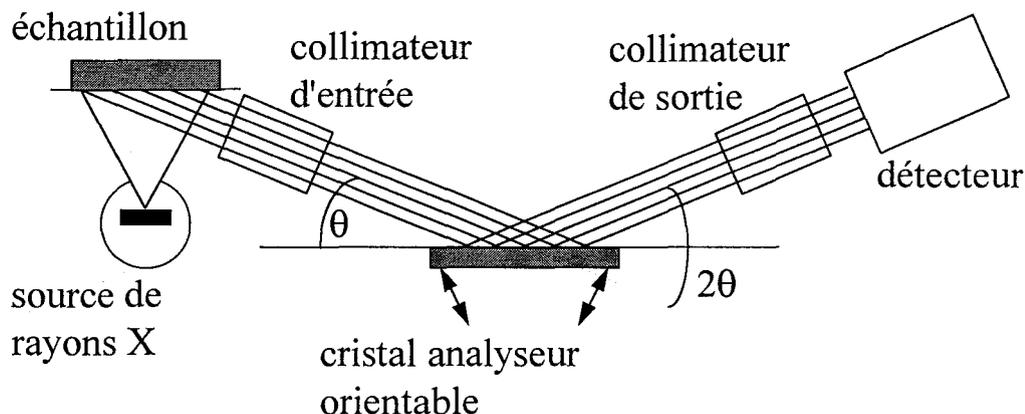


Figure D-1 : Schéma d'un analyseur de fluorescence X

La limite de détection de la fraction de masse d'un élément dépend du numéro atomique de l'élément à analyser. En général, la sensibilité est meilleure avec les éléments lourds.

### ⌘ Gamme étalon et dosage

Pour mettre en oeuvre le dosage de la silice, des fractions de masse de silice connues ont été ajoutées à un composé appartenant soit au système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnF}_2$ , soit aux systèmes  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-(PbF}_2 \text{ ou CdF}_2)$ , préparé en tubes d'or.

L'élaboration de la gamme étalon étant identique suivant le système choisi, nous ne présenterons qu'un seul exemple.

En considérant le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnF}_2$ , l'élément à doser servant à la gamme étalon est mélangé à une matrice de composition  $\text{Bi}_{1,05}\text{Zn}_{0,76}\text{V}_{0,19}\text{O}_{2,05}\text{F}_{1,52}$ . Chaque mélange obtenu est synthétisé en tubes d'or après broyage. Onze échantillons ont servi à l'étalonnage avec un pourcentage molaire de  $\text{SiO}_2$  variant de 0,5% à 20 % (ou un pourcentage massique de silicium variant de 0,04 à 1,97 %).

Il est à noter que la sensibilité des mesures lors du dosage de la silice est affectée par l'effet de matrice engendré par le bismuth.

La figure D-2 représente la courbe d'étalonnage du silicium dans le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-ZnF}_2$ .

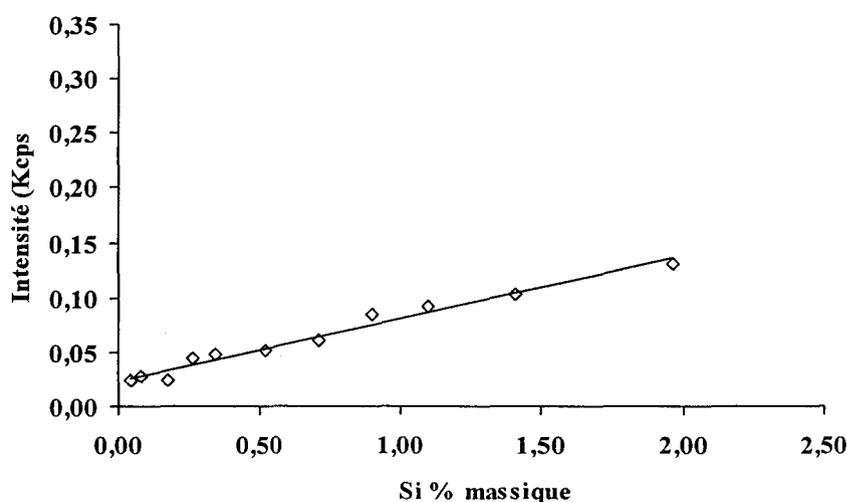


Figure D-2 : Courbe d'étalonnage du silicium

Des échantillons vitreux et cristallisés ont été analysés afin d'évaluer le pourcentage de silice pouvant réagir avec le fondu en fonction du temps de synthèse. L'échantillon inconnu est comparé à la gamme étalon pour en déduire la concentration de silice présente.

Un protocole identique a été réalisé dans les systèmes  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-CdF}_2$  en choisissant comme matrice respectivement  $\text{Bi}_{0,6}\text{Pb}_{1,4}\text{O}_{1,6}\text{F}_{1,4}$  et  $\text{BiPb}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{O}_{2,1}\text{F}_{0,8}$ .

## Annexe E

### Dosage du fluor par électrode spécifique

Le dosage du fluor est réalisé à l'aide d'une électrode à membrane monocristalline spécifique aux ions fluorures. La membrane de cette électrode est constituée d'un monocristal de fluorure de lanthane ( $\text{LaF}_3$ ).

La figure E-1 schématise l'électrode utilisée.

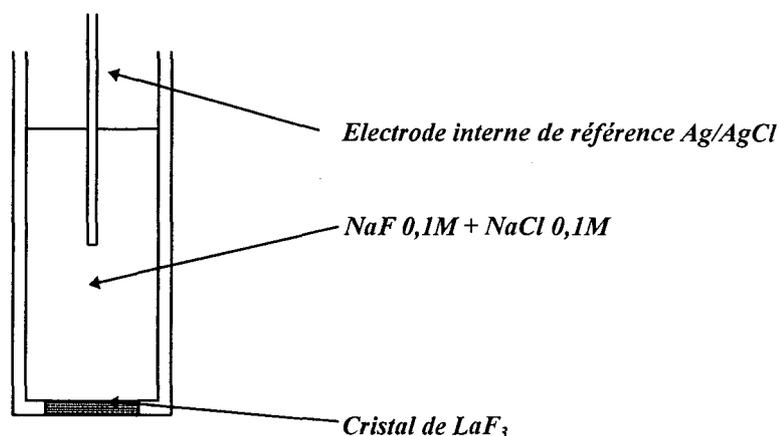


Figure E-1 : *Electrode spécifique aux ions F.*

Lors de ce dosage, l'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel.

Lorsque l'électrode constituée de  $\text{LaF}_3$  est plongée dans une solution contenant des ions  $\text{F}^-$ , il s'établit à sa surface active un potentiel suivant la loi de Nernst :

$$E = E_0 - 2,3 \frac{RT}{F} \log a(\text{F}^-) \quad a(\text{F}^-) : \text{activité des ions } \text{F}^- \text{ libres.}$$

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

Une courbe d'étalonnage est réalisée à partir de différentes solutions étalons dont le potentiel est mesuré. La valeur de la concentration de la solution inconnue est trouvée par comparaison avec la courbe d'étalonnage.

Afin de mettre en oeuvre la courbe d'étalonnage, différentes concentrations de  $\text{PbF}_2$  sont préparées par dissolution dans de l'acétate d'ammonium fondu. Ceci permet à la fois une dissolution facile des composés et d'ajuster le pH à une valeur permettant de réaliser ce dosage.

Afin de se situer dans la gamme de concentration des étalons les échantillons inconnus ont été choisis pour une concentration en  $\text{F}^-$  théorique prise égale à  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mole/l.

Un exemple de courbe d'étalonnage est représenté à la figure E-2.

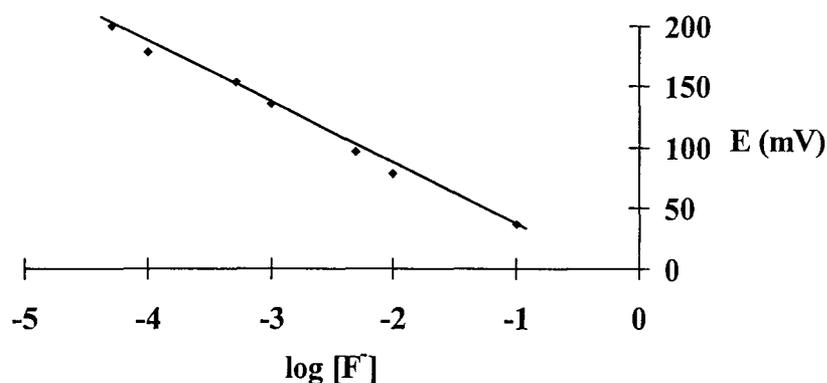


Figure E-2 : Droite d'étalonnage des ions fluorures

A partir du potentiel mesuré, la concentration expérimentale a pu être déterminée.

---

## Bibliographie

---

- [1] : H.M. RIETVELD, *J. Appl. Cryst.*, 22, 1151, 1967
- [2] : H.M. RIETVELD, *J. Appl. Cryst.*, 2, 65, 1969
- [3] : D. B. WILES and R. A. YOUNG, *J. Appl. Crystallogr.*, 14, 149, 1981
- [4] : D. B. WILES and R. A. YOUNG, *J. Appl. Crystallogr.*, 15, 430, 1982
- [5] : C. DEPORTES, M. DUCLOT, P. FABRY, J. FOULETIER, M. HAMMOU, M. KLEITZ, E. SIEBERT et J. L. SOUQUET, *Electrochimie des Solides, Editions Presses Universitaires de Grenoble, 1994*
- [6] : H. VOGEL, *Phys. Z*, 22, 645, 1921
- [7] : G. TAMMAN, W. HESSE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 156, 245, 1926
- [8] : G. S. FULCHER, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 3701, 1925

