



**HAL**  
open science

# Nouvelles phases pyrochlores lacunaires obtenues par désintercalation en milieu réducteur et/ou par réaction d'échange en milieu sel fondu

Guillaume Crinière

► **To cite this version:**

Guillaume Crinière. Nouvelles phases pyrochlores lacunaires obtenues par désintercalation en milieu réducteur et/ou par réaction d'échange en milieu sel fondu. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2002. Français. NNT: . tel-00008465

**HAL Id: tel-00008465**

**<https://theses.hal.science/tel-00008465>**

Submitted on 11 Feb 2005

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

PRESENTEE A

**L'UNIVERSITE BORDEAUX I**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Guillaume CRINIÈRE**  
*Ingénieur E.N.S.C.P.B.*

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : **PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE**

---

**NOUVELLES PHASES PYROCHLORES LACUNAIRES OBTENUES PAR  
DESINTERCALATION EN MILIEU REDUCTEUR ET/OU PAR REACTION  
D'ÉCHANGE EN MILIEU SEL FONDU**

---

*Soutenue le : 17 décembre 2002*

*Après avis de :*

<b>MM.</b>	<b>Marcel GANNE</b>	Professeur	<b>Rapporteurs</b>
	<b>Olivier ISNARD</b>	Professeur	

*Devant la commission d'examen formée de :*

<b>MM.</b>	<b>Jean ETOURNEAU</b>	Professeur	<b>Président Examineurs</b>
	<b>Marcel GANNE</b>	Professeur	
	<b>Olivier ISNARD</b>	Professeur	
	<b>Michel POUCHARD</b>	Professeur	
	<b>Jean-Pierre DOUMERC</b>	Directeur de Recherche au CNRS	
	<b>Yvan MONTARDI</b>	Ingénieur de Recherche, Rhodia	



A mes parents

A mon frère

A tous ceux qui me sont chers

*Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, grâce au soutien de la société Rhodia que je tiens vivement à remercier.*

*Je remercie Mr. le Professeur J. Etourneau, Directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour l'accueil qu'il m'a réservé et l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de mon jury de thèse.*

*Mr. le Professeur M. Pouchard m'a accueilli au sein du groupe Physico-Chimie des Oxydes Conducteurs. Il m'a fait bénéficier de ses vastes connaissances et de son expérience. Je tiens à le remercier vivement et à lui exprimer toute ma gratitude pour sa disponibilité et sa gentillesse pendant ces trois années.*

*Mr. J.-P. Doumerc, Directeur de Recherche au CNRS, a assuré la direction scientifique de ce travail de thèse et la correction de ce manuscrit. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.*

*Mr. A. Demourgues, Chargé de Recherche au CNRS, a consacré un temps important à ce travail. Je tiens ici à le remercier pour son soutien tout au long de ses trois ans, pour son enthousiasme et pour ses grandes compétences. Je tiens surtout à lui exprimer ici ma profonde amitié.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Mr. T. Séguelong, Mme. A. Seigneurin et Mr. Y. Montardi, Ingénieurs de Recherche de la société Rhodia, pour avoir successivement suivi mon travail de thèse. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma sympathie et de mon respect. Je tiens à remercier tout particulièrement Y. Montardi, ainsi que O. Servant, pour leur aide concernant les expériences de microanalyse par EDSX.*

*Mr. le Professeur M. Ganne, chercheur à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, m'a fait l'honneur de juger ce manuscrit et de participer au jury de thèse. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.*

*Mr. le Professeur O. Isnard, chercheur au Laboratoire de Cristallographie de l'Université J. Fourier de Grenoble, a accepté de juger ce manuscrit et m'a fait l'honneur de participer au jury de thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude. Je tiens aussi à le remercier pour son aide et ses précieux conseils pour la mise en œuvre des expériences de diffraction des neutrons.*

*Je suis très redevable à G. Goglio pour toute l'aide qu'elle m'a apportée et le temps passé dans la mise en œuvre d'une technique de densification sous haute pression. Je tiens ici à la remercier vivement pour sa gentillesse et sa bonne humeur.*

*Je tiens vivement à remercier F. Mauvy pour ses précieux conseils et sa participation aux expériences d'impédance complexe. J.-P. Manaud a permis sur le tard et dans l'urgence la réalisation de dépôts de couche mince. Je lui témoigne ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je remercie A. Villesuzanne pour les calculs de structure électronique qu'il a réalisés et qui m'ont permis de comprendre un peu plus les phénomènes observés lors de ce travail. Je tiens aussi à le remercier pour sa gentillesse et pour sa disponibilité.*

*J'adresse mes sincères remerciements à J.-P. Chaminade qui a su me faire profiter de ses compétences pour les travaux que nous avons effectués ensemble et qui m'a vu peu à peu passer du temps au sein de son groupe pour la préparation délicate de certains échantillons.*

*Je remercie tout particulièrement T. Robin, J.-M. Bassat et A. Wattiaux pour les conseils qu'ils m'ont donnés au cours de discussions et pour l'ambiance chaleureuse qu'ils ont su apporter pendant ces trois années. J'associe aussi à ces remerciements F. Castex, J.-C. Grenier, P. Dordor et S. Fourcade.*

*Je suis très reconnaissant de l'aide apportée par les membres de l'Institut et plus particulièrement par J.-P. Cazorla, E. Lebraud, S. Pechev, D. Denux, P. Dagault, M. Lahaye, F. Guillen et S. Toulin.*

*Je ne saurais oublier L. Poigt qui a réalisé une partie de son stage sur ce sujet et qui n'a pas ménagé ses efforts pour essayer de finaliser ce travail. Qu'elle trouve ici toute ma reconnaissance.*

*Enfin, je tiens à remercier les jeunes chercheurs et stagiaires qui ont su instaurer un climat convivial et dynamique au sein du laboratoire... Dave, Loïc, Damien, Agnès, Laurence, Mathieu, Vincent, Christophe, David, Nicolas... et en dehors... Maya, Hélène, Isa...*

*Merci aussi à la grande équipe de sportifs Fabrice, David, Damien, Jean-François et à son cap'taine Bob pour avoir porté haut les couleurs de l'institut sur les terrains de tennis du championnat corpo et avoir su entretenir une atmosphère de bonne humeur.*

# SOMMAIRE GENERAL

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

## **CHAPITRE I : Réactions d'échange en milieu sel fondu en chimie du solide. Structure et propriétés des oxydes pyrochlores**

<b>I.1 Introduction</b>	<b>6</b>
<b>I.2 Aspects thermodynamique et cinétique de l'échange d'ions dans les solides</b>	<b>7</b>
<b>I.3 Réactions d'échange d'ions en milieu sel fondu</b>	<b>10</b>
I.3.1 Structures présentant un empilement compact des anions	10
I.3.2 Structures à tunnels	13
I.3.3 Structures à cages	18
I.3.4 Structures à feuillets	21
I.3.5 Réactions d'échange en sel fondu : bilan et perspectives	28
<b>I.4 Oxydes pyrochlores. Structure et propriétés</b>	<b>29</b>
I.4.1 Structure et domaines de stabilité des oxydes pyrochlores	29
I.4.2 Description basée sur les deux sous-réseaux [B <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ] et [A <sub>2</sub> O']	32
I.4.3 Propriétés de non-stœchiométrie des oxydes pyrochlores	35
I.4.3.1 Pyrochlores de type A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>6</sub> O' <sub>1-y</sub>	35
I.4.3.2 pyrochlores de type A <sub>2-x</sub> B <sub>2</sub> O <sub>6</sub> O' <sub>1-y</sub>	36
I.4.3.3 pyrochlores de type A <sub>1+x</sub> B <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	38
I.4.4 Propriétés de conductivité anionique des oxydes pyrochlores	39
I.4.5 Conclusion	41
<b>I.5 Conclusion</b>	<b>42</b>
Références bibliographiques	43

## **CHAPITRE II : Nouveaux pyrochlores A<sub>1+x+y</sub>Ga<sub>y</sub>Ta<sub>2-y</sub>O<sub>6+x</sub> obtenus par désintercalation cationique (A=Pb) et/ou par réaction d'échange (A =Sr, Nd<sub>2/3</sub> ou Ce<sub>2/3</sub>)**

<b>II.1 Introduction</b>	<b>48</b>
<b>II.2 Synthèses et caractérisations des pyrochlores Pb<sub>1.75</sub>Ga<sub>0.3</sub>Ta<sub>1.7</sub>O<sub>6.45</sub>, Pb<sub>2</sub>Ga<sub>0.5</sub>Ta<sub>1.5</sub>O<sub>6.5</sub> et Pb<sub>1.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Ta<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub></b>	<b>49</b>
II.2.1 Problématique	49
II.2.2 Méthodes de synthèse	49
II.2.2.1 Synthèse en tube de platine scellé	50
II.2.2.2 Synthèse sous atmosphère réductrice	50

II.2.3	Caractérisation des pyrochlores lacunaires $Pb_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}$	51
II.2.4	Conclusion	54
<b>II.3</b>	<b>Préparation de nouvelles phases pyrochlores lacunaires par échange chimique en milieu sel fondu</b>	<b>55</b>
II.3.1	Problématique	55
II.3.2	Réaction d'échange du plomb par le strontium	56
II.3.2.1	Cas du pyrochlore $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ stoechiométrique en plomb	56
II.3.2.2	Calculs de structure électronique par la méthode EHTB	59
II.3.2.3	Cas du pyrochlore $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$ lacunaire en plomb	64
II.3.2.4	Cas du pyrochlore $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$ vide d'atome d'oxygène O'	67
II.3.3	Réaction d'échange du plomb par les terres rares ( $Nd^{3+}$ ou $Ce^{3+}$ ) dans $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$	68
II.3.3.1	Détermination des conditions opératoires	69
II.3.3.2	Caractérisation des pyrochlores $Ln_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ ( $Ln=Nd,Ce$ )	74
II.3.3.3	Réactivité à moyenne température de $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ sous conditions oxydantes	76
II.3.4	Bilan et Conclusion	78
<b>II.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>79</b>
	Références bibliographiques du chapitre II	80

<b>CHAPITRE III : Détermination structurale des pyrochlores <math>A_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}</math> (<math>A = Pb, Sr</math> ou <math>Ce_{2/3}</math>). Caractérisation de défauts cationiques et anioniques</b>
--

<b>III.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>82</b>
<b>III.2</b>	<b>Affinements structuraux des phases <math>Pb_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}</math></b>	<b>83</b>
III.2.1	Etude préliminaire des pyrochlores $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$ et $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$	84
III.2.2	Désordre cationique dans $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$	87
III.2.3	Conclusion	92
<b>III.3</b>	<b>Affinements structuraux des phases échangées en sel fondu</b>	<b>92</b>
III.3.1	Etude de la phase $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$	92
III.3.2	Etude de la phase $Sr_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$	96
III.3.3	Etude des pyrochlores lacunaires au cérium	98
III.3.3.1	Le pyrochlore $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$	99
III.3.3.2	Le pyrochlore $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.84}$	103
<b>III.4</b>	<b>Validation des modèles structuraux pour les pyrochlores <math>A_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}</math> (<math>A = Pb, Sr</math> ou <math>Ln_{2/3}</math>)</b>	<b>106</b>
III.4.1	Spectroscopie vibrationnelle infrarouge	106
III.4.1.1	$Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$	106
III.4.1.2	$Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$	107
III.4.1.3	$Nd_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$	108
III.4.2	Etude de $La_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ à l'aide de la sonde ponctuelle $Eu^{3+}$	110



<b>III.5 Conclusion</b>	<b>112</b>
Références bibliographiques du chapitre III	114

<b>CHAPITRE IV : Conductivité anionique des pyrochlores <math>A_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}</math></b> <b>(A = Sr, Nd<sub>2/3</sub> ou Ce<sub>2/3</sub>)</b>
--

<b>IV.1 Problématique</b>	<b>116</b>
<b>IV.2 Stabilité thermique</b>	<b>117</b>
IV.2.1 Pb <sub>1.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> Ta <sub>1.5</sub> O <sub>6</sub>	118
IV.2.2 Sr <sub>1.5</sub> Pb <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.3</sub> Ta <sub>1.7</sub> O <sub>6.4</sub>	119
IV.2.3 Nd <sub>1.1</sub> Pb <sub>0.35</sub> Ga <sub>0.5</sub> Ta <sub>1.5</sub> O <sub>6.5</sub>	121
<b>IV.3 Densification haute pression – moyenne température (HP–MT)</b>	<b>122</b>
IV.3.1 Description de la technique expérimentale	122
IV.3.2 Préparations des échantillons	124
<b>IV.4 Spectroscopie d'impédance complexe</b>	<b>126</b>
IV.4.1 Analyse des diagrammes d'impédance	126
IV.4.2 Validation du procédé de densification HP–MT	129
IV.4.3 Conductivité ionique des pyrochlores échangés	130
<b>IV.5 Conclusion</b>	<b>134</b>
Références bibliographiques du chapitre IV	135
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>137</b>
ANNEXE A : Techniques expérimentales	141
ANNEXE B : Affinements de structure par la méthode de Rietveld	145
ANNEXE C : Analyse quantitative des phases à partir de la méthode de Rietveld – Application à l'échange Pb <sup>2+</sup> /Ln <sup>3+</sup> (Ln = Nd ou Ce) dans le pyrochlore Pb <sub>2</sub> Ga <sub>0.5</sub> Ta <sub>1.5</sub> O <sub>6.5</sub> (T <sub>éch</sub> =600°C, t <sub>éch</sub> =60h, R <sub>éch</sub> =0.75)	151
ANNEXE D : Spectroscopie vibrationnelle infrarouge. Règles de sélection dans les pyrochlores	155

**INTRODUCTION**  
**GENERALE**

## Introduction Générale

Alors que les méthodes de synthèse que l'on peut qualifier de dures (hautes températures, hautes pressions...) ne conduisent qu'à des phases thermodynamiquement stables d'un système, la recherche de nouveaux composés originaux passe depuis une vingtaine d'années par la mise en œuvre de méthodes douces (voies sol-gels, intercalation-désintercalation chimique ou électrochimique...). Ce travail s'inscrit dans cette démarche et a pour objectif la synthèse de nouvelles phases pyrochlores lacunaires par réaction d'échange en milieu sel fondu. Les oxydes pyrochlores (stœchiométriques) sont aujourd'hui considérés comme des matériaux potentiels pour les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC) à la fois comme conducteurs mixtes (électroniques et ioniques) pour matériaux d'anode mais aussi comme conducteurs ioniques purs pour matériaux d'électrolyte. Le mécanisme de conductivité ionique des atomes d'oxygène repose sur la présence de lacunes inhérente à cette structure qui peut être apparentée à une structure de type fluorine lacunaire ordonnée. La création de lacunes anioniques supplémentaires pourrait donner lieu à une amélioration de ces propriétés.

Au cours de notre recherche, nous avons constaté que dans la plupart des exemples décrits dans la littérature, la faisabilité des réactions d'échange en milieu sel fondu était intimement liée à la structure cristallographique des phases étudiées. Le chapitre I s'attachera dans un premier temps à souligner l'importance de ce facteur à travers une présentation non exhaustive des réactions d'échange en milieu sel fondu recensées durant ces cinquante dernières années. Nous dégagerons les paramètres pertinents qui conduisent à la réussite de telles réactions et nous nous attacherons aussi à souligner les difficultés inhérentes à ce type de procédé d'échange.

De nouvelles structures réunissant d'une part des caractéristiques adaptées à ces réactions, et d'autre part, des potentialités de substitution cationique, ont alors été recherchées. Les oxydes ternaires  $A_2B_2O_7$  de structure pyrochlore ont tout naturellement retenu notre attention. En effet, ces derniers ont déjà fait l'objet d'études et ont démontré leur aptitude aux réactions d'échange en milieu aqueux. Ces réactions se sont néanmoins toujours limitées à des réactions de substitution entre cations monovalents, dont la faisabilité repose en grande partie sur les propriétés de non stœchiométrie associées à cette structure. La littérature ne fait pas mention

de telles réactions dans les pyrochlores lacunaires  $A_{2-X}B_2O_{7-Y}$  de cations divalents  $A^{2+}$  ou trivalents  $A^{3+}$ . A de très rares exceptions, leur existence se limite pourtant à ce jour aux phases au plomb divalent et au bismuth trivalent, dont la faible tenue à la réduction et les problèmes liés à l'environnement limitent l'utilisation. Nous consacrerons ainsi la seconde partie du chapitre I à une description détaillée de la structure de ces oxydes et nous soulignerons les corrélations structure - propriétés physico-chimiques.

Nous avons finalement focalisé notre attention sur l'étude du système quaternaire Pb-Ga-Ta-O et déterminé le domaine d'existence des phases pyrochlores dans ce système. Deux phases de composition  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  et  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$  ont été retenues dans ce travail. Le chapitre II décrit une méthode de synthèse en milieu réducteur qui a conduit à température modérée à l'obtention de la phase  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  qui constitue à notre connaissance le premier exemple d'oxyde de structure pyrochlore sous stœchiométrie en plomb et dans lequel le plomb divalent adopte une coordinence 6. Ce résultat montre que la mobilité du plomb à température modérée au sein de cette phase est suffisante pour envisager des réactions d'échange en milieu sel fondu. Ainsi, nous présenterons dans ce même chapitre les conditions de préparation des phases  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$ ,  $Sr_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  et  $Ln_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  ( $Ln = Ce \& Nd$ ) obtenues par réactions d'échange dans des sels de bromure anhydres. La réactivité du cérium trivalent sous atmosphère oxydante sera finalement étudiée par analyse thermogravimétrique.

Le chapitre III a pour objet l'étude structurale complète de ces phases par diffraction des rayons X et des neutrons et la mise en évidence de défauts cationiques et anioniques au sein du réseau pyrochlore. Ces expériences seront complétées par des études de spectroscopie à l'échelle locale telles que la spectroscopie infrarouge ou la spectroscopie de fluorescence à l'aide de la sonde ponctuelle  $Eu^{3+}$  au sein du pyrochlore  $La_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  dopé.

Une fois les structures établies, nous évaluerons au chapitre IV la stabilité thermique de ces phases. Nous verrons que leur décomposition bien en deçà des températures de frittage nous a contraint à rechercher une technique de mise en forme originale qui permette l'obtention de pastilles denses présentant une bonne tenue mécanique. Ainsi, dans une dernière étape, nous nous pencherons sur les propriétés de conduction ionique de l'oxygène dans ces matériaux. Nous ferons appel à la spectroscopie d'impédance complexe pour leurs évaluations.

# CHAPITRE I

## Réactions d'échange en milieu sel fondu en chimie du solide. Structure et propriétés des oxydes pyrochlores.

<b>I.1 Introduction</b>	<b>6</b>
<b>I.2 Aspects thermodynamique et cinétique de l'échange d'ions dans les solides</b>	<b>7</b>
<b>I.3 Réactions d'échange d'ions en milieu sel fondu</b>	<b>10</b>
I.3.1 Structures présentant un empilement compact des anions	10
I.3.2 Structures à tunnels	13
I.3.3 Structures à cages	18
I.3.4 Structures à feuillets	21
I.3.5 Réactions d'échange en sel fondu : bilan et perspectives	28
<b>I.4 Oxydes pyrochlores. Structure et propriétés.</b>	<b>29</b>
I.4.1 Structure et domaines de stabilité des oxydes pyrochlores	29
I.4.2 Description basée sur les deux sous-réseaux $[B_2O_6]$ et $[A_2O']$	32
I.4.3 Propriétés de non-stœchiométrie des oxydes pyrochlores	35
I.4.3.1 Pyrochlores de type $A_2B_2O_6O'_{1-y}$	35
I.4.3.2 Pyrochlores de type $A_{2-x}B_2O_6O'_{1-y}$	36
I.4.3.3 Pyrochlores de type $A_{1+x}B_2O_6$	38
I.4.4 Propriétés de conductivité anionique des oxydes pyrochlores	39
I.4.5 Conclusion	41
<b>I.5 Conclusion</b>	<b>42</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I</b>	<b>43</b>

# Chapitre I Réactions d'échange en milieu sel fondu en chimie du solide. Structure et propriétés des oxydes pyrochlores.

## I.1 Introduction

Les réactions d'échange d'ions en milieu aqueux au sein des phases solides inorganiques ont été largement étudiées et permettent d'obtenir de nouveaux matériaux métastables à des températures proches de l'ambiante. De nombreuses études sur les oxydes de structure pyrochlore de formulation  $A_2^{m+}B_2^{n+}O_6X^{p-}$ , X étant un anion oxygène, halogène ou hydroxyde, ont ainsi déjà montré le potentiel de ces phases pour l'échange ionique. La faisabilité de l'échange est en général intimement liée à la structure cristallographique qui rend compte de la présence de larges cages interconnectées, de tunnels uni-, voire tri-dimensionnels ou bien de couches suffisamment espacées pour permettre une diffusion ionique élevée avec des coefficients de l'ordre de  $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ . Cependant, moyennant des durées de réaction plus longues ou grâce à des morphologies appropriées, nous verrons que l'échange d'ions au sein des matériaux peut néanmoins être significatif pour des coefficients de diffusion beaucoup plus faibles, de l'ordre de  $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ . Cette mobilité ionique est typique des phases solides et met en jeu un mécanisme de sauts thermiquement activés de sites occupés vers des sites vacants voisins. Nous nous attacherons tout d'abord à décrire les aspects thermodynamiques et cinétiques de tels échanges.

Lorsque les réactions nécessitent des températures élevées par suite d'une charge importante des ions ou lorsque les matériaux ne sont pas stables en milieu aqueux, le recours à l'échange en milieu sel fondu peut s'avérer nécessaire. Les températures d'échange peuvent alors aisément atteindre  $500^\circ\text{C}$  ce qui augmente notablement la mobilité ionique des espèces. A travers de nombreux exemples, nous essaierons de dégager dans une seconde partie les paramètres essentiels qui gouvernent de telles réactions. Nous verrons que certaines phases peuvent malgré une très faible conductivité ionique s'avérer des candidats potentiels pour l'échange en milieu sel fondu à des températures élevées où les sels sont encore stables. Nous

verrons aussi qu'à ce titre, certaines réactions chimiques répertoriées dans la littérature peuvent être interprétées comme des réactions d'échange.

De fait, les réactions d'échange en milieu sel fondu nous apparaîtront peu à peu comme une alternative intéressante pour la synthèse de nouvelles phases et nourriront notre réflexion quant à l'obtention de nouveaux oxydes pyrochlores. Après un bref rappel de la structure, nous nous intéresserons ainsi dans la 3<sup>ème</sup> partie de ce chapitre à la non stoechiométrie de certaines phases pyrochlores et à leurs propriétés physico-chimiques. Nous évoquerons notamment leurs propriétés de transport ionique ainsi que les mécanismes qu'elles mettent en jeu et qui font des pyrochlores des candidats potentiels pour les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC).

## **I.2 Aspects thermodynamique et cinétique de l'échange d'ions dans les solides**

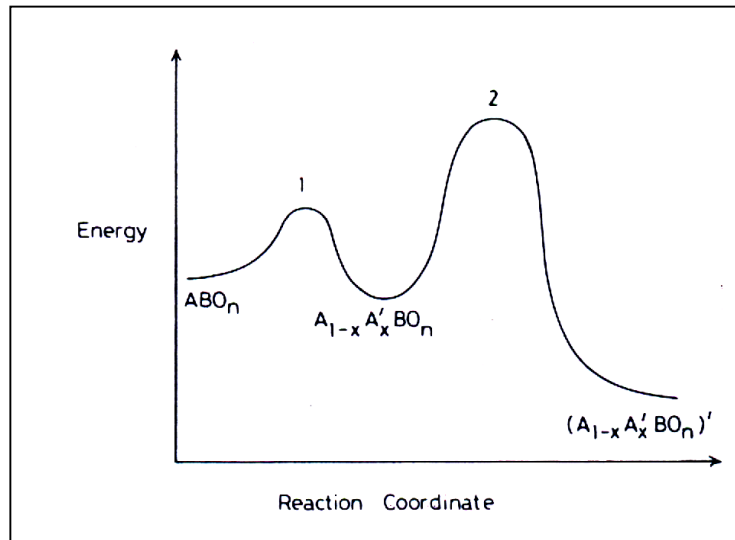
Les aspects thermodynamique et cinétique de l'échange ionique dans un composé de formulation chimique  $ABO_n$  sont schématisés sur le profil énergétique de la figure I.1. Dans une première étape, l'échange partiel de l'élément A avec l'élément A' est supposé topotactique et met en jeu une énergie d'activation relativement basse. La température nécessaire pour permettre un taux d'échange satisfaisant est déterminée par le coefficient d'interdiffusion  $D_i$  des ions échangés. A plus haute température lorsque la barrière énergétique est franchie, la réaction chimique représentée dans la seconde étape sur la figure 1 devient possible et entraîne la destruction de l'édifice cristallin et la synthèse d'un nouveau produit uni ou multiphasé.

Rappelons que l'expression du coefficient de diffusion d'un ion est :

$$D = D_0 \exp(-\Delta H_m/kT)$$

$$D_0 = n_v N^{-1} \gamma v_0 l^2 \exp(\Delta S_m/k)$$

Où  $\Delta H_m$  est l'enthalpie de migration de l'ion vers un site d'énergie identique,  $n_v$  est le nombre de lacunes par unité de volume dans ce site de concentration totale  $N$ ;  $\gamma$  est un facteur géométrique;  $v_0$  la fréquence de saut,  $l$  la distance de saut et  $\Delta S_m$  l'entropie de migration.



**Figure I.1 : Schéma du profil énergétique d'une réaction d'échange d'ions (1) suivi d'une reconstruction du réseau cristallin à plus haute température (2) [1]**

Dans le cas des phases globalement non stoechiométriques,  $n_v$  est donc une constante (régime extrinsèque) alors que pour une phase stoechiométrique, l'expression approchée est  $n_v \sim N \exp(-\lambda \Delta G_f/kT)$  où  $\Delta G_f$  est l'énergie libre de formation d'une lacune et  $\frac{1}{2} \leq \lambda \leq 1$ .

Dans le cas d'une interdiffusion entre deux espèces, ce qui est le cas dans un échange d'ions, le coefficient d'interdiffusion devient :

$$D_i = D_{i0} \exp(-\Delta H_m/kT)$$

où  $\Delta H_m$  est l'enthalpie d'activation de l'échange d'ions. Dans le cas d'un régime extrinsèque, elle a une valeur proche de celle de la plus grande des deux enthalpies de migration des ions échangés.

L'enthalpie d'activation  $\Delta H_m$  est fonction notamment de termes électrostatiques (valence des ions échangés, valence des ions environnants...), élastiques (polarisabilité des ions) et géométriques. Le terme géométrique est défini par le goulot que doit franchir un ion pour passer d'un site à un autre. Cet aspect sera plus particulièrement évoqué dans le chapitre I.2 et souligne l'importance du choix de la structure support. En règle générale, l'échange entre des ions de taille comparable est favorisé. Dans le cas contraire, la structure doit être suffisamment adaptable et "extensible" pour éviter l'effondrement de l'édifice cristallin. Une



conservation de la valence entre ions échangés n'est cependant pas nécessaire. La substitution par un ion de charge plus élevée s'accompagne alors de la création de lacunes et à l'inverse, dans le cas de structures déjà lacunaires, un certain taux d'échange avec des ions de charge plus petite est possible.

La théorie cinétique de l'échange d'ions de Boyd *et al.* [2], étendue par Reichenberg [3], qui traite de l'échange ionique au sein d'une phase solide plongée dans une solution liquide de forte concentration et sous agitation, permet de déterminer le taux d'échange  $f(t) = F(t) / F(\infty)$  pour une particule sphérique de rayon  $r$  :

$$f(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-n^2 Bt)}{n^2} \quad \text{où } B = \frac{\pi^2 D_i}{r^2}$$

$F(\infty)$  représente l'échange à l'équilibre thermodynamique obtenu au bout d'un temps infiniment long. Il est fonction du gradient de potentiel chimique des espèces. Il apparaît clairement qu'un grand coefficient d'interdiffusion et de petites cristallites favorisent un échange rapide. A ce stade, il est important de remarquer qu'en pratique, l'échange d'ions est souvent la source d'une fragmentation des cristallites due à une variation du volume de maille. La taille des particules diminue alors au cours de l'échange et la vitesse est améliorée. A titre d'illustration, le tableau I.1 donne les temps d'échange  $t$  calculés pour différentes valeurs de  $D_i$  dans le cas d'une particule sphérique de rayon  $r$  et pour  $f = 0.90$ . On constate qu'un échange ionique important peut être atteint pour des coefficients d'interdiffusion aussi petits que  $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cela souligne combien les réactions d'échange d'ions ne se limitent pas aux matériaux qui présentent une très grande conductivité ionique ( $D \geq 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et combien le recours à des températures ou des durées d'échange relativement importantes peut permettre d'ouvrir de nouvelles voies de synthèse.

**Tableau I.1 : Temps  $t$  pour atteindre  $F(t)/F(\infty) = 0.90$  pour des particules sphériques de rayon  $r$  et pour différents coefficients d'interdiffusion**

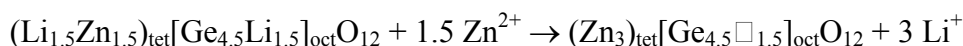
$D_i \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$10^{-5}$	$10^{-7}$	$10^{-9}$	$10^{-10}$	$10^{-11}$	$10^{-12}$
t pour $r = 10 \text{ }\mu\text{m}$		1.8 s	3 min	30 min	5 h	50 h
t pour $r = 100 \text{ }\mu\text{m}$	1.8 s	3 min	5 h	50 h	21 jours	210 jours

### I.3 Réactions d'échange d'ions en milieu sel fondu

Comme nous l'avons déjà évoqué, le recours à l'échange d'ions en milieu sel fondu est une alternative intéressante à l'échange d'ions en milieu aqueux lorsque l'on cherche précisément à éviter une éventuelle hydrolyse susceptible de modifier la structure cristalline d'un composé et/ou lorsqu'il est nécessaire d'augmenter les températures d'échange afin d'améliorer la mobilité des ions. En revanche, une température trop élevée est susceptible de provoquer une réaction de décomposition et/ou un réarrangement structural conduisant à une ou plusieurs autres phases plus stables. A travers de nombreux exemples, ce paragraphe nous permettra de distinguer les types structuraux qui sont suffisamment stables pour permettre de tels échanges et nous éclairera sur les potentialités des structures pyrochlores pour ce type de préparation.

#### I.3.1 Structures présentant un empilement compact des anions

La structure spinelle de formulation  $AB_2O_4$  est un arrangement ordonné des cations A et B dans les sites octaédriques et tétraédriques d'un empilement compact du type cubique à faces centrées des atomes d'oxygène. C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle les contraintes géométriques sont naturellement fortes. Néanmoins, le coefficient de diffusion des ions  $Li^+$  dans ces composés est relativement élevé. L'insertion électrochimique de  $Li^+$  dans  $(Li_3)_{tet}[Ti_{36/7}Li_{3/7}\square_{3/7}]_{oct}O_{12}$  conduit ainsi à un coefficient de diffusion de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [4]. De même, la composante ionique de la conductivité de la phase  $(Fe_3)_{tet}[Fe_{4.5}Li_{1.5}]_{oct}O_{12}$  vaut environ  $6 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à  $295^\circ\text{C}$  [5]. Ainsi, de nombreux composés au  $Li^+$  de structure spinelle, rassemblés dans le tableau 2, ont été échangés durant une semaine à  $300\text{-}700^\circ\text{C}$  dans des sels de sulfate de métaux bivalents en excès et permettent l'obtention de nouvelles phases spinelles lacunaires qui ne peuvent être préparées par réaction directe entre les oxydes à l'état solide [6,7]. A titre d'exemple, l'échange  $Li^+/Zn^{2+}$  à  $500^\circ\text{C}$  dans  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  permet la réaction d'échange suivante :



L'échange est facilité par des rayons ioniques de valeurs proches pour  $Li^+$  ( $0.59 \text{ \AA}$ ) et  $Zn^{2+}$  ( $0.60 \text{ \AA}$ ) en site tétraédrique [8] et par la création de lacunes cationiques (régime extrinsèque).

Les températures de rapide décomposition sont inférieures à 900°C (tableau I.2), il semblerait même que ces dernières soient métastables à des températures beaucoup plus basses puisqu'un chauffage prolongé à des températures inférieures de 100 ou 200°C permet encore une décomposition au bout de quelques mois.

Il convient de remarquer que les phases spinelles lacunaires  $(V_3)[Co_{4.5}\square_{1.5}]O_{12}$  et  $(Co_3)[Ti_4Co\square]O_{12}$  sont respectivement de nouvelles variétés allotropiques des phases  $Co_3V_2O_8$  (orthorhombiques, groupe d'espace : Abam) [9] et  $CoTiO_3$  de structure ilménite qui présentent elles-mêmes des empilements compacts des anions (respectivement cubique et hexagonal). Les transitions de phase ainsi observées respectivement à 570 et 800°C sont à volume quasi constant.

Notons enfin que toutes ces phases spinelles lacunaires présentent une répartition ordonnée des lacunes et des cations sur les sites octaédriques, identique à celle qui existe dans la phase spinelle  $Fe_5LiO_8$  (groupe  $P4_332$  ou  $P4_132$ ) [10]. Le gain d'énergie électrostatique dû à cet ordre est sans doute un facteur déterminant pour la formation de ces composés [11,12] car il contre balance l'effet des lacunes cationiques qui restent de véritables trous de potentiel à l'origine de la métastabilité de ces phases.

**Tableau I.2 : Préparation de spinelles lacunaires par réaction d'échange dans des sulfates de métaux divalents pendant 1 semaine (\* 2 jours) [7]**

<i>Phases spinelles stœchiométriques</i>	<i>Agents d'échange</i>	<i>T<sub>éch</sub> (°C)</i>	<i>Phases spinelles lacunaires</i>	<i>T (°C) rapide décomposition</i>
$(Co_{1.5}Li_{1.5})[Ti_{4.5}Li_{1.5}]O_{12}$	CoSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O	480	$(Co_3)[Ti_{4.5}\square_{1.5}]O_{12}$	570
$(Mn_{1.5}Li_{1.5})[Ti_{4.5}Li_{1.5}]O_{12}$	MnSO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	310	$(Mn_3)[Ti_{4.5}\square_{1.5}]O_{12}$	330
$(Zn_{1.5}Li_{1.5})[Ti_{4.5}Li_{1.5}]O_{12}$	ZnSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O	500	$(Zn_3)[Ti_{4.5}\square_{1.5}]O_{12}$	900
$(Zn_{1.5}Li_{1.5})[Ti_{4.5}Li_{1.5}]O_{12}$	CdSO <sub>4</sub> , 8/3H <sub>2</sub> O	450	$(Zn_{1.5}Cd_{1.5})[Ti_{4.5}\square_{1.5}]O_{12}$	550
$(Zn_{1.5}Li_{1.5})[Ti_{4.5}Li_{1.5}]O_{12}$	MnSO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	480	$(Zn_{1.5}Mn_{1.5})[Ti_{4.5}\square_{1.5}]O_{12}$	550
$(Zn_{1.5}Li_{1.5})[Ge_{4.5}Li_{1.5}]O_{12}$	ZnSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O	500	$(Zn_3)[Ge_{4.5}\square_{1.5}]O_{12}$	600
$(Co_{1.5}Li_{1.5})[Ge_{4.5}Li_{1.5}]O_{12}$	CoSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O	500	$(Co_3)[Ge_{4.5}\square_{1.5}]O_{12}$	700
$(Zn_{1.5}Li_{1.5})[Ge_{4.5}Li_{1.5}]O_{12}$	MnSO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	580	$(Zn_{1.5}Mn_{1.5})[Ge_{4.5}\square_{1.5}]O_{12}$	630
$(Zn_{1.5}Li_{1.5})[Ge_{4.5}Li_{1.5}]O_{12}$	MgSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O	680	$(Zn_{1.5}Mg_{1.5})[Ge_{4.5}\square_{1.5}]O_{12}$	720
$(Zn_{1.5}Li_{1.5})[Mn_{4.5}Li_{1.5}]O_{12}$	ZnSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O	480	$(Zn_3)[Mn_{4.5}\square_{1.5}]O_{12}$	330-360
$(V_3)[Co_3Li_3]O_{12}$	CoSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O	350	$(V_3)[Co_{4.5}\square_{1.5}]O_{12}$	570
$Li_2Co_3Ti_4O_{12}$	CoSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O	400(*)	$(Co_3)[Ti_4Co\square]O_{12}$	800

D'autres réactions, concernant notamment la variété basse température ( $\beta$ ) de l'aluminate  $\text{NaAlO}_2$  (structure orthorhombique, groupe d'espace  $\text{Pna}$ ) [13], n'ont pas toujours été interprétées comme des réactions d'échange dans la littérature. Dans la phase  $\beta\text{-NaAlO}_2$ , les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Al}^{3+}$  occupent alternativement et de manière ordonnée les sites tétraédriques d'un empilement compact du type wurtzite. Par traitement dans des sels d'ions  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  ou  $\text{Cu}^+$ , elle donne lieu à une substitution des ions  $\text{Na}^+$  (tableau 3) [14,15]. Les températures modérées mises en jeu ( $150 < T < 300^\circ\text{C}$ ) ne permettent pas la reconstruction de l'édifice cristallin.

Des traitements similaires sur des aluminates de structure de type cristobalite ou  $\beta\text{-BeO}$  permettent aussi, via un réarrangement des enchaînements linéaires Al-O-Al, d'effectuer une substitution par les ions  $\text{Ag}^+$  pour obtenir la phase  $\beta\text{-AgAlO}_2$  de type wurtzite. La différence de taille entre les cations alcalins ou alcalino-terreux de départ et l'ion  $\text{Ag}^+$ , plus petit, serait à l'origine de cette transition structurale (tableau I.3).

Ces réactions d'échange dans des phases présentant un empilement compact des anions, de type spinelle ou wurtzite, restent néanmoins peu communes. L'énergie d'activation requise pour la mobilité des ions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ... est trop importante pour permettre l'échange ionique à température ambiante, ce dernier n'étant observé qu'autour de  $300\text{-}500^\circ\text{C}$ . Il est tout de même remarquable qu'à des températures aussi modérées et avec une géométrie peu favorable, des cations divalents tels que  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  puissent présenter une mobilité suffisante pour permettre de tels échanges. Ceci augure favorablement de multiples et nouvelles possibilités de réaction, notamment avec des structures qui, comme nous allons le voir, sont à priori plus favorables pour ce type de réaction.

**Tableau I.3 : Réaction d'échange menant à l'obtention de phase de structure Wurtzite ordonnée [14,15]**

<i>Phase support</i>	<i>Structure</i>	<i>Agent d'échange</i>	<i>Produit</i>	<i>Structure</i>
$\beta\text{-NaAlO}_2$	Wurtzite	$\text{AgNO}_3(\text{l})$	$\beta\text{-AgAlO}_2$	Wurtzite
$\beta\text{-NaAlO}_2$	Wurtzite	$\text{CuCl}(\text{l})$	$\beta\text{-CuAlO}_2$	Wurtzite
$\beta\text{-NaAlO}_2$	Wurtzite	$\text{TlNO}_3(\text{l})$	$\beta\text{-TlAlO}_2$	Wurtzite
$\gamma\text{-LiAlO}_2$	$\beta\text{-BeO}$	$\text{AgNO}_3(\text{l})$	$\beta\text{-AgAlO}_2$	Wurtzite
$\text{KAlO}_2$	Cristobalite	$\text{AgNO}_3(\text{l})$	$\beta\text{-AgAlO}_2$	Wurtzite
$\text{SrAl}_2\text{O}_4$	Cristobalite	$\text{AgNO}_3(\text{l})$	$\beta\text{-AgAlO}_2$	Wurtzite
$\text{CaAl}_2\text{O}_4$	Cristobalite	$\text{AgNO}_3(\text{l})$	$\beta\text{-AgAlO}_2$	Wurtzite

### I.3.2 Structures à tunnels

Certains oxydes ont la particularité d'avoir un squelette oxygéné qui comporte systématiquement des angles O-O-O voisins de  $60^\circ$  ou  $120^\circ$ . Cette caractéristique est commune à des structures telles que les bronzes hexagonaux de tungstène et les pyrochlores sur lesquels nous reviendrons au paragraphe I.4.1 [16]. Ces oxydes sont constitués d'unités " $M_3O_{15}$ " à savoir 3 octaèdres reliés par les sommets (figure I.2.a) ou bien " $M_6O_{24}$ ", c'est-à-dire l'agencement de 2 blocs unitaires " $M_3O_{15}$ " faisant un angle de  $60^\circ$  et dont les octaèdres ont des arêtes communes (figure I.2.b). L'agencement de ces unités est à l'origine de la plupart des structures à tunnels rencontrées dans la littérature [17]. Il existe toutefois des exceptions comme nous allons le voir dans l'exemple qui suit.

Les phases  $A_2Ti_6O_{13}$  ( $A = Na, K, Rb, Cs$ ) sont des structures à tunnels unidirectionnels dans lesquels se situent les cations  $A^+$  [18,1]. L'absence d'unités " $M_3O_{15}$ " ou " $M_6O_{24}$ " citées précédemment permet la formation de larges cavités rectangulaires constituées de 24 atomes d'oxygène et séparées par des goulots rectangulaires (figure 3). La phase  $Na_2Ti_6O_{13}$  peut être obtenue par traitement de  $K_2Ti_6O_{13}$  échangé dans le chlorure de sodium fondu à  $850^\circ C$  (12h) [1]. Il apparaît cependant difficile d'affirmer qu'à cette température ait lieu une réaction d'échange et non une décomposition suivie d'une recristallisation. Le traitement de la phase  $Na_2Ti_6O_{13}$  par  $Li_2SO_4$  fondu à  $900^\circ C$  pendant 12 heures conduit notamment à la destruction de l'édifice cristallin. Néanmoins, England *et al.* [1] soulignent la possibilité d'un échange préalable conduisant à une phase métastable qui se décompose ensuite suivant le schéma réactionnel :

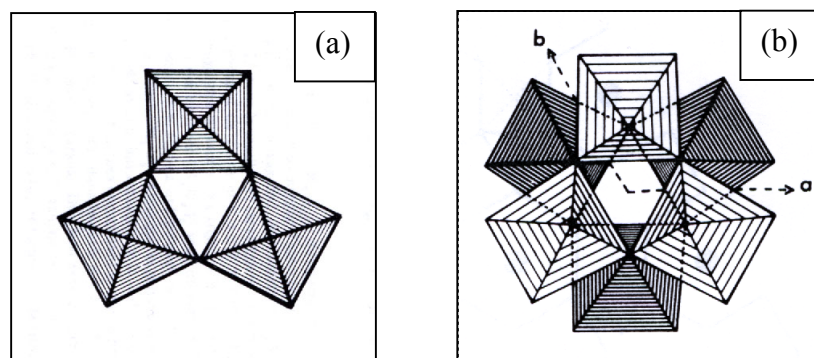
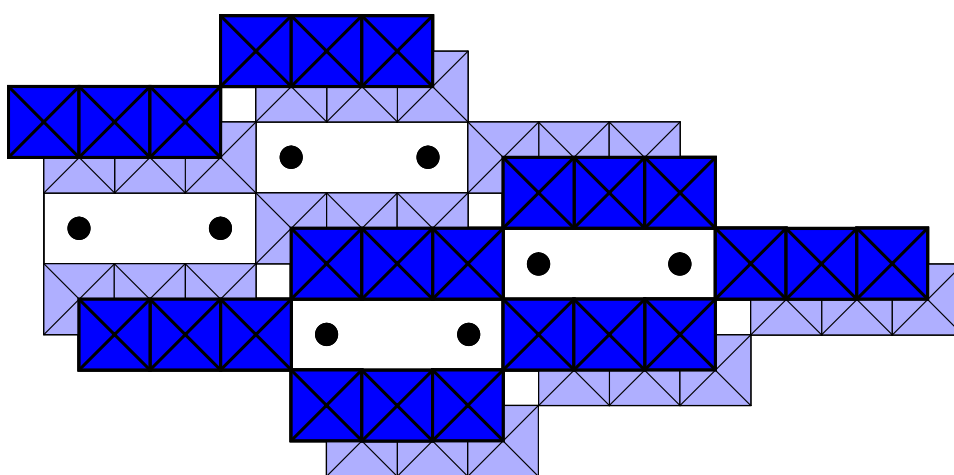


Figure I.2 : (a) unité structurale  $M_3O_{15}$  ; (b) unité structurale  $M_6O_{24}$

Le recours à de telles températures d'échange se justifie par la faible conductivité ionique de  $\text{Na}^+$  dans la phase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . Celle-ci est inférieure à  $10^{-8} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$  à température ambiante, soit un coefficient de diffusion  $D < 10^{-11} \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  (cf. tableau I.1). Néanmoins, il semble qu'à  $280^\circ\text{C}$ , l'échange partiel  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  puissent permettre de conserver une structure type  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  présentant curieusement une légère augmentation du volume de la maille. Les ions  $\text{Li}^+$  étant notablement plus petits que les ions  $\text{Na}^+$ , cette augmentation serait liée à une modification de la coordinence des ions  $\text{Li}^+$  (environnement tétraédrique) par rapport aux ions  $\text{Na}^+$  (environnement octaédrique) et rendrait compte d'un mécanisme de substitution plus complexe.



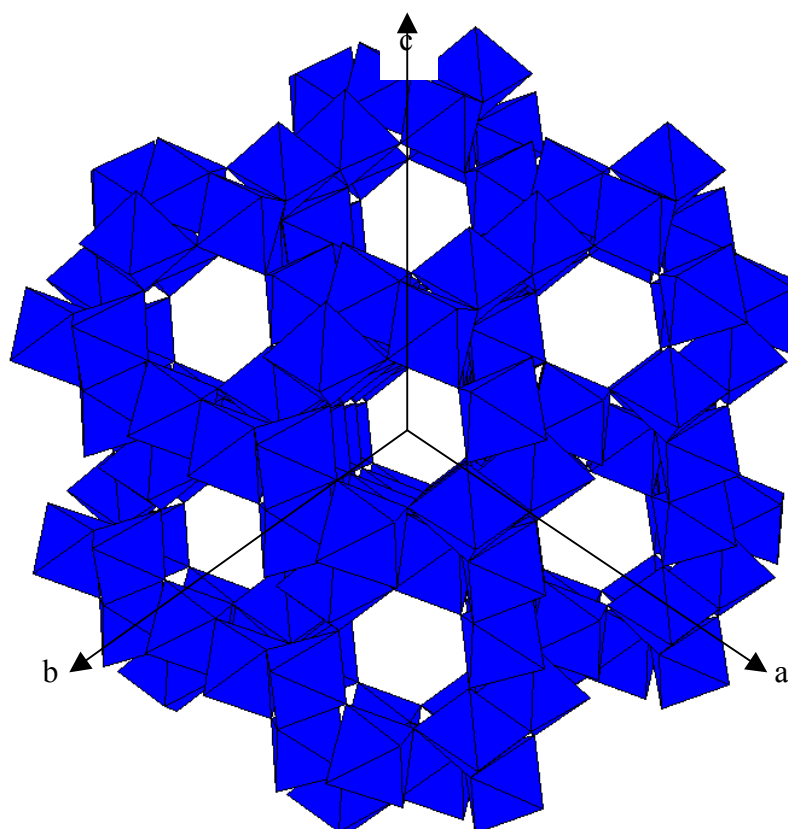
**Figure I.3 : Structure type  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ; les cercles pleins représentent les ions  $\text{K}^+$  [1]**

A contrario, les phases cubiques de type  $\text{KSbO}_3$ , stabilisées à température et pression élevées, sont constituées d'une part de paires d'octaèdres  $\text{SbO}_6$  reliés par une arête formant des clusters  $\text{Sb}_2\text{O}_{10}$  et d'autre part d'unités " $\text{Sb}_3\text{O}_{15}$ " décrites ci-dessus. Elles présentent donc un squelette  $\text{SbO}_3$  qui laisse apparaître des tunnels hexagonaux selon les directions de type  $[111]$  (figure I.4). On dénombre ainsi 3 couples de tunnels hexagonaux perpendiculaires entre eux [19].

Deux positions atomiques non équivalentes O1 et O2 pour les atomes d'oxygène permettent de générer la structure et définissent 2 tailles de goulots triangulaires (l'un formé de 3 atomes O1 et l'autre, de taille plus petite, formé de 3 atomes O2) séparant différentes cavités dans les tunnels. On dénombre ainsi 3 sites octaédriques différents le long des axes ternaires : l'un, de coordonnée  $(0,0,0)$ , constitué de 6 atomes O1, est de grande taille et reste inoccupé alors que

les 2 autres de coordonnées  $(x,x,x)$  et  $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$ , constitués respectivement l'un de 3+3 atomes O1 et O2 et l'autre de 6 atomes O2, sont occupés partiellement. Une des deux phases cubiques  $\text{KSbO}_3$  présente un ordre des cations  $\text{K}^+$  et cristallise dans le groupe d'espace  $\text{Pn}3$  [19] alors que l'autre appartient au groupe d'espace  $\text{Im}3$  de symétrie plus forte ce qui traduit une occupation aléatoire des cations  $\text{K}^+$  dans les sites octaédriques  $(x,x,x)$  et  $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$  [20].

Ce désordre cationique de la phase  $\text{Im}3\text{-KSbO}_3$  semble être à l'origine de propriétés d'échange remarquables en présence de nitrates fondus  $\text{ANO}_3$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Tl}$  ou  $\text{Ag}$ ) en large excès. Ainsi, en quelques heures, on obtient notamment 2 nouvelles variétés allotropiques  $\text{Im}3\text{-NaSbO}_3$  et  $\text{Im}3\text{-AgSbO}_3$  au lieu des phases ilménite et pyrochlore obtenues par synthèse directe. A l'exception de l'échange  $\text{K}^+/\text{Ag}^+$ , toutes ces réactions sont réversibles en présence d'un fort excès de  $\text{KNO}_3$ . C'est le caractère plus covalent des liaisons  $\text{Ag-O}$  qui est à l'origine de cette différence. L'ion  $\text{Ag}^+$  occupe ainsi préférentiellement une position  $(x, x, x)$  qui entraîne une réduction de la longueur des liaisons  $\text{Ag-O}_2$  (hybridation de type  $\text{sp}^3$ ).



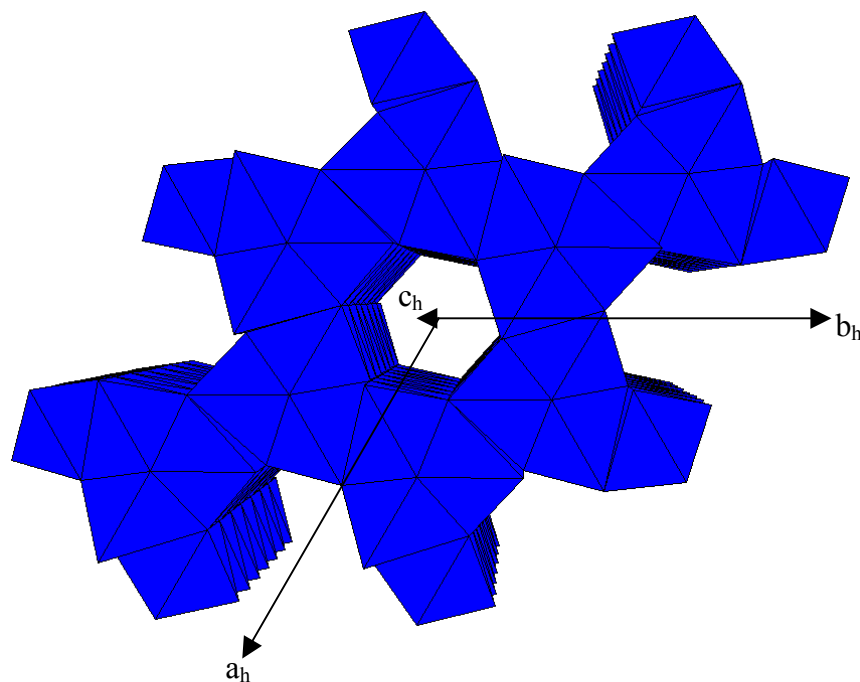
**Figure I.4 : Vue selon l'axe [111] du squelette  $\text{SbO}_3$  des phases cubiques  $\text{KSbO}_3$  présentant un ordre sur les positions des ions  $\text{K}^+$  (groupe d'espace  $\text{Pn}3$ ) [19] ou non (groupe d'espace  $\text{Im}3$ ) [20]**

Il en résulte une certaine distorsion du squelette  $\text{SbO}_3$  et une diminution très nette de l'arête des goulots triangulaires formés de 3 atomes O2 (3.910 Å au lieu de 4.447 Å dans la phase  $\text{Im3-NaSbO}_3$ ). Ce résultat montre qu'en dépit de la présence de tunnels interconnectés, d'autres facteurs géométriques et leur évolution pendant les réactions d'échange peuvent jouer un rôle important.

La conductivité ionique des ions  $\text{Na}^+$  dans cette phase  $\text{Im3-NaSbO}_3$ , ainsi que dans la phase  $\text{Na}_{1,2}\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$  présentant elle aussi des tunnels interconnectés [21], est de l'ordre de  $10^{-2} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$  à température ambiante. Elle est donc relativement élevée, de l'ordre de celles mesurées dans les aluminés- $\beta''$  de sodium (cf. paragraphe I.3.4) et démontre les potentialités de cette géométrie pour l'échange ionique. Elle souligne aussi combien l'interconnexion des tunnels est avantageuse lorsqu'il s'agit d'obtenir des conductivités ioniques élevées pour application comme membrane échangeuse d'ions. Malgré tout, il apparaît que ces réactions dans les oxydes dont la structure présente des tunnels se sont toujours limitées, à notre connaissance, à des échanges de cations monovalents. Il nous semble ainsi utile d'étendre dans le paragraphe suivant cet aperçu des réactions d'échange aux chalcogénures.

Les chalcogénures de métaux de transition, découverts dans les années 60 [22,23], présentent des propriétés de transport remarquables qui suscitent une activité importante, mais aussi des propriétés d'échange qui doivent retenir notre attention. Les phases  $\text{Nb}_3\text{Q}_4$  (Q = S, Se ou Te) cristallisent dans une maille hexagonale (groupes d'espace  $\text{P6}_3/\text{m}$  ou  $\text{P6}_3$ ) et sont constituées de groupements formés de 3 octaèdres  $\text{NbQ}_6$  partageant des faces communes, ce qui donne lieu à un déplacement des atomes Nb vers une des faces de l'octaèdre et à la formation d'une chaîne en zigzag selon l'axe c (liaison Nb-Nb de l'ordre de 2.8 Å) (figure I.5) [22]. Ces groupements  $\text{Nb}_3\text{Q}_{11}$  sont associés par des arêtes communes et donnent naissance à des tunnels selon l'axe c suffisamment larges pour accommoder différents ions et permettre l'obtention de chalcogénures ternaires  $\text{A}_x\text{Nb}_3\text{Q}_4$  (A = Li, Na, K, Tl...) [24,25,26].





**Figure I.5 : Perspective de la structure des phases hexagonales  $Nb_3Q_4$  ( $Q = S, Se$  ou  $Te$ ) selon l'axe  $c$**

Parmi les réactions d'échange en milieu sel fondu répertoriées dans la littérature, nous nous intéresserons ici exclusivement aux échanges impliquant des cations di ou trivalents [27,28]. Ainsi, en présence d'iodure en excès, la phase  $Tl_{0.91}Nb_6Te_8$  permet d'obtenir de nouvelles phases selon la réaction d'échange (1). Le tableau I.4 liste les phases obtenues, leurs conditions d'obtention, ainsi que leurs paramètres de maille.



**Tableau I.4 : Compositions, conditions d'obtention et paramètres de maille des chalcogénures de type  $A_xNb_6Te_8$  [28]**

<i>Composés</i>	<i>T<sub>échange</sub><sup>(*)</sup></i>	<i>a (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>c/a</i>	<i>V (Å<sup>3</sup>)</i>
$Nb_3Te_4$		10.671(1)	3.6468(1)	0.3418	359.6(1)
$Tl_{0.91}Nb_6Te_8$		10.673(1)	3.652(1)	0.3422	360.3(1)
$La_{0.32}Nb_6Te_8$	790 °C	10.680(1)	3.637(1)	0.3405	359.3(1)
$Nd_{0.24}Nb_6Te_8$	795 °C	10.672(1)	3.647(1)	0.3417	359.7(1)
$Ca_xNb_6Te_8$	804 °C	10.670(1)	3.647(1)	0.3418	359.6(1)
$Sr_{0.22}Nb_6Te_8$	535 °C	10.699(1)	3.630(1)	0.3393	359.9(1)
$Ba_{0.24}Nb_6Te_8$	760 °C	10.668(1)	3.649(1)	0.3421	359.6(1)

(\*) traitement préalable : 450 °C, 3-4 jours

Notons tout de même que les diffractogrammes de rayons X des phases échangées  $Tl^+/La^{3+}$  et  $Tl^+/Nd^{3+}$  contiennent quelques pics supplémentaires que les auteurs attribuent à une diminution de symétrie ou à une impureté. Néanmoins, l'échange est total et n'entraîne pas de grosses variations des paramètres de maille, ce qui rend compte de la remarquable rigidité du squelette  $Nb_3Te_4$  et donc de la stabilité des liaisons Nb-Nb et Nb-Te.

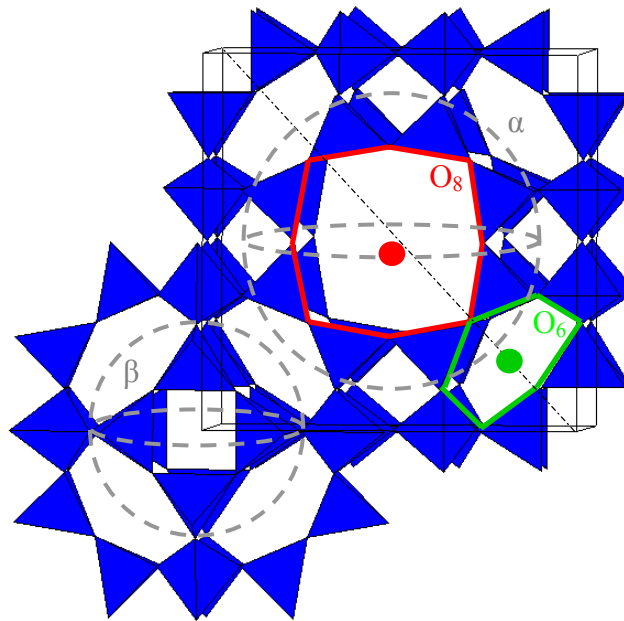
Ces résultats montrent que des réactions d'échange d'ions divalents et trivalents permettent l'obtention de nouvelles phases mais ils amènent aussi deux commentaires. La diminution très nette de la mobilité des espèces avec l'augmentation de leur charge impose à l'évidence le recours à des températures relativement élevées, souvent proche des températures de décomposition. Il convient donc de choisir avec beaucoup d'attention les structures à tunnels et les compositions chimiques adaptées à de telles conditions.

### I.3.3 Structures à cages

Grâce à leurs très volumineuses cavités, les structures à cages dans lesquelles cristallisent les aluminosilicates de la famille de la faujassite de type zéolite sont particulièrement adaptées aux réactions d'échange. De formule  $Na_{12}(AlSiO_4)_{12}$ , les zéolites de sodium déshydratées sont constituées d'un réseau cubique formé de tétraèdres  $AlO_4^{5-}$  et  $SiO_4^{4-}$ . Celui-ci forme une charpente qui laisse apparaître de grandes cavités centrales de type  $\alpha$  (11.4 Å de diamètre intérieure) reliées entre elles par 6 goulots formés de 8 atomes d'oxygène ( $O_8$ , 4.3 Å de diamètre) et connectées à 8 cavités de type  $\beta$  de taille plus petite via des anneaux distordus de 6 atomes d'oxygène ( $O_6$ , 2.3 Å de diamètre) (figure I.6) [29,30,31]. 8 des 12 ions  $Na^+$  sont au centre des 8 anneaux  $O_6$  et les 4 ions restants sont distribués parmi les positions proches du centre des 6 goulots  $O_8$ . En présence de nitrate de sodium fondu, il se forme un complexe d'inclusion de composition chimique limite  $Na_{12}(AlSiO_4)_{12} \cdot 10NaNO_3$  où 8 molécules  $NaNO_3$  orientent leur anion  $NO_3^-$  en direction de 8 des 12 ions  $Na^+$  de structure pour former des groupements  $Na^+-NO_3^-Na$ ; les 2 restantes localisant leur cation  $Na^+$  dans une position proche du centre des 2 goulots  $O_8$  inoccupés [32].

Ces complexes d'inclusion ont de remarquables aptitudes à l'échange chimique en sel fondu. Ainsi, en présence de nitrate de lithium ou d'argent, ils échangent la totalité de leurs 24 cations monovalents [33]. En présence des nitrates  $KNO_3$ ,  $CsNO_3$  et  $TlNO_3$ , ils n'en

échantent cependant qu'une partie [32]. En effet, la remarquable rigidité de la charpente  $(\text{AlSiO}_4)_{12}$  rend compte de l'impossibilité des zéolites à accommoder des cations monovalents de grande taille. De même, l'échange avec des cations divalents tels que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Cd}^{2+}$  reste limité [34]. En présence des nitrates, 8 cations divalents sont échangés avec les 16 ions  $\text{Na}^+$  des 8 groupements  $\text{Na}^+\text{-NO}_3\text{-Na}$ , ce qui rend compte par exemple de l'existence de la phase  $(\text{CdNO}_3)_8\text{Na}_4(\text{AlSiO}_4)_{12}\cdot 2\text{NaNO}_3$  [35]. C'est donc à la fois l'exigence de conservation de la charge et l'agencement des cations dans la maille qui limitent le taux d'échange dans ces matériaux.



**Figure I.6 : Charpente  $(\text{AlSiO}_4)_{12}$  des zéolites de type faujassite  $\text{A}_{12}(\text{AlSiO}_4)_{12}$  ( $\text{A}^+=\text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{Ag}^+$ ) avec la représentation des cages de type  $\alpha$  et  $\beta$ , des goulots  $\text{O}_8$  et  $\text{O}_6$ , ainsi que les sites d'insertion des cations  $\text{A}^+$**

En outre, les phases zéolites  $\text{Na}_{12}(\text{AlSiO}_4)_{12}\cdot 10\text{NaNO}_3$  peuvent échanger de manière réversible une partie de leurs ions  $\text{NO}_3^-$  en présence d'un mélange  $\text{Na}(\text{NO}_3, \text{Cl})$  fondu à  $375^\circ\text{C}$ . Cet échange réalisé en 1973 est le premier exemple d'échange anionique en milieu sel fondu répertorié dans la littérature [36]. Le système  $\text{Na}(\text{NO}_3, \text{Cl})$  peut être considéré en première approximation comme idéal [37], ce qui permet de déterminer la constante d'équilibre pour un échange ionique idéal [38] :

$$K = \bar{u}(1-u)/(1-\bar{u})u \quad (2)$$

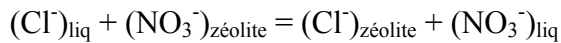
où  $u$  et  $\bar{u}$  sont respectivement les fractions molaires des ions  $\text{Cl}^-$  dans le sel fondu et dans la zéolite, et  $(1-u)$  et  $(1-\bar{u})$  celles des ions  $\text{NO}_3^-$ . Lorsque  $\text{NaNO}_3$  est le solvant (faible concentration en ions  $\text{Cl}^-$ ) et en considérant qu'un kilogramme de  $\text{NaNO}_3$  représente 11.76 moles, l'expression de la molalité  $C_{\text{Cl}}$  des ions  $\text{Cl}^-$  est :

$$C_{\text{Cl}} = 11.76 u / (1-u) \quad (3)$$

En interprétant  $\bar{u}$  comme la fraction des sites occupés par les ions  $\text{Cl}^-$  dans la zéolite, il vient  $\bar{u} = \bar{C}_{\text{Cl}} / \bar{C}_0$  où  $\bar{C}_0$  est la molalité maximale en  $\text{Cl}^-$  dans la zéolite. Des équations (2) et (3), on déduit :

$$1/\bar{C}_{\text{Cl}} = 1/\bar{C}_0 + 11.76 / K \bar{C}_0 C_{\text{Cl}} \quad (4)$$

Expérimentalement [36], on trouve  $\bar{C}_0 = 1.06 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $K = 395$  à  $375^\circ\text{C}$ ; soient 1.81 ions  $\text{Cl}^-$  échangés par unité formulaire et une enthalpie libre standard de  $-7.7 \text{ kcal/mol}$  pour la réaction d'échange :



Ainsi, ces résultats soulignent qu'un peu moins de 2 anions  $\text{Cl}^-$  peuvent être échangés par unité formulaire  $\text{Na}_{12}(\text{AlSiO}_4)_{12} \cdot 10\text{NaNO}_3$  lorsque le solvant support est  $\text{NaNO}_3$ . Curieusement, lorsque l'échange anionique est réalisé en milieu  $(\text{K},\text{Na})(\text{NO}_3,\text{Cl})$ , la simultanéité de l'échange cationique  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  permet d'atteindre l'échange anionique  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  total, ce qui rend compte de la complexité des mécanismes mis en jeu. Ces interactions entre cations et anions pendant l'échange sont des phénomènes intéressants sur lesquels nous reviendrons brièvement dans la conclusion (cf. I.3.5).

### I.3.4 Structures à feuillets

Les structures à feuillets permettent à la fois de favoriser la mobilité des espèces ioniques dans 2 directions de l'espace mais aussi une possibilité d'adaptation des distances inter feuillets. Elles sont donc particulièrement adaptées à l'échange ionique comme le montre la multitude des études répertoriées dans la littérature. La stabilité de cette structure dépend de la distance inter feuillet et par conséquent de la nature des cations insérés entre les feuillets. Nous allons voir à travers quelques exemples les limitations que cela peut entraîner lors des réactions d'échange en sel fondu mais nous verrons aussi comment elles peuvent permettre de stabiliser de nouvelles variétés allotropiques.

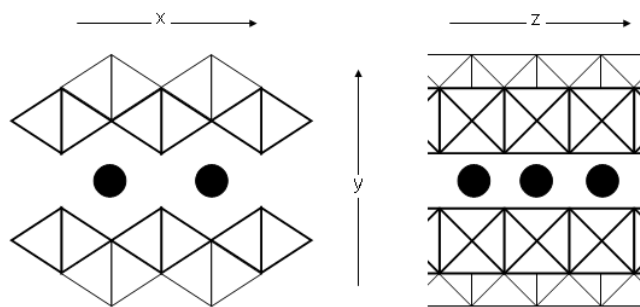
Plusieurs familles de phases contenant des feuillets de type perovskite, c'est-à-dire dans lesquelles la charpente covalente  $\text{BO}_3$  est périodiquement interrompue dans une direction, ont fait l'objet de nombreuses études justifiées par l'intérêt des propriétés électriques, diélectriques et magnétiques, liées à la nature des cations A et B, à l'écart à la stoechiométrie et aux distorsions structurales. Les familles de formulation générale  $\text{M}^I[\text{Ca}_{n-1}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}]$  ( $n=2,3$ ) [39,40],  $\text{M}^I[\text{Ca}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}]$  ( $n = 4-7$ ) ( $M = \text{Tl}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$ ) ou bien  $\text{M}^I_2[\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{Ln} =$  terres rares) montrent de remarquables aptitudes à l'échange chimique en milieu aqueux [41,42,43,44], sous flux  $\text{HCl}$  [45] mais aussi en milieu sel fondu [39,46,47]. L'échange, limité pour les cations volumineux ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ), est pratiquement total pour les cations de plus petite taille.

Ainsi, pour la phase  $\text{Na}_2[\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$ , l'échange est total dans  $\text{AgNO}_3$  à  $250^\circ\text{C}$  au bout de 72 h alors que deux échanges successifs ne permettent d'obtenir qu'un échange partiel en partant de la phase  $\text{K}_2[\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$ . Ceci résulte, bien entendu, d'une meilleure conductivité ionique de  $\text{Na}_2[\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$  [48,49]. La phase  $\text{Ag}_2[\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$  a la même structure que son homologue au sodium, c'est-à-dire que chaque feuillet est décalé de  $(a+b)/4$  et que les ions  $\text{Ag}^+$  occupent un site de coordinence 9 dans la zone inter feuillet. Malgré un rayon ionique légèrement plus élevé, la conductivité des ions  $\text{Ag}^+$  est plus importante que celle des ions  $\text{Na}^+$ . La plus grande polarisabilité des ions  $\text{Ag}^+$  serait à l'origine de ce comportement [50]. Elle témoigne d'une plus grande aptitude à l'échange ionique des éléments chimiques dont le nuage électronique est facilement déformable.

De même, par réaction d'échange dans des chlorures ou des nitrates, à 260°C pour le composé à l'ammonium, à 300°C pour celui au lithium et à 360°C pour celui au sodium, on peut préparer les phases  $\text{M}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{M}=\text{Li},\text{Na},\text{NH}_4$ ) directement à partir de la phase  $\text{K}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  [39]. Le recours aux sels fondus permet d'obtenir des phases anhydres. Plusieurs modèles structuraux rendent compte de ces substitutions. Alors que dans la phase  $\text{K}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , les feuillets de type perovskite sont décalés de  $b/4$  et qu'ainsi les ions  $\text{K}^+$  occupent statistiquement des sites trigonaux prismatiques, les feuillets sont superposés sans décalage dans les phases  $\text{NH}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  et  $\beta\text{-NaCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10},\text{H}_2\text{O}$  ce qui implique pour l'ion  $\text{M}^+$  volumineux une coordinence 8 ( $d_{\text{M-O}} \sim 3.20\text{\AA}$ ), le polyèdre de coordination étant un cube légèrement aplati. Dans la phase  $\beta\text{-NaCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  anhydre, les feuillets décalés de  $(a+b)/4$  rendent compte d'une coordinence 8+1 ( $d_{\text{Na-O}} \sim 2.73\text{\AA}$  &  $2.89\text{\AA}$ ). Enfin, dans la phase  $\text{LiCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , ce décalage des feuillets s'accompagne d'une diminution de la largeur de l'espace inter feuillet et les ions  $\text{Li}^+$  occupent de manière ordonnée les sites tétraédriques existants, comme c'est le cas dans la phase  $\alpha\text{-NaCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  obtenue par recuit de la phase  $\beta\text{-NaCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  à 900°C ( $d_{\text{Na-O}} \sim 2.35\text{\AA}$ ).

La phase  $\text{Cs}_{0.7}[\text{Ti}_{1.65}\text{Mg}_{0.35}]\text{O}_4$ , constituée de couches d'octaèdres liés par les sommets et les arêtes entre lesquelles les cations  $\text{Cs}^+$  occupent partiellement des sites de coordinence 8 (figure 1.7), présentent aussi des aptitudes à l'échange en milieu aqueux ou sels fondus (tableau 5) [51]. Cependant, ces échanges soulignent aussi la faible stabilité des produits lorsque les cations mis en jeu sont de tailles très différentes. En effet, l'échange  $\text{Cs}^+/\text{Li}^+$  n'est que partiel à basse température et la réaction donne lieu à une décomposition à 300°C dans  $\text{LiNO}_3$  fondu. Celle-ci serait consécutive à une absorption de plus en plus grande de molécules  $\text{H}_2\text{O}$  avec la diminution de taille des cations insérés, ce qui provoquerait une augmentation trop importante de la distance inter feuillet.

Toutes ces réactions d'échange sont globalement facilitées par une occupation partielle des sites par les cations monovalents, ce qui permet de travailler directement en régime extrinsèque. Bien que devant passer à travers un rectangle formé d'atomes d'oxygène de demi diagonale de 2.89 Å (idéalement, il faudrait au moins 3.10 Å), la mobilité des ions  $\text{Cs}^+$  dans la phase  $\text{Cs}_{0.7}[\text{Ti}_{1.65}\text{Mg}_{0.35}]\text{O}_4$  reste par exemple suffisante pour observer une cinétique d'échange assez rapide.



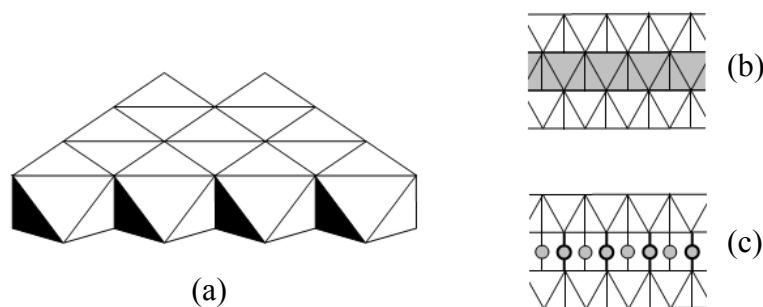
**Figure I.7 : Structure de la phase  $Cs_x[Ti_{2-x/2}Mg_{x/2}]O_4$  ; les cercles pleins représentent les sites lacunaires ou non des ions  $Cs^+$  [52]**

Comme nous allons le voir, le recours au régime extrinsèque n'est pas un critère absolu dans de telles structures. Les structures à feuillets de type  $A^I B^{III} O_2$  sont constituées de couches d'octaèdres  $BO_6$  reliés non plus par les sommets, mais par les arêtes comme le montre la figure I.8.a et interconnectées entre elles par des couches de cations  $A^+$ . Le décalage ou non des couches  $BO_6$  produit les mêmes effets que précédemment. Ainsi, dans la phase  $\alpha\text{-NaCrO}_2$ , les ions  $A^+$  occupent des sites octaédriques avec un empilement de type ABC des couches d'anions [53] (figure I.8.b), dans la phase  $K_{0.7}CoO_2$ , ils occupent des sites trigonaux prismatiques avec un empilement AB,BA des couches d'anions [54] et dans la delafossite  $CuFeO_2$ , ils occupent des sites de coordination linéaire [55] (figure I.8.c).

En milieu  $LiNO_3$  fondu et à température modérée, la phase  $\alpha\text{-NaCrO}_2$  stoechiométrique échange environ 90% des ions  $Na^+$  par des ions  $Li^+$  en 24 heures à  $300^\circ C$ . Ceci illustre que, même en l'absence de lacune cationique et donc lorsqu'on opère en régime intrinsèque, l'échange ionique peut être rapide dans la phase  $\alpha\text{-NaCrO}_2$ .

**Tableau I.5 : Réactions d'échange en milieux aqueux ou sels fondus dans la phase  $Cs_{0.7}[Ti_{1.65}Mg_{0.35}]O_4$  [51]**

<i>Agents d'échange</i>	<i>T<sub>éch.</sub></i>	<i>Durées</i>	<i>Produits</i>
$(LiNO_3)_{aq}$ 3.5M	$80^\circ C$	4 jours	$Li_{0.33}Cs_{0.37}[Ti_{1.65}Mg_{0.35}]O_4, 0.72H_2O$
$LiNO_3$ fondu	$300^\circ C$	-	produits de décomposition
$(NaCl)_{aq}$ 4M	$80^\circ C$	4 jours	$Na_{0.7}[Ti_{1.65}Mg_{0.35}]O_4, 0.7H_2O$
$NaNO_3$ fondu	$380^\circ C$	60 h	$Na_{0.7}[Ti_{1.65}Mg_{0.35}]O_4, 0.7H_2O$
$KNO_3$ fondu	-	12 h	$K_{0.67}Cs_{0.03}[Ti_{1.65}Mg_{0.35}]O_4, 0.4H_2O$



**Figure I.8 : Structures à feuillets de type ABO<sub>2</sub> (a) couche d'octaèdres BO<sub>6</sub> (b) phase α-NaCrO<sub>2</sub> (c) delafossite CuFeO<sub>2</sub>**

Le tableau I.6 illustre quelques réactions d'échange qui ont permis de préparer, à partir de phases de structure α-NaCrO<sub>2</sub>, des phases de structure delafossite impossibles à obtenir par synthèse directe [55]. Encore une fois, la nature des cations échangés est à l'origine de ce changement structural.

Il apparaît ainsi qu'au-delà de l'encombrement stérique, les réactions d'échange au sein de ces structures à feuillets peuvent être influencées par des facteurs cinétiques associés à des réarrangements pour optimiser les interactions entre cations et feuillets lorsque le taux d'échange devient important.

Enfin, les alumines-β ou β'' permettent d'étendre les échanges en sel fondu aux cations divalents et trivalents. Alors que les petits cations forment avec l'oxyde d'aluminium des structures de type spinelle et que les cations de taille moyenne forment des structures de type perovskite, les gros cations réagissent pour donner des structures hexagonales de type magnetoplumbite et alumine-β (ou β'') (a ~ 5.6 Å et c ~ 22 Å) constituées de blocs spinelles séparés par des plans de conduction.

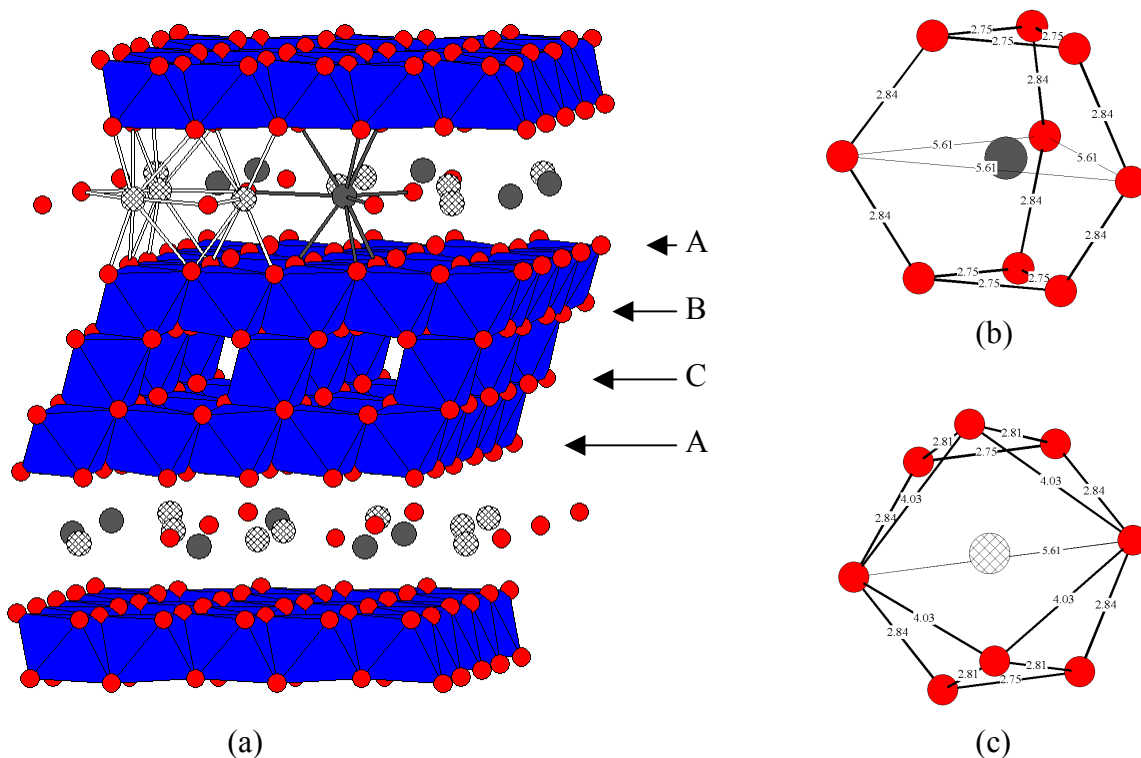
**Tableau I.6 : Réactions d'échange dans les structures à feuillets de type α-NaCrO<sub>2</sub> [55]**

<i>Phase support</i>	<i>Structure</i>	<i>Agent d'échange</i>	<i>Produit</i>	<i>Structure</i>
α-LiMO <sub>2</sub> (M = Co, Cr, Rh)	α-NaCrO <sub>2</sub>	Pd + PdCl <sub>2</sub>	PdMO <sub>2</sub>	delafossite
α-LiFeO <sub>2</sub>	α-NaCrO <sub>2</sub>	CuCl(l)	CuFeO <sub>2</sub>	delafossite
α-LiMO <sub>2</sub> (M = Co, Cr, Rh)	α-NaCrO <sub>2</sub>	AgNO <sub>3</sub> (l)	AgMO <sub>2</sub>	delafossite



Les alumines- $\beta$  et  $\beta''$  de sodium sont constitués de 4 couches d'atomes d'oxygène dans un empilement cubique compact de type ABCA (formant les blocs de type spinelle lacunaires en ions  $\text{Al}^{3+}$ ) et d'une cinquième au  $\frac{3}{4}$  lacunaire (feuillelet de conduction). Les ions  $\text{Na}^+$  occupent une partie de ces sites lacunaires de coordination 9 dans l'alumine- $\beta$  de composition  $\text{NaAl}_8\text{O}_{12.5}$  riche en sodium par rapport à la formule idéale  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ . L'excès de sodium est compensé par un excès d'atomes d'oxygène dans le plan de conduction. Dans l'alumine- $\beta''$  de stœchiométrie  $\text{NaAl}_{6.6}\text{O}_{10.4}$ , une partie des ions  $\text{Na}^+$  est distribuée dans 3 sites de coordination 8 autour d'un site vacant du sodium. L'excès de sodium est alors compensé par de nouvelles lacunes  $\text{Al}^{3+}$  dans les blocs spinelles, elles-mêmes partiellement occupées par des ions stabilisants de charge plus petite tels que  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  (figure I.9.a).

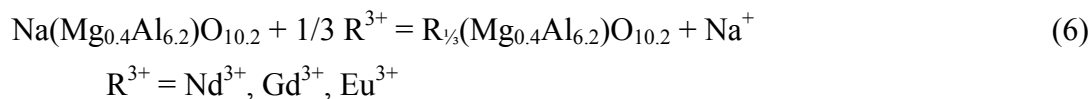
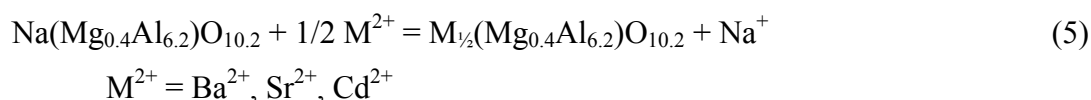
Cette compétition entre ordre et désordre cristallographiques bidimensionnels va avoir des conséquences très importantes sur la conductivité ionique de ces phases. L'environnement des



**Figure I.9 :** (a) mode d'empilement ABCA des atomes d'oxygène dans l'alumine- $\beta''$   $\text{Na}(\text{Mg}_{0.4}\text{Al}_{6.2})\text{O}_{10.2}$   
 (b) ●  $\text{Na}^+$  en site [IX] ; (c) ⊗  $\text{Na}^+$  en site [VIII]

ions  $\text{Na}^+$  laisse apparaître de plus de très vastes goulots (figure I.9.b et I.9.c) et il n'est donc pas surprenant que la conductivité ionique du sodium soit aussi grande que  $1.4 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  dans l'alumine- $\beta$  [56]. Les alumines- $\beta$  et  $\beta''$  échangent ainsi très facilement et complètement leurs ions  $\text{Na}^+$  avec d'autres cations monovalents tels que  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ... [57]. Ces propriétés d'échange s'étendent aux cations divalents et trivalents. Ainsi, l'alumine- $\beta$  échange partiellement ses ions  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  avec les ions divalents  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  dans les chlorures fondus à  $300\text{-}700^\circ\text{C}$  lors de traitements de 70 heures à 14 jours [58,59]. L'échange total par les ions  $\text{Zn}^{2+}$  est même obtenu par réduction de l'alumine- $\beta$  d'argent dans le chlorure fondu à  $700^\circ\text{C}$  pendant 1 journée.

Les échanges dans des sels de chlorures fondus d'ions divalents ou trivalents entrepris avec les alumines- $\beta''$  de formulation  $\text{Na}(\text{Mg}_{0.4}\text{Al}_{6.2})\text{O}_{10.2}$  peuvent même conduire à l'échange total ( $\sim 5\%$  d'erreur) selon les réactions d'échange (5) et (6) [60,61]. Les conditions opératoires et les valeurs des conductivités ioniques des phases complètement échangées sont réunies dans le tableau I.7 et la figure I.10 :



**Tableau I.7 : Réactions d'échange d'ions divalents et trivalents dans les alumines- $\beta''$  ; conditions d'obtention et caractéristiques [60,61]**

Composition du sel	$T_{\text{éch}} (^\circ\text{C})$	$t_{\text{éch}} (h)$	%éch	$\sigma_{300^\circ\text{C}} (S \cdot \text{cm}^{-1})$	$E_A (eV)$
62 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ / 38 $\text{BaCl}_2$	550	20	100	$8.7 \times 10^{-3}$	0.58
47 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ / 53 $\text{SrCl}_2$	550	20	100	$3.0 \times 10^{-3}$	0.86
$\text{CdCl}_2$	600	20	100	$1.7 \times 10^{-2}$	0.61
$\text{GdCl}_3$	615	5	100	$3.2 \times 10^{-3}$	0.82
$\text{NdCl}_3$	720	0.5	95		
45 $\text{NdCl}_3$ / 55 $\text{NaCl}$	600	12	53		
$\text{EuCl}_3$	870	20	95		
$\text{YbCl}_3$	740	24	90		
$\text{SmCl}_3$	700	20	90		
$\text{TbCl}_3$	740	48	90		
$\text{DyCl}_3$	1000	0.5	70		
$\text{BiCl}_3$	270	12	70		
37 $\text{PrCl}_3$ / 63 $\text{NaCl}$	600	54	43		

La conductivité plus faible avec les ions  $Gd^{3+}$  et l'énergie d'activation plus élevée par rapport à celles des ions  $Na^+$  et des ions divalents rendent compte d'une diminution de mobilité avec l'accroissement de charge des cations. Néanmoins, la conductivité de l'ordre de  $8 \times 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$  observée à  $400^\circ C$  est du même ordre que celle obtenue par exemple pour la conductivité due aux ions  $O^{2-}$  de la zircon stabilisée au calcium. Notons enfin que les conditions d'échange dans  $BiCl_3$  ( $270^\circ C$ , 12h, 70% d'échange) montrent bien que les cations trivalents peuvent avoir des mobilités ioniques importantes.

Les alumines- $\beta$  et  $\beta''$  se sont ainsi révélées comme les premiers électrolytes potentiels à base de cations di et trivalents. La stabilité thermique de ces phases et les difficultés qu'entraînent ce mode de synthèse par réaction d'échange pour la mise en forme des composés (frittage, fragmentation des cristallites...) restent néanmoins toujours difficiles à évaluer. Il est tout de même remarquable de constater que les alumines- $\beta''$  échangées ne se décomposent que bien au-delà de  $1000^\circ C$  en alumine- $\beta$  ou en magnetoplumbite lorsque la substitution concerne des cations de faible valence et de grande taille et en structures simples (perovskite, grenat, corindon...) lorsque la substitution concerne des cations de plus forte valence et de plus petite taille [62].

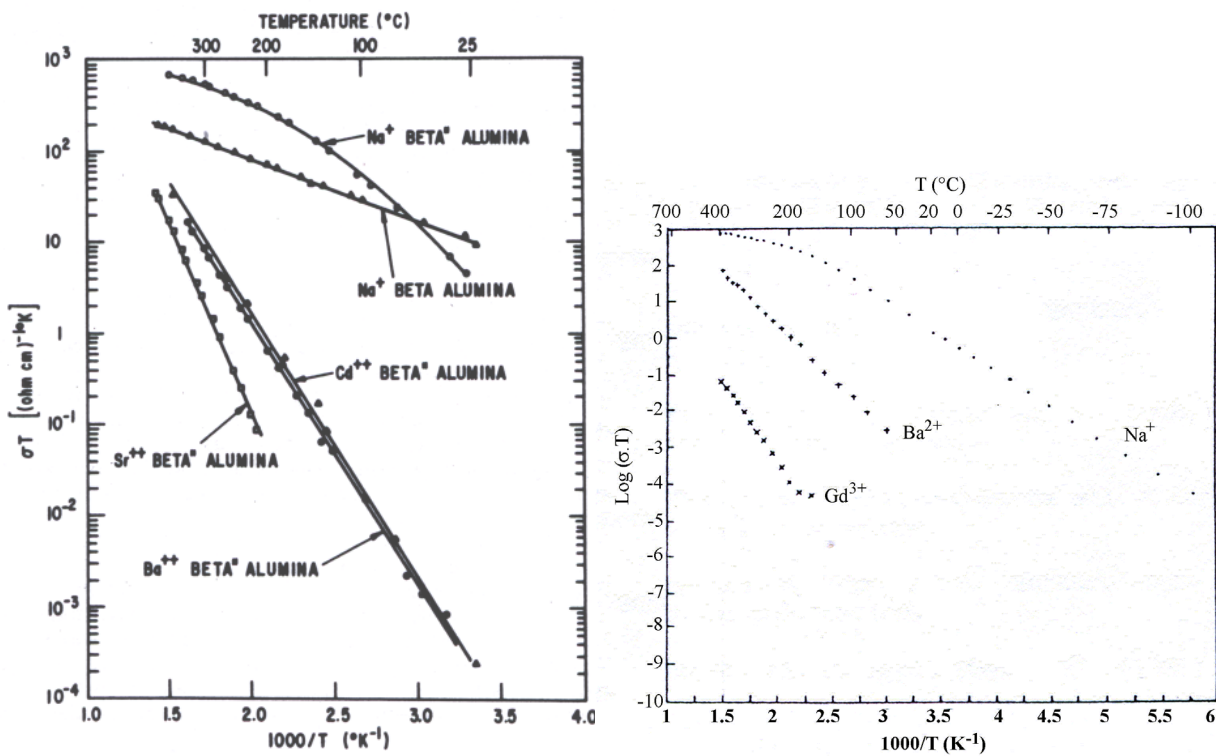


Figure I.10 : conductivité des ions  $Na^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  et  $Gd^{3+}$  dans les alumines  $\beta$  et  $\beta''$  [60,61]

### **I.3.5 Réactions d'échange en sel fondu : bilan et perspectives**

Si les réactions d'échange d'ions en milieu sel fondu restent rares lorsque les structures supports présentent des empilements compacts, elles deviennent en revanche beaucoup plus fréquentes dans les structures à tunnels, à cages ou à feuillets. Néanmoins, elles sont souvent limitées à des échanges de cations monovalents. L'augmentation de la charge des espèces échangées diminue en effet rapidement leur mobilité et impose donc des températures de réaction proches des températures de décomposition. Néanmoins, il semble que, non seulement le recours à un régime d'échange extrinsèque, mais aussi l'existence de transitions ordre - désordre générées par la présence de plusieurs sites cristallographiques puissent permettre de s'affranchir en partie de ces contraintes. Ces transitions ordre-désordre sont souvent génératrices de transitions structurales plus profondes dans le cas des structures bidimensionnelles car elles peuvent entraîner des glissements entre les feuillets alors que dans les structures à tunnels, elles affectent peu la charpente de la structure.

Nous avons rapidement évoqué la complexité de l'échange ionique lorsqu'il met en jeu à la fois des espèces cationiques et anioniques (cf. paragraphe I.3.3). Ces effets ont déjà été constatés lors d'échanges ioniques en sel fondu réalisés dans les verres. En effet, la substitution des ions  $\text{Na}^+$  par les ions  $\text{Li}^+$  ou  $\text{K}^+$  dans les verres de silicate dopés en ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ... donne lieu à une diffusion simultanée d'anions qui rend compte d'une modification de la coordinence des cations échangés et donc d'une relative relaxation des contraintes consécutives à la modification de composition chimique [63,64,65]. Toutes ces propriétés de transport sont évidemment caractérisées par des énergies d'activation et des échelles de temps indépendantes qui peuvent rendre délicate la détermination des conditions opératoires optimales.

A notre connaissance, des substitutions cationiques en milieu sel fondu par des ions divalents ou trivalents n'ont encore jamais été observées dans des oxydes présentant des structures à tunnels. Nous nous proposons de mettre en évidence ces échanges dans des oxydes de structure pyrochlore. Ainsi, à travers un rappel structural, nous essaierons tout d'abord d'appréhender la faisabilité de ces échanges dans les pyrochlores lacunaires et nous soulignerons les objectifs de ce travail tant au niveau de l'obtention de nouvelles compositions que des propriétés recherchées.

## I.4 Oxydes pyrochlores. Structure et propriétés.

Les pyrochlores, qui forment une classe de composés iso structuraux du minéral  $\text{CaNa}(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6(\text{F,OH})$  ont des propriétés physiques remarquables (électriques, diélectriques, magnétiques, magnétorésistives, optiques, catalytiques) et présentent donc un intérêt considérable que souligne la grande diversité des applications dans lesquelles on les retrouve [66]. Par ailleurs, la diversité des propriétés de transport des oxydes de métaux de transition continue de susciter une activité importante. En particulier, l'amélioration des performances en matière de conduction ionique et la compréhension des mécanismes qu'elle met en jeu sont encore aujourd'hui à l'étude. Certains matériaux de structure pyrochlore présentent une conductivité de l'oxygène qui pourrait permettre leur utilisation dans les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC).

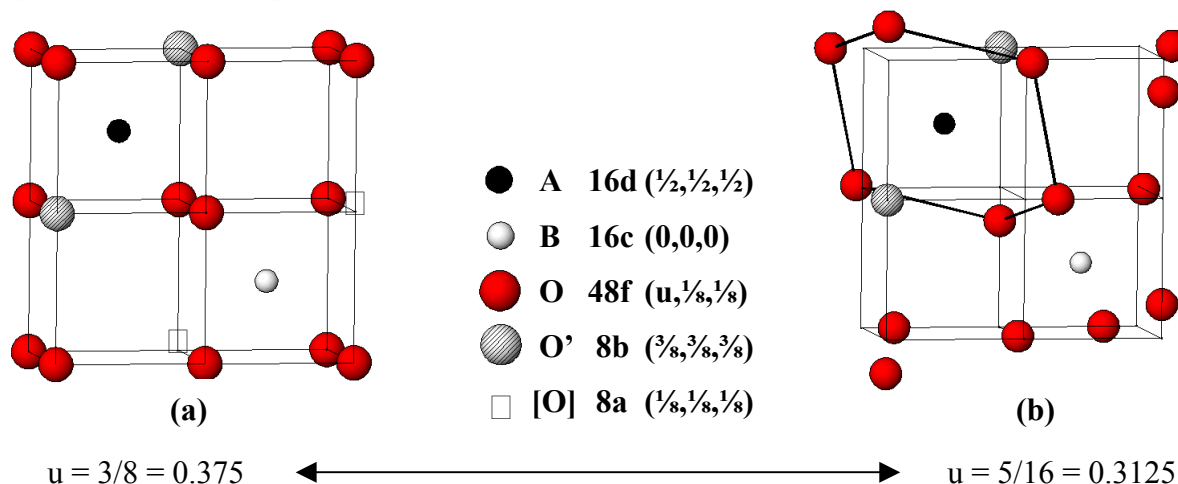
La recherche de nouvelles phases, notamment par des méthodes de préparation originales, est aujourd'hui une des voies qui est envisagée pour améliorer significativement ces propriétés de transport ionique. Les propriétés de non-stœchiométrie de certains pyrochlores rendent leur structure très attractive. Nous verrons néanmoins qu'elles se limitent souvent aux phases possédant un cation à paire libre.

### I.4.1 Structure et domaines de stabilité des oxydes pyrochlores

Plusieurs modèles, souvent mentionnés dans la littérature [66], permettent de décrire la structure pyrochlore. Nous nous proposons ici de les rappeler rapidement.

Si l'on retire, de manière ordonnée, deux oxygènes à la moitié des cubes de coordination des cations selon leur diagonale dans une maille de type fluorine et que l'on place dans celle-ci deux cations A et B de coordinences huit et six respectivement (figure I.11.a), on obtient alors comme l'ont montré Longo *et al.* [67], moyennant une relaxation du sous-réseau oxygéné, une maille de type pyrochlore (figure I.11.b). Les cations A et B forment ainsi un réseau cubique à faces centrées qui résulte de l'empilement selon l'axe c de couches contenant des rangées alternées de A et de B orientées selon  $[110]$  et  $[\bar{1}10]$  d'une couche à l'autre et dans lequel on recense deux types de sites tétraédriques anioniques. La formulation généralement

employée pour les oxydes pyrochlore est donc  $A_2B_2O_6O'$ , où O et O' correspondent respectivement aux atomes d'oxygène entourés de quatre cations A et B (site  $T_{AB}$ ) et de quatre cations A. Les lacunes créées dans le sous-réseau oxygéné de la structure fluorine sont situées dans les sites tétraédriques constitués de quatre cations B et induisent le rapprochement des atomes d'oxygène des sites  $T_{AB}$  voisins, de manière à compenser la répulsion électrostatique entre les cations B.



**Figure I.11 : Evolution de la géométrie des sites cationiques avec la position des atomes d'oxygène en site 48f ( $u, 1/8, 1/8$ )**

L'organisation des sites cationiques et anioniques fait ainsi apparaître un plan de glissement d. Le groupe d'espace est alors  $Fd\bar{3}m$  (N°227 des tables internationales). Au sein de ce groupe, deux choix d'origine sont possibles. Dans un souci de compatibilité avec la littérature traitant de pyrochlores homologues, nous avons choisi l'origine en  $\bar{3}m$  (choix n°2). Les positions atomiques sont reportées dans le tableau I.8. Le nombre  $u$  décrit l'amplitude de relaxation des atomes d'oxygène en site 48f vers les lacunes en 8a. Il est égal à 0.375 pour une structure non relaxée dans laquelle le cube de coordination de A est formé par six oxygènes 48f et deux oxygènes 8b alors que B est au centre d'un antiprisme trigonal comprimé suivant l'axe ternaire formé par six oxygènes 48f.

**Tableau I.8 : Paramètres structuraux des oxydes pyrochlores  $A_2B_2O_6O'$  (Groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  / Origine en  $\bar{3}m$ )**

Atome	Site	Symétrie	Coordonnées
A	16d	$\bar{3}m$ ( $D_{3d}$ )	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
B	16c	$\bar{3}m$ ( $D_{3d}$ )	$(0, 0, 0)$
O	48f	$2mm$ ( $C_{2v}$ )	$(u, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$
O'	8b	$4\bar{3}m$ ( $T_d$ )	$(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8})$

La relaxation des atomes d'oxygène 48f se traduit par une diminution du paramètre  $u$ , une dilatation de l'antiprisme suivant l'axe ternaire et une compression perpendiculairement à cet axe ainsi que par un éloignement des 6 atomes d'oxygène 48f par rapport à A dont le polyèdre de coordination est désormais un scalénoèdre comprimé suivant un des axes ternaires. La limite inférieure,  $u=0.3125$ , accessible lorsque les tailles des cations A et B diffèrent suffisamment, correspond à une coordination octaédrique parfaite de B.

Pannetier [68] a montré que pour les phases  $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$ , l'énergie électrostatique du réseau pyrochlore devient inférieure à celle du réseau fluorine lacunaire lorsque  $u$  atteint la valeur 0.358 et en pratique [69], les valeurs du paramètre de relaxation  $u$ , intimement liées au rapport entre les rayons ioniques des cations ( $R=r(A^{3+}[VIII])/r(B^{4+}[VI])$ ) [70], ont pour limite supérieure le centre du segment [0.3125-0.375]. Du fait de la diversité des cations  $A^{3+}$  et  $B^{4+}$  présentant des tailles compatibles avec la structure pyrochlore, la variété (3+,4+) dont le domaine de stabilité est gouverné en première approximation par le rapport  $R$  compris entre 1.46 et 1.80 dans les synthèses sous pression ordinaire et pouvant atteindre 2.30 sous plus haute pression [71], apparaît ainsi très largement majoritaire dans la littérature (figure I.12).

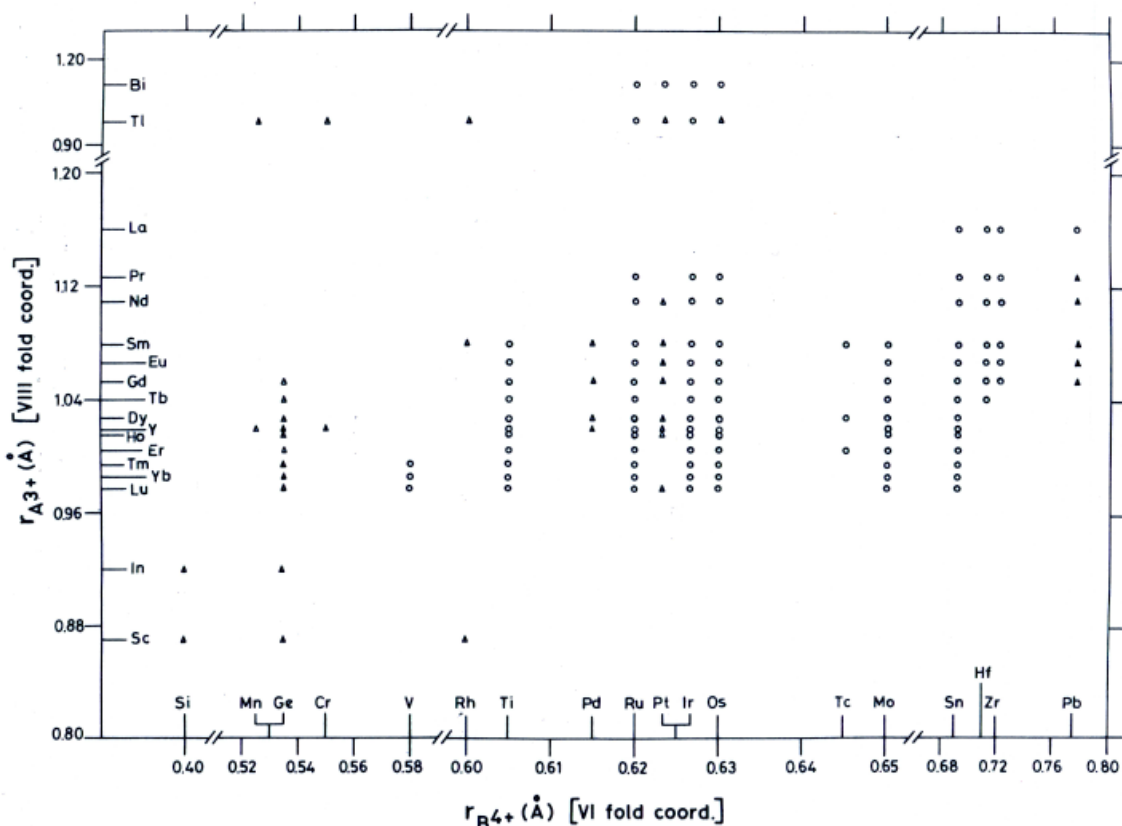
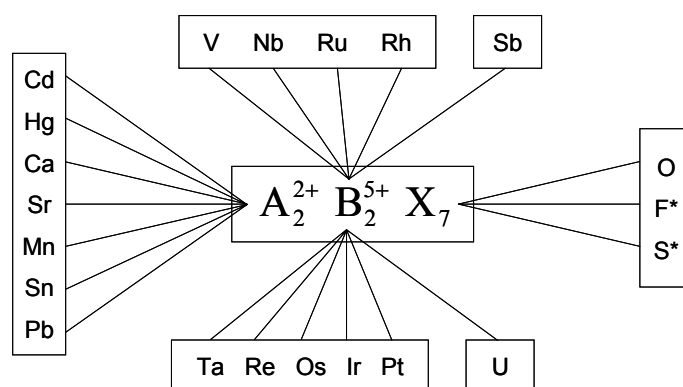


Figure I.12 : Diagramme de stabilité des oxydes pyrochlores (3+,4+) (o = Pression atmosphérique, Δ = Haute pression) (d'après [66])

Il apparaît que la variété (2+,5+) est bien plus restreinte que la variété (3+,4+), du fait du plus petit nombre de couples de cations possédant les tailles adéquates. La figure I.13 met ainsi en évidence les cations recensés tant en site A qu'en site B au sein des oxydes pyrochlores de type (2+,5+). Bien qu'il soit difficile de déterminer de manière précise l'encadrement du rapport R, celui-ci est compris approximativement entre 1.4 et 2.2. Le caractère covalent, le pouvoir polarisant et/ou l'électronégativité des ions dans la variété (2+,5+) donnent lieu à des propriétés physico-chimiques fort différentes de celles observées dans la variété (3+,4+). Ils sont ainsi à l'origine d'une forte tendance à la non-stoechiométrie. De plus, ce sont aussi les pyrochlores  $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$  qui présentent les taux de relaxation les plus importants [72] et de ce fait, la description à partir d'une maille fluorine n'est plus vraiment pertinente. La section suivante introduit une représentation basée sur les polyèdres de coordination des cations, qui va ainsi nous permettre de comprendre les propriétés de non-stœchiométrie de ces oxydes et leur potentialité pour l'échange chimique, notamment à moyenne température en milieu sel fondu.



**Figure I.13 : Cations et anions présents dans les oxydes pyrochlores (2+,5+). Phases non-stœchiométriques possibles. \*, substitution partielle seulement [66]**

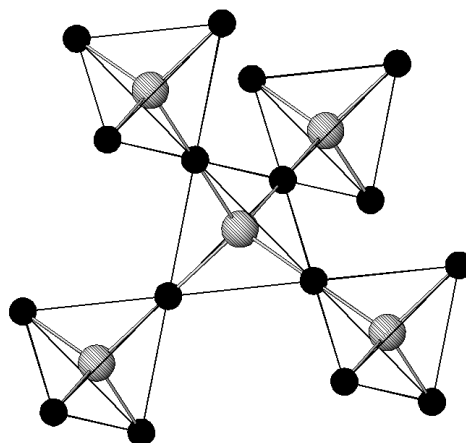
#### I.4.2 Description basée sur les deux sous-réseaux $[B_2O_6]$ et $[A_2O']$

Dans la majorité des oxydes de structure pyrochlore et notamment dans la variété (2+,5+), les atomes d'oxygène en site 48f sont fortement relaxés vers les sites lacunaires 8a. Le cation A est donc en coordinence 2+6, la distance avec les deux atomes d'oxygène O' en site 8b étant dans ces conditions notablement plus courte qu'avec les six atomes d'oxygène O en site 48f. Sleight [73] a ainsi proposé de subdiviser le réseau pyrochlore  $A_2B_2O_6O'$  en deux sous-réseaux  $[A_2O']$  et  $[B_2O_6]$ . Pannetier [68] a montré en outre que l'énergie d'interaction, via la



liaison A-O, entre ces deux sous-réseaux ne représente que 2 à 3% de l'énergie électrostatique totale.

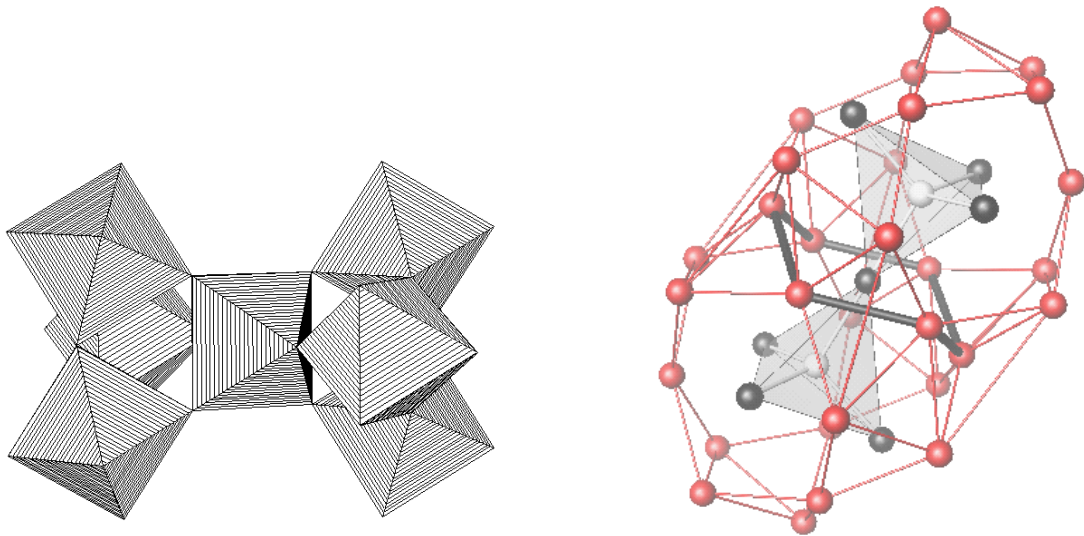
Le sous-réseau  $[A_2O']$  est constitué de tétraèdres réguliers  $A_4O'$ , connectés entre eux de manière à ce que les deux liaisons A-O' soient colinéaires. On reconnaît la structure anticristobalite, c'est-à-dire un réseau de type diamant des atomes d'oxygène O', les cations A étant placés au milieu des segments  $[O'-O']$  (figure I.14).



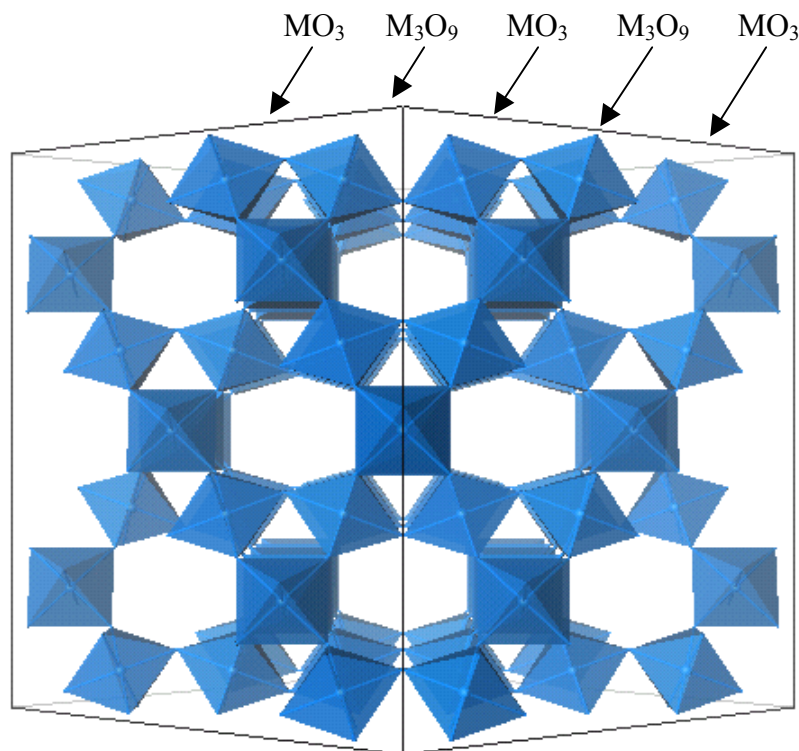
**Figure I.14 : Sous-réseau  $A_2O'$  de type anticristobalite**

Le sous-réseau  $[B_2O_6]$  est ainsi constitué de motifs " $M_3O_{15}$ " (figure I.2.a, page 12) joints suivant leur axe ternaire par l'intermédiaire d'octaèdres mettant en commun leurs sommets (figure I.15.a) alors que latéralement, ces blocs unitaires sont joints directement par les sommets comme dans les bronzes hexagonaux [74]. Le réseau octaédrique de la structure pyrochlore décrit précédemment par Jona *et al.* [75] et par Darriet *et al.* [76] consiste alors en une alternance de feuillets  $M_3O_9$  de type bronze hexagonal et de couches d'octaèdres  $MO_3$  d'axe ternaire parallèle à la direction  $[111]$  de la maille cubique.

Cette disposition entraîne ainsi l'existence de vastes cavités "O18" (figure I.15.b), au niveau desquelles s'entrecroisent six tunnels orientés suivant les directions  $[110]$  (figure I.16). C'est au sein de ces cavités et de ces tunnels hexagonaux que l'on retrouve les cations A et les oxygènes O' que l'on peut considérer alors comme des ions en position interstitielle dans la charpente stable  $[B_2O_6]$ . Nous allons voir que cette géométrie particulière rend compte de l'existence des pyrochlores sous-stœchiométriques et de leurs potentialités pour les réactions d'échange.



**Figure I.15 : (a) Enchaînement des motifs «  $M_3O_{15}$  » par l'intermédiaire d'octaèdres  $MO_6$  suivant [111]  
(b) Cages « O18 » séparées par un goulot de six atomes d'oxygène au sein desquelles on trouve les ions du sous-réseau  $[A_2O']$**



**Figure I.16 : Vue suivant l'axe [110] du mode d'empilement de type ABC des couches  $M_3O_9$  et  $MO_3$  au sein du réseau pyrochlore.**

### I.4.3 Propriétés de non-stœchiométrie des oxydes pyrochlores

L'existence d'une charpente stable  $B_2O_6$  dans les pyrochlores fortement relaxés et les faibles interactions entre le sous-réseau  $A_2O'$  et cette dernière permettent d'expliquer pourquoi les ions A et O' ne semblent pas indispensables à la stabilité de la structure, comme en témoigne l'existence de phases pyrochlores de composition  $A_{2-x}B_2O_6O'_{1-y}$ .

#### I.4.3.1 Pyrochlores de type $A_2B_2O_6O'_{1-y}$

Les propriétés physiques, notamment le comportement de type métallique, associées aux phénomènes de sous-stœchiométrie en oxygène dans les phases pyrochlores  $A_2B_2O_6O'_{1-y}$  dans lesquelles A est un cation à paire libre et B un métal de transition 4d ou 5d telles que  $Bi_2M_2O_{7-x}$  (M=Rh [77], (Ru,Bi), (Ir,Bi) [78,79]),  $Pb_2M_2O_{7-x}$  (M=Ru, Ir, Re) [80,81] ou bien encore  $Tl_2M_2O_{7-x}$  (M=Ru [82], Nb, Ta [83]) ont été très largement étudiées, notamment pour la catalyse d'oxydation [84] ou pour l'électrocatalyse de réduction de l'oxygène [85,86,87]. En effet, alors que les ruthénates de terres rares stœchiométriques sont semi-conducteurs [88], la substitution des terres rares par  $Pb^{2+}$  ou  $Bi^{3+}$  entraîne l'apparition de lacunes anioniques en site 8b induites par l'encombrement stérique des paires libres, ainsi qu'une augmentation des longueurs de liaison Ru-O et des angles Ru-O-Ru [89,90] à l'origine de l'évolution de leurs propriétés électroniques.

L'existence de lacunes anioniques en site 8b peut induire une transition structurale qui rend compte d'un ordonnancement des lacunes. Ainsi, les phases pyrochlores non-stœchiométriques  $Pb_2Ru_2O_{6.5}$  et  $Pb_2Ir_2O_{6.5}$  appartiennent au sous-groupe  $F\bar{4}3m$  dans lequel  $Pb^{2+}$  perd son caractère centrosymétrique et opte pour une coordinence 7 de type pyramidale [91,92]. Cette anisotropie de coordinence de  $Pb^{2+}$  est assez générale et permet à 4 atomes de localiser leur doublet dans le site anionique vacant. Cet ordonnancement auquel peut s'ajouter celui des cations en site 16d rend compte du groupe  $P4m2$  pour la phase  $PbTiNb_2O_{6.5}$  [92] ou bien du groupe  $P3m1$  ( $a_h = a_c/\sqrt{2}$  et  $c_h = 2a_c\sqrt{3}$ ) pour la phase  $Pb_2Re_2O_{6.65}$  [93]. Néanmoins, l'étude de la solution solide  $Tl_2Nb_2O_6$ - $Tl_2Nb_2O_7$  de structure pyrochlore ne fait apparaître aucun ordre anionique et démontre l'importance de caractériser de manière précise les défauts dans le sous-réseau  $A_2O'$  [94]. Encore une fois, la présence de lacunes anioniques induit un déplacement des atomes de thallium vers une position 32e (x,x,x) proche de la position 16d

dans les phases largement lacunaires. Ce déplacement est favorisé par la forte polarisabilité des ions  $Tl^+$  [95,96].

Lorsque le site 8b est complètement vide, les pyrochlores  $A_2B_2O_6$  ne diffèrent des perovskites  $ABO_3$  que par l'enchaînement des octaèdres  $BO_6$  ; l'angle de liaison, fonction du paramètre de relaxation  $u$ , variant de  $109^\circ 28'$  à  $140^\circ$  dans les pyrochlores alors qu'il est égal à  $180^\circ$  ou proche de cette valeur dans les perovskites. Sur la base de considérations électrostatiques, il apparaît que les variétés  $(2+,4+)$  et  $(3+,3+)$  des pyrochlores  $A_2B_2O_6$  peuvent ainsi se révéler plus stables que leurs homologues perovskites [68]. Les pyrochlores pourtant très relaxés  $Bi_2M_2O_6$  ( $M=Sc, Ni, Co, Y$  [97],  $(Mg_{4/3}Ta_{2/3})...$  [98]) et  $Pb_2M_2O_6$  ( $M= Re$  [80],  $Tc$  [99],  $(GaTa)...$  [98,100]) auraient ainsi été obtenus directement par synthèse à pression ordinaire. Ces résultats nous apparaîtront surprenants dans le paragraphe I.4.3.2 et seront rediscutés dans le chapitre II.

Bien que constamment inférieure à celle de leurs homologues perovskites, l'énergie de Madelung des pyrochlores  $A_2^+B_2^{5+}O_6$  devient néanmoins voisine aux faibles valeurs de  $u$ , donc lorsque la taille des cations A et B diffère très fortement [68]. Ainsi les phases pyrochlores  $Tl_2M_2O_6$  ( $M=Nb$  [94],  $Ta$  [96],  $U$  [101]) ont pu être obtenues dans des conditions réductrices grâce à l'effet stabilisant de la paire libre [80] ou encore, a-t-on pu stabiliser le pyrochlore  $Ag_2Sb_2O_6$  grâce à la covalence très marquée de l'ion  $Ag^+$  faiblement électropositif et, de surcroît, à l'aptitude de l'ion  $Sb^{5+}$  ( $[Kr]5d^{10}$ ) à adopter des enchaînements de liaisons Sb-O-Sb non alignés [102].

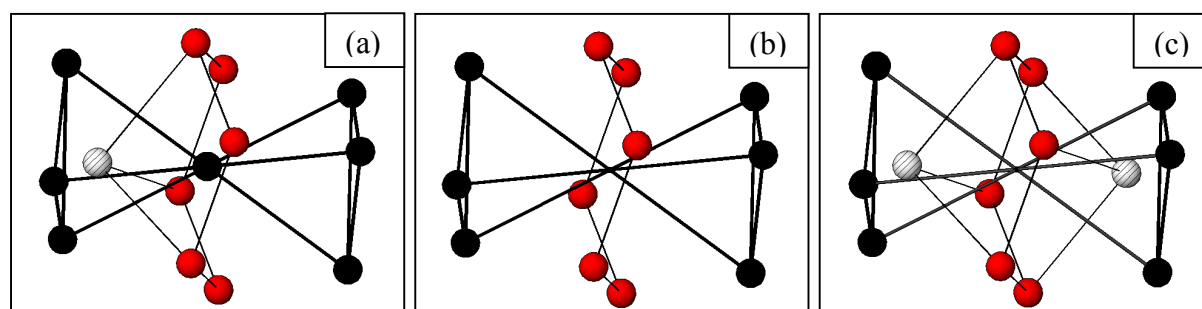
#### I.4.3.2 Pyrochlores de type $A_{2-x}B_2O_6O'_{1-y}$

Dans les oxydes pyrochlores lacunaires de formulation  $A_{2-x}B_2O_6O'_{1-y}$ , la présence de lacunes cationiques induit de nouvelles possibilités d'occupation pour A autres que le site 16d ou son voisinage. Ces nouveaux sites potentiels, situés entre les positions 16d et 8b, correspondent aux positions 32e  $(x,x,x)$  de l'axe ternaire dans la maille cubique ou aux positions 96g  $(x,x,z)$  ou 96h  $(0,y,\bar{y})$  légèrement éloignées de cet axe, et ne peuvent pour des raisons d'encombrement stérique ne donner lieu qu'à une occupation partielle de multiplicité huit. Le cas limite des pyrochlores  $AB_2O_6$  où tous les ions A peuvent quitter le site normal 16d (et son

voisinage immédiat) sera abordé dans le paragraphe I.4.3.3. Dans le cas où  $0 < X < 1$  et  $0 < Y < 1$ , l'analyse structurale peut révéler l'existence de plusieurs sites. Ainsi, le pyrochlore lacunaire  $K_{0.51}Sb_{0.67}^{3+}Sb_2^{5+}O_{6.26}$  dont la composition appartient à un domaine de non-stœchiométrie dont l'étendue a été antérieurement précisée [103] et qui présente des propriétés de conduction ionique des cations monovalents, voit les cations  $Sb^{3+}$  et  $K^+$  quitter leurs sites 16d respectivement pour un site 96g proche de ce dernier et pour deux sites 32e et 96g proches des positions 8b non occupées par des atomes d'oxygène [104]. Comme nous l'avons déjà remarqué, l'occupation de sites multiples favorise la mobilité des espèces chimiques présentes dans les tunnels. La récente découverte des pyrochlores de formule  $A_{0.4}Bi_{0.8}B_2O_{6.4}$  ( $A=Na, Ag, K, Rb, Tl, Cs$  et  $B=Nb, Ta$ ) [105,106] démontre que ces déplacements sont intimement liés à la taille des éléments monovalents. Ainsi, lorsque ces derniers sont de taille relativement petite (typiquement  $Na^+$  ou  $Ag^+$ ), les sites occupés sont ceux de la structure type pyrochlore idéale : A et Bi sont en site 16d. Pour les composés contenant des cations monovalents de taille plus importante ( $A^+ = K^+, Tl^+, Rb^+, Cs^+$ ), le modèle est voisin de ceux proposés pour les phases  $K_{0.51}Sb_{0.67}^{3+}Sb_2^{5+}O_{6.26}$  [104] et  $Tl_{0.51}Sb_{0.71}^{3+}Sb_2^{5+}O_{6.32}$  [107] : Bi est en site 96g proche de 16d et A en site 32e proche de 8b. L'étude des propriétés diélectriques de ces matériaux rend compte d'une forte augmentation du signal aux basses fréquences qu'il est facile d'attribuer à un mécanisme d'activation de sauts cationiques de sites en sites proches voisins. Cette corrélation structure – propriétés rend compte de la mobilité des espèces présentes dans les tunnels.

Ces phénomènes de désordre cationique au sein des pyrochlores lacunaires sont fluctuants. Ainsi, l'étude de la solution solide  $Pb_{1+X}Ta_2O_{6+X}$  ( $0 < X < 1$ ) fait apparaître un domaine d'existence des pyrochlores lacunaires allant de  $Pb_{1.3}Ta_2O_{6.3}$  à  $Pb_{1.6}Ta_2O_{6.6}$  [108,109] dans lequel les ions  $Pb^{2+}$  sont en coordinence pyramidale 1+6 de manière à pointer leur doublet électronique non liant vers un site O' vacant (figure I.17.a). Cet environnement local  $PbO'_{1/4}[O']_{1/4}$  semble donc ne pouvoir induire aucun désordre cationique, tous les ions  $Pb^{2+}$  étant en site 16d. Associé à l'existence exclusive de lacunes cationiques [ $Pb^{2+}$ ] en coordinences 6 ou 2+6 (figures I.17.b et I.17.c), celui-ci permettrait de plus de rendre compte du domaine d'existence de ces pyrochlores puisqu'il faut pour satisfaire toutes ces exigences un nombre d'atomes d'oxygène O' minimum tel que  $X \geq (1+X)/4$  et maximum tel que  $1-X \geq (1+X)/4$ . Il vient alors  $1/3 \leq X \leq 3/5$  conformément à l'expérience. Ce modèle explique

ainsi pourquoi le pyrochlore  $\text{Pb}_{1.5}\text{Ta}_2\text{O}_{6.5}$  présente un domaine de solution solide alors que le pyrochlore  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$  a une stœchiométrie bien déterminée.



**Figure I.17 : Environnement local du site 16d dans les pyrochlores  $\text{Pb}_{1+X}\text{Ta}_2\text{O}_{6+X}$  ( $1.33 \leq X \leq 1.6$ ) [109] ; (a) cation  $\text{Pb}^{2+}$  en coordination pyramidale 1+6 ; (b) lacune  $[\text{Pb}^{2+}]$  en coordination 6 ; (c) lacune  $[\text{Pb}^{2+}]$  en coordination 2+6**

#### I.4.3.3 Pyrochlores de type $\text{A}_{1+X}\text{B}_2\text{O}_6$

Mis en évidence en 1967 par Babel *et al.* [110], les oxydes dont les tunnels sont totalement lacunaires en atomes d'oxygène O' présentent une remarquable mobilité des cations A [111]. Ces derniers sont toujours monovalents et conduisent donc à une charpente constituée de couples de cations ( $\text{B}^{5+}$ ,  $\text{B}^{6+}$ ), et plus rarement ( $\text{B}^{4+}$ ,  $\text{B}^{6+}$ ). La préparation par chimie douce de la phase pyrochlore anhydre  $\text{WO}_3$  [112,113] pouvait laisser croire à l'existence d'un réseau d'accueil parfaitement stœchiométrique exempt de cations A en insertion, mais en fait, la phase non protonée n'a encore jamais été obtenue [114].

Le caractère très lacunaire de ces phases est à l'origine d'évolutions structurales remarquables, telles que les distorsions observées dans le cas des phases  $\text{ANbWO}_6$  ( $\text{A}=\text{Tl}, \text{Nb}$ ) [115]. Ainsi, la solution solide  $\text{Tl}_{1+X}(\text{Ta}_{1+X}\text{W}_{1-X})\text{O}_6$  voit tous les ions  $\text{Tl}^+$  occuper deux sites 32e proches de la position 8b complètement lacunaire lorsque  $x = 0$ , et voit peu à peu cette occupation diminuer au profit d'un position 32e proche du site 16d lorsque  $x$  augmente [116]. Finalement, dans la phase  $\text{Tl}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$ , 100% des ions  $\text{Tl}^+$  occupent un site 32e proche de la position 16d. Cette observation peut être généralisée à la plupart des phases de ce type où l'ion monovalent est de taille relativement grande. En effet, l'énergie de répulsion de Born devient importante au voisinage du site 16d [68] et les ions  $\text{A}^+$  ont tendance à se déplacer du site 16d vers le site 8b d'autant plus que leur taille devient importante, comme le montre l'étude de la série  $\text{ASbWO}_6$  ( $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) [117].

Cette distribution cationique le long des sites 8b-32e-16d semble à l'origine de la conductivité ionique des ions  $A^+$  dans les phases  $ATaWO_6$  ( $A=Na$  [118],  $K$  [119]  $Tl$  [111]) ou  $H^+$  dans  $ABWO_6$  ( $A=H, NH_4$  et  $B=Nb, Ta$  [120,121,122]). L'étude des pyrochlores  $Tl_{1+x}Ta_{1+x}W_{1-x}O_6$  souligne ainsi qu'elle est maximale pour  $X=0.8$ , de l'ordre de  $1.4-1.7 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  à  $200^\circ C$  à comparer avec celle de l'alumine- $\beta$   $Na_2O \cdot 8Al_2O_3$ , de l'ordre de  $15 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ .

#### I.4.4 Propriétés de conductivité anionique des oxydes pyrochlores

La conductivité des atomes d'oxygène au sein des oxydes s'effectue par un mécanisme de migration d'ions excédentaires ou de lacunes [123]. Elle est donc notamment observée dans de nombreux oxydes dopés de structures de type  $K_2NiF_4$ , fluorine, perovskite et autres [124]. De nombreuses études ont montré que des oxydes pyrochlores stœchiométriques  $A_2B_2O_7$ , bien que non dopés, pouvaient néanmoins être de très bons conducteurs de l'oxygène [125,126,127,128] compte tenu de leur parenté avec les fluorines lacunaires dans lesquelles 1/8 des sites anioniques est inoccupé. La mobilité de ces lacunes propres à la structure pyrochlore peut être directement corrélée à des transitions ordre-désordre à l'échelle locale de l'état ordonné dans la phase pyrochlore à un état désordonné des sous-réseaux cationique et anionique lacunaire dans la phase fluorine.

Le mécanisme de conduction ionique de l'oxygène s'appliquant aux pyrochlores et aux fluorines dopés met en jeu des sauts thermiquement activés (régime extrinsèque, cf. I.2). La conductivité peut alors s'exprimer par la relation [129] :

$$\sigma = \sigma_0 T^{-1} \exp(-\Delta H/kT)$$

où  $\sigma_0 = C (Z^2 e^2/k) \gamma v_0 l^2 \exp(\Delta S_m/k)$

L'enthalpie  $\Delta H$  contient l'énergie d'activation pour la migration de l'oxygène,  $E_a$ , mais aussi une énergie relative à la formation de défauts de Frenkel consécutive aux transitions ordre-désordre et, dans le cas des matériaux dopés, une énergie d'association de défauts [130] telle que l'association entre dopants et lacunes d'oxygène qui limite la conductivité de nombreux oxydes [131].  $C$  est la concentration en porteurs de charge  $Ze$ .

Les transitions structurales, liées à la différence de taille relative des cations A et B, sont particulièrement marquées dans la série des zirconates de terres rares  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  qui peuvent être de structure pyrochlore ( $\text{Ln}=\text{La-Gd}$ ) ou fluorine lacunaire ( $\text{Ln}=\text{Tb-Yb}$ ). La décroissance linéaire du paramètre de maille avec celle de la taille de la terre rare et l'augmentation simultanée de la distorsion  $D_{3d}$  des octaèdres  $\text{ZrO}_6$  tendent ainsi à favoriser l'échange des cations entre les sites 16c et 16d. Par ailleurs certaines de ces phases pyrochlores voient logiquement leur domaine de stabilité thermique se restreindre au profit de la phase désordonnée quand le rayon ionique de la terre rare se rapproche de celui du zirconium tétravalent (tableau I.9) [132].

**Tableau I.9 : Paramètres structuraux et températures de transition pyrochlore-fluorine des phases  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm et Gd}$ )**

	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
a (Å)	10.797	10.650	10.576	10.520
u (O(48f))	0.329	0.334	0.337	0.349
$T_t$ (°C)	-	2300	2000	1530

Ainsi, lorsque la température de transition  $T_t$  n'est pas trop élevée ( $\text{Ln} = \text{Sm}$  ou  $\text{Gd}$ ), la microscopie électronique révèle l'existence, au sein d'une matrice désordonnée (fluorine), de parois d'antiphase séparant des domaines ordonnés (pyrochlore) dont la taille diminue avec  $T_t$  [133]. Comme l'ont souligné Van Dijk *et al.*, ces dernières tendent à rendre similaire les environnements 48f et 8a favorisant ainsi la création de défauts de Frenkel :  $\text{O}_{\text{O}(48f)}^{\times} \leftrightarrow \text{V}_{\text{O}(48f)}^{\cdot\cdot} + \text{O}_{\text{O}(8a)}^{\cdot\cdot}$  [134]. L'ordre des cations au sein de la structure pyrochlore reste néanmoins essentiel puisqu'il génère dans le sous-réseau des oxygènes O(48f) des chemins de diffusion de moindre énergie pour ces lacunes. Il apparaît ainsi que le passage de la structure fluorine lacunaire à la structure pyrochlore implique une diminution simultanée de l'énergie d'activation  $E_a$  et du facteur pré-exponentiel  $\sigma_0$  et que la conductivité ionique résulte donc d'une compétition entre ces deux paramètres. Le pyrochlore  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  est ainsi un bien meilleur conducteur ionique que  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [135] ou bien encore  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [127]. Quant à  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , son impédance est trop importante pour être mesurée sous 1100K, à cause de la trop faible valeur du facteur pré-exponentiel [136] (tableau I.10).



**Tableau I.10 : Valeurs du facteur pré-exponentiel  $\sigma_0$  et de l'enthalpie de migration  $\Delta H$  de quelques zirconates de terre rare de structure pyrochlore (P) et fluorine (F) [136]**

	$Nd_2Zr_2O_7$ (P)	$Sm_2Zr_2O_7$ (P)	$Gd_2Zr_2O_7$ (P)	$Gd_2Zr_2O_7$ (F)
$\sigma_0$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$4 \times 10^5$	$3 \times 10^6$	$2 \times 10^8$	$1 \times 10^9$
$\Delta H$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	74-81	67	84	112

Par ailleurs, toute tentative de substitution de part et d'autre de la composition stœchiométrique visant à augmenter le nombre de porteurs dans la solution solide pyrochlore  $\text{Ln}_{2+x}\text{Zr}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$  conduit à diminuer la mobilité des oxygènes. Le terme exponentiel l'emporte sur le terme pré-exponentiel et la conductivité  $\sigma$  diminue [126].

De récentes simulations ont néanmoins souligné que dans certaines phases pyrochlores présentant un désordre local peu important telles que  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , la migration de lacunes d'oxygène entre les sites 8b et 48f pouvait mettre en jeu des énergies d'activation relativement faibles [137]. Elles soulignent ainsi que l'obtention de phases pyrochlores lacunaires de formulation  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{7-\delta}$  pourrait permettre de favoriser la conduction ionique au sein de cette structure. Ainsi, la substitution à hauteur de 8% par les ions aliovalents  $\text{Ca}^{2+}$  en site A dans la phase ordonnée  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  conduit à une conductivité ionique de  $5 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $1000^\circ\text{C}$  [138]. Ces substitutions restent cependant difficiles et limitées car elles conduisent rapidement à l'apparition d'impuretés, comme nous l'avons expliqué au paragraphe I.4.3.

#### I.4.5 Conclusion

Nous avons décrit la structure pyrochlore et rappelé que, dans une certaine mesure, elle pouvait présenter une charpente relativement stable laissant apparaître des tunnels interconnectés au sein desquels la présence de certains ions ne semblait pas indispensable. En règle générale, les phases pyrochlores lacunaires contiennent des éléments à paire libre dont le rôle est prédominant, tant sur la stœchiométrie que sur les propriétés de ces composés. Nous avons finalement insisté sur les mécanismes qui gouvernent la conductivité anionique dans cette structure et avons souligné l'intérêt que pourrait présenter l'obtention de nouveaux pyrochlores lacunaires.

## I.5 Conclusion

Nous avons vu que des structures très diverses permettaient des réactions d'échange en milieu sel fondu qui conduisent parfois à de nouvelles phases qu'il est impossible de préparer autrement. Ces réactions restent néanmoins limitées. En effet, des décompositions phasiques sont souvent observées même à température modérée. Il s'agit donc de choisir avec méthode les structures qui peuvent donner lieu à ce type de réaction. Parmi celles-ci, la structure pyrochlore nous est apparue comme une candidate prometteuse. En effet, elle est basée sur une charpente stable qui fait apparaître un réseau 3D de tunnels interconnectés dans lesquels certains cations peuvent avoir une mobilité intéressante.

Ainsi, de nombreuses phases lacunaires cristallisant avec cette structure ont déjà été largement étudiées pour leur propriété d'échange d'ions monovalents en milieu aqueux à température ambiante. Dans le cas d'ions divalents ou trivalents ces propriétés d'échange sont limitées par une mobilité trop faible des cations. A de rares exceptions, ces pyrochlores lacunaires ne sont obtenus par synthèse directe qu'avec le plomb ou le bismuth. La substitution du plomb par des éléments sans paire libre tels que les alcalino-terreux ou les terres rares plus stables en milieu réducteur est à l'origine de notre travail. En effet, nous avons montré que les phases pyrochlores pouvaient avoir des propriétés de conduction de l'oxygène très intéressantes et l'obtention de nouvelles phases lacunaires par des méthodes de préparation originales pourrait être un moyen pour améliorer ces propriétés.

Notons enfin qu'au cours de ce travail, nous avons eu connaissance de la synthèse du pyrochlore lacunaire  $\text{Nd}_{1.68}\text{Ti}_2\text{O}_{6.52}$  par voie sol-gel [139]. Celle-ci souligne encore une fois que la recherche de méthodes de préparation originales est une voie prometteuse. A notre connaissance, cette phase est le seul exemple de pyrochlore lacunaire de terre rare connu à ce jour.

## Références bibliographiques du chapitre I

- [1] W.A. England, J.B. Goodenough, P.J. Wiseman, *J. Sol. State Chem.*, 49 (1983), 289
- [2] G.E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Myers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947), 2836
- [3] D. Reichenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953), 589
- [4] B.E. Liebert, R.A. Huggins, "Second International Meeting on Solid Electrolytes", St. Andrews, United Kingdom (1978)
- [5] G.J. Dudley, B.C.H. Steele, *J. Electrochem. Soc.*, 25, 12 (1978), 1994
- [6] J.C. Joubert, A. Durif, *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.*, 87 (1964), 517
- [7] J.C. Joubert, *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.*, XC (1967), 598
- [8] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Crystallogr. B*, 25 (1969), 925
- [9] A. Durif, E.F. Bertaut, *J. Phys. Rad.*, 20 (1959), 545
- [10] P.B. Braun, *Nature*, 170 (1952), 1123
- [11] F. Bertaut, *Acta Crystallogr. Danem.*, 6 (1953), 557
- [12] E.W. Gorter, thèse, Eindhoven (1954), chap. I
- [13] J. Théry, D. Briançon, R. Collongues, *C.R.*, 252 (1961), 1475
- [14] E. Thilo, W. Geissner, *Z. Anorg. Chem.*, 345 (1966), 151
- [15] W. Geissner, *Z. Anorg. Chem.*, 352 (1967), 145
- [16] F. Jona, G. Shirane, R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, 98, 4 (1955), 903
- [17] B. Raveau, *Reviews in Inorganic Chemistry*, 1 (1979), 81
- [18] S. Andersson, A.D. Wadsley, *Acta Crystallogr.*, 15 (1962), 194
- [19] P. Spiegelberg, *Ark. Kemi*, 14A (1940), 1
- [20] H.Y-P. Hong, J.A. Kafalas, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, 9 (1974), 345
- [21] J.B. Goodenough, H. Y-P. Hong, J.A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.*, 11, 2 (1976), 203
- [22] A.F.J Ruysink, F. Kadijk, A.J. Wagner, F. Jellinek, *Acta Crystallogr. B*24 (1968), 1614
- [23] K. Selte, A. Kjekshus, *Acta Crystallogr.*, 17 (1964), 1568
- [24] M. Vlasse, L. Fournes, *Mater. Res. Bull.*, 11, 12 (1976), 1527
- [25] R. Schöhlhorn, W. Schramm, *Z. Naturforsch.*, B 34 (1979), 697
- [26] G. Huan, M. Greenblatt, *Mat. Res. Bull.*, 22 (1987), 943
- [27] G. Huan, M. Greenblatt, *Mat. Res. Bull.*, 22 (1987), 505
- [28] J.-G. Lee, S. Chan, K.V. Ramanujachary, M. Greenblatt, *J. Solid State Chem.*, 121 (1996), 332
- [29] D.W. Breck, *J. Chem. Educ.*, 41 (1964), 678
- [30] L. Broussard, D.P. Shoemaker, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960), 1041
- [31] H.S. Sherry, H.F. Walton, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967), 1457
- [32] M. Liquornik, Y. Marcus, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968), 2885
- [33] M. Liquornik, Y. Marcus, *Israel J. Chem.*, 6 (1968), 115
- [34] M. Liquornik, Y. Marcus, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968), 4704
- [35] N. Petranovic, M. Susic, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36 (1974), 1381
- [36] M. Liquornik, B. Ale, J.A.A. Ketelaar, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973), 1398
- [37] J. Lumsden, « *Thermodynamics of Molten Salt Mixtures* », London and New York, N.Y. (1966), 124
- [38] R. Kunin, « *Ion Exchange Resins* », 2<sup>nd</sup> ed, New York, N.Y. (1958), 17
- [39] M. Dion, M. Ganne, M. Tournoux, *Mater. Res. Bull.*, 16 (1981), 1429
- [40] M. Dion, M. Ganne, M. Tournoux, J. Ravez, *Rev. Chim. Min.*, 21 (1984), 92

- [41] A.J. Jacobson, J.T. Lewandowski, J.W. Johnson, *J. Less Common Metals*, 116 (1986), 137
- [42] M. Dion, M. Ganne, M. Tournoux, *Rev. Chim. Min.*, 23 (1986), 61
- [43] J. Gopalakrishnan, V. Bhat, *Inorg. Chem.*, 26 (1987), 4299
- [44] J. Gopalakrishnan, V. Bhat, B. Raveau, *Mater. Res. Bull.*, 22 (1987), 413
- [45] M. Gondrand, J.-C. Joubert, *Rev. Chim. Min.*, 24 (1987), 33
- [46] M. Sato, Y. Kono, T. Jin, *J. Ceram. Soc. Japan*, 101 (1993), 980
- [47] K. Toda, J. Watanabe, M. Sato, *Sol. State Ionics*, 90 (1996), 15
- [48] K. Toda, Y. Kameo, M. Fujimoto, M. Sato, T. Jin, *J. Ceram. Soc. Japan*, 102, 8 (1994), 737
- [49] M. Richard, L. Brohan, M. Tournoux, *J. Solid State Chem.*, 112, 2 (1994), 345
- [50] J. Angenault, J.C. Couturier, M. Quarton, *Mater. Res. Bull.*, 24, 7 (1989), 789
- [51] W.A. England, J.E. Birkett, J.B. Goodenough, P.J. Wiseman, *J. Solid State Chem.*, 49 (1983), 300
- [52] A.F. Reid, W.G. Mumme, A.D. Wadsley, *Acta Crystallogr.*, B24 (1968), 1228
- [53] W. Rüdorff, H. Becker, *Z. Naturforsch.*, B9 (1954), 614
- [54] C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagemmuller, *J. Solid State Chem.*, 13 (1975), 165
- [55] R.D. Shannon, D.B. Rogers, C.T. Prewitt, *Inorg. Chem.*, 10 (1971), 713-718, 719
- [56] M.S. Whittingham, R.A. Huggins, *J. Chem. Phys.*, 54, 1 (1971), 414
- [57] J.T. Kummer, *Beta Alumina Electrolytes*, *Prog. In Solid State Chem.*, Vol. 1, p. 150, H. Reiss and J.O. McCaldin, eds., Pergamon, New York (1972), p. 150
- [58] N.A. Toporov, M.M. Stukalova, *C.r. Acad. Sci. U.R.S.S.*, 27 (1940), 974
- [59] Y.F. Yao, J.T. Kummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967), 2453
- [60] B. Dunn, G.C. Farrington, *Mat. Res. Bull.*, 15 (1980), 1773
- [61] B. Dunn, G.C. Farrington, *Sol. State Ionics*, 9 & 10 (1983), 223
- [62] A. Petric, J. Kirchnerova, C.W. Bale, A.D. Pelton, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 135 (1989), 497
- [63] A.J. Burggraaf, *Philips Res. Rep.*, 3 (1966), 38
- [64] He Yunqiu, P.H. Duvingneaud, E. Plumet, *J. Non-Cryst. Solids*, 127 (1991), 81
- [65] V. Belostotsky, *J. Non-Cryst. Solids*, 238 (1998), 171
- [66] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao, *Prog. Solid St. Chem.*, 15 (1983), 55
- [67] J.M. Longo, P.M. Racciah, J.B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 4 (1969), 191
- [68] J. Pannetier, *J. Phys. Chem. Solids*, 34 (1973), 583
- [69] A.W. Sleight, *Inorg. Chem.*, 7, 9 (1968), 1704
- [70] B.C. Chakoumakos, *J. Solid State Chem.*, 53 (1984), 120
- [71] A.F. Reid, A.E. Ringwood, *Nature*, 252 (1974), 681
- [71] A.F. Reid, C. Li, A.E. Ringwood, *J. Solid State Chem.*, 20 (1977), 219
- [72] F. Brisse, D.J. Steward, V. Seidl, O. Knop, *Can. J. Chem.*, 50 (1972), 3648
- [73] Sleight, *Inorg. Chem.*, 7, 9 (1968), 1704
- [74] A. Magneli, *Acta Chem. Scand.*, 7 (1953), 315
- [75] F. Jona, G. Shirane, R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, 98 (1955), 903
- [76] B. Darriet, M. Rat, J. Galy, P. Hagemmuller, *Mat. Res. Bull.*, 6, 12 (1971), 1305
- [77] J.M. Longo, P.M. Racciah, J.A. Kafalas, J.W. Pierce, *Mat. Res. Bull.*, 7 (1972), 137
- [78] H.S. Horowitz, J.M. Longo, J.T. Lewandowski, *Mat. Res. Bull.*, 16 (1981), 489
- [79] R.A. Beyerlein, H.S. Horowitz, J.M. Longo, *J. Solid State Chem.*, 72 (1988), 2
- [80] J.M. Longo, P.M. Racciah, J.B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 4 (1969), 191
- [81] A.W. Sleight, *Mat. Res. Bull.*, 6 (1971), 775

- [82] T. Takeda, M. Nagata, H. Kobayashi, R. Kanno, Y. Yawamoto, M. Takano, T. Kamiyama, F. Izumi, A.W. Sleight, *J. Solid State Chem.*, 140 (1998), 182
- [83] N. Ramadass, T. Palanisamy, J. Gopalakrishnan, G. Aravamudan, M.V.C. Sastri, *Solid St. Commun.*, 17 (1975), 545
- [84] T.R. Felthouse, P.B. Fraundorf, R.M. Friedman, C.L. Schosser, *J. Catal.*, 127 (1991), 421
- [85] R.G. Edgell, J.B. Goodenough, A. Hamnett, C.C. Naish, *J. Chem. Soc., Faraday. Trans. 1*, 79 (1983), 893
- [86] J.B. Goodenough, R. Manoharan, M. Paranthaman, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990), 2076
- [87] T. Takeda, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 5 (2000), 1730
- [88] B.J. Kennedy, T. Vogt, *J. Solid State Chem.*, 126 (1996), 261
- [89] H.-J Koo, M.-H Whangbo, B.J. Kennedy, *J. Solid State Chem.*, 136 (1998), 269
- [90] M. Field, B.J. Kennedy, B.A. Hunter, *J. Solid State Chem.*, 151 (2000), 25
- [91] B.J. Kennedy, *J. Solid State Chem.*, 123 (1996), 14
- [92] R.A. Beyerlein, H.S. Horowitz, J.M. Longo, M.E. Leonowicz, J.D. Jorgensen, F.J. Rotella, *J. Solid State Chem.*, 51 (1984), 253
- [93] A.M. Abakumov, R.V. Shpanchenko, E.V. Antipov, E.M. Kopnin, J.J. Capponi, M. Marezio, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, *J. Solid State Chem.*, 138 (1998), 220
- [94] J.L. Fourquet, H. Duroy, Ph. Lacorre, *J. Solid State Chem.*, 114 (1995), 575
- [95] M. Ganne, M. Tournoux, *Mat. Res. Bull.*, 10 (1975), 1313
- [96] A. Verbaere, M. Ganne, M. Tournoux, *J. Solid State Chem.*, 31 (1980), 47
- [97] Yu. Ya. Tomashpol'sii, E.V. Zubova, K.P. Burdina, Yu. N. Venetsev, *Sov. Phys.-Crystallogr.*, 13 (1969), 859
- [98] L.G. Nikiforov, V.V. Ivanova, Yu. N. Venetsev, G.S. Zhdanov, *Neorganicheskie Materialy*, 4(3) (1968), 381
- [99] O. Muller, W.B. White, R. Roy, *J. inorg Nucl. Chem.*, 26 (1964), 2075
- [100] S.S. Lopatin, T.G. Lupeiko, T.I. Ivleva, V.V. Lukov, L.A. Derbaremdiker, *Neorganicheskie Materialy*, 23(4) (1987), 630
- [101] G. Aravamudan, A.S. Giridharan, N. Ramadass, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 446 (1978), 246
- [102] A.W. Sleight, *Mat. Res. Bull.*, 4 (1969), 377
- [103] J.L. Waring, R.S. Roth, H.S. Parker, W.S. Jr Brower, *J. Res. Nat. Bureau Standards-section A*, 80A, 5-6 (1976), 761
- [104] Y. Piffard, M. Dion, M. Tournoux, *Acta Cryst.*, B34 (1978), 366
- [105] M.K. Ehlert, J.E. Greedan, M.A. Subramanian, *J. Solid State Chem.*, 75 (1988), 188
- [106] O. Ait Sidi Ahmed, A. Tairi, A Chagraoui, S. Khairoun, J.-C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 25 (2000), 201
- [107] Y. Piffard, M. Tournoux, *Acta Cryst.*, B35 (1979), 1450
- [108] H.G. Scott, *J. Solid State Chem.*, 43, 2 (1982), 131
- [109] F. Beech, W. Michaela Jordan, C.R.A. Catlow, A. Santoro, B.C.H. Steele, *J. Solid State Chem.*, 77 (1988), 322
- [110] D. Babel, G. Pausewang, W. Viebahn, *Z. Naturforsch.*, 22b (1967), 1219
- [111] C. Michel, A. Guyomarc'h, A. Deschanvres, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.*, 13 (1978), 197
- [112] A. Coucou, M. Figlarz, *Solid State Ionics*, 28-30 (1988), 1762
- [113] R. Nedjar, M.M. Borel, M. Hervieu, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.*, 23 (1988), 91

- [114] A. Coucou, A. Driouiche, M. Figlarz, M. Touboul, G. Chevrier, *J. Solid State Chem.*, 99 (1992), 283
- [115] A.W. Sleight, F.C. Zumsteg, J.R. Barkley, J.E. Gulley, *Mat. Res. Bull.*, 13 (1978), 1247
- [116] C. Michel, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.*, 8 (1973), 451
- [117] C. Michel, D. Groult, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.*, 8 (1973), 201
- [118] J.B. Goodenough, H.Y-P. Hong, J.A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.*, 11 (1976), 203
- [119] J. Grins, M. Nygren, *Mat. Res. Bull.*, 15 (1980), 53
- [120] N. Binesh, V. Bhat, S.V. Bhat, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996), 665
- [121] D.G. Brunner, G. Tomandl, *Adv. Ceram. Mater.*, 2 (1987), 794
- [122] M.A. Butler, R.M. Biefeld, *Solid State Commun.*, 29 (1979), 5
- [123] C. Wagner, *Naturwissenschaften*, 31 (1943), 265
- [124] T.H. Estell, S.N. Flengas, *Chem. Rev.*, 70 (1970), 339
- [125] J.D. Faktor, J.A. Kilner, B.C.D. Steele, *Stud. Inorg. Chem.*, 3 (1983), 2077
- [126] T. van Dijk, K.J. de Vries, A.J. Burggraaf, *Phys. Stat. Solidi (a)*, 58, 1 (1980), 115
- [127] A.J. Burggraaf, T. van Dijk, M.J. Verkerk, *Solid State Ionics*, 5 (1981), 519
- [128] P.K. Moon, H.L. Tuller, *Solid State Ionics*, 28-30, 1 (1988), 470
- [129] J.B. Goodenough, "Solid electrolytes", ed. P. Hagenmuller & W. Van Gool, Academic Press, New York (1978), pp. 393
- [130] D.Y. Wang, D.S. Park, J. Griffith, A.S. Nowick, *Solid State Ionics*, 2 (1981), 95
- [131] J.A. Kilner, R.J. Brook, *Solid State Ionics*, 6 (1982), 237
- [132] M Perez Y Jorba, *Ann. Chim.*, 7 (1962), 479  
R. Collongues, *Ann. Chim.*, 8 (1963), 395
- [133] D. Michel, M. Perez Y Jorba, R. Collongues, *Mat. Res. Bull.*, 9 (1974), 1457  
D. Michel, M. Perez Y Jorba, R. Collongues, *J. Raman Spectroscopy*, 5 (1976), 163
- [134] M.P. van Dijk, A.J. Burggraaf, A.N. Cormack, C.R.A. Catlow, *Solid State Ionics*, 17 (1985), 159
- [135] P.J. Wilde, C.R.A. Catlow, *Solid State Ionics*, 112 (1998), 173
- [136] M.P. van Dijk, K.J. de Vries, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, 9/10 (1983), 913
- [137] R.E. Williford, W.J. Weber, R. Devanathan, J.D. Gale, *J. Electroceramics*, 3, 4 (1999), 409
- [138] S. Kramer, H.L. Tuller, *Solid State Ionics*, 82, 1-2 (1995), 15
- [139] M.-W. Chu, M. Caldes, O. Joubert, M. Ganne, Y. Piffard, L. Brohan, *Sol. State Sciences*, 4 (2002), 167

# Chapitre II

**Nouveaux pyrochlores  $A_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}$  obtenus par désintercalation cationique (A = Pb) et/ou par réaction d'échange (A = Sr,  $Nd_{2/3}$  ou  $Ce_{2/3}$ ).**

<b>II.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>48</b>
<b>II.2</b>	<b>Préparations et caractérisations des pyrochlores <math>Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}</math>, <math>Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}</math> et <math>Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6</math></b>	<b>49</b>
II.2.1	Problématique	49
II.2.2	Méthodes de préparation	49
II.2.2.1	Synthèse en tube de platine scellé	50
II.2.2.2	Préparation sous atmosphère réductrice	50
II.2.3	Caractérisation des pyrochlores lacunaires $Pb_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}$	51
II.2.4	Conclusion	54
<b>II.3</b>	<b>Préparation de nouvelles phases pyrochlores lacunaires par échange chimique en milieu sel fondu</b>	<b>55</b>
II.3.1	Problématique	55
II.3.2	Réaction d'échange du plomb par le strontium	56
II.3.2.1	Cas du pyrochlore $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ stoechiométrique en plomb	56
II.3.2.2	Calculs de structure électronique par la méthode EHTB	59
II.3.2.3	Cas du pyrochlore $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$ lacunaire en plomb	64
II.3.2.4	Cas du pyrochlore $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$ vide d'atome d'oxygène O'	67
II.3.3	Réaction d'échange du plomb par les terres rares ( $Nd^{3+}$ ou $Ce^{3+}$ ) dans $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$	68
II.3.3.1	Détermination des conditions opératoires	69
II.3.3.2	Caractérisation des pyrochlores $Ln_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ (Ln = Nd & Ce)	74
II.3.3.3	Réactivité à moyenne température de $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ sous conditions oxydantes	76
II.3.4	Bilan et Conclusion	78
<b>II.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>79</b>
	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II</b>	<b>80</b>

## **Chapitre II Nouveaux pyrochlores $A_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}$ obtenus par désintercalation cationique (A = Pb) et/ou par réaction d'échange (A = Sr, Nd<sub>2/3</sub> ou Ce<sub>2/3</sub>).**

### **II.1 Introduction**

A ce jour, la quasi-totalité des pyrochlores lacunaires de type  $A_{2-X}^{2+}B_2O_6O'_{1-Y}$  et  $A_{2-X}^{3+}B_2O_6O'_{1-Y}$  possède en site A un cation à paire libre tel que  $Pb^{2+}$  ou  $Bi^{3+}$ . La présence de lacunes en ions  $O^{2-}$  entraîne une coordinence pyramidale 1+6 autour des ions  $Pb^{2+}$ , ce qui peut donner lieu à des arrangements ordonnés des lacunes d'oxygène O' au sein des tunnels. Conformément à ce modèle, nous nous proposons de synthétiser les phases  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$  et  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  puis de décrire une méthode de préparation originale pour l'obtention de la phase pyrochlore  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  dans laquelle les cations  $Pb^{2+}$  perdent leur environnement pyramidal. Nous verrons ensuite les conséquences de ces modifications sur les propriétés d'échange de ces phases en milieu sel fondu et décrirons les méthodes qui conduisent à l'obtention de nouveaux pyrochlores lacunaires obtenus par échange chimique des ions  $Pb^{2+}$  par les ions  $Sr^{2+}$  ou  $Ln^{3+}$  ( $Ln = Nd$  ou  $Ce$ ) en milieu sel fondu. La présence des cations  $Ce^{3+}$  sur la réactivité du pyrochlore en milieu oxydant sera finalement discutée. Nous insisterons néanmoins brièvement dans la conclusion de ce chapitre sur les limites et les difficultés qu'entraînent ce mode de préparation.



## II.2 Préparations et caractérisations des pyrochlores $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$ , $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ et $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$

### II.2.1 Problématique

En utilisant le modèle proposé par Beech *et al.* [1] pour les pyrochlores lacunaires  $Pb_{1+X}Ta_2O_{6+X}$  brièvement décrit au paragraphe I.4.3.2, nous avons déterminé de manière théorique la composition de la solution solide  $Pb_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}$  avec X compris entre  $(1+Y)/3$  et  $(3-Y)/5$ . On retrouve ainsi la relation  $1/3 < X < 3/5$  pour la phase  $Pb_{1+X}Ta_2O_{6+X}$  exempte d'ion  $Ga^{3+}$ , et on obtient  $X=0.5$  pour  $Y=0.5$ , soit la composition limite  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ , pour la phase la plus riche en  $Ga^{3+}$ . La structure électronique de l'ion  $Ga^{3+}$  :  $[Ar]3d^{10}$  favorise une coordinence Ga-O-Ga non linéaire et devrait donc stabiliser la charpente  $B_2O_6$  des tantalates de plomb [2]. L'aptitude des ions  $Ga^{3+}$  à adopter des coordinences variant de IV à VI pourrait aussi favoriser la création de lacunes anioniques au sein de la charpente  $B_2O_6$  et ainsi favoriser la mobilité des atomes d'oxygène (cf. I.4.4). Ces considérations nous ont ainsi amené à synthétiser les phases  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$  et  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  et à douter de l'existence du pyrochlore  $Pb_2GaTaO_6$  quelquefois mentionnée dans la littérature [3].

Par ailleurs, associée à une mobilité suffisante des cations au sein des tunnels (cf. I.4.3), l'instabilité des cations  $Pb^{2+}$  sous atmosphère réductrice (cf. réaction II.1) pourrait permettre de vider partiellement les tunnels des phases  $Pb_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}$ . On pourrait donc envisager d'obtenir la phase  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  exempte d'oxygène O' à partir de  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ . Le caractère lacunaire de ces phases sera à l'origine de leurs étonnantes propriétés d'échange cationique en milieu sel fondu.

### II.2.2 Méthodes de préparation

Différentes méthodes de préparation ont été mises en œuvre de manière à obtenir des phases contenant des quantités variables de plomb Pb ou d'oxygène O'. Ces différences de composition s'accompagnent de variations de couleur allant du jaune vif au blanc qui traduisent notamment les modifications des environnements des ions.

### II.2.2.1 Synthèse en tube de platine scellé

Des quantités stœchiométriques de PbO (Strem Chemical, 99.9999%), et des oxydes  $Ga_2O_3$  (Strem Chemical, 99.998%) et  $Ta_2O_5$  (Strem Chemical, 99.95%) préalablement calcinées à 450°C, correspondant aux compositions  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$ ,  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  et  $Pb_2GaTaO_6$  ont été soigneusement mélangées dans un mortier en agate. Pour éviter la sublimation de PbO au-delà de 650°C, le mélange réactionnel est scellé sous air dans un tube de platine. Pour éviter la fusion de l'oxyde de plomb ( $T_f = 870^\circ C$ ), l'ensemble est porté à 850°C pendant 20 heures dans un four tubulaire (rampe de chauffe : 5°C/min) puis à 1000°C pendant 40 heures après un nouveau broyage. Ce procédé permet de préparer environ 3g de produit. Le produit de composition nominale  $Pb_2GaTaO_6$  est multiphasé et présente des quantités non négligeables de PbO n'ayant pas réagi et de  $PbGa_2O_4$ , ce qui laisse supposer que la phase pyrochlore a une composition réelle proche de  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ .

### II.2.2.2 Préparation sous atmosphère réductrice

Nous avons insisté lors de la présentation structurale (cf. I.4.3) sur les potentialités des phases pyrochlores à présenter des lacunes en sites A et O' qui peuvent induire une mobilité relativement importante des ions au sein des tunnels. Nous nous sommes ainsi intéressés au comportement de la phase  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  en milieu réducteur. La phase pyrochlore  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  exempte d'atome d'oxygène O' a ainsi été obtenue par désintercalation à température modérée des ions  $Pb^{2+}$  sous flux Ar/H<sub>2</sub> (5%).

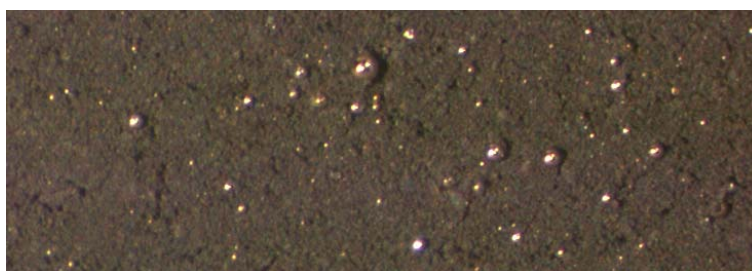
La figure II.1 révèle la présence de gouttelettes de plomb métallique dans l'échantillon qui a viré du jaune vif au gris anthracite. La maîtrise des fluctuations thermiques consécutives au caractère exothermique de la réaction de réduction (suggéré par la variation d'énergie libre de la réaction 1) est le paramètre crucial de la préparation si l'on veut éviter la décomposition thermique du pyrochlore lacunaire.



Nous avons ainsi réalisé cette réaction sur des petits échantillons de 1.2g étalés dans des nacelles en alumine d'environ 8cm<sup>2</sup> de surface et sous un flux de 1 L/h. Le traitement

thermique consiste en 3 paliers successifs de 8h à 600 et 630°C et de 24h à 660°C (rampe de 110°C/h). Après quelques lavages dans une solution d'acide chlorhydrique HCl (5%) jusqu'à élimination des billes de plomb métallique suivi d'un recuit de quelques heures à 500°C, le produit final est blanc.

Nous avons vérifié par recuits successifs la stabilité thermique de cette nouvelle phase. Celle-ci se décompose à  $840 \pm 20^\circ\text{C}$  (cf. IV.II)

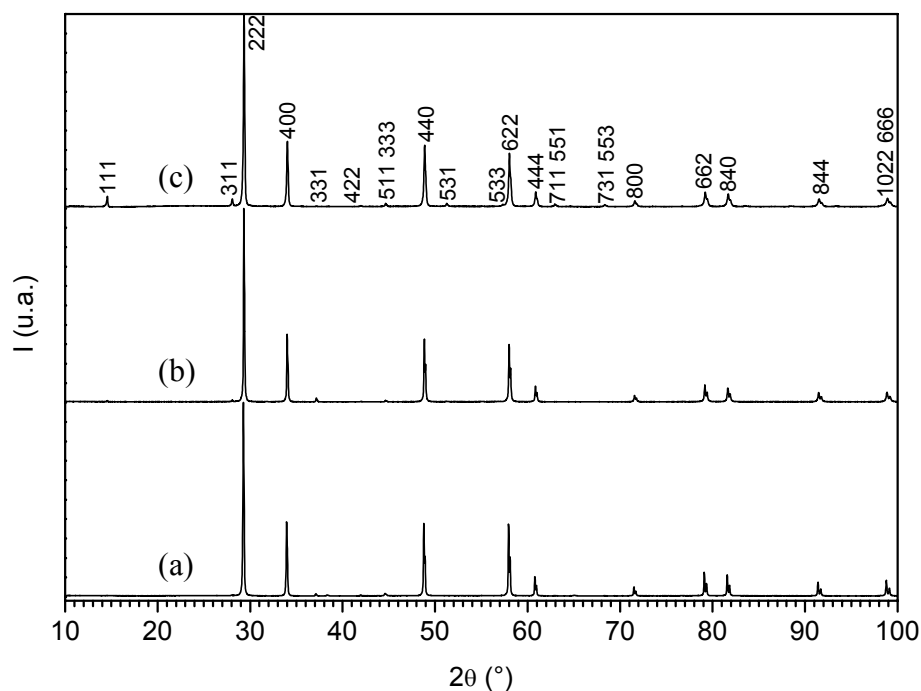


**Figure II.1 : Grossissement (x10) des gouttelettes de plomb métallique dans la phase pyrochlore  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  après traitements thermiques sous  $Ar/H_2$  (5%)**

### II.2.3 Caractérisation des pyrochlores lacunaires $Pb_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}$

Les expériences décrites dans ce paragraphe visent à déterminer de manière précise la composition chimique des pyrochlores  $Pb_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}$  dont les méthodes de préparation sont décrites au paragraphe II.2.2, ainsi que la microstructure des échantillons qui conditionne un paramètre important pour les réactions d'échange, à savoir la surface spécifique. Plus celle-ci est grande et plus l'échange est rapide. Les techniques expérimentales utilisées dans ce paragraphe, ainsi que dans le paragraphe II.3, sont décrites dans l'annexe A.

Toutes les raies intenses des diffractogrammes X des phases  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$ ,  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  et  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  (figure II.2) sont indexables avec une maille cubique de type fluorine. Cependant, la présence des pics (111), (311), (331), (422), (511)...de faible intensité pour les phases  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$  et  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  et d'intensité plus marquée pour la phase  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  conduit à doubler le paramètre de maille.



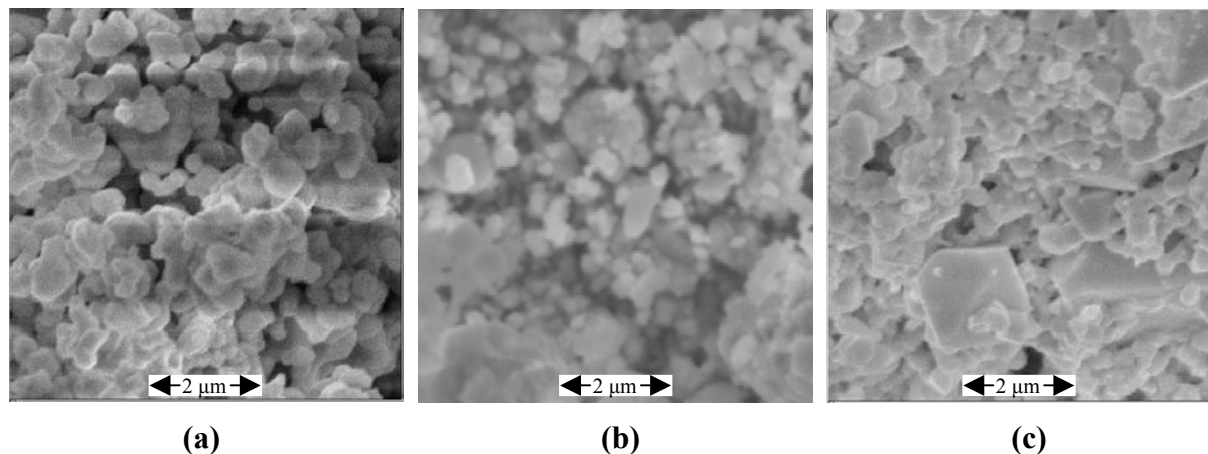
**Figure II.2 : Diffractogrammes X à 298K des phases  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$  (a),  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  (b) et  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  (c)**

Les conditions d'existence suivantes pour les raies  $hkl$  :  $h + k = 2n$ ,  $h + l = 2n$ ,  $k + l = 2n$  et pour les réflexions concernant les plans de type  $(hk0)$ ,  $(h0l)$  et  $(0kl)$  :  $h + k = 4n$ ,  $h + l = 4n$ ,  $k + l = 4n$  sont caractéristiques respectivement d'un mode de réseau F et d'un plan de glissement d. La détermination du plan de glissement d permet d'attribuer le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  de la structure pyrochlore à ces phases.

L'affinement par analyse de profil donne les valeurs des paramètres de maille pour chacune des phases. Celles-ci sont regroupées dans le tableau II.1 (page 54). On constate que la diminution du taux d'occupation des atomes de plomb et des anions de type O' n'affecte que très faiblement la valeur du paramètre de maille, ce qui est en accord avec la présence de la charpente rigide  $[Ga_YTa_{2-Y}O_6]$ .

L'observation des images de microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'évaluer la taille des particules. Celle-ci varie du micromètre au dixième de micromètre pour les trois phases pyrochlores  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$ ,  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  et  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  (figure II.3). La présence de grains de plus grande taille de l'ordre de quelques micromètres dans le pyrochlore  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  est une indication essentielle puisqu'elle montre l'absence de

broyage chimique que pourrait entraîner le processus de désintercalation cationique. Les trois phases ont des microstructures quasi identiques, ce qui permettra notamment une étude comparative de la cinétique d'échange en milieu sel fondu au paragraphe II.3.



**Figure II.3 : Images de microscopie électronique à balayage des poudres  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$  (a),  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  (b) et  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  (c)**

Les dosages chimiques des ions  $Pb^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$  et  $Ta^{5+}$  ont été effectués au Service Central d'Analyse (SCA) du C.N.R.S. (Vernaison, 69) par spectroscopie ICPAES après dissolution préalable des produits en milieu sel fondu puis en milieu fortement acide ( $HNO_3$  (10%) + HF). La stœchiométrie en oxygène a été calculée de manière à rendre compte de la neutralité électrique.

Les résultats obtenus sur la moyenne de 6 dosages successifs sont regroupés dans le tableau II.1. Ils indiquent que la phase  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  est légèrement sous-stœchiométrique en plomb et en gallium, sans qu'il ait été possible d'identifier un éventuel composé volatil dans les conditions thermiques utilisées. La phase  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  ainsi que les phases rapportées au paragraphe II.3 ont été obtenues à partir de précurseurs de composition  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  beaucoup plus proche de la stœchiométrie que celle indiquée au tableau II.1. Le dosage des phases lacunaires  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$  et  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  est en accord avec les valeurs attendues.

Les valeurs expérimentales des densités déterminées sur poudre par poussée hydrostatique [4] corroborent les résultats obtenus par dosage chimique (tableau II.1). Elles sont en parfait

accord avec les valeurs théoriques calculées à partir des paramètres de maille obtenus par affinement et à partir des masses molaires correspondant aux compositions nominales, pour les phases  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$  et  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$ . Le léger écart observé pour  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  est en accord avec la sous-stœchiométrie en plomb trouvée par ICPAES.

**Tableau II.1 : Analyses des phases pyrochlores  $Pb_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}$**

Pyrochlore	$Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$	$Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$	$Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$
Composition chimique <sup>(1)</sup>	$Pb_{1.73(2)}Ga_{0.29(1)}Ta_{1.71(2)}O_{6.44}$	$Pb_{1.93(3)}Ga_{0.48(2)}Ta_{1.52(1)}O_{6.45}$	$Pb_{1.49(1)}Ga_{0.51(2)}Ta_{1.49(1)}O_{5.98}$
Paramètre de maille a (Å)	10.5397(2)	10.5407(2)	10.5340(2)
Densité $d_{exp}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	8.94(1)	9.20(1)	8.07(1)
Densité $d_{th}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	9.0159	9.3578	8.1069

(1) Centre de dosage de Vernaison (CNRS)

## II.2.4 Conclusion

Deux phases pyrochlores lacunaires  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$  et  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  ont été synthétisées directement par voie solide. L'écart à la stœchiométrie en plomb et/ou en oxygène permet néanmoins d'attribuer une coordinence pyramidale 1+6 aux atomes de plomb.

La synthèse directe du pyrochlore  $Pb_2GaTaO_6$  dans lequel le plomb serait en coordinence 6 n'a pas permis l'obtention d'un produit monophasé. Par contre, la préparation du nouveau pyrochlore  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  par désintercalation du plomb sous atmosphère réductrice dans  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  souligne que l'accès à une telle coordinence semble possible lorsque l'on fait appel à une méthode de préparation indirecte. Cette dernière met en évidence que le plomb peut diffuser au sein des tunnels, ce qui augure de la possibilité d'effectuer des réactions d'échange en milieu sel fondu dans cette structure. La stabilité thermique de cette phase sera discutée au chapitre IV.

## II.3 Préparation de nouvelles phases pyrochlores lacunaires par échange chimique en milieu sel fondu

### II.3.1 Problématique

Nous avons constaté lors de la synthèse de  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$ , que les cations  $Pb^{2+}$  pouvaient être désintercalés de la structure sous atmosphère réductrice dans une gamme de température variant de 600 à 700°C. L'absence de méthode de synthèse directe pour l'obtention de pyrochlores lacunaires possédant des alcalino-terreux ou des terres rares nous a conduit à nous intéresser au comportement des pyrochlores  $Pb_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}$  en milieu sel fondu.

Le recours à des bromures semble tout à fait approprié lorsqu'il s'agit d'envisager la substitution, au sein d'oxydes, des ions  $Pb^{2+}$  par des ions présentant une plus faible polarisabilité, et donc une plus grande dureté, selon les règles de Pearson [5]. Les températures de fusion des bromures d'alcalino-terreux ou de terres rares (600-800°C) et du bromure de plomb (375°C) sont tout à fait compatibles avec les domaines de température envisagés. Cependant, leur tendance à se décomposer à l'air à température modérée avec formation d'oxybromures – leur présence est d'autant plus néfaste qu'elle ne favorise pas les réactions d'échange [6] – et leur caractère très hygroscopique nous ont conduit à réaliser les réactions d'échange à partir de sels anhydres sous atmosphère contrôlée.

Le mélange réactionnel est constitué d'une phase pyrochlore  $Pb_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}$  et d'un bromure anhydre ( $SrBr_2$ ,  $NdBr_3$  ou  $CeBr_3$ ) dont les proportions sont calculées de manière à rendre compte du rapport atomique  $R_{éch} = A / Pb$  ( $A = Sr, Nd$  ou  $Ce$ ) au sein du mélange. Les réactifs sont finement broyés dans un mortier en agate sous atmosphère d'argon exempte d'humidité. Le mélange est ensuite introduit dans un tube de silice scellé sous vide dynamique, puis l'ensemble est porté à une température  $T_{éch}$  durant un temps  $t_{éch}$  dans un four tubulaire. Les paramètres opératoires qui conditionnent la réussite de ces réactions d'échange sont donc  $R_{éch}$ ,  $T_{éch}$  et  $t_{éch}$ . L'éventualité de plusieurs échanges successifs peut aussi être envisagé.

Après réaction, les produits sont récupérés à température ambiante. Les sels sont éliminés par dilutions successives dans HCl (1M) et le produit est rincé à l'eau et finalement recuit à 500°C.

Les premiers tests de réactivité ont été effectués sur le pyrochlore  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  dans  $SrBr_2$  puis appliqués aux trois phases décrites au paragraphe II.2 dans  $SrBr_2$  et/ou  $LnBr_3$  ( $Ln^{3+} = Nd^{3+}$  et  $Ce^{3+}$ ).

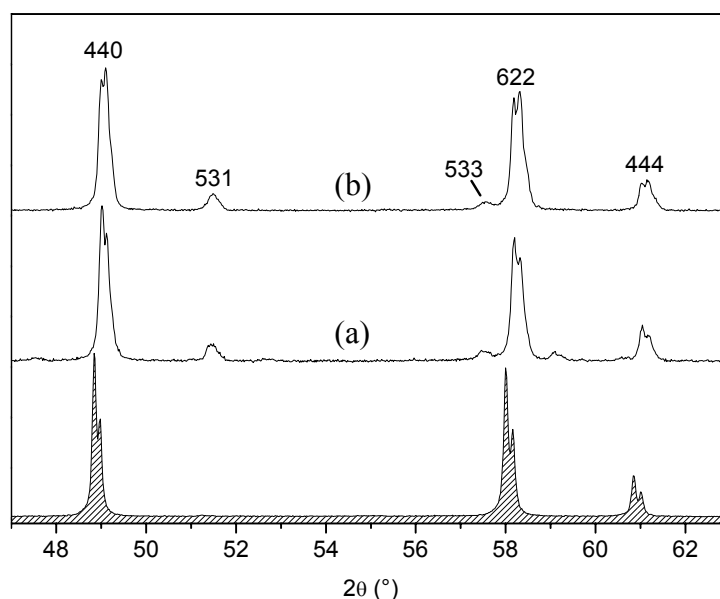
### II.3.2 Réactions d'échange du plomb par le strontium

#### II.3.2.1 Cas du pyrochlore $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ stoechiométrique en plomb

Nous avons constaté que la substitution des ions  $Pb^{2+}$  par les ions  $Sr^{2+}$  n'est pas observée dans  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  pour des températures inférieures ou égales à 650°C. Finalement, celle-ci est effective à 700°C mais donne lieu à une rapide décomposition à 730°C ( $t_{éch} = 120h$ ,  $R_{éch} = 2$ ). Cette réaction d'échange se traduit par une évolution des diffractogrammes X (décalage des raies aux grands angles, modification des profils des raies et de leurs intensités). Pour exemple, les diffractogrammes des produits obtenus au bout de 60 ou de 120h de réaction sont représentés sur la figure II.4 et comparés à celui de  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  pour lequel le profil des raies s'explique par le dédoublement  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du rayonnement X incident. Les profils des raies soulignent que les produits présentent une relative inhomogénéité. Toutes les raies restent néanmoins indexables dans une maille cubique de type pyrochlore. De manière à nous assurer que ces modifications sont bien consécutives à une réaction d'échange cationique et non à une réaction de synthèse directe en milieu sel fondu, un mélange des oxydes  $PbO$ ,  $Ga_2O_3$  et  $Ta_2O_5$  (ratio molaires 8:1:3) est traité dans ces mêmes conditions. Le produit obtenu est multiphasé, sans trace d'une phase pyrochlore.

La forme dissymétrique de la raie 622 souligne que la mobilité des ions  $Pb^{2+}$  et  $Sr^{2+}$  au sein des tunnels reste faible et donc que la substitution est difficile au cœur des cristallites. Cette phase ne pourrait atteindre une homogénéité suffisante pour effectuer un affinement structural qu'au bout d'un temps beaucoup plus long, peu compatible avec l'échelle de notre étude, ou bien pour un rapport atomique R très élevé, difficile à mettre en œuvre en tube scellé.



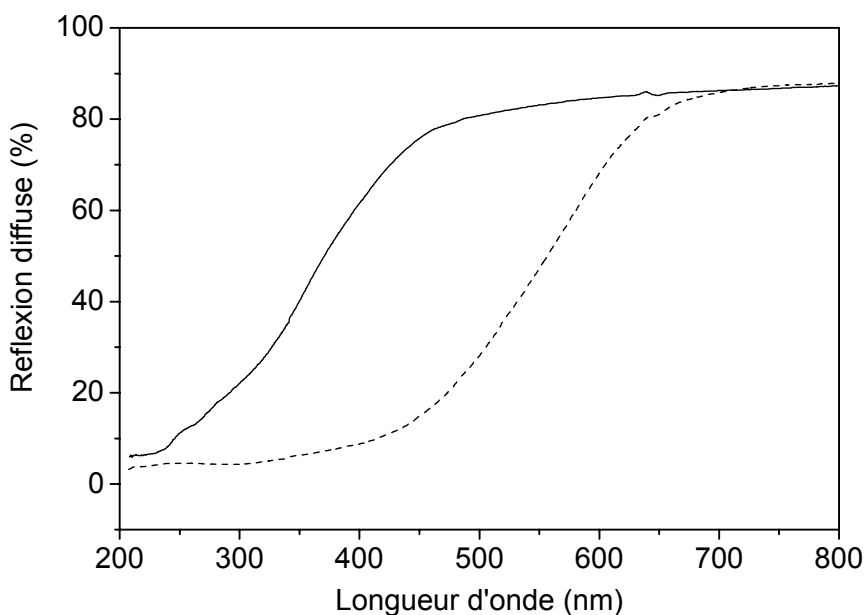


**Figure II.4 : Superposition des diffractogrammes X du pyrochlore  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  (▨) après échange dans  $SrBr_2$  à  $700^\circ C$  ( $R_{éch} = 2$ ) pendant 60h (a) et 120h (b)**

Nous avons évalué la quantité de plomb résiduel à environ 0.3 atome par unité formulaire, soit un échange de l'ordre de 85% pour le produit traité durant 120h. La valeur  $6.58(1) \text{ g.cm}^{-3}$  de la densité sur poudre est inférieure à la valeur que l'on attendrait ( $7.13 \text{ g.cm}^{-1}$ ) en remplaçant tous les atomes de plomb par des strontium. Finalement, la substitution des ions  $Pb^{2+}$  par les ions  $Sr^{2+}$  conduit à diminuer la stœchiométrie en cations divalents (donc à diminuer la quantité d'atomes O' présente dans les tunnels). A ce stade, nous pouvons donc imaginer que la réaction se déroule en deux étapes. Une partie des atomes Pb et O' est désintercalée de la structure dans un premier temps puis l'échange cationique à partir d'un régime de diffusion extrinsèque devient possible. Rappelons que l'étude de la conductivité ionique des ions TI dans les pyrochlores  $Tl_{1+x}Ta_{1+x}W_{1-x}O_6$  montre qu'elle est maximale pour  $x = 0.8$  alors que pour  $x = 1$ , elle reste relativement faible [7].

Nous avons tenté d'augmenter le taux de substitution des ions  $Pb^{2+}$  par les ions  $Sr^{2+}$  en réalisant, dans les mêmes conditions, une seconde réaction d'échange. Cependant, toute réaction supplémentaire provoque une décomposition partielle et irréversible de la phase pyrochlore. Il nous semble finalement judicieux de réaliser ces réactions d'échange directement à partir d'une phase lacunaire en cations telle que  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$ . Les résultats sont décrits au paragraphe II.3.2.3.

Cette réaction d'échange se traduit par une variation brutale de la couleur du jaune vif au blanc. Le spectre de réflexion diffuse de  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  avant et après réaction d'échange (figure II.5) révèle un abaissement du seuil d'absorption, de 550nm à 360nm. Il est remarquable de constater que cette translation quasi parfaite traduit la substitution du plomb par le strontium au sein d'un même réseau cristallin.



**Figure II.5 : Spectre en réflexion diffuse du pyrochlore  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  avant (ligne pointillée) et après (ligne continue) échange dans  $SrBr_2$  ( $T_{éch}=700^{\circ}C$  ;  $t_{éch}=120h$  ;  $R_{éch}=2$ )**

La couleur est associée à un mécanisme de transfert de charge. L'énergie des orbitales de valence du cation étant nettement supérieure à celle des anions avoisinants, les orbitales moléculaires liantes présentent ainsi un caractère anionique marqué alors que les orbitales anti-liantes possèdent un caractère cationique. Sous l'effet de la lumière, le transfert de charge est donc de type anion – cation. L'énergie de la lumière incidente n'est absorbée que si elle est supérieure à celle du GAP (bande interdite). De la relation  $E = hc/\lambda$ , on obtient ainsi la valeur du GAP pour la phase  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  avant la réaction d'échange : 2.25eV et après la réaction d'échange : 3.45eV. Nous nous proposons de retrouver et d'expliquer ces résultats par le calcul dans le paragraphe II.3.2.2.

### II.3.2.2 Calculs de structure électronique par la méthode EHTB

Des calculs de structure électronique (structure de bandes) ont été effectués par la méthode semi-empirique de Hückel étendue (EHTB : Extended Hückel Tight-Binding method) [8,9,10], implémentée dans le logiciel CAESAR [11]. La méthode EHTB est bien adaptée à l'étude de systèmes comportant un nombre important d'atomes par maille ; elle permet d'accéder à une information quantitative pour les grandeurs caractérisant la liaison chimique : hybridations, populations de recouvrement.

La méthode EHTB n'étant pas de type champ auto-cohérent, les grandeurs énergétiques obtenues (largeurs de bandes, bandes interdites, énergie totale) sont seulement qualitatives ; les bandes interdites sont par exemple systématiquement surestimées. Néanmoins, un bon accord avec l'expérience est généralement obtenu pour l'évolution de ces grandeurs en fonction de paramètres chimiques ou structuraux, ou dans le cadre d'études de nature comparative [12,13].

Contrairement aux méthodes *ab initio*, la structure électronique obtenue par la méthode EHTB ne dépend pas du nombre d'électrons du système, mais de la base d'orbitales atomiques choisie pour développer les orbitales électroniques cristallines ; il est ainsi possible d'étudier les effets liés à des substitutions ou à des lacunes sans, par exemple, ajuster strictement la stoechiométrie en oxygène. En d'autres termes, la distribution en énergie des états ne dépend pas du niveau de Fermi, qui peut être ajusté *a posteriori*.

Partant du composé  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ , il nous est ainsi possible d'étudier simplement les effets de :

- la substitution partielle du strontium au plomb,
- l'occupation partielle des sites 8b par les atomes d'oxygène O',

sur la nature des états de part et d'autre du gap et sur la valeur de celui-ci.

Les calculs ont été effectués pour les compositions  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ , " $Pb_2Ta_2O_7$ ", et  $Sr_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ , avec dans chaque cas les paramètres cristallins et positions atomiques de  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ .

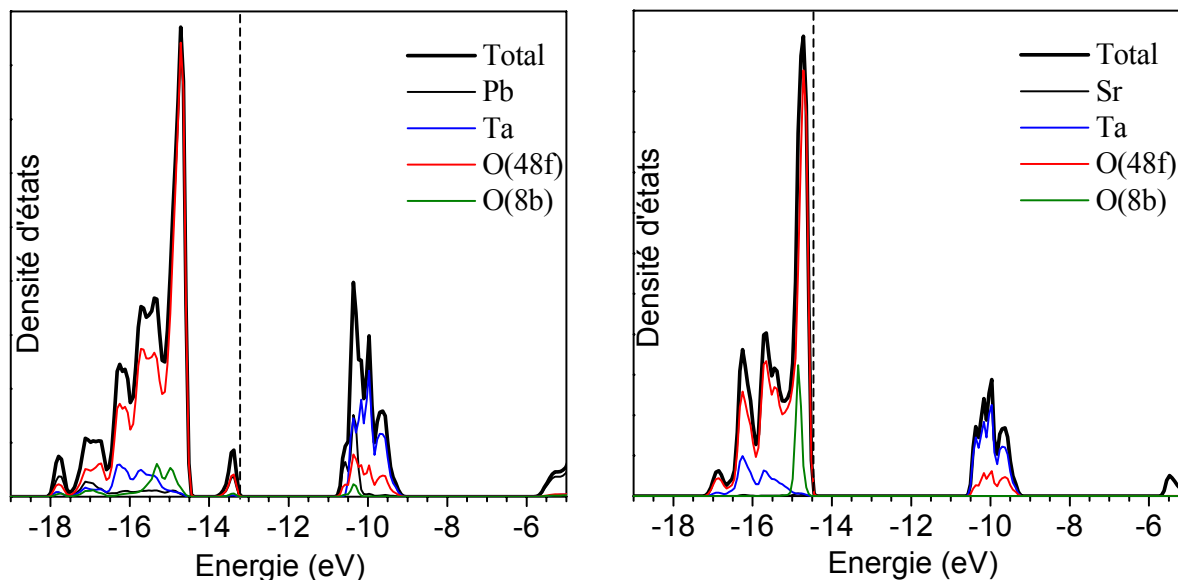
Le tableau II.2 donne les paramètres inhérents à la méthode EHTB, décrivant l'énergie des orbitales atomiques et leur expression de type Slater [14] (dans le cas dit double- $\zeta$ , l'orbitale est exprimée comme une combinaison linéaire de deux orbitales de Slater). Des paramètres standard non modifiés ont été utilisés pour nos calculs.

**Tableau II.2 : Calculs EHTB: exposants  $\zeta_i$ , coefficients  $c_i$  et énergies d'ionisation de valence  $H_{ii}$  pour les orbitales de type Slater  $\chi_i$ . Une combinaison double- $\zeta$  (combinaison linéaire de deux orbitales de Slater) est utilisée pour les orbitales 4d du tantale**

atome	$\chi_i$	$H_{ii}$ (eV)	$\zeta_i$	$c_i$
Sr	5s	-6.62	1.214	1
	5p	-3.92	1.214	1
Pb	6s	-15.17	2.350	1
	6p	-8.0	2.060	1
Ga	4s	-14.58	1.770	1
	4p	-6.75	1.550	1
Ta	6s	-10.10	2.280	1
	6p	-6.86	2.241	1
	5d	-12.10	4.762	0.6597
			1.938	0.5589
O	2s	-32.3	2.275	1
	2p	-14.8	2.275	1

La figure II.6 donne les courbes de densité d'états obtenues pour  $Sr_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  et  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ , ainsi que les contributions de chaque type d'atomes à la densité totale. La contribution du gallium, faible dans cette fenêtre énergétique, n'est pas montrée afin de ne pas surcharger les diagrammes. Les bandes de valence à caractère 2p de l'oxygène sont situées entre  $-17.5$  et  $-14.5$  eV ; les bandes de conduction à caractère 5d du tantale entre  $-10.5$  et  $-9$  eV. Les autres contributions à ces bandes caractérisent la covalence du système. Pour  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ , des bandes à caractères 6s du plomb, très hybridées à l'oxygène, apparaissent de part et d'autre des bandes 2p, ainsi qu'en bas de bande de conduction. Les valeurs de bande interdite calculées, séparant le haut de la bande de valence du bas de la bande de conduction, sont de 3.8 eV et 2.5 eV pour  $Sr_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  et  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ , respectivement. Ces valeurs sont légèrement supérieures aux valeurs expérimentales, comme attendu.

Plus intéressant, la figure II.6 montre que la différence de bande interdite entre les deux compositions est essentiellement due à la présence entre les bandes de l'oxygène et du tantale d'une bande étroite à caractère 6s du plomb, fortement hybridée à l'oxygène.



**Figure II.6 : Courbes de densité d'états totales et partielles pour  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  et  $Sr_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ , calculées par la méthode EHTB. Le trait en pointillé indique le niveau de Fermi**

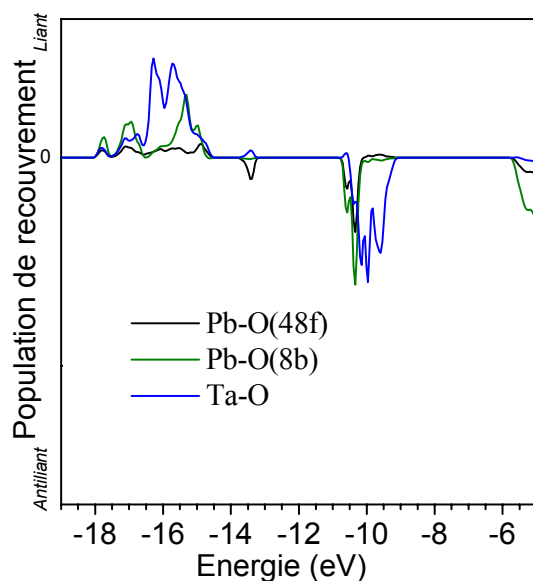
Dans  $Sr_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  et  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ , de structure pyrochlore et pour le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ , le plomb (site 16d) se trouve en coordinence 1+6, soit lié à six oxygènes en site 48f et un oxygène en site 8b. L'autre site 8b voisin du plomb est vacant. Il est possible d'analyser plus en détail la nature de la bande 6s du plomb vers  $-13.5$  eV, responsable des différences de comportement optique entre les deux compositions, en effectuant :

- (i) des calculs de population de recouvrement, montrant le caractère liant ou antiliant des différentes bandes d'énergie vis-à-vis de liaisons choisies [12,13,15,16],
- (ii) des calculs pour la phase hypothétique " $Pb_2Ta_2O_7$ ", pour laquelle tous les sites 8b sont occupés par l'oxygène, le plomb se trouvant alors en coordinence 2+6,
- (iii) des calculs sur clusters  $(PbO_7)^{12-}$  et  $(PbO_8)^{14-}$  extraits de la structure pyrochlore, afin de mettre en évidence les hybridations entrant en jeu dans les liaisons Pb-O.

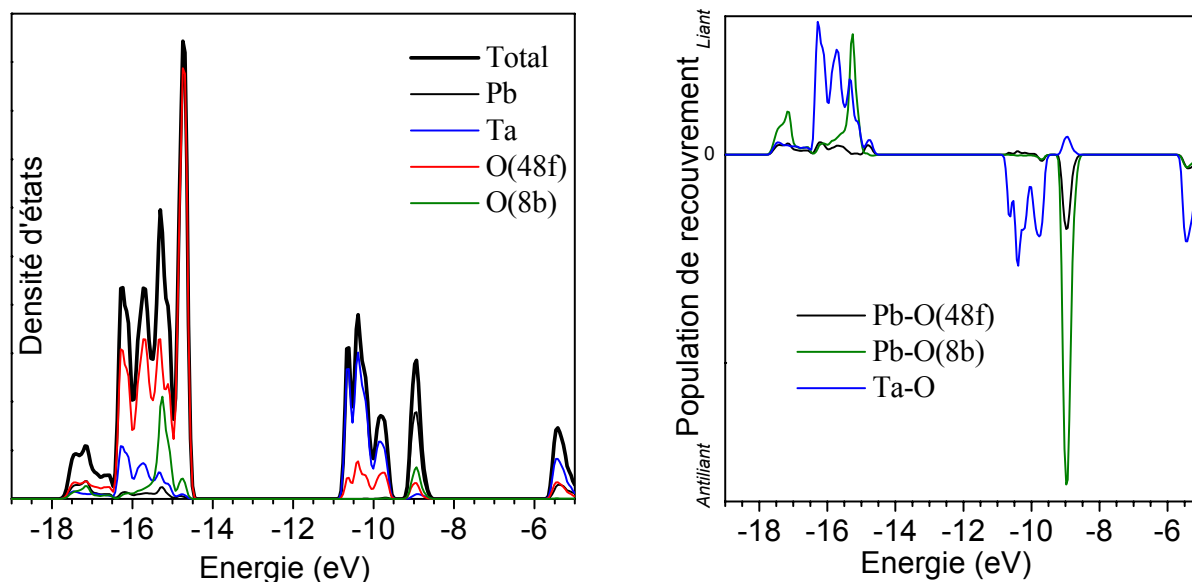
La figure II.7 montre les courbes de population de recouvrement, calculées par la méthode EHTB, pour  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ . A une énergie donnée, la valeur absolue de la population de recouvrement indique l'importance de la contribution (en terme de covalence) des électrons correspondant à un type de liaison choisi dans le cristal. Son signe donne le caractère liant ou antiliant de cette contribution. Le caractère très ionique des liaisons Sr-O donnerait de faibles valeurs de population de recouvrement. Comme le montre la figure II.7, les états antiliants sont globalement déstabilisés en énergie par rapport aux états liants. Les bandes à caractère  $2p(O)$  et  $5d(Ta)$  sont respectivement liantes et antiliantes vis-à-vis des liaisons Ta-O. De plus, pour  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ , les états de part et d'autre de la bande interdite sont de nature antiliante et affectent les liaisons Pb-O. La bande à  $-13.5$  eV correspond à des états antiliants à caractère Pb-O(48f).

L'analyse qui suit montre que cette dernière trouve son origine dans la présence d'une lacune en site 8b, au voisinage du plomb. En effet, la figure II.8 montre que la structure électronique calculée pour  $Pb_2Ta_2O_7$ , soit en l'absence de lacune en site 8b, ne présente ni réduction de la bande interdite par rapport à la composition au strontium, ni bande à caractère plomb dans la bande interdite. Par rapport à  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ , les états antiliants à caractère Pb-O sont déplacés à plus haute énergie, et constitués d'une bande unique autour de  $-11$  eV ; le caractère antiliant de cette bande est nettement plus fort que dans le cas de la présence d'une lacune en site 8b.

Enfin, des calculs sur clusters  $(PbO_7)^{12-}$  et  $(PbO_8)^{14-}$  par la méthode EHTB montrent que ces états antiliants impliquent des orbitales  $sp^3$  des oxygènes, hybridées de façon antiliante avec une orbitale purement 6s du plomb dans le cas de  $PbO_8$  (i.e.  $Pb_2Ta_2O_7$ ). Dans le cas de  $PbO_7$  (i.e.  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ ), les orbitales  $sp^3$  de l'oxygène forment une orbitale moléculaire nettement moins antiliante par hybridation avec une orbitale  $sp^3$  du plomb dont le lobe principal pointe vers la lacune ; en d'autres termes, le plomb profite de la lacune pour réduire les fortes interactions antiliantes avec les oxygènes voisins. Dans  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ , on peut véritablement parler de doublet non engagé (ou plutôt peu engagé) du plomb, donnant un niveau d'énergie à  $-13.5$  eV dans la courbe de densité d'états calculée. En l'absence de lacune, l'orbitale 6s s'hybride fortement, de façon symétrique, et ne donne plus de niveau dans la bande interdite.



**Figure II.7 :** Courbes de population de recouvrement exprimées en électron par liaison pour  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ , calculées par la méthode EHTB. Le trait en pointillé indique le niveau de Fermi. La même échelle a été utilisée pour l'axe des populations de recouvrements dans les figures II.7 et II.8, afin de permettre la comparaison des valeurs

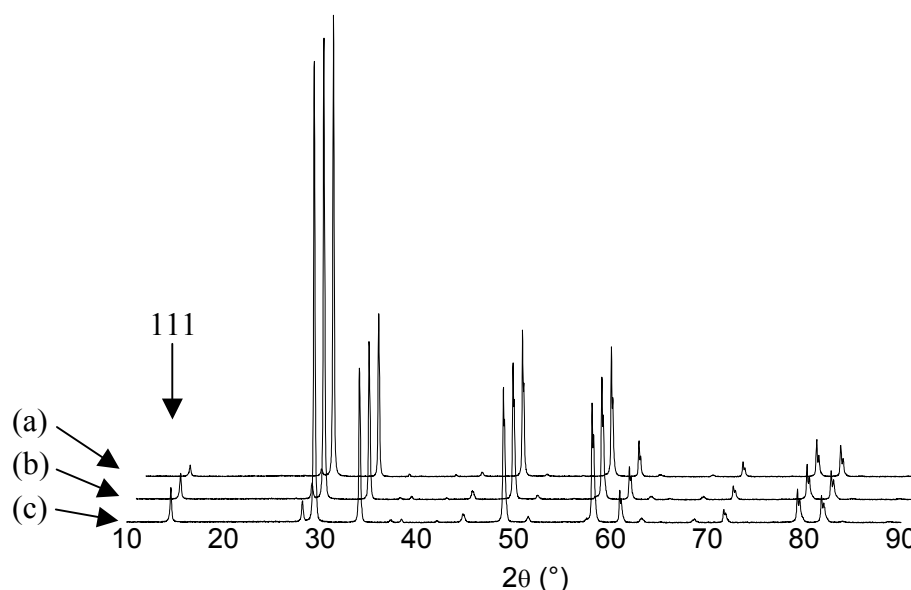


**Figure II.8 :** Courbes de densité d'états totales et partielles, et courbes de population de recouvrement pour " $Pb_2Ta_2O_7$ ", calculées par la méthode EHTB. La même échelle a été utilisée pour l'axe des populations de recouvrements dans les figures II.7 et II.8, afin de faciliter la comparaison des valeurs

En conclusion, cette étude montre que la réduction de 1.2 eV de la largeur de la bande interdite observée en réflexion diffuse lorsque le strontium est substitué par le plomb, trouve son origine dans la présence d'un niveau à caractère 6s(Pb) dans la bande interdite ; l'existence de ce niveau d'énergie résulte de la formation d'une lacune en site 8b (coordinence 1+6 du plomb), qui permet de stabiliser le doublet "non engagé".

### II.3.2.3 Cas du pyrochlore $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$ lacunaire en plomb

La substitution des ions  $Pb^{2+}$  par les ions  $Sr^{2+}$  dans le pyrochlore  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$  dont 1/8 des sites 16d est inoccupé est plus facile comme le souligne l'abaissement de la température à partir de laquelle l'échange est possible. Ainsi, dès 600°C ( $t_{éch} = 120h$ ,  $R_{éch} = 2$ ), la vitesse d'échange n'est plus aussi faible et la réaction est observée. Afin d'augmenter le taux d'échange, 2 réactions supplémentaires successives ont été effectuées. Les diffractogrammes X de ces échantillons sont représentés sur la figure II.9. L'intensité de la raie 111 (ou bien encore de certaines raies du type 311, 331, 511...) augmente progressivement avec le nombre de réactions. Elle rend compte de l'augmentation du taux d'échange. Les compositions chimiques déterminées par microsonde de Castaing sont rassemblées dans le tableau II.3. Si le taux d'échange augmente, notons tout de même que la vitesse reste faible puisque, après trois réactions successives, le taux résiduel de plomb est encore de 42%.



**Figure II.9 : diffractogrammes X du pyrochlore  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$  après une (a), deux (b) et trois (c) réactions d'échange successives de 120h dans  $SrBr_2$  à 600°C ( $R_{éch}=2$ )**



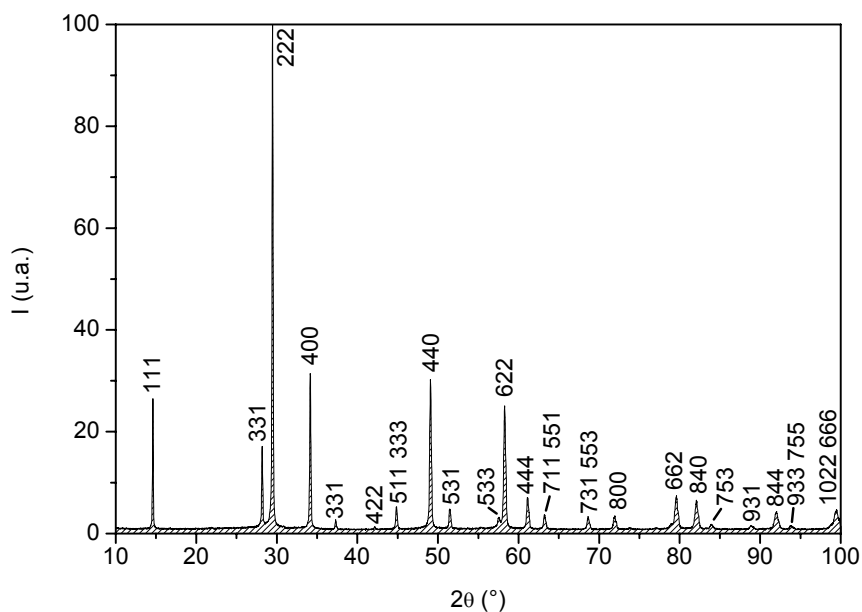
**Tableau II.3 : Réactions d'échange successives de  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$  dans  $SrBr_2$  à  $600^\circ C$  pendant 120h ( $R_{éch} = 2$ )**

Echange n°1	Echange n°2	Echange n°3
$Sr_{0.53(5)}Pb_{1.16(3)}Ga_{0.31(3)}Ta_{1.69(1)}O_{6.38}^{(1)}$	$Sr_{0.81(2)}Pb_{0.86(2)}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.33}^{(1)}$	$Sr_{0.93(4)}Pb_{0.73(2)}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.35}^{(1)}$

<sup>(1)</sup> Microsonde de Castaing

On constate néanmoins que, à la différence des réactions dans  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ , l'augmentation du nombre de lacunes anionique ou cationique dans les tunnels de la structure est beaucoup moins marqué. Cela confirme bien que, dans cette structure, la création de lacunes cationique observée lors d'une réaction d'échange est consécutive à la mise en place d'un régime de diffusion extrinsèque.

Finalement, de manière à optimiser la synthèse, nous avons réalisé une première réaction d'échange à  $700^\circ C$  ( $t_{éch} = 120h$ ,  $R_{éch} = 2$ ). Le diffractogramme X montre que le produit est parfaitement monophasé (figure II.10). Il donnera lieu à une caractérisation structurale complète (chapitre III). La composition chimique déterminée par microsonde de Castaing sur la moyenne de 50 mesures, confirmée par dosage chimique (6 dosages), ainsi que la valeur de la densité de cet échantillon sont rassemblées dans le tableau II.4.



**Figure II.10 : diffractogramme X du pyrochlore  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$**

**Tableau II.4 : Réactions d'échange successives de  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$  dans  $SrBr_2$  pendant 120h ( $R_{éch} = 2$ )**

		Echange n°1	Echange n°2
Température d'échange $T_{éch}$ (°C)		700	600
Produit lavé et recuit à 500°C	Composition chimique	$Sr_{1.51(4)}Pb_{0.18(1)}Ga_{0.29(2)}Ta_{1.71(1)}O_{6.4}^{(1)}$	$Sr_{1.58(3)}Pb_{0.08(2)}Ga_{0.33(2)}Ta_{1.67(2)}O_{6.33}^{(1)}$
	Densité $d_{exp}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	6.88(1)	6.67(1)
	Paramètre de maille a (Å)	10.498(1)	10.497(1)

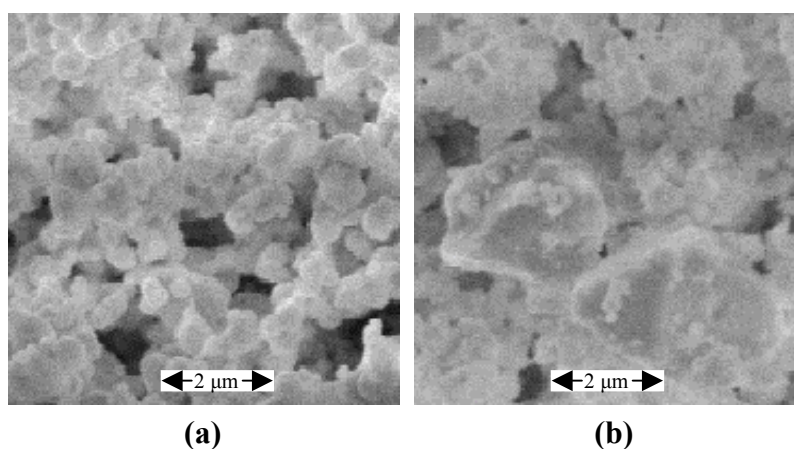
<sup>(1)</sup> Microsonde de Castaing

<sup>(2)</sup> Centre de dosage de Vernaison (CNRS)

Dans la suite de cette étude, de manière à alléger la notation, nous noterons cette phase  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$ . La valeur du paramètre de maille, affinée à 10.498(1) Å, a diminué de 0.4% par rapport à la phase initiale au plomb, ce qui est en accord avec un rayon ionique de  $Sr^{2+}$  légèrement inférieur à celui de  $Pb^{2+}$  (1.25 Å au lieu de 1.29 Å en coordinence VIII).

Notons qu'une seconde réaction à 600°C ( $t_{éch} = 120h$ ,  $R_{éch} = 2$ ) permet de diminuer encore le taux de plomb résiduel dans la phase sans induire de décomposition notable (tableau II.4). L'obtention d'une phase complètement échangée n'a pas été possible lors de ce travail.

La figure II.11 représente une image de microscopie électronique à balayage de la phase  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$ . La réaction d'échange ne semble pas entraîner un broyage chimique important puisque la taille des grains n'a pas évolué de manière significative par rapport à celle de la phase initiale au plomb (figure II.3.a, page 52).



**Figure II.11 : Photographies obtenues par microscopie électronique à balayage des poudres  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$  (a) et  $Nd_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  (b)**

II.3.2.4 Cas du pyrochlore  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  exempt d'oxygène O'

Les réactions d'échange en milieu sel fondu, appliquées à des pyrochlores lacunaires en cation et exempts d'atome d'oxygène O', libérant ainsi les tunnels de la structure, devraient théoriquement être plus faciles et rapides. Le désordre cationique mis en évidence dans le chapitre III devrait aussi améliorer significativement la cinétique de la réaction. Nous avons ainsi appliqué notre procédé à la substitution des ions  $Pb^{2+}$  par les ions  $Sr^{2+}$  dans le but de préparer la phase  $Sr_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  grâce à un échange total.

Une seule réaction d'échange à  $600^\circ C$  ( $t_{éch} = 120h$ ,  $R_{éch} = 2$ ) suffit pour obtenir un taux de substitution très important tout en conservant un produit monophasé (figure II.12). De plus, comme le montre la figure II.13, la finesse des raies du diffractogramme est bien supérieure à celle qui avait été obtenue dans le cas de la phase  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$ .

Cette observation conduit à postuler que l'homogénéité de cette phase est plus importante. Elle résulte d'une très grande mobilité des espèces cationiques. La valeur du paramètre de maille est affinée à  $10.497(1) \text{ \AA}$ .

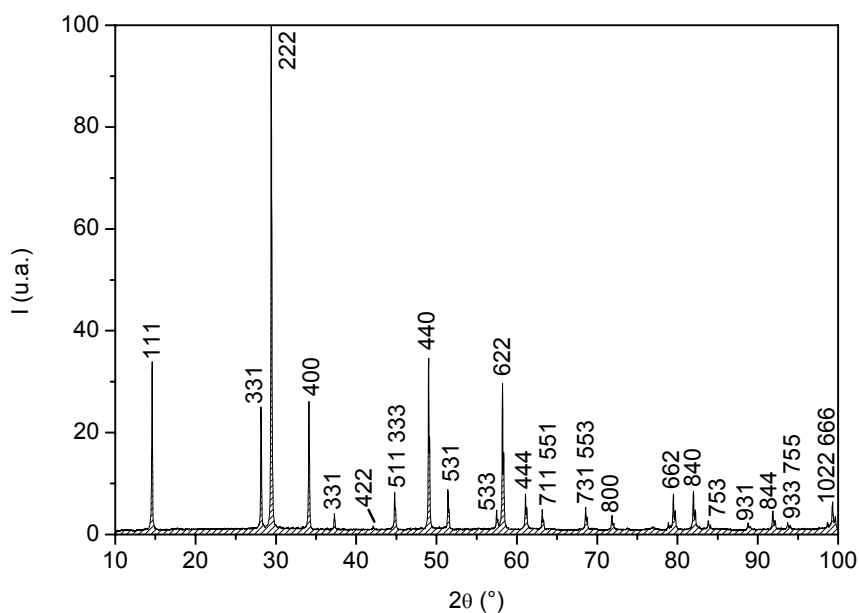
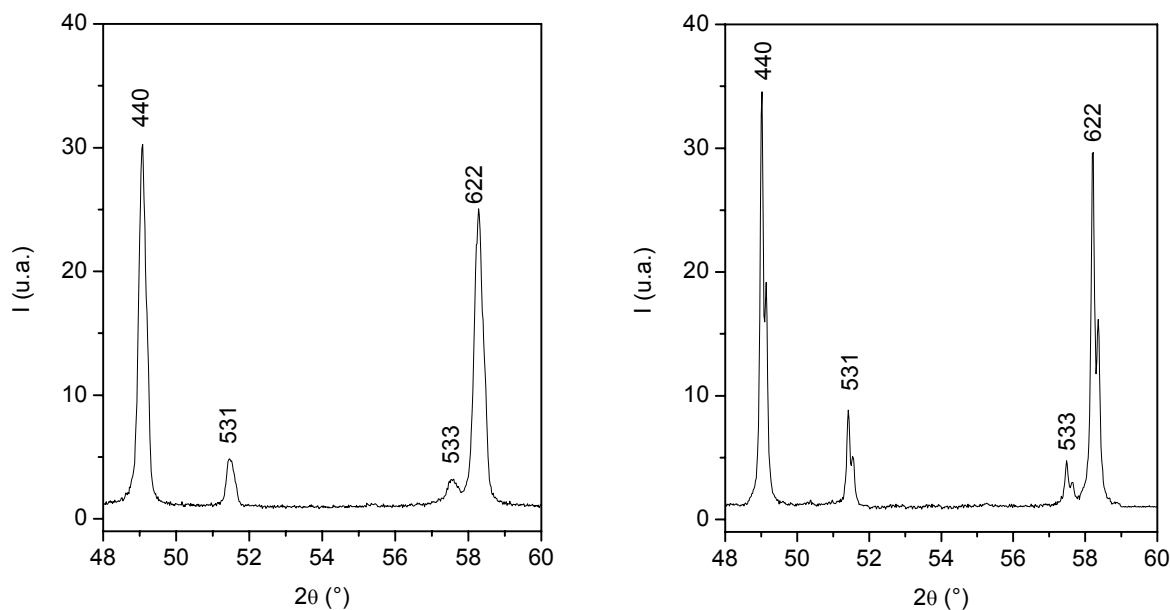


Figure II.12 : diffractogramme X du pyrochlore  $Sr_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$



**Figure II.13 : diffractogrammes X des pyrochlores  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$  (à gauche) et  $Sr_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  (à droite)**

La composition chimique déterminée par microsonde de Castaing sur la moyenne de 50 mesures est  $Sr_{1.39(4)}Pb_{0.04(2)}Ga_{0.51(2)}Ta_{1.49(1)}O_{5.92}$ . Une stœchiométrie en oxygène inférieure à 6 par unité formulaire est peu probable. Il est plus raisonnable de penser qu'une très faible quantité de la phase est décomposée sous forme de  $Ta_2O_5$  et de  $Ga_2O_3$  non détectables sur le diffractogramme X. La masse spécifique a une valeur relativement faible ( $6.02(1) \text{ g.cm}^{-3}$ ) qui traduit à la fois le caractère très lacunaire de ce pyrochlore et le taux de substitution très important. Dans la suite de cette étude, de manière à alléger la notation, nous noterons cette phase  $Sr_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$ .

### II.3.3 Réactions d'échange du plomb par les terres rares ( $Nd^{3+}$ ou $Ce^{3+}$ ) dans $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$

Nous avons très rapidement constaté que la substitution des ions  $Pb^{2+}$  par les ions terres rares était plus rapide que par les ions alcalino-terreux. Cette observation est en contradiction avec le fait qu'*a priori* une espèce divalente telle que  $Sr^{2+}$  devrait avoir une mobilité beaucoup plus importante qu'un ion plus fortement chargé tel que  $Nd^{3+}$ . L'accroissement de charge de  $A^{n+}$  devrait en effet nécessiter des températures d'échange plus élevées. Deux commentaires peuvent rendre compte de ces observations. D'une part, la substitution de  $Pb^{2+}$  par un ion de plus grande valence  $Ln^{3+}$  au sein d'une phase stœchiométrique en cations entraîne rapidement

le passage à un régime de diffusion extrinsèque (cf. I.2). D'autre part, on ne peut pas *a priori* exclure que le mécanisme mette en jeu non pas une diffusion des ions  $Ln^{3+}$  mais celle d'une entité  $[LnO]^+$  de charge beaucoup plus faible.

Ainsi, l'échange  $Pb^{2+}/Ln^{3+}$  est effectif dans une large gamme de températures allant de 400°C à 600°C et donne lieu à une rapide décomposition à 700°C ( $t_{éch} = 60h$ ,  $R_{éch} = 1$ ). Dans un premier temps, l'étude de la réaction d'échange  $Pb^{2+}/Nd^{3+}$  permettra d'optimiser les conditions de synthèse qui doivent conduire à l'obtention d'un pyrochlore lacunaire. Celles-ci seront appliquées à la réaction d'échange  $Pb^{2+}/Ce^{3+}$ . Les produits ainsi obtenus feront l'objet d'une caractérisation dans le paragraphe II.3.3.2. Enfin, la réactivité du composé au cérium sera finalement évaluée à moyenne température sous conditions oxydantes.

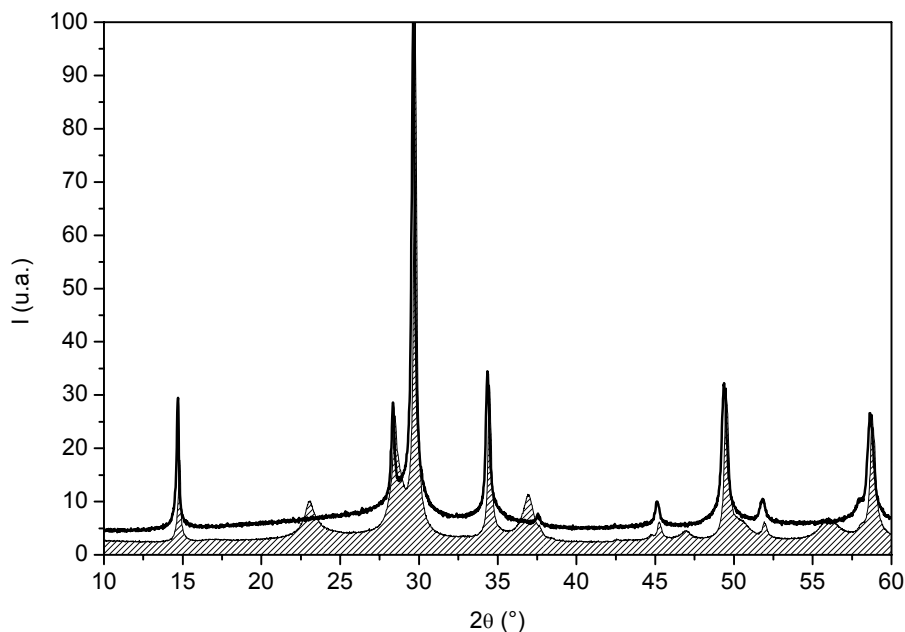
### II.3.3.1 Détermination des conditions opératoires

La faible mobilité des ions terres rares à 400°C nous a conduit à réaliser 2 échanges successifs ( $t_{éch}=60h$ ,  $R_{éch}=1$ ) avant d'obtenir un produit suffisamment échangé (figure II.15.a). Néanmoins, l'inhomogénéité et une relative amorphisation de la phase que soulignent à la fois la largeur des raies et la forme du fond continu du diffractogramme X nous ont contraint à modifier les conditions de réaction (figure II.14).

En effet, plusieurs dosages réalisés à l'échelle des cristallites par EDXS (cf. annexe A) ont révélé la présence de zones pauvres à la fois en ions  $Pb^{2+}$  et  $Nd^{3+}$  (figure II.15.b). Une telle sous-stœchiométrie cationique n'est pas compatible avec la structure pyrochlore et entraîne l'effondrement de la maille cristalline. Le diffractogramme du produit recuit à 800°C (figure II.14) indique qu'une partie de la phase amorphe cristallise et permet d'identifier  $Ta_2O_5$ . Finalement, de manière à augmenter la mobilité des terres rares, nous avons choisi de réaliser la réaction à 600°C.

La détermination des durées d'échange optimales a été réalisée à partir de l'observation très minutieuse de la forme des raies des diffractogrammes X des produits traités. En effet, la résolution instrumentale des diffractomètres de poudre X étant très bonne (cf. annexe B), la forme des raies de diffraction qui dépend beaucoup de la nature de l'échantillon est souvent modélisée par une fonction Pseudo-Voigt, combinaison linéaire d'une gaussienne et d'une

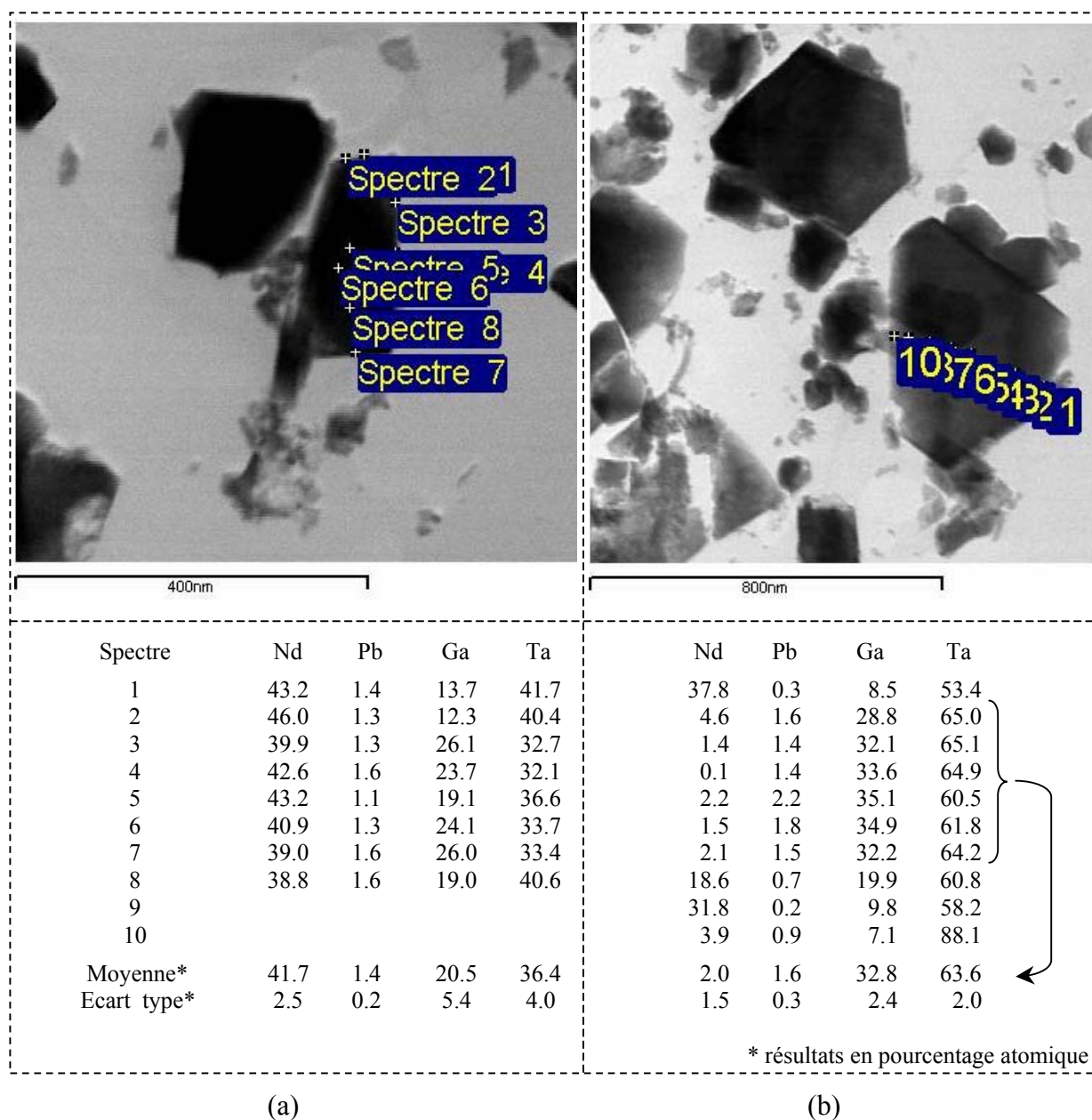
lorentzienne. Toute inhomogénéité résultant d'un temps d'échange trop court doit donc nécessairement entraîner une déformation caractéristique de la forme des raies de diffraction.



**Figure II.14 : Superposition des diffractogrammes X du pyrochlore  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  traité 2 fois dans  $NdBr_3$  à  $400^\circ C$  pendant 60h ( $R = 1$ ) avant (—) et après (▨) recuit à  $800^\circ C$**

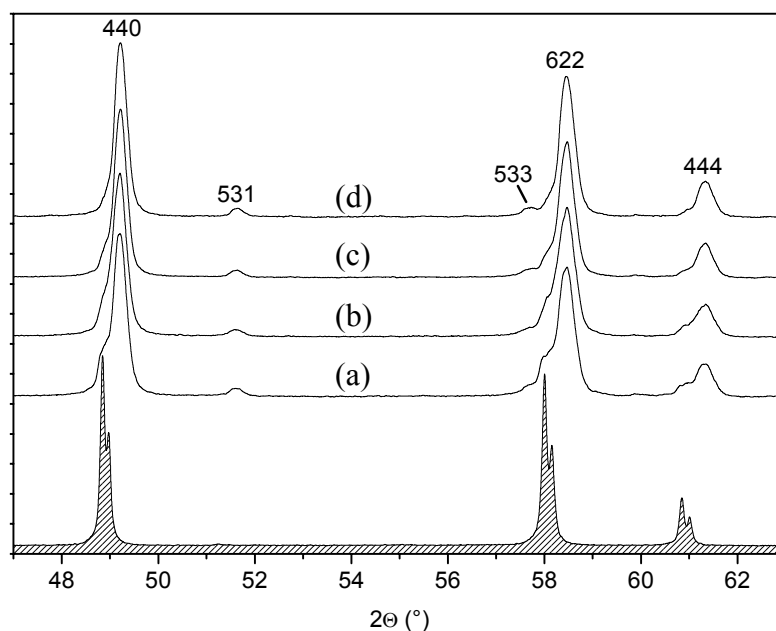
Cette étude a été conduite sur l'échange  $Pb^{2+}/Nd^{3+}$  à  $600^\circ C$  pour  $R_{éch} = 0.6$  et pour des durées d'échange allant de 5h à 100h. La comparaison des différents diffractogrammes X de la figure II.16 appelle plusieurs commentaires. Pour des durées d'échange aussi courtes que 5h, le taux de substitution est déjà important. Néanmoins, la forme très dissymétrique des raies traduit une certaine inhomogénéité. Cette dissymétrie est encore perceptible après 20h d'échange mais devient quasi-négligeable au bout de 60h. L'existence de cristallites dont la taille peut fluctuer d'un facteur 10 (figure II.3.b, page 52) est sans doute à l'origine de ces résultats. En effet, nous avons vu que l'augmentation de la taille d'un grain d'un facteur 10 revient à multiplier par 10 la durée de la réaction d'échange (cf. I.2).

L'augmentation des durées d'échange au-delà de 60h ne nous a pas permis d'améliorer significativement la finesse des raies de diffraction. Nous reviendrons par la suite sur ce que cela traduit au niveau structural.



**Figure II.15 : Dosage à l'échelle du cristallite par EDXS du pyrochlore  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  traité 2 fois dans  $NdBr_3$  à  $400^\circ C$  pendant 60h ( $R_{éch} = 1$ ) ; (a) forte concentration en ions  $Nd^{3+}$  ; (b) faible concentration en ions  $Nd^{3+}$**

Par ailleurs, nous avons optimisé l'échange  $Pb^{2+}/Nd^{3+}$  de 60h à  $600^\circ C$  au sein du pyrochlore  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  en augmentant le rapport  $R_{éch} = Nd / Pb$  de 0.6 à 1. Nous avons déterminé de manière systématique la valeur du paramètre de maille ainsi que le rapport atomique  $Nd / Pb$  de chaque phase obtenue.



**Figure II.16 : Superposition des diffractogrammes X de  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  (▨) après échange dans  $NdBr_3$  à  $600^\circ C$  ( $R_{éch} = 0.6$ ) pendant 5h (a), 10h (b), 20h (c) et 60h (d)**

Il est bien évident que l'augmentation de  $R_{éch}$  favorise la substitution des ions  $Pb^{2+}$  ( $r(Pb^{2+}[VIII]) = 1.29\text{Å}$ ) par les ions  $Nd^{3+}$  de taille plus petite ( $r(Nd^{3+}[VIII]) = 1.12\text{Å}$ ), ce qui entraîne, dans un premier temps, une diminution linéaire de la concentration en plomb et du paramètre de maille (figure II.17). Néanmoins, au-delà de  $R_{éch} = 0.75$ , il semble que ces deux valeurs tendent de manière asymptotique respectivement vers 0.3 atome de plomb par unité formulaire et  $10.465(1)\text{Å}$ . Certains de ces produits ont fait l'objet d'une détermination de densité sur poudre. Enfin, nous avons dosé par absorption atomique la concentration en ions  $Pb^{2+}$  récupérés de manière quantitative dans les eaux de lavage. Ces résultats, regroupés dans le tableau II.5, sont en bonne adéquation pour  $R_{éch} \leq 0.75$ .

Au-delà de cette valeur, l'excès de plomb contenu dans les eaux de lavage et la diminution de la densité sur poudre traduisent une décomposition partielle de la phase - identique à celle qui est observée lors d'échanges successifs - facilement détectable sur les diffractogrammes X sous la forme de raies de diffraction caractéristiques de la phase  $Ga_2O_3$  et d'une phase  $Ta_2O_5$  très mal cristallisée. Il est vraisemblable que l'échange total soit difficile à atteindre. Il conduirait par extrapolation à un paramètre de maille d'environ  $10.451\text{Å}$ .

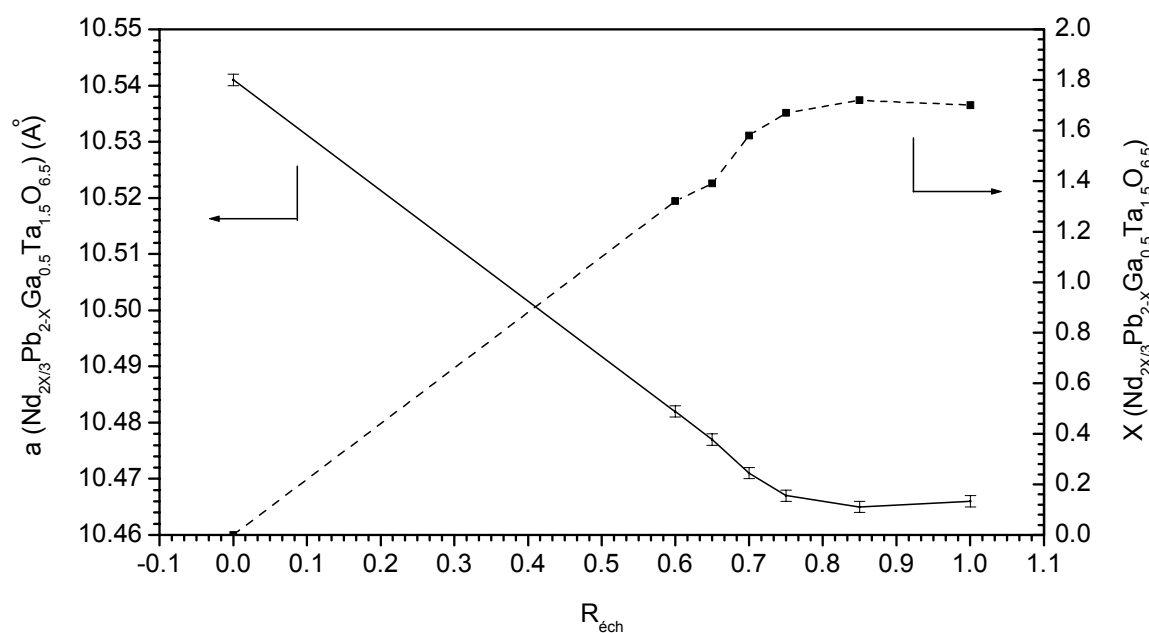


**Tableau II.5 : paramètres de maille, densités et dosages chimiques des pyrochlores  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  après échange chimique dans  $NdBr_3$  ( $T_{éch} = 600^\circ C$ ,  $t_{éch} = 60h$ ) pour différentes valeurs du rapport  $R_{éch} = Nd/Pb$  au sein du mélange réactionnel**

$R_{éch}$	$a_{exp}$ (Å)	Taux d'échange*	Densité $d_{exp}$ ( $g.cm^{-1}$ )	Dosage par ICPAES
0.60	10.482(1)	65%	-	$(Nd/Pb)_{atomique} = 1.3$
0.65	10.477(1)	70%	-	$(Nd/Pb)_{atomique} = 1.5$
0.70	10.469(1)	79%	7.48	$(Nd/Pb)_{atomique} = 2.5$
0.75	10.467(1)	83%	7.39	$(Nd/Pb)_{atomique} = 3.3$
0.85	10.461(1)	91%	7.21	$(Nd/Pb)_{atomique} = 4.0$
1.00	10.462(1)	-	-	$(Nd/Pb)_{atomique} = 3.8$

\* déduit du dosage par absorption atomique des ions  $Pb^{2+}$  récupérés dans les eaux de lavage

Dans la suite de ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la phase échangée à environ 83% ( $R_{éch} = 0.75$ ) pour laquelle nous avons considéré que le rapport taux d'échange / décomposition était acceptable. Dans ces mêmes conditions opératoires ( $T_{éch} = 600^\circ C$ ,  $t_{éch} = 60h$  et  $R_{éch} = 0.75$ ), nous avons réalisé la substitution des ions  $Pb^{2+}$  par les ions  $Ce^{3+}$  au sein de  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ . Après lavage, le produit est recuit 1 heure à  $500^\circ C$ , sous flux  $Ar/H_2$  (5%), de manière à éviter une éventuelle oxydation du cérium III.



**Figure II.17 : Evolution du paramètre de maille et du taux de substitution des pyrochlores lacunaires  $Nd_{2X/3}Pb_{2-X}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  en fonction de  $R_{éch} = Nd/Pb$  dans le mélange réactionnel ( $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5} + NdBr_3$ )**

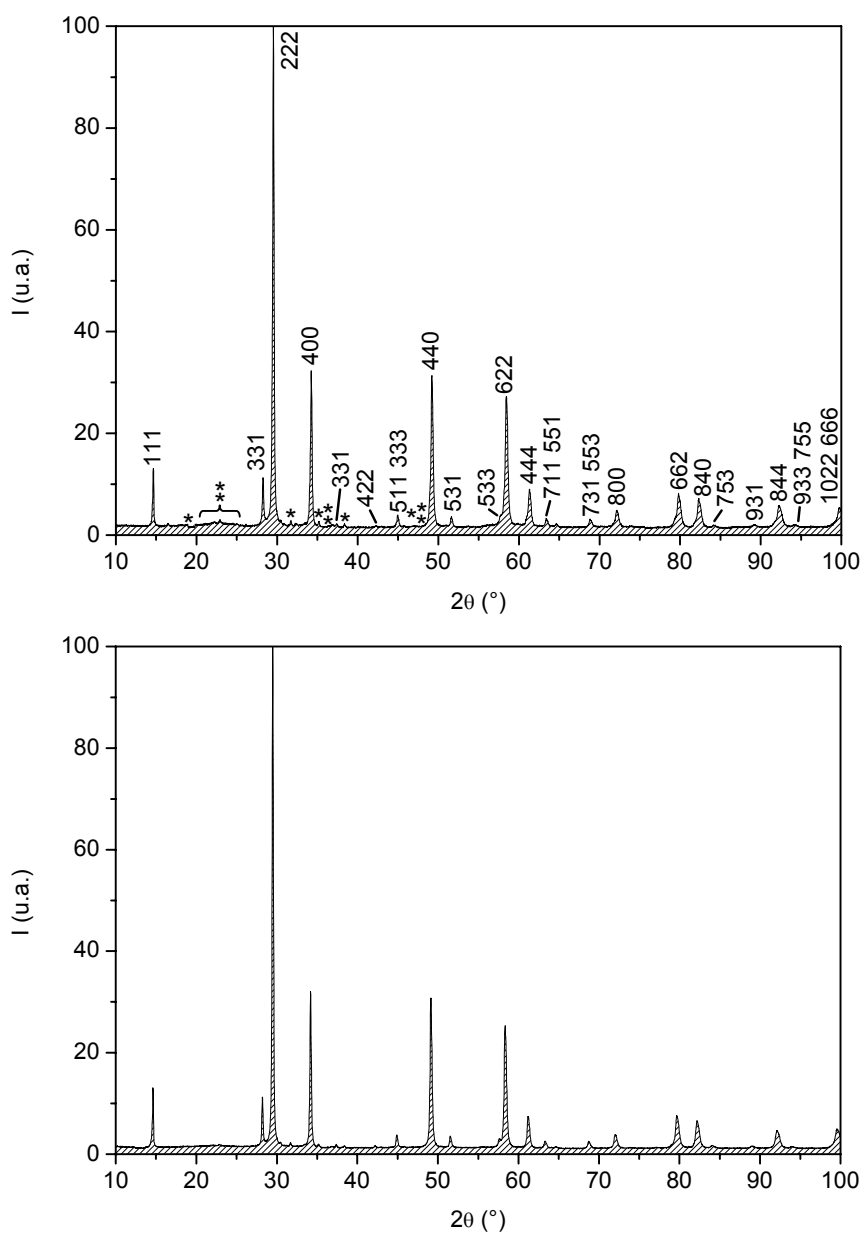
II.3.3.2 Caractérisation des pyrochlores  $Ln_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  ( $Ln = Nd, Ce$ )

L'échange chimique des ions  $Pb^{2+}$  par les ions  $Nd^{3+}$  ou  $Ce^{3+}$  dans la phase  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  se traduit en premier lieu par un net changement de couleur du jaune vif au vert très pâle ou au vert kaki, respectivement. Nous avons vérifié par diffraction des rayons X que l'on conservait bien la structure pyrochlore (figure II.18). Comme précédemment, la modification du sous-réseau  $Pb_2O'_{1/2}[O']_{1/2}$  est à l'origine d'une forte augmentation de l'intensité des raies de sur-structure (111), (311), (531)... que nous caractériserons dans le chapitre III. L'affinement des paramètres de maille a été réalisé par analyse de profil conduisant respectivement aux valeurs 10.467(1) et 10.481(1) Å, à comparer avec la valeur initiale de 10.5407(2) Å pour la phase  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ . Elles sont d'autant plus faibles que la taille du cation substitué à l'ion  $Pb^{2+}$  est petite. La diminution du paramètre de maille est de 0.7 % dans le cas de  $Nd^{3+}$  et de 0.6 % dans le cas de  $Ce^{3+}$ .

On note la présence sur les diffractogrammes de faibles quantités de  $Ga_2O_3$  et de  $Ta_2O_5$  que nous prendrons en compte dans la suite de l'étude. Après affinement structural (chapitre III) puis analyse quantitative (cf. annexe C), la quantité de  $Ga_2O_3$  a été évaluée à 1.0 % massique pour le produit échangé dans  $NdBr_3$  et à 0.6 % massique pour le produit échangé dans  $CeBr_3$ . En revanche, la quantité de  $Ta_2O_5$  est plus difficile à préciser à cause de la mauvaise cristallinité de l'impureté.

La composition chimique de ces deux phases a été déterminée par dosage ICPAES au SCA. Les résultats obtenus sur la moyenne de 6 dosages successifs sont regroupés dans le tableau II.6. La stœchiométrie en oxygène a été calculée de manière à rendre compte de la neutralité électrique. Nous avons dans un premier temps fixé la somme des cations  $Ga^{3+}$  et  $Ta^{5+}$  à 2 par unité formulaire  $A_{2-x}B_2O_{7-y}$ . On observe alors une diminution du taux d'occupation des cations  $Ln$  et  $Pb$  et des atomes d'oxygène  $O'$  dans les tunnels (tableau II.6). Cependant, ce résultat ne tient pas compte de la présence des impuretés  $Ga_2O_3$  et  $Ta_2O_5$ . Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, la quantité de  $Ga_2O_3$  est de 1 % pour l'échantillon traité dans  $NdBr_3$  et de 0.6 % pour l'autre. Nous avons alors admis que le rapport  $Ga/Ta$  restait constant dans la phase pyrochlore au cours de l'échange. Nous obtenons finalement les compositions  $Nd_{1.10(2)}Pb_{0.33(1)}Ga_{0.47(5)}Ta_{1.53(2)}O_{6.51}$  et  $Ce_{1.09(3)}Pb_{0.35(1)}Ga_{0.49(2)}Ta_{1.51(2)}O_{6.495}$ .

Nous avons confirmé ces résultats par une mesure de densité sur poudre dont les valeurs sont respectivement 7.33(1) et 7.39(1)  $g.cm^{-3}$ . La formule chimique de ces deux phases sera arbitrairement approximée à  $Ln_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  ( $Ln^{3+} = Ce^{3+}$  ou  $Nd^{3+}$ ) dans la suite de notre étude. Les pourcentages massiques des impuretés, déterminés par analyse quantitative et dosage chimique, sont de 1% en  $Ga_2O_3$  et 7.6% en  $Ta_2O_5$  pour le produit échangé dans  $NdBr_3$  et respectivement de 0.6% et 4.6% pour le produit échangé dans  $CeBr_3$ . On observe que le taux d'atomes d'oxygène O' par unité formulaire n'est pas modifié par les réactions d'échange.



**Figure II.18 : Diffractogrammes X à 298K des phases  $Nd_{1.10(2)}Pb_{0.33(1)}Ga_{0.47(5)}Ta_{1.53(2)}O_{6.5}$  (en haut) et  $Ce_{1.09(3)}Pb_{0.35(1)}Ga_{0.49(2)}Ta_{1.51(2)}O_{6.5}$  (en bas) (\* =  $Ga_2O_3$ , \*\* =  $Ta_2O_5$ )**

**Tableau II.6 : Dosage chimique des cations par ICPAES dans le pyrochlore  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  échangé dans  $NdBr_3$  ou  $CeBr_3$  ( $T_{éch} = 600^\circ C$ ,  $t_{éch} = 60h$  et  $R_{éch} = 0.75$ ) (\* somme des cations  $Ga^{3+}$  et  $Ta^{5+}$  ramenée à 2)**

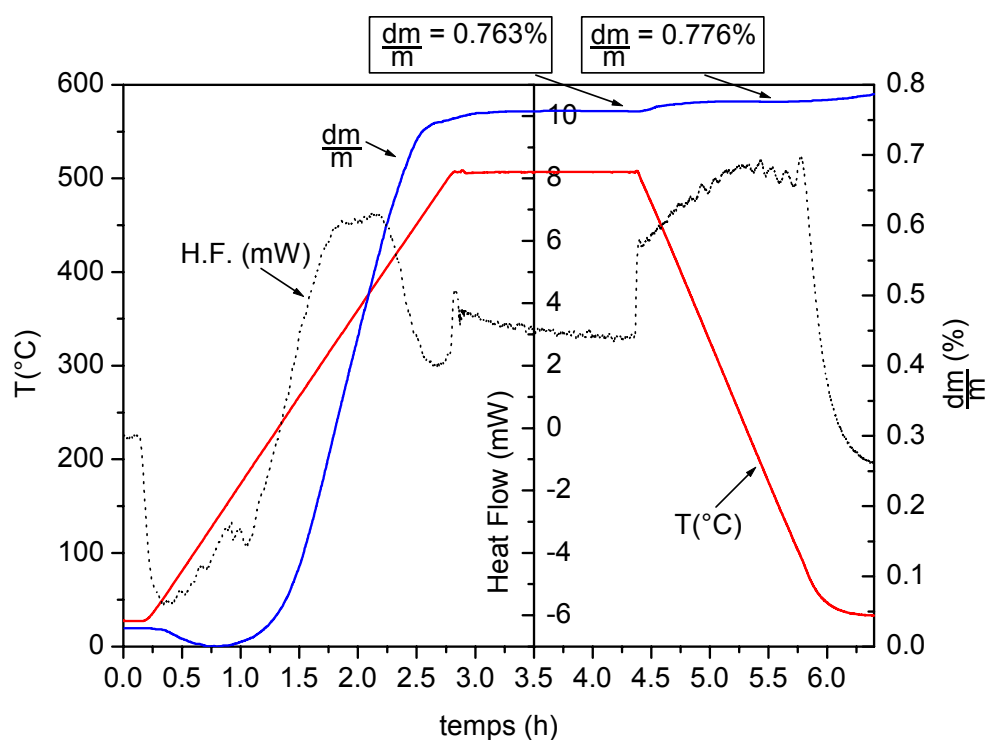
	$Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ échangé dans $NdBr_3$					$Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ échangé dans $CeBr_3$				
	Nd	Pb	Ga	Ta	O	Ce	Pb	Ga	Ta	O
Moy. Massiq.	22.2%	9.7%	5.4%	44.6%	-	22.6%	10.7%	5.5%	44.1%	-
Ecart Type	0.4	0.3	0.4	0.5	-	0.5	0.2	0.2	0.6	-
Moy. Atomiq. *	0.95(2)	0.29(1)	0.48(4)	1.52(2)	6.24	1.00(3)	0.32(1)	0.49(2)	1.51(2)	6.33
Comp. Chim. Proposées	$Nd_{1.10(2)}Pb_{0.33(1)}Ga_{0.47(5)}Ta_{1.53(2)}O_{6.51}$ + 0.04(1) $Ga_2O_3$ + 0.12(1) $Ta_2O_5$					$Ce_{1.09(3)}Pb_{0.35(1)}Ga_{0.49(2)}Ta_{1.51(2)}O_{6.495}$ + 0.02(1) $Ga_2O_3$ + 0.07(1) $Ta_2O_5$				

Comme dans le cas de l'échange du plomb par le strontium dans la phase  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$ , une image MEB de la phase  $Nd_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  (figure II.11, page 65) met encore en évidence quelques cristallites dont la taille dépasse quelques microns. On peut craindre une certaine inhomogénéité de type core-shell surtout dans le cas où l'on a recours à une seule réaction d'échange. Néanmoins, leur nombre est peu élevé. Une majorité très importante des cristallites a en effet une taille inférieure au micromètre, ce qui justifie que l'on puisse réaliser une analyse quantitative à partir des diffractogrammes X sans tenir compte d'une correction de micro absorption pour chaque phase dans les échantillons (cf. annexe C).

### II.3.3.3 Réactivité à moyenne température de $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ sous conditions oxydantes

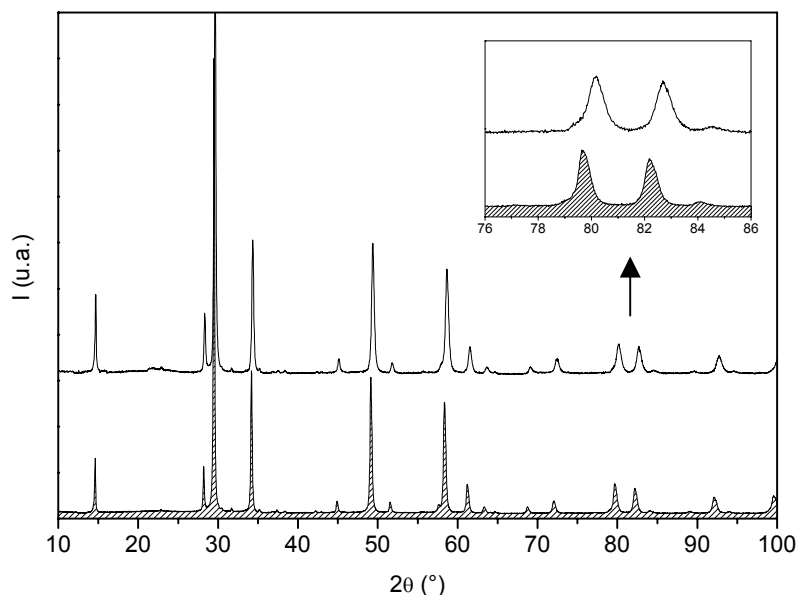
La figure II.19 représente le diagramme d'analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) sous courant d'oxygène de la phase  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  préalablement recuite sous  $Ar/H_2$  (5%) à  $500^\circ C$ . On observe une légère perte de masse jusqu'à  $120^\circ C$  que nous avons attribuée à une très faible perte d'eau de surface (moins de 0.02 molécule par unité formulaire). L'oxydation débute dès  $150^\circ C$  et l'augmentation de masse atteint 0.763% à  $500^\circ C$ . Après refroidissement, elle est finalement de 0.776%. Compte tenue de la présence de 5.2% massique d'impureté  $Ga_2O_3$  et  $Ta_2O_5$  dans l'échantillon, nous obtenons comme composition chimique finale :  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.84}$ .

La courbe d'ATD montre que la réaction d'oxydation est exothermique. L'oxydation reste partielle puisque seulement 62% du cérium passe au degré d'oxydation IV. La couleur du composé récupéré à température ambiante a peu évolué. Le produit oxydé est très légèrement plus pâle.



**Figure II.19 : Thermogramme sous courant d'oxygène du pyrochlore  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  préalablement échangé dans  $CeBr_3$  ( $T_{éch} = 600^\circ C$ ,  $t_{éch} = 60h$  et  $R_{éch} = 0.75$ ) et recuit à  $500^\circ C$  sous  $Ar/H_2$  (5%) après lavage. La ligne pointillée représente la courbe thermique différentielle.**

La figure II.20 permet de comparer les diffractogrammes X du produit avant et après recuit à  $500^\circ C$  sous oxygène. On constate nettement un décalage des pics de diffraction vers les grands angles, ce qui traduit une diminution du paramètre de maille. Un affinement donne en effet la valeur  $a = 10.428(1) \text{ \AA}$  pour la phase oxydée, soit une diminution de 0.5% par rapport au produit initial. Cette contraction de la maille peut être attribuée à l'oxydation d'une partie du cérium trivalent en cérium tétravalent de taille plus petite.



**Figure II.20 : Comparaison des diffractogrammes X des phases  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  (▨) et  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.84}$  (-)**

### II.3.4 Bilan et Conclusion

De nouvelles phases pyrochlores lacunaires de composition  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$ ,  $Sr_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  et  $Ln_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  ( $Ln = Nd, Ce$ ) ont été préparées, respectivement, par une réaction d'échange dans  $SrBr_2$  à  $700^\circ C$  à partir de  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$ , par une réaction d'échange dans  $SrBr_2$  à  $600^\circ C$  à partir de  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  et par une réaction d'échange dans  $LnBr_3$  à  $600^\circ C$  à partir du pyrochlore  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ . L'étude de leur structure fera l'objet du chapitre III.

Les réactions d'échange de  $Pb^{2+}$  par  $Sr^{2+}$  bien qu'apparemment plus difficiles car elle nécessitent la présence de lacunes de plomb de manière à ce qu'un régime de diffusion extrinsèque puissent s'établir, peuvent néanmoins permettre, grâce à une seconde réaction d'échange à  $600^\circ C$  ou un taux de lacunes important, de tendre vers un taux d'échange proche de 100%. En revanche, la substitution par les terres rares est plus aisée même au sein d'une phase pyrochlore stœchiométrique en plomb car elle conduit à la création de lacunes cationiques dès le début de la réaction. Le taux d'échange reste néanmoins limité. Il augure d'une coordinence VII ou VIII des terres rares.

## II.4 Conclusion

La préparation d'un nouveau pyrochlore au plomb exempt d'atome d'oxygène O' a été obtenue par désintercalation du plomb sous atmosphère réductrice. Par ailleurs, de nouvelles phases pyrochlores lacunaires ont été obtenues par réaction d'échange dans des sels de bromure fondu. Nous nous sommes limités dans ce chapitre à la présentation des résultats qui ont conduit à préparer des phases au strontium, au néodyme et au cérium à partir de pyrochlores de type  $Pb_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}$ . Plus généralement, ces réactions d'échange peuvent s'appliquer aux alcalino-terreux et aux terres rares de grandes tailles. Par contre, quelques tentatives pour échanger le plomb par le magnésium, le calcium ou bien l'ytterbium dont les tailles sont plus petites, ont conduit à des réactions de décomposition. Nous avons aussi tenté de reproduire ces réactions d'échange dans le pyrochlore  $Pb_{1.9}Zr_{0.8}Ta_{1.2}O_{6.5}$ , sans succès. Ces tentatives infructueuses montrent la difficulté de la mise en œuvre de ces réactions d'échange et l'importance du choix du système chimique.

Finalement, les nouvelles phases  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$ ,  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$ ,  $Sr_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  et  $Ln_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  ( $Ln = Nd, Ce$ ) ont fait l'objet d'une caractérisation structurale présentée au chapitre III. Leur stabilité thermique et leur aptitude à la conduction des ions  $O^{2-}$  seront étudiées au chapitre IV. Notamment, la phase au cérium montre une étonnante réactivité sous atmosphère oxydante qui conduit à s'interroger sur ses potentialités.

## Références bibliographiques du chapitre II

- [1] F. Beech, W. Michaela Jordan, C.R.A. Catlow, A. Santoro, B.C.H. Steele, *J. Solid State Chem.*, 77 (1988), 322
- [2] A.W. Sleight, *Mat. Res. Bull.*, 4 (1969), 377
- [3] L.G. Nikiforov, V.V. Ivanova, Yu. N. Venevtsev, G.S. Zhdanov, *Neorganicheskie Materialy*, 4(3) (1968), 381
- [4] M. Pouchard, L. Rabardel, P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* 6 (1971), 1325.
- [5] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963), 3533; *J. Chem. Educ.*, 45 (1968), 581 et 643
- [6] B. Dunn, G.C. Farrington, *Sol. State Ionics*, 9 & 10 (1983), 223
- [7] C. Michel, A. Guyomarc'h, A. Deschanvres, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.*, 13 (1978), 197
- [8] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963), 1397
- [9] J.H. Ammeter, H.B. Bürgi, J.C. Thibeault et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978), 3686
- [10] M.H. Whangbo et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978), 6093
- [11] Programme *CAESAR* (J. Ren, W. Liang, M.-H. Whangbo, *Crystal and Electronic Structure Analysis Using CAESAR*, (1998), <http://www.PrimeC.com/>.)
- [12] J. K. Burdett, *Chemical Bonding in Solids*, Oxford University Press, New York (1995)
- [13] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, New York, (1988)
- [14] J.-L. Rivail, *Elements de Chimie Quantique*, InterEditions/Editions du CNRS (1989)
- [15] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23 (1955), 1833
- [16] T. Hughbanks et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983), 3528



# Chapitre III

## Détermination structurale des pyrochlores $A_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}$ (A = Pb, Sr ou $Ce_{2/3}$ ). Caractérisation de défauts cationiques et anioniques.

<b>III.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>82</b>
<b>III.2</b>	<b>Affinements structuraux des phases <math>Pb_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}</math></b>	<b>83</b>
III.2.1	Etude préliminaire des pyrochlores $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$ et $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$	84
III.2.2	Désordre cationique dans $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$	87
III.2.3	Conclusion	92
<b>III.3</b>	<b>Affinements structuraux des phases échangées en milieu sel fondu</b>	<b>92</b>
III.3.1	Etude de la phase $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$	92
III.3.2	Etude de la phase $Sr_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$	96
III.3.3	Etude des pyrochlores lacunaires au cérium	98
III.3.3.1	Le pyrochlore $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$	99
III.3.3.2	Le pyrochlore $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.84}$	103
<b>III.4</b>	<b>Validation des modèles structuraux pour les pyrochlores <math>A_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}</math> (A = Pb, Sr ou <math>Ln_{2/3}</math>)</b>	<b>106</b>
III.4.1	Spectroscopie vibrationnelle infrarouge	106
III.4.1.1	$Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$	107
III.4.1.2	$Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$	108
III.4.1.3	$Nd_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$	109
III.4.2	Etude de $La_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ à l'aide de la sonde ponctuelle $Eu^{3+}$	110
<b>III.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>112</b>
	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE III</b>	<b>114</b>

## Chapitre III Détermination structurale des pyrochlores $A_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}$ (A = Pb, Sr ou $Ce_{2/3}$ ). Caractérisation de défauts cationiques et anioniques.

### III.1 Introduction

Le chapitre précédent décrit la préparation de la nouvelle phase  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  par désintercalation du plomb de  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  ainsi que l'obtention de nouveaux pyrochlores par substitution en milieu sel fondu du plomb par le strontium ou par les terres rares (Nd, Ce). Ces méthodes de préparation reposent notamment sur la mobilité ionique des éléments chimiques présents dans les tunnels de la structure. Ainsi, il est apparu que les caractéristiques structurales de ces phases présentaient certaines particularités (élargissement des raies des diffractogrammes X) qui pourraient être attribuées à un certain degré de désordre dans le sous-réseau lacunaire  $A_2O'$ . Nous avons donc réalisé une étude structurale complète des sous-réseaux cationiques et anioniques à partir des diffractogrammes de rayons X et de neutrons. En effet, compte tenu du faible pouvoir de diffusion des rayons X de l'oxygène par rapport notamment au plomb et au tantale, les diffractogrammes X ne permettent pas de déterminer avec précision la position des atomes d'oxygène. C'est pourquoi, nous avons fait appel à la diffraction des neutrons, sachant que les sections efficaces de diffusion neutronique des éléments de cette étude sont comparables ( $\sigma_O = 4.23$  barn ( $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ ),  $\sigma_{Ga} = 6.67$ ,  $\sigma_{Ta} = 6.00$ ,  $\sigma_{Pb} = 11.10$ ,  $\sigma_{Sr} = 6.19$ ,  $\sigma_{Ce} = 2.94$ ). Nous nous attacherons à comparer d'un point de vue cristallographique ces phases avec les phases pyrochlores lacunaires de type  $A_{2-X}B_2O_6O'_{1-Y}$  décrites au paragraphe I.4.3.2. Cette étude sera confortée par des analyses de spectroscopie infrarouge et de fluorescence à l'aide d'une sonde locale (dopage par l'ion  $Eu^{3+}$ ).

### III.2 Affinements structuraux des phases $Pb_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}$

La quantité de produit requise pour les expériences de neutrons, environ 4g, est préparée en une seule fois pour la phase  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ . L'obtention du pyrochlore  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  est plus délicate car la réaction est exothermique et peut entraîner une décomposition de la phase. La quantité requise de produit a donc été obtenue en mélangeant plusieurs échantillons dont nous avons préalablement vérifié la pureté phasique. Cet échantillon n'a pas été dosé et n'a pas été utilisé pour l'acquisition du diffractogramme X. Nous lui avons préféré l'échantillon décrit et caractérisé aux paragraphes II.2.2 et II.2.3.

Les montages expérimentaux pour l'acquisition des diffractogrammes de rayons X et de neutrons sont décrits dans l'annexe A. Les affinements structuraux par la méthode de Rietveld ont été mis en oeuvre à l'aide du programme Rietica [1]. Le fond continu est modélisé par un polynôme d'ordre 5 en  $2\theta$ . La fonction analytique utilisée pour rendre compte de la forme des raies de diffraction est une fonction de type Voigt (pour les neutrons) ou Pseudo-Voigt (pour les rayons X), l'évolution angulaire de leur largeur à mi-hauteur étant déterminée par la fonction de Caglioti. Le paramètre de maille est déterminé à partir du diffractogramme de rayons X et contraint à cette valeur pour l'affinement à partir des diffractogrammes de neutrons. Dans le cas des diffractogrammes X, les paramètres structuraux sont affinés simultanément à l'exception des facteurs de déplacement du plomb et des oxygènes qui sont fixés à  $1 \text{ \AA}^2$ . A cause de leur forte corrélation avec les différents paramètres, leur affinement est finalement obtenu en fixant les taux d'occupation et les variables positionnelles. Dans le cas des diffractogrammes de neutrons, les positions et taux d'occupation des cations situés au voisinage d'une position 8b vacante sont contraints aux valeurs déterminées préalablement par diffraction X. En effet, ces paramètres et ceux des oxygènes de type O' sont trop fortement corrélés pour pouvoir être affinés indépendamment les uns des autres. Les diffractogrammes X et les diffractogrammes de neutrons font apparaître, sauf mention contraire, respectivement 42 et 65 réflexions dans les domaines angulaires explorés.

Rappelons le repère que nous avons choisi pour les pyrochlores  $A_2B_2O_7$  (chapitre I) : au sein du groupe  $Fd\bar{3}m$ , l'origine est située en  $\bar{3}m$  (choix n°2) et les cations A et B sont placés respectivement sur les sites 16d ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) et 16c (0,0,0). Les atomes d'oxygène sont alors en positions 48f ( $u, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ ) et 8b ( $\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$ ).

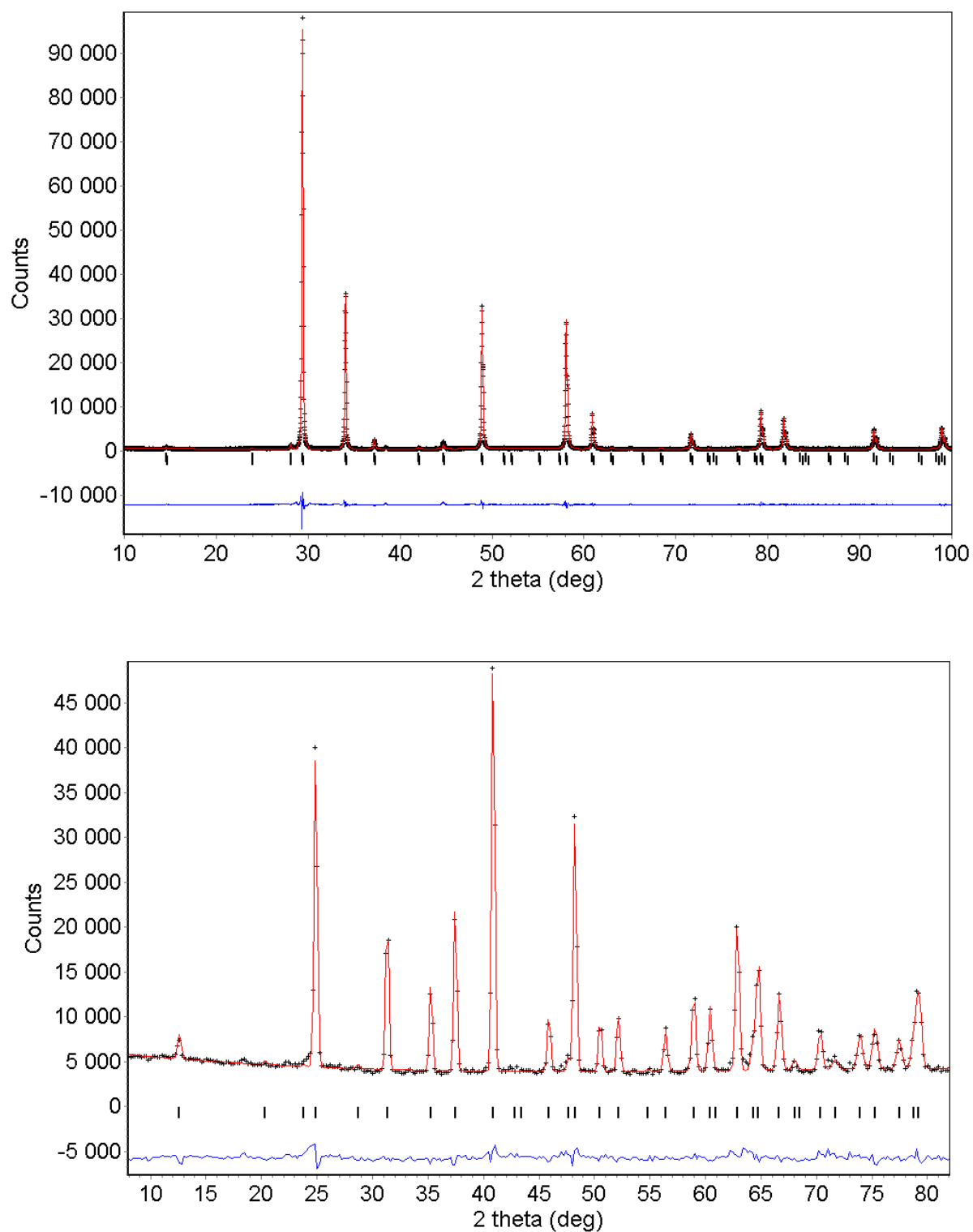
### III.2.1 Etude préliminaire des pyrochlores $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$ et $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$

Nous avons d'abord vérifié à partir des diffractogrammes X que chaque atome était situé sur son site régulier. En particulier, nous avons essayé de translater l'atome de plomb du site 16d vers de nouveaux sites 32e (x,x,x), 96g (x,x,z) ou 96h (0, y,  $\bar{y}$ ) – cas de nombreuses phases non-stœchiométriques (cf. I.4.3.2 & I.4.3.3) – mais toute tentative de déplacement d'un atome hors de son site régulier entraîne une augmentation des facteurs de mérite, ce qui est cohérent avec l'étude structurale de Beech *et al.* [2] sur la solution solide pyrochlore  $Pb_{1+x}Ta_2O_{6+x}$  ( $1/3 \leq X \leq 3/5$ ).

Les affinements des diffractogrammes de rayons X et de neutrons (41 réflexions) ont donc été entrepris avec les positions atomiques habituelles. Les variables structurales sont le paramètre de maille et la position des atomes d'oxygène en site 48f (u,  $1/8, 1/8$ ). Les taux d'occupation des atomes Pb et O' – dans le cas des affinements à partir des diffractogrammes X, nous avons contraint le taux d'occupation des atomes O' de manière à rendre compte de la neutralité électrique – et les facteurs de déplacement de chaque atome ont finalement été affinés. Les résultats du calcul sont rapportés dans le tableau III.1. Le facteur de déplacement anisotrope des ions  $Pb^{2+}$  est tout à fait compatible avec les valeurs observées dans la littérature [2].

**Tableau III.1 : Affinements des paramètres structuraux, taux d'occupation, facteurs de déplacement et facteurs de confiance pour les pyrochlores  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$  et  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$**

	$Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$	$Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$	
	Rayons X	Rayons X	Neutrons
a (Å)	10.5397(2)	10.5407(2)	10.5407
u(O(48f))	0.3139(5)	0.3146(6)	0.3148(4)
<i>Occupation du site (atome/formule)</i>			
Pb	1.76(2)	1.93(2)	1.99(5)
O'	0.46(2)	0.43(2)	0.53(3)
<i>Facteurs de déplacement anisotrope Pb</i>			
$\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33}$	0.0029(2)	0.0034(2)	0.0039(4)
$\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23}$	-0.0015(1)	-0.0014(2)	-0.0010(3)
<i>Facteurs de déplacement isotrope (Å<sup>2</sup>)</i>			
B(Ga)/B(Ta)	0.42(7)	0.51(5)	0.49(14)
B(O)/B(O')	0.5(2)	0.6(2)	0.38(9)/1.9(5)
<i>Facteurs de confiance</i>			
R <sub>p</sub>	0.052	0.065	0.042
R <sub>wp</sub>	0.073	0.096	0.056
$\chi^2$	5.6	9.4	19.0
Nombre de variables affinées N	19	19	18



**Figure III.1 : Diffractogrammes de rayons X (en haut) et de neutrons (en bas) expérimentaux (croix) et calculés (lignes continues) de  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ , ainsi que leur fonction différence. Les positions des pics de Bragg sont également indiquées par des tirets verticaux**

**Tableau III.2 : Distances et angles interatomiques calculés à partir des paramètres structuraux du tableau III.1**

<i>Pb<sub>2</sub>Ga<sub>0.5</sub>Ta<sub>1.5</sub>O<sub>6.5</sub></i>					
<i>B-O (Å) (x6)</i>	<i>Pb-O (Å) (x6)</i>	<i>Pb-O' (Å) (x1)</i>	<i>B-O-B (°)</i>	<i>Pb-O-Pb (°)</i>	<i>O-B-O (°)</i>
1.984(2)	2.700(4)	2.282(1)	139.8(3)	92.7(2)	90.9(3)
<i>Pb<sub>1.75</sub>Ga<sub>0.3</sub>Ta<sub>1.7</sub>O<sub>6.45</sub></i>					
<i>B-O (Å) (x6)</i>	<i>Pb-O (Å) (x6)</i>	<i>Pb-O' (Å) (x1)</i>	<i>B-O-B (°)</i>	<i>Pb-O-Pb (°)</i>	<i>O-B-O (°)</i>
1.981(2)	2.705(4)	2.282(1)	140.2(3)	92.9(2)	90.6(2)

Le taux d'occupation des ions  $Pb^{2+}$ , légèrement inférieur à 2 d'après l'affinement du diffractogramme X de  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ , est en accord avec le dosage chimique et la mesure de la masse spécifique (II.2.3). La figure III.1 permet de comparer les points expérimentaux et les profils calculés à partir des diffractogrammes de rayons X et de neutrons de  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ .

Le calcul des distances interatomiques (tableau III.2) à partir des valeurs expérimentales fait apparaître des distances Pb-O' particulièrement courtes ( $\sim 2.28\text{Å}$ ). Elles témoignent des fortes interactions au sein du sous-réseau lacunaire de type anticristoballite  $A_2O'$ . La différence très importante entre les distances Pb-O ( $\sim 2.70\text{Å}$ ) et Pb-O', résultant de la relaxation des atomes d'oxygène en site 48f, valide la description de la structure en termes de sous-réseaux  $A_2O'$  et  $B_2O_6$  que nous avons donnée au chapitre I. La faible interaction électrostatique entre ces deux sous-réseaux est ainsi à l'origine de la désintercalation des atomes Pb et O' décrite auparavant.

Le calcul de la somme des valences des liaisons ("bond valence sum" : BVS [3,4]) souligne à l'évidence que les atomes de plomb sont en coordinence pyramidale 1+6 (BVS $\sim 1.86$ ), comme de nombreux travaux l'ont déjà montré. Les ions  $Pb^{2+}$  auraient une BVS de l'ordre de 1.2 en coordinence 6, ce qui est difficilement acceptable, et en coordinence 2+6, ils auraient une BVS beaucoup trop grande de l'ordre de 2.5.

On comprend aisément que la phase  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$  ne présente pas d'ordre à longue distance dans le sous réseau  $Pb_{1.75}[Pb]_{0.25}O'_{0.45}[O']_{0.55}$  dans la mesure où les lacunes de plomb sont distribuées au hasard (cf. I.4.3.2), il est en revanche clair qu'une phase de composition

$Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  parfaitement stœchiométrique devrait être décrite dans le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  (cf. I.4.3.1) dans lequel les atomes d'oxygène O' et les lacunes [O'] sont répartis de manière ordonnée pour rendre compte de la coordinence 1+6 du plomb. Toute tentative d'affinement du diffractogramme de neutrons dans ce groupe d'espace a échoué, ce que nous avons attribué à la sous-stœchiométrie en plomb déjà mentionnée auparavant.

### III.2.2 Désordre cationique dans $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$

L'affinement structural à partir du diffractogramme X de la phase  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  exempte d'atome d'oxygène O' conduit à des résultats très différents. Les différentes hypothèses structurales, les facteurs de mérite associés, ainsi que le nombre N de paramètres affinés indépendants sont rassemblés dans le tableau III.3. Nous avons tout d'abord placé tout le plomb en site 16d, ce qui conduit notamment à ne pas rendre compte des intensités des raies aux petits angles. L'affinement du taux d'occupation conduit alors à une forte diminution de la quantité d'ions  $Pb^{2+}$  en site 16d (hypothèse (1)).

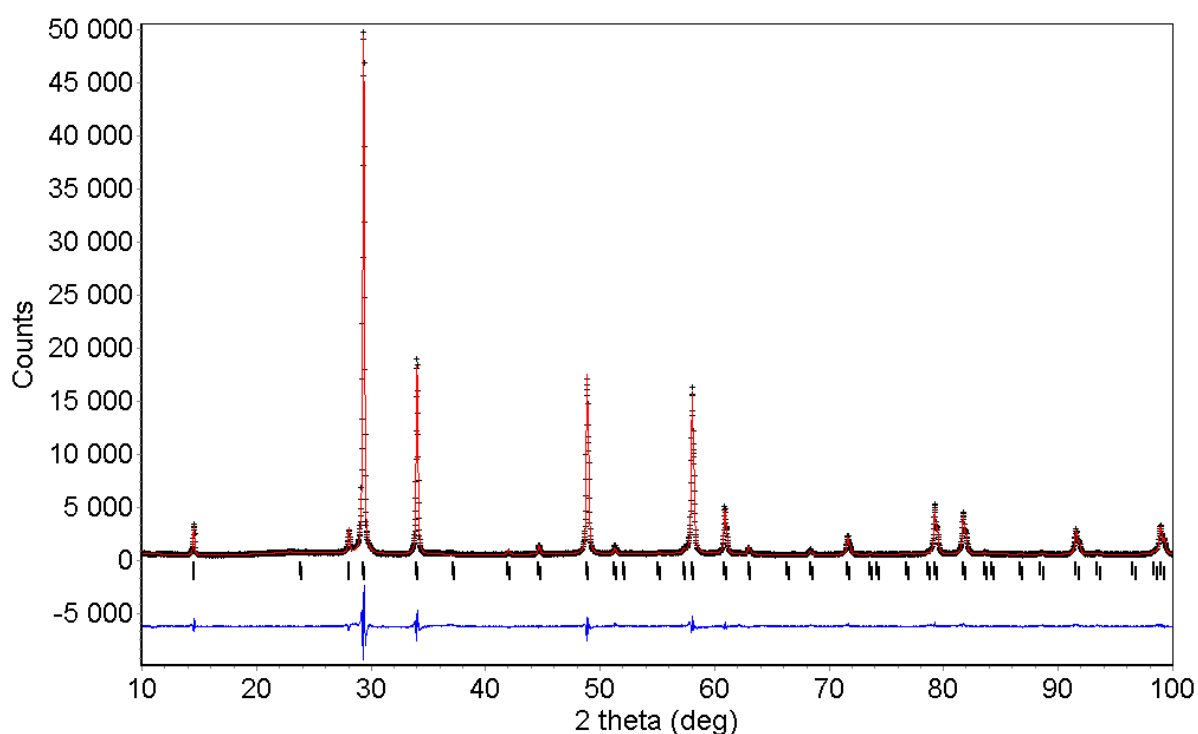
Nous avons finalement déplacé une partie des atomes de plomb en direction de sites 8b non occupés par un atome d'oxygène de manière à diminuer les interactions électrostatiques répulsives entre cations  $Pb^{2+}$ . Le déplacement d'une partie des ions  $Pb^{2+}$  en sites 32e ou 96g (hypothèses (2) et (3)) conduit d'une part à sous-évaluer leur quantité, et d'autre part à un facteur de déplacement important. Finalement, le déplacement des ions  $Pb^{2+}$  dans deux sites 96g différents, de part et d'autre d'une position cristallographique 8b, en direction de la position 16d ou du site 32e ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ) lacunaire permet de rendre compte à la fois de l'intensité diffractée et de la stœchiométrie cationique dans la phase (hypothèse (4)).

**Tableau III.3 : Modèles structuraux proposés et facteurs de confiance Rietveld des affinements réalisés à partir du diffractogramme X du pyrochlore  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$**

Formulation chimique	Nouveau site de $Pb^{2+}$	$u(O(48f))$	$R_p$	$R_{wp}$	$\chi^2$	N
(1) $Pb_{1.15(1)}^{16d}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$		0.323(1)	0.060	0.087	7.6	17
(2) $Pb_{1.08(1)}^{16d}Pb_{0.18(2)}^{32e}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$	(0.41(2),0.41(2),0.41(2))	0.312(1)	0.056	0.076	5.8	21
(3) $Pb_{1.06(1)}^{16d}Pb_{0.23(3)}^{96g}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$	(0.44(1),0.44(1),0.36(1))	0.318(1)	0.054	0.076	5.7	22
(4) $Pb_{1.06(1)}^{16d}Pb_{0.20(3)}^{96g^1}Pb_{0.21(3)}^{96g^2}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$	(0.44(1),0.44(1),0.40(1)) (0.30(1),0.30(1),0.24(1))	0.314(1)	0.048	0.065	4.3	25

Les facteurs de déplacement des ions  $Pb^{2+}$  déplacés en sites 96g ont été contraints à être égaux. Nous avons affiné leur valeur à environ  $6 \text{ \AA}^2$ . Cette valeur élevée suggère un désordre cationique très important. La densité électronique selon l'axe ternaire [111] peut plus justement s'interpréter en termes de probabilité de présence des ions  $Pb^{2+}$  au voisinage de cet axe.

Les points expérimentaux, ainsi que le profil calculé et la fonction différence correspondant à l'affinement final sont représentés sur la figure III.2. Les résultats complets sont rapportés au tableau III.4.



**Figure III.2 : Diffractogramme de rayons X expérimental (croix) et calculé (ligne continue) de  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$ , ainsi que leur fonction différence (en bas). Les positions des pics de Bragg sont également indiquées par des tirets verticaux**

Notons que des valeurs aussi élevées pour des facteurs de déplacement, bien que peu communes, ont déjà été observées dans certaines phases pyrochlores lacunaires présentant des défauts similaires. Ainsi, dans les phases  $A_{0.4}Bi_{0.8}Ta_2O_{6.4}$  ( $A^+ = Cs^+$  ou  $Rb^+$ ), les facteurs de déplacement sont compris entre 3 et  $6 \text{ \AA}^2$  [5]. Dans  $K_{0.51}Sb_{0.67}^{3+}Sb_2^{5+}O_{6.26}$ , le déplacement des ions  $K^+$  dans des sites 32e (0.393, 0.393, 0.393) et 96g (0.355, 0.355, 0.329) conduit aussi à



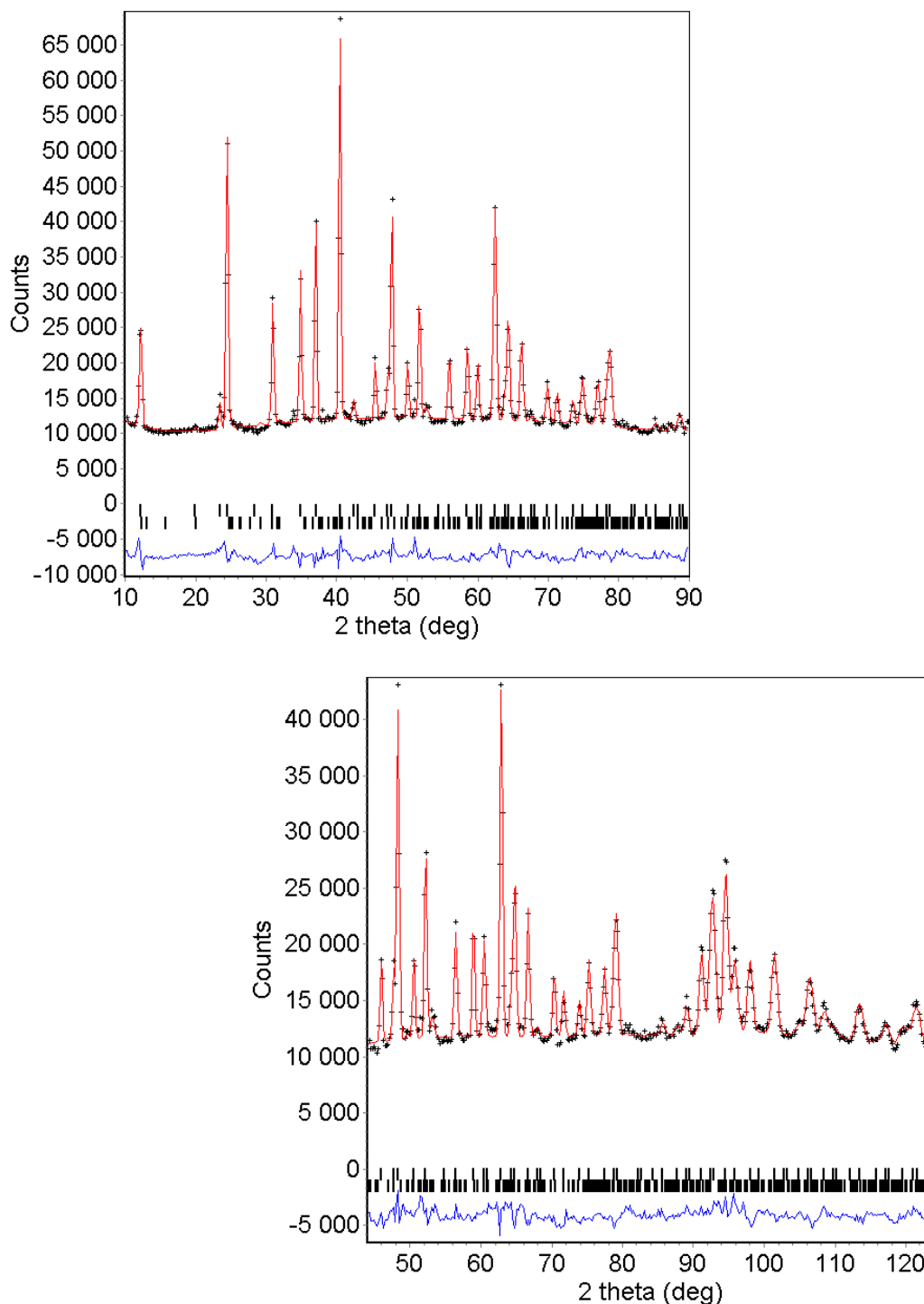
des facteurs de déplacement de l'ordre de  $2 \text{ \AA}^2$  [6], ce qui est beaucoup compte tenu de la grande taille des ions  $K^+$  et du petit paramètre de maille de  $10.299 \text{ \AA}$  de cette phase (contre  $10.534 \text{ \AA}$  pour  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$ ). Dans  $Tl_{0.51}Sb_{0.71}^{3+}Sb_2^{5+}O_{6.32}$ , le facteur de déplacement des ions  $Tl^+$  atteint environ  $3 \text{ \AA}^2$  [7].

**Tableau III.4 : Résultat final de l'affinement structural du diffractogramme X de  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$   $R_p = 0.048$ ,  $R_{wp} = 0.065$ ,  $\chi^2 = 4.3$**

Atome	Site	X	y	z	$B_{iso}$ ou $B_{\text{eq}}^*$ ( $\text{\AA}^2$ )	Occupation du site (atome/formule)
Pb	16d	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.85*	1.06(1)
Pb	96g	0.44(1)	0.44(1)	0.40(1)	6.5(6)	0.20(3)
Pb	96g	0.30(1)	0.30(1)	0.24(1)	6.5(6)	0.21(3)
Ga	16c	0	0	0	0.2(2)	0.5
Ta	16c	0	0	0	0.2(2)	1.5
O	48f	0.314(1)	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	1.7(1)	6

$$* B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j, \beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33} = 0.0032(2), \beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = -0.0013(1)$$

Comme le montre le tableau III.3, la position des atomes d'oxygène en site 48f est affectée par les différents modèles structuraux envisagés. Un affinement du diffractogramme de neutrons a donc été entrepris. La valeur du paramètre de relaxation des oxygènes O(48f) est affinée à  $0.3139(5)$ . Elle est en accord avec celle déterminée précédemment. Aucune tentative pour déplacer une partie de ces atomes d'oxygène selon une position  $(0.3139 + \delta, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$  ou selon une position  $(0.3139, \frac{1}{8} + \delta, \frac{1}{8} + \delta)$  n'a permis d'améliorer les facteurs de confiance. Les taux d'occupation des atomes de plomb en site 16d et des atomes d'oxygène en site 48f et 8b sont finalement affinés respectivement à  $1.16(5)$ ,  $5.94(7)$  et  $0.12(4)$ . Les facteurs de déplacement des atomes d'oxygène sont respectivement  $0.7(1)$  et  $2.4(9) \text{ \AA}^2$ . L'affinement final représenté sur la figure III.3 donne les facteurs de confiance  $R_p = 0.032$ ,  $R_{wp} = 0.043$ ,  $\chi^2 = 24.1$  et  $R_p = 0.028$ ,  $R_{wp} = 0.036$ ,  $\chi^2 = 20.2$  pour les diffractogrammes obtenus respectivement aux petits angles et aux grands angles. Les sur-stœchiométries en plomb et en oxygène O' sont tout à fait acceptables compte tenue des difficultés que nous avons eues pour la synthèse d'un échantillon de 4 grammes.



**Figure III.3 : Diffractogrammes de neutrons expérimentaux (croix) et calculés (ligne continue) de  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$ , ainsi que leur fonction différence (en bas). Les positions des pics de Bragg sont également indiquées par des tirets verticaux**

Les affinements montrent que le plomb n'occupe pas un site 8b. Il convient de remarquer que la distance entre ce site et les 9 oxygènes les plus proches en site 48f est de 3.28 Å. La

distribution du plomb sur des sites 96g proches de 8b conduit à des distances Pb-O plus courtes (tableau III.5). La taille relativement élevée de la cage « O18 » au centre de laquelle se trouve la position 8b (cf. figure I.15.b page 34) permet finalement de comprendre l'origine de valeurs aussi grandes pour les facteurs de déplacement. Certaines distances Pb(96g)-O(48f) restent grandes, ce qui n'est pas surprenant dans les phases pyrochlores lacunaires de ce type [5,6,7]

La valeur faible des taux d'occupation des sites 96g rend possible une distribution statistique de ces cations. La présence de Pb en site 96g (0.44,0.44,0.40) exclut, bien entendu, l'occupation simultanée des sites 16d, 96g (0.30,0.30,0.24) ou 8b voisins alors que l'occupation du site 96g (0.30,0.30,0.24) par un ion  $Pb^{2+}$  exclut l'occupation simultanée des sites 96g (0.44,0.44,0.40) ou 8b voisins mais laisse l'une des 4 positions 16d voisines à une distance suffisamment grande (4.05 Å) pour être occupée. Une ségrégation complète des ions  $Pb^{2+}$  en position 16d et en positions 96g conduirait à un taux d'occupation maximal théorique de 0.5 plomb en positions 96g. La valeur analytique de  $0.20(3) + 0.21(3)$  soit  $0.41(6)$  obtenue par affinement est en effet inférieure à cette valeur.

La BVS du plomb divalent en site 16d, calculée à partir de notre affinement final, est étonnamment faible (BVS~1.23). Il est possible qu'un réarrangement local de certains atomes d'oxygène O(48f) ait lieu pour que cette valeur tende vers la valeur plus communément admise de 2. Ce désordre dans le sous-réseau des anions n'a cependant pu être mis en évidence. Il reste aussi probable que le doublet libre de  $Pb^{2+}$  ait une activité stéréochimique accrue de part et d'autre du scalénoèdre formé par les six atomes O(48f). Nous n'avons pas pris en compte cette activité dans le calcul de la BVS. Elle devrait raisonnablement conduire à une valeur de la BVS plus proche de 2.

**Tableau III.5 : Principales distances (Å) interatomiques dans  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$**

$Pb^{16d}-O^{48f}$ : 2.70 (x6)	$Pb^{96g1}-O^{48f}$ : 2.69 (x2)	$Pb^{96g2}-O^{48f}$ : 2.16 (x1)
	$Pb^{96g1}-O^{48f}$ : 2.90 (x1)	$Pb^{96g2}-O^{48f}$ : 2.21 (x2)
	$Pb^{96g1}-O^{48f}$ : 3.16 (x1)	$Pb^{96g2}-O^{48f}$ : 2.71 (x1)
	$Pb^{96g1}-O^{48f}$ : 3.34 (x2)	$Pb^{96g2}-O^{48f}$ : 2.97 (x2)
	$Pb^{96g1}-O^{48f}$ : 3.49 (x2)	
	$Pb^{96g1}-O^{48f}$ : 3.67 (x1)	

### III.2.3 Conclusion

Les résultats des affinements structuraux des pyrochlores lacunaires  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$  et  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  ont conduit naturellement à attribuer une coordinence pyramidale 1+6 aux atomes de plomb mais n'ont pas permis de mettre en évidence des phénomènes d'ordre dans le sous-réseau  $Pb_{2-x}[Pb]_xO'_{1-y}[O']_y$ , ce que nous avons attribué à l'existence des lacunes de plomb. Les affinements des diffractogrammes de  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  ont mis en évidence un désordre cationique important. Une partie du plomb est ainsi déplacée au voisinage des positions 8b inoccupées, ce qui conduit à minimiser les répulsions électrostatiques entre cations. Ce désordre cationique ne semble pas induire de désordre anionique important dans le sous-réseau des atomes d'oxygène O(48f). L'affinement du diffractogramme de neutrons confirme la diminution importante du taux d'atomes d'oxygène de type O' que nous avons préalablement déduite de l'électroneutralité de la phase.

## III.3 Affinements structuraux des phases échangées en milieu sel fondu

La méthodologie mise en œuvre pour effectuer les affinements décrits dans ce paragraphe est identique à celle présentée au paragraphe II.2.

### III.3.1 Etude de la phase $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$

L'analyse structurale a été effectuée sur la phase de composition  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$  dont les conditions de préparation sont décrites dans le paragraphe II.3.2. La quantité requise de produit (environ 3g) a été obtenue en mélangeant plusieurs échantillons dont nous avons préalablement vérifié la pureté et la similitude des paramètres de maille par diffraction des rayons X.

Le diffractogramme X est affiné en premier. Les différentes hypothèses structurales sont rassemblées dans le tableau III.6. Comme dans le cas de la phase  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$ , la présence simultanée de lacunes cationiques et anioniques dans les tunnels conduit à rejeter l'hypothèse (1) et à déplacer une partie des cations en direction de sites 8b inoccupés par des atomes d'oxygène O'. Nous n'avons aucune raison, *a priori*, de favoriser le déplacement du

plomb plutôt que du strontium dans ces directions. Les taux d'occupation dans chaque site ont donc été arbitrairement contraints de manière à ce que les ions  $Pb^{2+}$  et  $Sr^{2+}$  soient déplacés en proportion de leur concentration totale.

**Tableau III.6 : Modèles structuraux proposés et facteurs de confiance Rietveld des affinements réalisés à partir du diffractogramme X de  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$**

Formulation chimique	Nouveau site	u(O(48f))	$R_p$	$R_{wp}$	$\chi^2$	N
(1) $Pb_{0.20}^{16d}Sr_{1.23(1)}^{16d}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.13}$		0.334(1)	0.091	0.120	5.2	17
(2) $Pb_{0.17(1)}^{16d}Sr_{1.19(1)}^{16d}Pb_{0.03(1)}^{32e}Sr_{0.27(1)}^{32e}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.36}$	(0.43,0.43,0.43)	0.320(1)	0.079	0.098	3.5	21
(3) $Pb_{0.16(1)}^{16d}Sr_{1.21(1)}^{16d}Pb_{0.04(1)}^{96g}Sr_{0.33(2)}^{96g}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.44}$	(0.45,0.45,0.38)	0.318(1)	0.075	0.095	3.0	22

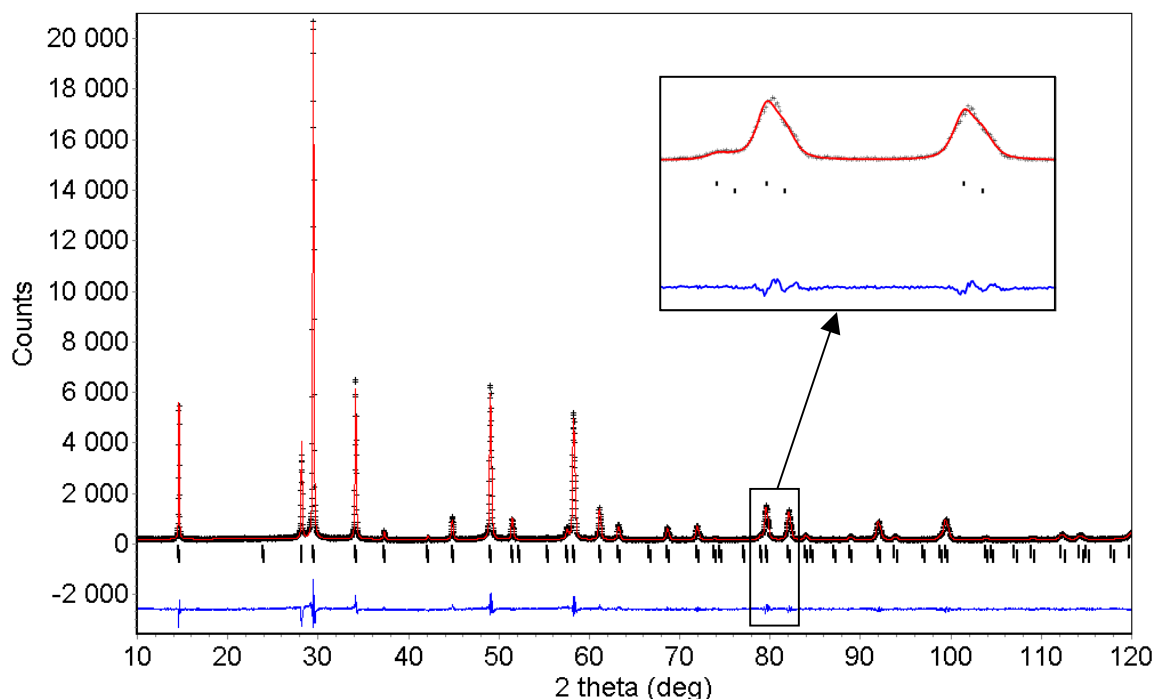
Nous avons ainsi envisagé le déplacement d'une partie des cations  $Pb^{2+}$  et  $Sr^{2+}$  dans des sites 32e ou 96g proches d'une position 8b vacante (hypothèses (2) et (3)). Comme précédemment, nous avons essayé de déplacer ces atomes dans une seconde position proche du site 32e ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) mais, peut être compte tenu du pouvoir de diffusion des rayons X beaucoup moins important du strontium par rapport au plomb et plus vraisemblablement parce que cette phase est beaucoup moins lacunaire que  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$ , nous n'avons pu mettre en évidence de déplacement du strontium dans un deuxième site 96g qui induise une diminution notable des facteurs de confiance. Nous avons finalement retenu l'hypothèse structurale (3) pour terminer l'affinement.

A ce stade de l'affinement, on note de nouveau que la position des atomes d'oxygène en site 48f est très largement affectée par les différentes hypothèses structurales envisagées. Le paramètre de relaxation u évolue ainsi de la valeur 0.334(1) dans l'hypothèse (1) à la valeur 0.318(1) dans l'hypothèse (3). La diffraction des neutrons permettra de déterminer avec une plus grande précision la valeur de ce paramètre.

Les points expérimentaux, ainsi que le profil calculé et la fonction différence correspondant à l'affinement final du diffractogramme X sont représentés sur la figure III.4. Les résultats complets sont rapportés au tableau III.7.

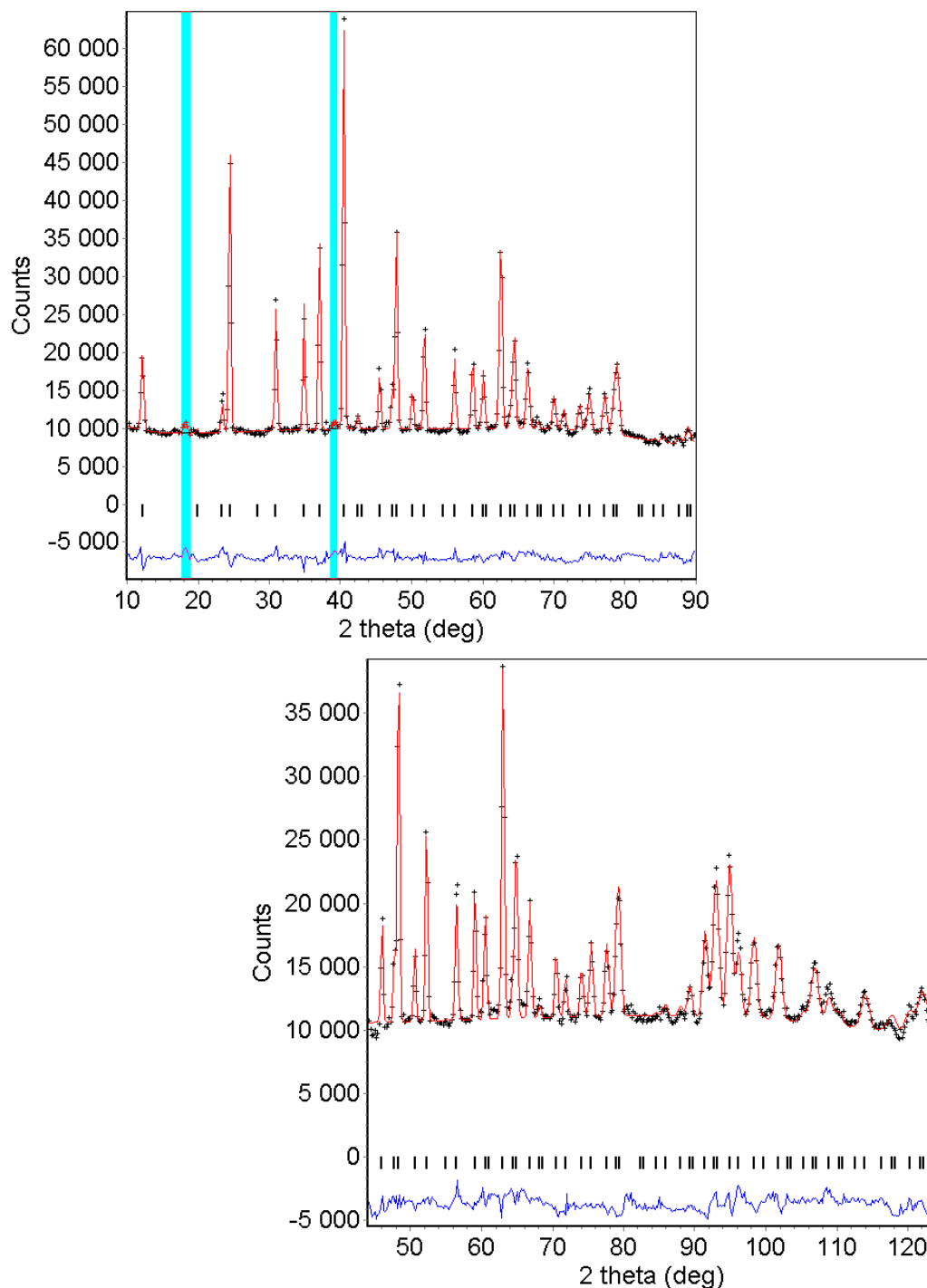
**Tableau III.7 : Résultat final de l'affinement structural du diffractogramme X de  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$   $R_p = 0.075$ ,  $R_{wp} = 0.095$ ,  $\chi^2 = 3.0$** 

Atome	Site	x	y	z	$B_{iso} (\text{Å}^2)$	Occupation
Pb	16d	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1.1(1)	0.16(1)
Sr	16d	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1.1(1)	1.21(1)
Pb	96g	0.45(1)	0.45(1)	0.38(1)	6(1)	0.04(1)
Sr	96g	0.45(1)	0.45(1)	0.38(1)	6(1)	0.33(1)
Ga	16c	0	0	0	0.2(1)	0.3
Ta	16c	0	0	0	0.2(1)	1.7
O	48f	0.318(1)	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	1.0(1)	6
O'	8b	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	1	0.4


**Figure III.4 : Diffractogramme X expérimental (croix) et calculé (ligne continue) de  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$ , ainsi que leur fonction différence (en bas). Les positions des pics de Bragg sont également indiquées par des tirets verticaux**

L'affinement des diffractogrammes de neutrons a été entrepris et la valeur du paramètre de relaxation des oxygènes en site 48f est affinée à 0.3158(5). Bien qu'inférieure à celles que nous avons obtenues à partir du diffractogramme X, elle conforte néanmoins l'hypothèse (3) retenue pour l'affinement final (tableau III.6). Comme dans le cas précédent, aucune tentative pour déplacer une partie de ces oxygènes O(48f) n'a permis d'améliorer les facteurs de mérite. Les taux d'occupation des atomes d'oxygène en site 48f et 8b sont finalement affinés

respectivement à 5.93(12) et 0.43(4). Les facteurs de déplacement des oxygènes sont respectivement 0.8(1) et 2.8(8) Å<sup>2</sup>. L'affinement final (figure III.5) donne les facteurs de confiance  $R_p = 0.032$ ,  $R_{wp} = 0.043$ ,  $\chi^2 = 21.4$  et  $R_p = 0.032$ ,  $R_{wp} = 0.040$ ,  $\chi^2 = 21.8$  pour les diffractogrammes obtenus respectivement aux petits angles et aux grands angles.



**Figure III.5 : Diffractogrammes de neutrons expérimentaux (croix) et calculés (ligne continue) de  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$ , ainsi que leur fonction différence (en bas). Les positions des pics de Bragg sont également indiquées par des tirets verticaux**

Le taux d'occupation des atomes d'oxygène O', affiné à 0.43(4), confirme l'analyse chimique rapportée au paragraphe II.3.2. Les ions  $Sr^{2+}$  en site 16d sont ainsi entourés de 6 atomes d'oxygène O(48f) distants de 2.681 Å, dont la BVS est de 1.31. La distance Sr(16d)-O(8b) est de 2.272 Å. Il est donc vraisemblable que le strontium soit en coordinence 1+6 ce qui donne une BVS de 1.96 tout à fait raisonnable. Les distances Sr(96g)-O(48f) sont rapportées dans le tableau III.8. Elles apportent les mêmes commentaires que précédemment. Le déplacement du strontium en direction du site 8b contribue à diminuer les répulsions électrostatiques entre cations et augmente la coordinence de celui-ci. L'écart à l'axe ternaire [111] en direction de 2 des 3 oxygènes les plus proches entraîne une diminution de certaines distances interatomiques. Certaines d'entre elles restent néanmoins très élevées et on comprend pourquoi le facteur de déplacement est si important.

**Tableau III.8 : Principales distances (Å) Sr(96g)-O(48f) dans  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$**

2.66 Å (x2)	2.85 Å (x1)	3.23 Å (x1)	3.39 Å (x2)	3.40 Å (x2)	3.54 Å (x1)
-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

### III.3.2 Etude de la phase $Sr_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$

Compte tenu des résultats précédents, il n'était pas utile de consacrer le temps et les moyens nécessaires à l'obtention d'une quantité très importante de produit requise pour les expériences de neutrons. Seul l'affinement du diffractogramme X est donc présenté. La méthodologie utilisée est la même qu'au paragraphe III.3.1. Les différentes hypothèses structurales sont rapportées dans le tableau III.9.

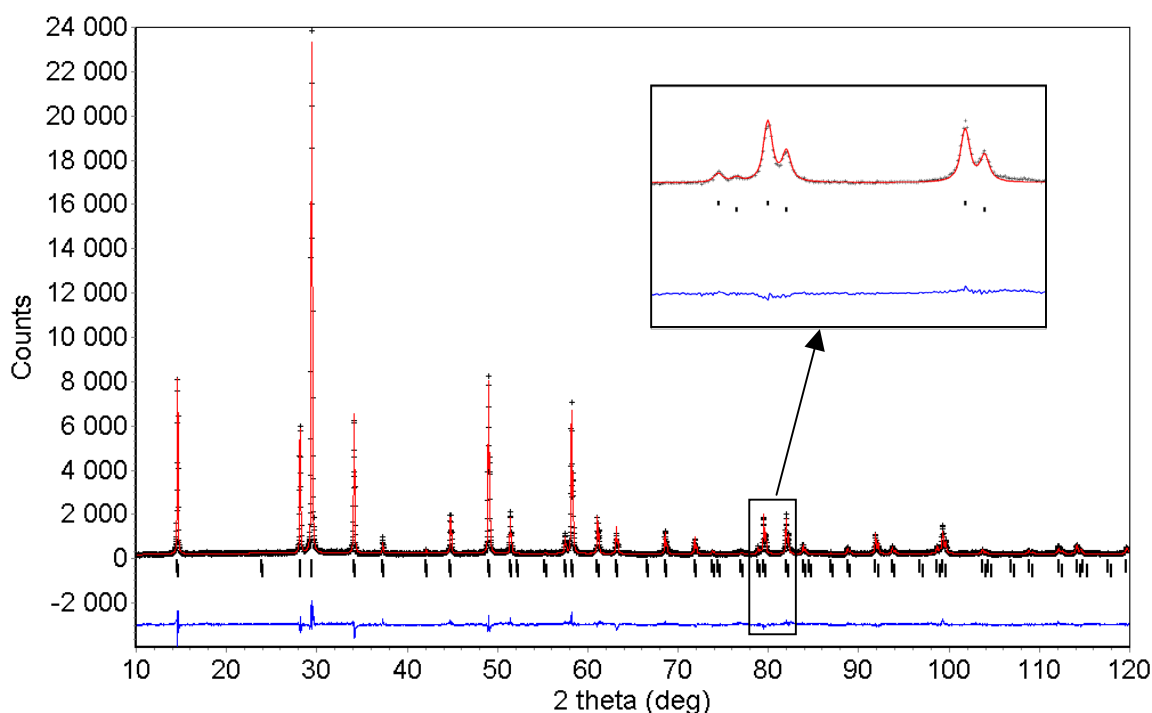
De nouveau, il faut déplacer une partie des ions  $Sr^{2+}$  en position 96g proche du site 8b pour rendre compte d'un taux d'occupation proche de 1.5 (hypothèse (3)). Néanmoins, nous avons constaté que l'affinement était amélioré en déplaçant les ions  $Sr^{2+}$  restant de leur position 16d initial vers une seconde position 96g proche de 16d (hypothèse (4)).

Les points expérimentaux, ainsi que le profil calculé et la fonction différence correspondant à l'affinement final du diffractogramme X sont représentés sur la figure III.6. Les résultats complets sont rapportés au tableau III.10.



**Tableau III.9 : Modèles structuraux proposés et facteurs de confiance Rietveld des affinements réalisés à partir du diffractogramme X de  $Sr_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$** 

Formulation chimique	Nouveau site	u(O(48f))	$R_p$	$R_{wp}$	$\chi^2$	N
(1) $Sr_{1.11(1)}^{16d}Pb_{0.05(1)}^{16d}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$		0.330(1)	0.110	0.140	7.4	17
(2) $Sr_{1.02(1)}^{16d}Pb_{0.04(1)}^{16d}Sr_{0.38(1)}^{32e}Pb_{0.01(1)}^{32e}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$	(0.42,0.42,0.42)	0.319(1)	0.086	0.107	4.3	19
(3) $Sr_{1.03(1)}^{16d}Pb_{0.04(1)}^{16d}Sr_{0.42(1)}^{96g}Pb_{0.01(1)}^{96g}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$	(0.44,0.44,0.39)	0.318(1)	0.085	0.107	4.3	20
(4) $Sr_{1.21(1)}^{96g^1}Pb_{0.04(1)}^{96g^1}Sr_{0.35(1)}^{96g^2}Pb_{0.01(1)}^{96g^2}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$	(0.51,0.51,0.47) (0.43,0.43,0.39)	0.317(1)	0.079	0.101	3.8	22


**Figure III.6 : Diffractogramme X expérimental (croix) et calculé (ligne continue) de  $Sr_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$ , ainsi que leur fonction différence (en bas). Les positions des pics de Bragg sont également indiquées par des tirets verticaux**

Les ions  $Sr^{2+}$  en site 96g (0.51,0.51,0.47) sont finalement entourés de 3+3 atomes d'oxygène O(48f) distants de 2.533 et 2.838 Å. La distance séparant ces atomes d'oxygène de la position 16d étant de 2.673 Å, on voit donc que le léger écart à la position 16d de ces ions  $Sr^{2+}$  conduit à diminuer certaines distances interatomiques. Néanmoins, la BVS de ces ions reste trop faible (1.41). Encore une fois, il nous apparaît que seul un désordre local du sous-réseau des atomes d'oxygène O(48f) pourrait expliquer ces observations. Les distances des ions  $Sr^{2+}$  restant avec les atomes O(48f) sont rapportées dans le tableau III.11. Elles suscitent les mêmes commentaires que pour la phase  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$ .

**Tableau III.10 : Résultat final de l'affinement structural du diffractogramme X de  $Sr_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$   $R_p = 0.079$ ,  $R_{wp} = 0.101$ ,  $\chi^2 = 3.8$** 

Atome	Site	x	y	z	$B_{iso} (\text{Å}^2)$	Occupation
Pb	96g <sup>1</sup>	0.51(1)	0.51(1)	0.47(1)	0.9(1)	0.04(1)
Sr	96g <sup>1</sup>	0.51(1)	0.51(1)	0.47(1)	0.9(1)	1.21(1)
Pb	96g <sup>2</sup>	0.43(1)	0.43(1)	0.39(1)	3.7(6)	0.01(1)
Sr	96g <sup>2</sup>	0.43(1)	0.43(1)	0.39(1)	3.7(6)	0.35(1)
Ga	16c	0	0	0	0.2(1)	0.3
Ta	16c	0	0	0	0.2(1)	1.7
O	48f	0.317(1)	1/8	1/8	0.8(2)	6

Rappelons qu'un tel déplacement des cations de la position 16d vers une position 96g proche de celle-ci a déjà été rencontré pour les ions  $Bi^{3+}$  ou  $Sb^{3+}$  dans les pyrochlores lacunaires  $A_{0.4}Bi_{0.8}B_2O_{6.4}$  (A= K,Rb,Tl,Cs et B=Nb,Ta),  $K_{0.51}Sb_{0.67}^{3+}Sb_2^{5+}O_{6.26}$  et  $Tl_{0.51}Sb_{0.71}^{3+}Sb_2^{5+}O_{6.32}$  dans lesquels les ions monovalents sont déplacés au voisinage du site 8b [8,9]. La similitude structurale entre ces phases et  $Sr_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  conforte le choix de notre affinement à partir de l'hypothèse (4) (tableau III.10).

**Tableau III.11 : Principales distances  $Sr(96g^{(0.43,0.43,0.39)})-O(48f)$  dans  $Sr_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$** 

2.73 Å (x2)	3.01 Å (x1)	3.21 Å (x1)	3.43 Å (x2)	3.44 Å (x2)	3.46 Å (x1)
-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

### III.3.3 Etude des pyrochlores lacunaires au cérium

La phase au néodyme présentant des caractéristiques similaires, nous nous limiterons ici à l'analyse structurale de la phase au cérium. La quantité de produit requise pour la diffraction des neutrons (environ 4g) a été obtenue en mélangeant plusieurs échantillons synthétisés selon la méthode décrite au paragraphe II.3.3 et dont nous avons préalablement vérifié, par affinement, la similitude des paramètres de maille. L'analyse chimique de cet échantillon est rapportée dans ce même paragraphe. L'analyse structurale a d'abord été réalisée à partir de l'échantillon réduit, puis sur l'échantillon oxydé à partir des diffractogrammes de rayons X et de neutrons.

III.3.3.1 Le pyrochlore  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ 

Nous avons tout d'abord réalisé l'affinement structural du pyrochlore  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  à partir de son diffractogramme X. Nous avons tenu compte de la présence des impuretés  $Ga_2O_3$  et  $Ta_2O_5$  dont une détermination quantitative est rapportée à l'annexe C. Les taux d'occupation des ions  $Pb^{2+}$  et  $Ce^{3+}$  étant très corrélés, la quantité totale en ions  $Pb^{2+}$  est fixée à 0.35 par unité formulaire conformément à l'analyse chimique.

Les différentes hypothèses structurales sont rassemblées dans le tableau III.12. Nous avons de nouveau essayé de placer tous les cations  $Pb^{2+}$  et  $Ce^{3+}$  en site 16d, ce qui conduit encore une fois à sous évaluer la quantité de ces éléments par rapport à l'analyse chimique (hypothèse (1)). Comme dans le cas du pyrochlore  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$ , nous avons entrepris de déplacer une partie des cations en sites 32e ou 96g. Nous n'avons aucune raison, a priori, de favoriser le déplacement du plomb ou du cérium. Les taux d'occupation ont donc été arbitrairement contraints de manière à ce que les ions  $Pb^{2+}$  et  $Ce^{3+}$  soient déplacés en proportion de leur concentration totale. Il apparaît que le site cristallographique 96g (0.46,0.46,0.36) convient mieux qu'un site 32e pour déplacer une partie du plomb et du cérium. Le taux d'occupation global du cérium est affiné à la valeur 1.05(2) par unité formulaire ce qui est proche de la valeur obtenue par analyse chimique. Nous avons essayé d'améliorer l'affinement en ajoutant une seconde position 96g. Nous prenions ainsi pour modèle l'affinement structural du pyrochlore  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$ . Nous n'avons cependant pas mis en évidence de densité électronique significative autour d'un site proche voisin de la position 32e ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), à l'instar de la phase  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$ .

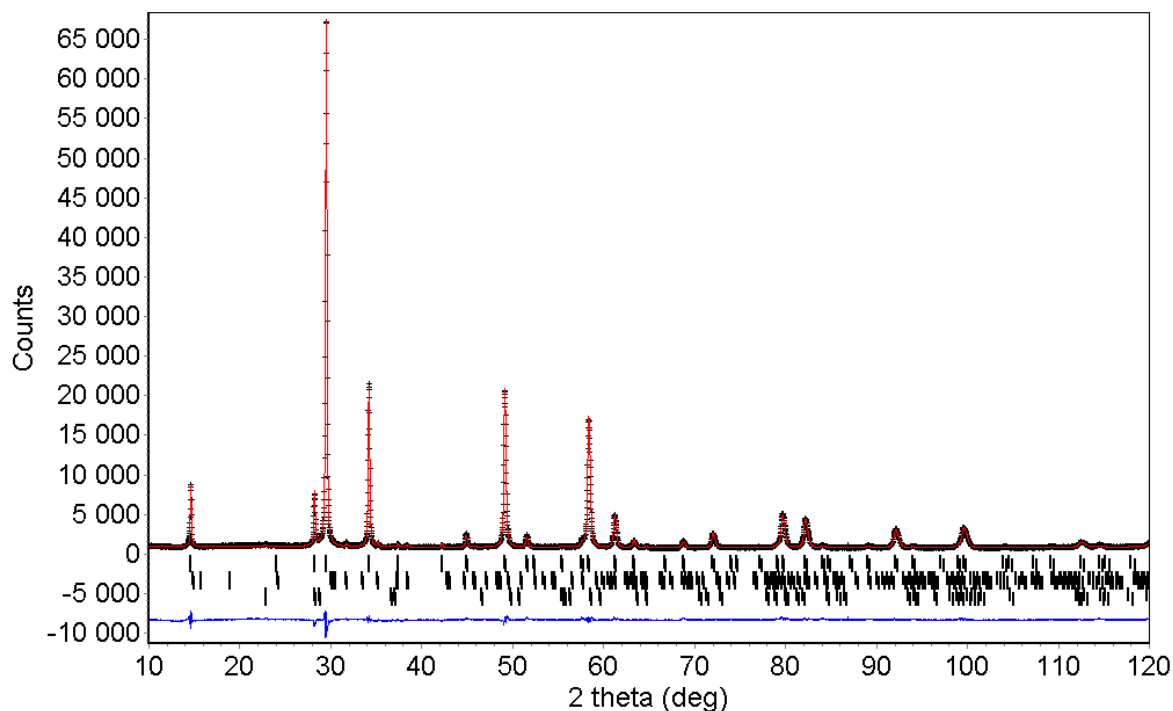
**Tableau III.12 : Modèles structuraux proposés et facteurs de confiance Rietveld des affinements réalisés à partir du diffractogramme X de  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$**

Formulation chimique	Nouveau site	u(O(48f))	$R_p$	$R_{wp}$	$\chi^2$	N
(1) $Pb_{0.35(1)}^{16d}Ce_{0.85(1)}^{16d}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$		0.328(1)	0.053	0.071	6.9	23
(2) $Pb_{0.31(1)}^{16d}Ce_{0.86(1)}^{16d}Pb_{0.04(1)}^{32e}Ce_{0.12(1)}^{32e}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$	(0.42,0.42,0.42)	0.316(1)	0.047	0.060	5.1	27
(3) $Pb_{0.29(1)}^{16d}Ce_{0.87(1)}^{16d}Pb_{0.06(1)}^{96g}Ce_{0.18(1)}^{96g}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$	(0.46,0.46,0.36)	0.319(1)	0.042	0.056	4.4	28

Les points expérimentaux, ainsi que le profil calculé et la fonction différence correspondant à l'affinement final sont représentés sur la figure III.7. Les résultats complets sont rapportés au tableau III.13.

**Tableau III.13 : Résultat final de l'affinement structural du diffractogramme X de  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$   $R_p = 0.042$ ,  $R_{wp} = 0.056$ ,  $\chi^2 = 4.4$**

Atome	Site	x	y	z	$B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )	Occupation du site
Pb	16d	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.9(1)	0.29(1)
Ce	16d	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.9(1)	0.87(1)
Pb	96g	0.46(1)	0.46(1)	0.36(1)	6.7(6)	0.06(1)
Ce	96g	0.46(1)	0.46(1)	0.36(1)	6.7(6)	0.18(1)
Ga	16c	0	0	0	0.4(2)	0.5
Ta	16c	0	0	0	0.4(2)	1.5
O	48f	0.319(1)	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	0.6(1)	6
O'	8b	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	0.9(5)	0.5



**Figure III.7 : Diffractogramme de rayons X expérimental (croix) et calculé (ligne continue) de  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ , ainsi que leur fonction différence (en bas). Les positions des pics de Bragg sont également indiquées par des tirets verticaux (de haut en bas :  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ ,  $Ga_2O_3$  et  $Ta_2O_5$ )**

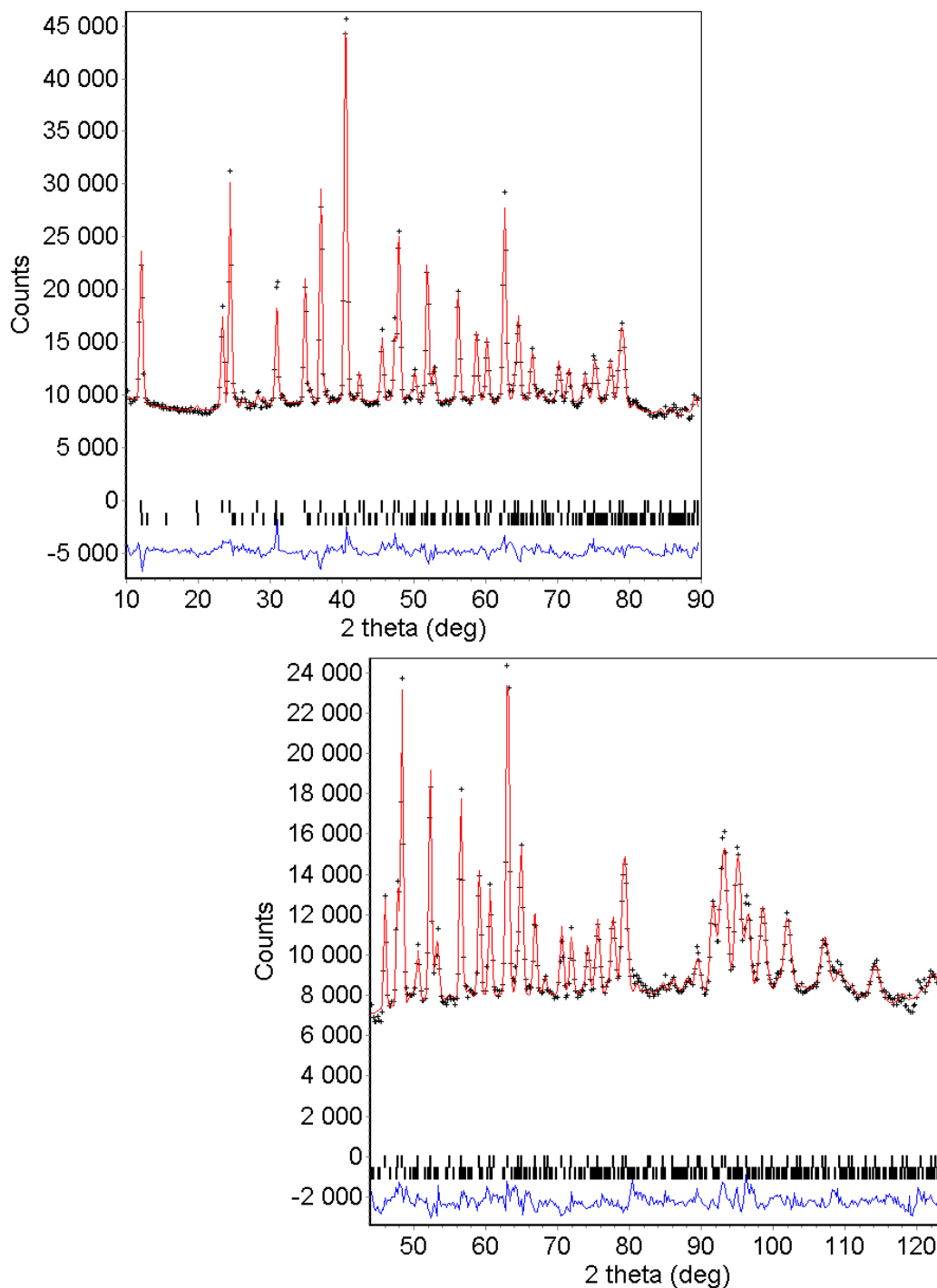
L'affinement des diffractogrammes de neutrons a été effectué de la même manière que celle indiquée dans les paragraphes III.2.2 et III.3.1. Il a conduit aux résultats rassemblés dans le tableau III.14. Les points expérimentaux, ainsi que les profils calculés et les fonctions différences correspondants à l'affinement final sont représentés sur la figure III.8.

**Tableau III.14 : Résultat final de l'affinement structural des diffractogrammes de neutrons de  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  (bas angles :  $R_p = 0.030$ ,  $R_{wp} = 0.039$ ,  $\chi^2 = 17.3$  ; grands angles :  $R_p = 0.027$ ,  $R_{wp} = 0.035$ ,  $\chi^2 = 12.2$ )**

Atome	Site	x	y	z	$B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )	Occupation du site
Pb	16d	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1.1(3)	0.29
Ce	16d	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1.1(3)	0.87
Pb	96g	0.46	0.46	0.36	6.7	0.06
Ce	96g	0.46	0.46	0.36	6.7	0.18
Ga	16c	0	0	0	0.5(2)	0.5
Ta	16c	0	0	0	0.5(2)	1.5
O	48f	0.3173(5)	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	1.0(1)	5.91(8)
O'	8b	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	1.7(5)	0.54(3)

Le taux d'occupation des oxygènes O', affiné à 0.54(3), est en accord avec l'analyse chimique rapportée au paragraphe II.3.2. Les cations qui occupent la position 16d sont ainsi entourés de 6 atomes d'oxygène O(48f) distants de 2.667 Å et d'atomes O(8b) à 2.269 Å. L'attribution d'une coordinence pyramidale 1+6 semble raisonnable pour les ions  $Pb^{2+}$  (BVS = 1.99) alors qu'il paraît probable que le cérium soit en coordinence 2+6 (BVS = 2.94). Cette attribution d'une coordinence 2+6 à la terre rare pourrait expliquer pourquoi les réactions d'échange du plomb par les terres rares restent partielles. En effet, si l'on considère qu'il n'y a pas ségrégation entre les domaines où les atomes Ce ou Pb sont en position 16d et ceux où ils sont en position 96g, le nombre d'atomes d'oxygène O' devient insuffisant lorsque la quantité de terres rares substituée au plomb devient importante.

Les distances entre les cations occupant le site 96g et les atomes d'oxygène O(48f) sont rapportées dans le tableau III.15. La distance séparant deux atomes de cérium ou de plomb en site 16d et 96g est au moins supérieure ou égale à 4.542 Å. Elle est supérieure à la distance séparant deux sites 16d dont la valeur est 3.706 Å. Cela conduit à minimiser les répulsions électrostatiques entre cations.



**Figure III.8 : Diffractogrammes de neutrons expérimentaux (croix) et calculés (ligne continue) de  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ , ainsi que leur fonction différence (en bas). Les positions des pics de Bragg sont également indiquées par des tirets verticaux (de haut en bas :  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  et  $Ga_2O_3$ )**

Nous avons vu dans le chapitre II que cette phase était susceptible d'intercaler une certaine quantité d'oxygène à 500°C. Nous allons voir dans le paragraphe suivant les modifications structurales que cela entraîne dans la phase.

**Tableau III.15 : Principales distances (Å) entre les cations  $Ce^{3+}$  ou  $Pb^{2+}$  en site 96g et les atomes O(48f) dans le pyrochlore  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$** 

2.57 Å (x2)	2.65 Å (x1)	3.16 Å (x2)	3.37 Å (x1)	3.53 Å (x2)	3.57 Å (x1)
-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

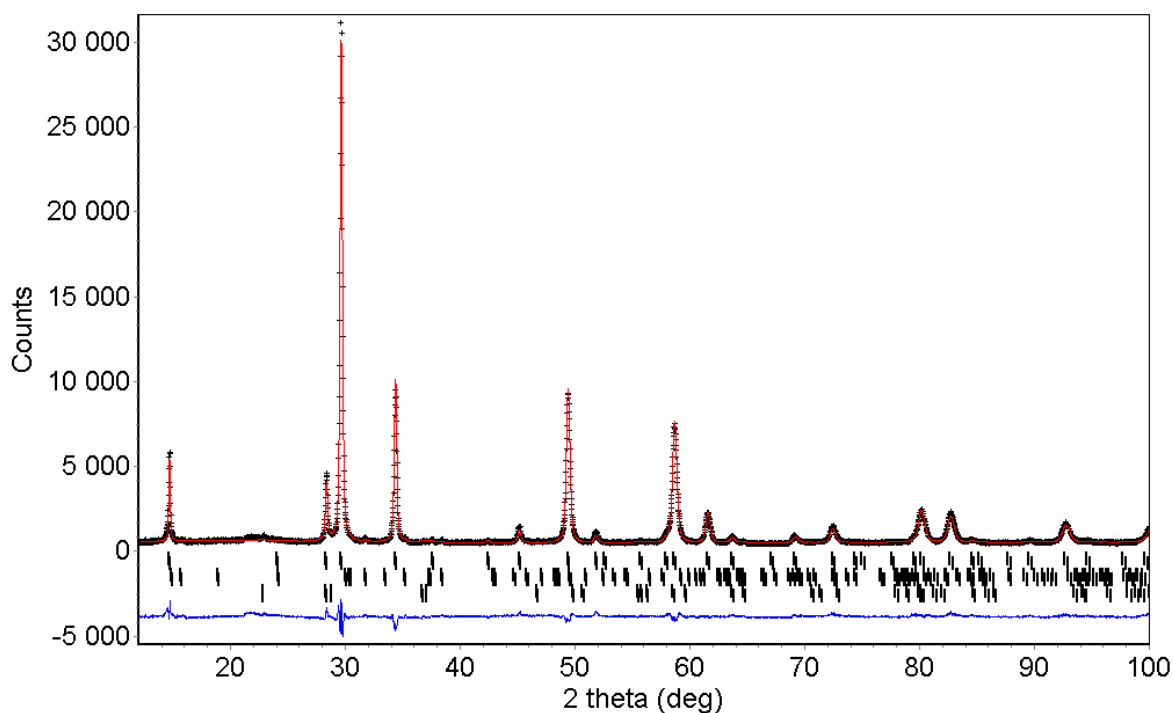
### III.3.3.2 Le pyrochlore $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.84}$

L'affinement structural du pyrochlore  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.84}$  à partir de son diffractogramme X est réalisé en tenant compte des résultats de l'affinement de la phase non oxydée (hypothèse (3) du tableau III.12) et en fixant arbitrairement le taux d'occupation des atomes d'oxygène O' à 0.84. Les résultats complets sont représentés sur la figure III.9 et rapportés au tableau III.16. La position des cations déplacés en site 96g a peu évolué.

L'affinement du diffractogramme de neutrons n'a porté que sur les paramètres qui concernent directement les atomes d'oxygène. Le nombre de points relativement limité (400 sur l'ensemble du diffractogramme) ne nous a pas permis de déterminer de manière précise la position de tous les atomes d'oxygène dans la maille. Nous nous sommes limités à l'affinement des positions classiques 48f et 8b. Aucune hypothèse supplémentaire n'améliore de manière significative les facteurs de mérite. Dans de nombreux cas, toute augmentation du nombre de paramètres affinés conduit finalement à faire diverger le calcul.

**Tableau III.16 : Résultat final de l'affinement structural du diffractogramme X de  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.84}$   $R_p = 0.058$ ,  $R_{wp} = 0.075$ ,  $\chi^2 = 4.7$** 

Atome	Site	x	y	z	$B_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )	Occupation du site
Pb	16d	½	½	½	1.0(1)	0.29(1)
Ce	16d	½	½	½	1.0(1)	0.86(1)
Pb	96g	0.47(1)	0.47(1)	0.32(1)	6	0.06(1)
Ce	96g	0.47(1)	0.47(1)	0.32(1)	6	0.15(1)
Ga	16c	0	0	0	0.2(2)	0.5
Ta	16c	0	0	0	0.2(2)	1.5
O	48f	0.317(1)	⅙	⅙	0.8(1)	6
O'	8b	⅓	⅓	⅓	0.9(5)	0.84



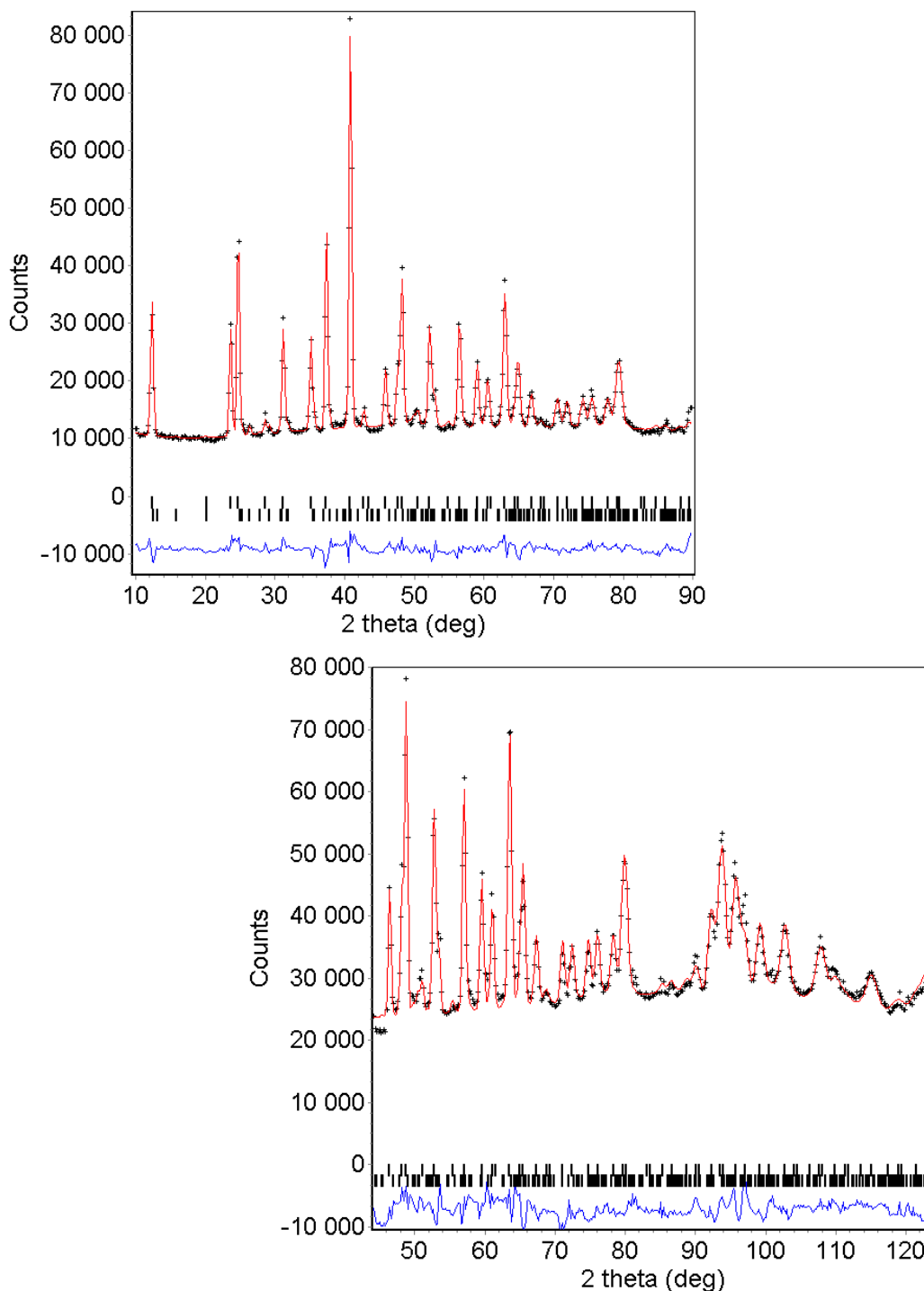
**Figure III.9 : Diffractogramme de rayons X expérimental (croix) et calculé (ligne continue) de  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.84}$ , ainsi que leur fonction différence (en bas). Les positions des pics de Bragg sont également indiquées par des tirets verticaux (de haut en bas :  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.84}$ ,  $Ga_2O_3$  et  $Ta_2O_5$ )**

Les résultats complets sont présentés à la figure III.10 et au tableau III.17. Ils mettent en évidence une augmentation significative du taux d'occupation des atomes d'oxygène O' en position 8b qui passe de 0.54(3) dans la phase réduite à 0.75(4) dans la phase traitée à 500°C sous air. Si l'on tient compte du taux d'occupation 0.21(2) des atomes de plomb et de cérium dans le site 96g (0.47,0.47,0.32), il apparaît que seulement 0.79(2) position 8b est accessible pour les atomes d'oxygène de type O'. La valeur de 0.75(4) reste donc inférieure à cette limite.

Ce peuplement des sites 8b est relatif à l'oxydation partielle de  $Ce^{3+}$  en  $Ce^{4+}$  mise en évidence au paragraphe II.3.2.2 (environ 62%). On peut cependant s'étonner que cette oxydation ne soit pas totale. En effet, bien qu'initialement en coordinence 6 dans le pyrochlore, les ions  $Ta^{5+}$  pourraient néanmoins accepter des atomes d'oxygène supplémentaires dans leur première sphère de coordination, à l'instar de l'étain tétravalent (pourtant peu connu en coordinence 7) dans le pyrochlore oxydé  $Ce_2Sn_2O_8$  [10] ou bien encore du zirconium tétravalent dans le pyrochlore  $Ce_2Zr_2O_8$  [11]. Les ions  $Ta^{5+}$  sont par exemple en coordinences 6 et 7 dans les variétés basse température L- $Ta_2O_5$ ,  $\delta$ - $Ta_2O_5$  et haute température H- $Ta_2O_5$  [12]. Cette oxydation partielle de  $Ce^{3+}$  peut paraître surprenante, mais elle a été confirmée par RPE [13].



Le chapitre IV nous permettra d'évaluer finalement l'incidence de cette valence mixte sur le conductivité totale dans ce composé.



**Figure III.10 : Diffractogrammes de neutrons expérimentaux (croix) et calculés (ligne continue) de  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.84}$ , ainsi que leur fonction différence (en bas). Les positions des pics de Bragg sont également indiquées par des tirets verticaux (de haut en bas :  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  et  $Ga_2O_3$ )**

**Tableau III.17 : Résultat final de l'affinement structural des diffractogrammes de neutrons de  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.84}$  (bas angles :  $R_p = 0.036$ ,  $R_{wp} = 0.047$ ,  $\chi^2 = 34.9$  ; grands angles :  $R_p = 0.032$ ,  $R_{wp} = 0.041$ ,  $\chi^2 = 58.2$ )**

Atome	Site	x	y	z	$B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )	Occupation du site
Pb	16d	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1.2(2)	0.29
Ce	16d	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1.2(2)	0.86
Pb	96g	0.46	0.46	0.36	6.7	0.06
Ce	96g	0.46	0.46	0.36	6.7	0.15
Ga	16c	0	0	0	0.4(1)	0.5
Ta	16c	0	0	0	0.4(1)	1.5
O	48f	0.3178(5)	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	1.3(1)	5.94(9)
O'	8b	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	1.7	0.75(4)

Le facteur de relaxation  $u$  des atomes d'oxygène O(48f) de la phase oxydée a pour valeur 0.3178(5), ce qui est indiscernable de la valeur  $u = 0.3173(5)$  obtenue pour la phase au  $Ce^{III}$ . De manière générale, celui-ci est peu sensible à la substitution ( $u = 0.3148(4)$  pour la phase au plomb). La différence de taille entre les cations (0.96 Å pour  $Ce^{IV}[VIII]$  au lieu de 1.29 Å pour  $Pb^{II}[VIII]$ ) aurait pu en effet induire une évolution plus importante.

### III.4 Validation des modèles structuraux pour les pyrochlores $A_{1+x+y}Ga_yTa_{2-y}O_{6+x}$ (A = Pb, Sr ou $Ln_{2/3}$ )

#### III.4.1 Spectroscopie vibrationnelle infrarouge

Les pyrochlores sont soigneusement mélangés dans KBr, conditionnés sous forme de fines pastilles et recuits à 200°C de manière à éliminer l'eau de surface. Les spectres d'absorption infrarouge (IR) sont enregistrés entre 4000 et 250  $cm^{-1}$  (cf. annexe A). Nous voulions dans un premier temps confirmer l'absence d'entité  $OH^-$  ou de molécule d'eau que pouvait notamment entraîner les méthodes de préparation ou de lavage mises en œuvre pour l'obtention des oxydes lacunaires préparés au chapitre II. L'absence de bande d'absorption autour de 3500 et 1600  $cm^{-1}$  sur l'ensemble des spectres valide notre hypothèse.

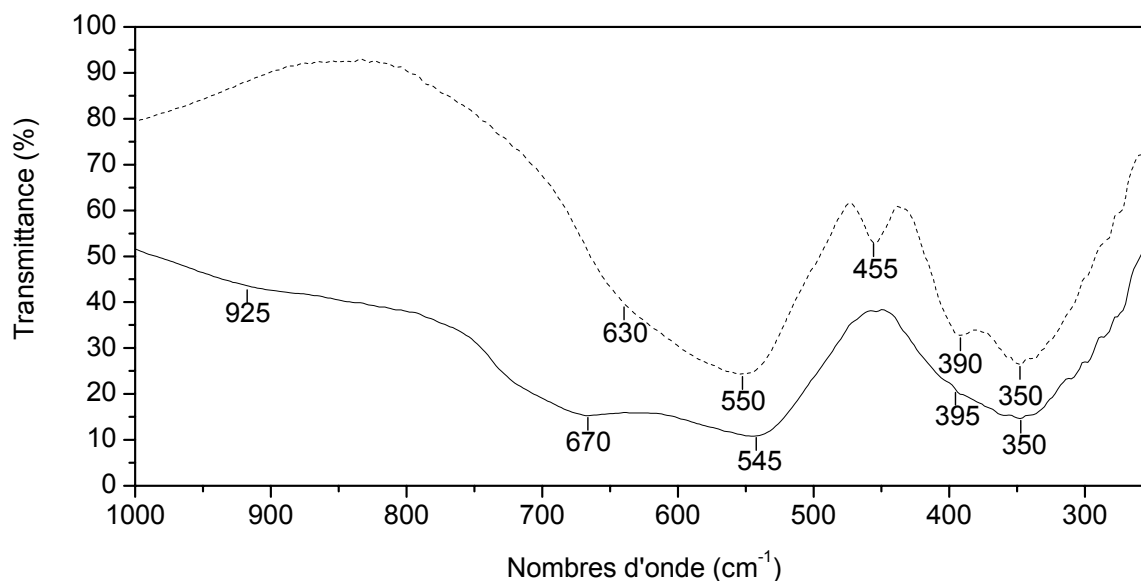
III.4.1.1  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ 

La comparaison des spectres IR dans la région  $1000-250\text{ cm}^{-1}$  révèle des différences importantes entre la phase  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  et la phase  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  (figure III.11). Le spectre de cette dernière présente 4 bandes d'absorption dont les maxima sont situés à  $550, 455, 390$  et  $350\text{ cm}^{-1}$ . La détermination des modes de vibration active en IR d'après les règles de sélection (annexe D) [14,15], ainsi que l'attribution de ces modes dans de nombreux autres pyrochlores  $A_2B_2O_7$  [16] nous ont conduit à attribuer les bandes situées à  $550$  et  $350\text{ cm}^{-1}$  respectivement à des vibrations B-O de "stretching" et O-B-O de "bending" dans le sous-réseau  $[Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6]$  et celles situées à  $455$  et  $390\text{ cm}^{-1}$  à des vibrations de "stretching" de Pb-O' et de Pb-O, respectivement.

Le spectre de la phase  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  souligne d'une part la disparition de la bande située à  $455\text{ cm}^{-1}$  ainsi que l'affaiblissement et l'élargissement très net de celle située à  $395\text{ cm}^{-1}$ . Cette évolution traduit la disparition des atomes d'oxygène O' dans les tunnels ainsi qu'une grande perturbation des vibrations de "stretching" de Pb-O.

D'autre part, ce spectre fait apparaître deux nouvelles larges bandes d'absorption à  $925$  et  $670\text{ cm}^{-1}$  qui peuvent correspondre à des vibrations de "stretching" de liaisons B-O dont le caractère covalent devient plus marqué. La présence de ces fréquences élevées a déjà été observée dans les spectres du niobate de calcium  $Ca_2Nb_2O_6$  de structure columbite [17] ou des niobates et tantalates de plomb  $Pb_x(Nb/Ta)_2O_{5+x}$  ( $1.5 < x < 2.5$ ) de structure pyrochlore rhomboédrique [18] et sont caractéristiques de liaisons Nb-O ou Ta-O terminales dont les oxygènes sont peu liés aux cations  $Ca^{2+}$  ou  $Pb^{2+}$ .

Ces résultats révèlent que dans la phase  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$ , certains oxygènes peu liés à des cations  $Pb^{2+}$ , voire même voisins de positions inoccupées, augmentent fortement la covalence de leur liaison avec les cations  $Ga^{3+}$  et  $Ta^{5+}$  (bande d'absorption à  $925\text{ cm}^{-1}$ ). La raie située autour de  $670\text{ cm}^{-1}$  peut correspondre aux mouvements des liaisons adjacentes à ces dernières et situées au sein des mêmes octaèdres.



**Figure III.11 : Spectres infrarouge des pyrochlores  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6O'_{0.5}$  (ligne pointillée) et  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  (ligne continue)**

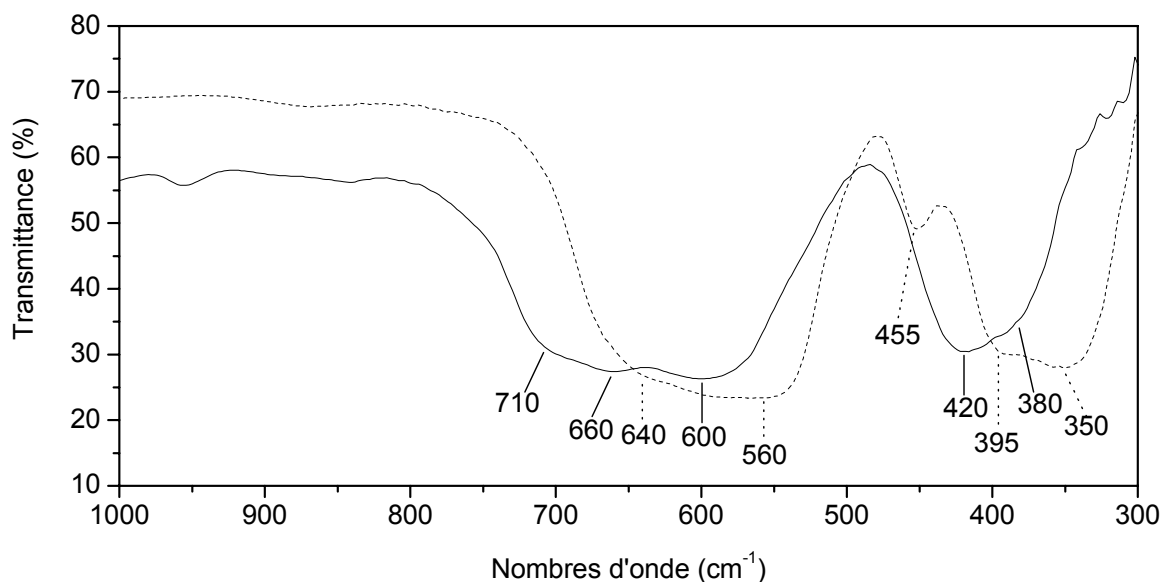
#### III.4.1.2 $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$

Sur la figure III.12, le spectre IR de la phase  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$  a été tracé en pointillés. Quasiment identique à celui du pyrochlore  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  (fig. III.11), il présente 4 bandes d'absorption dont les maxima situés à 560 et 350  $cm^{-1}$  ont été attribués aux vibrations B-O de "stretching" et O-B-O de "bending" dans le sous-réseau  $[Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_6]$  et ceux situés à 455 et 395  $cm^{-1}$  aux vibrations Pb-O' et Pb-O de "stretching", respectivement.

Le spectre IR de la phase  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$  (ligne continue) présente un glissement de fréquence important vers les grands nombres d'onde c'est-à-dire les fortes énergies. Or, la fréquence des vibrations des liaisons augmente avec la diminution de la masse des atomes mis en jeu. Il n'est donc pas surprenant que la substitution des ions  $Pb^{2+}$  par les ions  $Sr^{2+}$  dont la masse molaire représente environ les 2/5ème de celle du plomb induise un tel glissement.

Les maxima attribués aux vibrations B-O de "stretching" et O-B-O de "bending" dans le sous-réseau  $[Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_6]$  et aux vibrations Sr-O de "stretching" ont respectivement été situés à 600, 380 et 420  $cm^{-1}$ . Le fort épaulement autour de 520-530  $cm^{-1}$  pourrait rendre compte de vibration Sr-O' de "stretching". La résolution du spectre IR n'est pas suffisante pour confirmer la présence de ces atomes d'oxygène O'. Nous nous en tiendrons donc au résultat

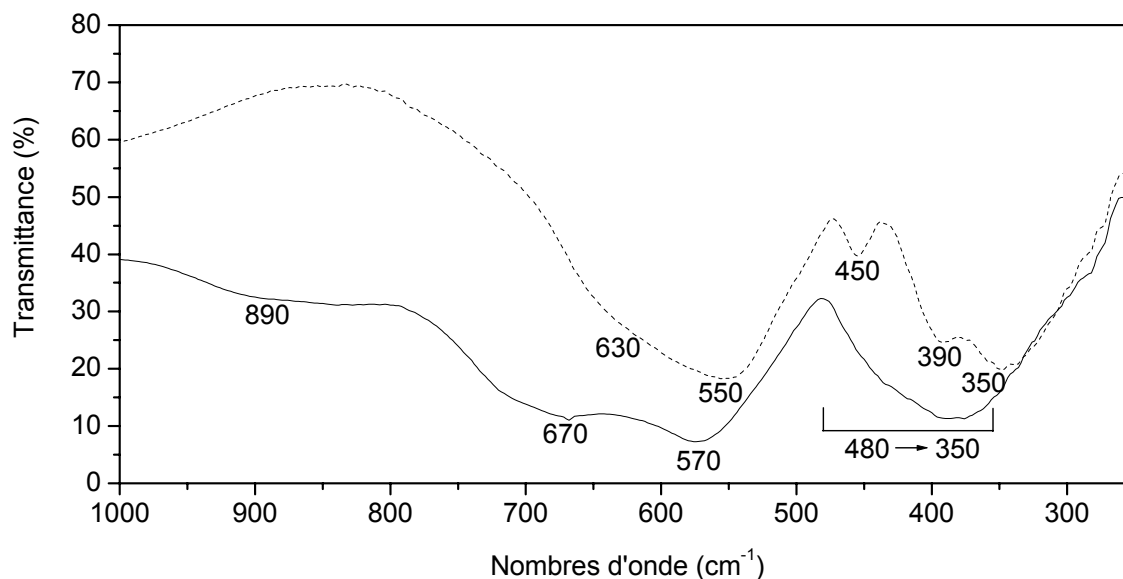
de l'affinement du diffratogramme de neutrons. Par ailleurs, ce spectre fait apparaître une large bande d'absorption à  $710\text{ cm}^{-1}$  qui peut de nouveau correspondre à des vibrations de "stretching" de type B-O dont le caractère covalent est plus marqué (cf. III.4.1.1).



**Figure III.12 : Spectres infrarouge des pyrochlores  $Pb_{1.75}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.45}$  (ligne pointillée) et  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$  (ligne continue)**

#### III.4.1.3 $Nd_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$

Le spectre IR de la phase  $Nd_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  a été tracé en ligne continue sur la figure III.13 et est comparé au spectre de  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  (ligne pointillé). Il suscite les mêmes commentaires que ceux déjà formulés pour les pyrochlores au plomb et au strontium. Néanmoins, l'élargissement très important de la bande de vibration centrée autour de  $350\text{ cm}^{-1}$  et son déplacement vers les plus grands nombres d'onde met en évidence la contribution de vibrations de "stretching" non seulement des liaisons Nd-O et Pb-O mais aussi Nd-O' et Pb-O'. Il traduit une augmentation du désordre ionique au sein de cette phase.



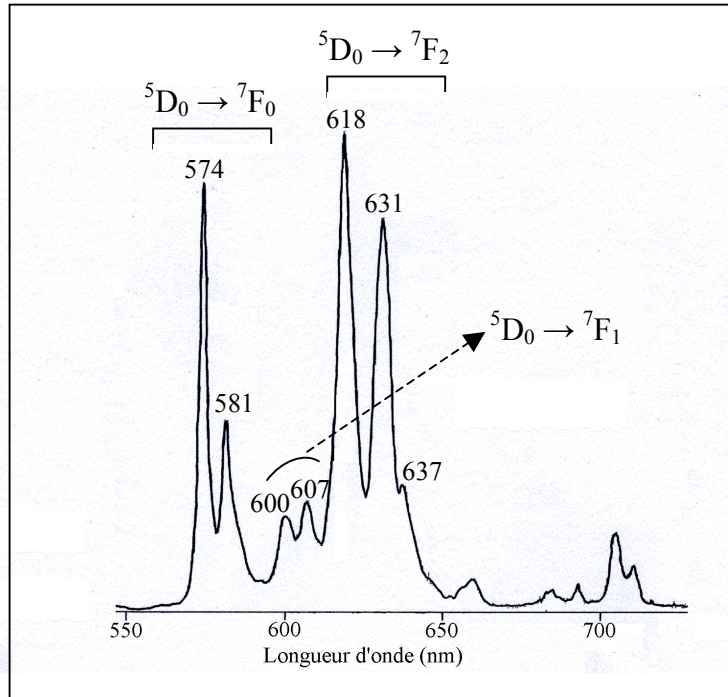
**Figure III.13 : Spectres infrarouge des pyrochlores  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  (ligne pointillée) et  $Nd_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  (ligne continue)**

#### III.4.2 Etude de $La_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ à l'aide de la sonde ponctuelle $Eu^{3+}$

La sensibilité extrême de la fluorescence de l'euporium trivalent à l'environnement cristallin permet d'utiliser cet élément comme sonde ponctuelle dans de nombreuses circonstances. Nous avons ainsi préparé le pyrochlore  $La_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  dopé à l'euporium trivalent selon le protocole décrit au paragraphe II.3.3.1 en incorporant directement  $EuCl_3$  au sein du sel anhydre  $LaBr_3$  ( $Eu/La = 1/16$ ).

Les conditions expérimentales pour l'acquisition des spectres de luminescence sont décrits dans l'annexe A. Le spectre d'émission est représenté sur la figure III.14. Les positions des raies, ainsi que les attributions proposées sont indiquées sur cette figure. Nous avons rappelé dans le tableau III.18 les symétries ponctuelles associées aux différentes positions cristallographiques dans la maille pyrochlore. Rappelons que les positions 32e et 96g ne sont pas centro-symétriques.

Le spectre fait nettement apparaître deux raies  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  confirmant la présence de deux sites principaux déduits des affinements précédents (cf. III.3.3.1). La situation de ces produits pour lesquelles cette transition est relativement intense est comparable au cas des pyrochlores  $Ln_2Ln'SbO_7$  ( $Ln, Ln' = Lu, Y, Gd$  ou  $Ga$ ) dopé à l'euporium trivalent [19].



**Figure III.14 : Spectre d'émission (intensité en unités arbitraires) de  $La_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}(Eu)$  entre 550 et 750 nm sous excitation par  $\lambda = 254$  nm**

**Tableau III.18 : Positions cristallographiques et symétries ponctuelles associées dans la maille pyrochlore**

Sites	16d	32e	96g	16c	48f	8b
Atomes	$(La/Eu)^{3+}$	$(La/Eu)^{3+}$	$(La/Eu)^{3+}$	$Ga^{3+}/Ta^{5+}$	$O^{2-}$	$O^{2-}$
Symétries ponctuelles	$D_{3d}$	$C_{3v}$	$C_s$	$D_{3d}$	$C_{2v}$	$T_d$

Les raies associées aux transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  ont une intensité relativement faible alors que celles qui sont associées aux transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ont une intensité beaucoup plus importante. Ces dernières sont interdites lorsque  $Eu^{3+}$  est en position centro-symétrique. Certains auteurs [20,21] ont montré qu'un rapport d'intensité  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  égal à 1 traduit déjà un fort affaiblissement de  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Dans notre étude, l'intensité  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  reste suffisamment importante pour révéler une distorsion non centro-symétrique des sites 16d. Cette observation peut être rapprochée de l'augmentation de l'intensité de la raie  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  par rapport à la raie  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  constatée antérieurement lorsqu'on passe du pyrochlore  $Gd_2Ti_2O_7$  au pyrochlore mixte  $Gd_2GaSbO_7$  [21].

Dans l'hypothèse selon laquelle la distorsion demeure faible, les spectres optiques de l'ion  $Eu^{3+}$  sont compatibles avec les symétries plus basses que  $D_{3d}$ , par exemple, rhomboédriques  $C_{3v}$  ou  $C_3$  ou bien encore  $C_s$  qui ne sont pas centro-symétriques et qui permettent la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  ( $A \rightarrow A$  pour  $C_3$  et  $A_1 \rightarrow A_1$  pour  $C_{3v}$ ). Parmi les hypothèses envisageables, nous pourrions retenir une distorsion locale de la symétrie du site  $D_{3d}$  par passage des cations dans des sites 32e très proches des positions 16d. La symétrie des cations s'abaisserait de  $D_{3d}$  à  $C_{3v}$ . Ces résultats resteraient compatibles avec la coordinence 8 des terres rares postulée précédemment. Des expériences de fluorescence à plus basse température seraient nécessaires pour confirmer ces hypothèses.

L'attribution d'une symétrie  $C_s$  pour les terres rares en sites 96g proches de la position 8b est cohérente avec le spectre d'émission obtenu.

### III.5 Conclusion

Nous avons étudié l'évolution structurale des phases pyrochlores obtenues par désintercalation du plomb ou par réaction d'échange en milieu sel fondu sur la base de leurs diffractogrammes de rayons X et de neutrons. Aucun modèle n'a mis en évidence de désordre anionique important et les atomes d'oxygène demeurent ainsi dans leur position habituelle. Les affinements structuraux ont néanmoins confirmé les différentes sous-stœchiométries en atomes d'oxygène, déterminées de manière indirecte comme nous l'avons décrit au chapitre II.

Les sites anioniques vacants qui sont associés à cette sous-stœchiométrie induisent le déplacement dans leur direction d'une partie des cations initialement en position 16d (0,5,0,5,0,5). Les différents modèles conduisent ainsi à localiser dans une ou plusieurs positions 96g voisines de 8b une partie de ces cations dont la quantité est corrélée aux taux de lacunes anioniques et cationiques. Cette réorganisation conduit à minimiser les répulsions électrostatiques entre les cations. Les résultats de ces affinements soulignent que les cations  $Pb^{2+}$  et  $Sr^{2+}$  en site 16d (ou dans son voisinage) ont une coordinence variant de 6 à 7, alors qu'il semble raisonnable d'attribuer une coordinence 8 aux terres rares. Cette observation



pourrait expliquer pourquoi il n'est pas possible d'atteindre un taux d'échange de 100% dans le cas des terres rares.

Afin de valider ces résultats, nous avons mis en œuvre des méthodes de spectroscopie à l'échelle locale telle que la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie de fluorescence à l'aide d'une sonde locale en dopant à l'euporium III une phase au lanthane. Cette expérience de fluorescence souligne à la fois la présence d'au moins deux sites cristallographiques pour les terres rares ainsi qu'un écart à la centro-symétrie pour ces deux sites.

## Références bibliographiques du chapitre III

- 
- [1] B. Hunter, LPHM-Rietica Rietveld, ANSTO, Australia, 2000
  - [2] F. Beech, W. Michaela Jordan, C.R.A. Catlow, A. Santoro, B.C.H. Steele, *J. Solid State Chem.*, 77 (1988), 322
  - [3] N.E. Bresse, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr., Sect. B* 47 (1991), 192
  - [4] I.D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B* 41, 4 (1985), 244
  - [5] M.K. Ehlert, J.E. Greedan, M.A. Subramanian, *J. Solid State Chem.*, 75 (1988), 188
  - [6] Y. Piffard, M. Dion, M. Tournoux, *Acta Cryst.*, B34 (1978), 366
  - [7] Y. Piffard, M. Tournoux, *Acta Cryst.*, B35 (1979), 1450
  - [8] M.K. Ehlert, J.E. Greedan, M.A. Subramanian, *J. Solid State Chem.*, 75 (1988), 188
  - [9] O. Ait Sidi Ahmed, A. Tairi, A Chagraoui, S. Khairoun, J.-C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 25 (2000), 201
  - [10] B. Tolla, A. Demourgues, O. Isnard, M. Menetrier, M. Pouchard, L. Rabardel, T. Seguelong, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999), 3131
  - [11] J.B. Thomson, A. Robert Armstrong, P. Bruce, *J. Solid State Chem.*, 148 (1999), 56
  - [12] N.C. Stephenson, R.S. Roth, *Acta Crystallogr., Sect. B* 27 (1971), 1037
  - [13] J.M. Bassat, Communication privée
  - [14] J.F. McCaffrey, N.T. McDevitt, C.M. Phillippi, *J. Optical Soc. America*, 61 (1971), 209-212
  - [15] R.A. McCauley, *J. Optical Soc. America*, 63 (1973), 721-725
  - [16] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao, *Prog. Solid St. Chem.*, 15 (1983), 55-143
  - [17] E. Husson, Y. Repelin, N.Q. Dao, H. Brusset, *J. Chem. Phys.*, 66 (1977), 5173
  - [18] M.T. Vandenborre, E. Husson, M. Chubb, *Spectrochimica Acta*, 40A, 4 (1984), 361-365
  - [19] J.P. Faurie, G. Boulon, M.C. Delaigue, *J. Solid State Chem.*, 17 (1976), 7
  - [20] G. Blasse, A. Bril, W.C. Nieuwpoort, *J. Phys. Chem. Solids*, 27 (1966)
  - [21] C. Linares, M. Blanchard, F. Gaume-Mahn, *Conf. sur les terres rares*, Acad. Sci. U.S.S.R. Moscou (1972)

# CHAPITRE IV

## Conductivité anionique des pyrochlores $A_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}$ (A = Sr, Nd<sub>2/3</sub> ou Ce<sub>2/3</sub>)

<b>IV.1</b>	<b>Problématique</b>	<b>116</b>
<b>IV.2</b>	<b>Stabilité thermique</b>	<b>117</b>
IV.2.1	Pb <sub>1.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> Ta <sub>1.5</sub> O <sub>6</sub>	118
IV.2.2	Sr <sub>1.5</sub> Pb <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.3</sub> Ta <sub>1.7</sub> O <sub>6.4</sub>	119
IV.2.3	Nd <sub>1.1</sub> Pb <sub>0.35</sub> Ga <sub>0.5</sub> Ta <sub>1.5</sub> O <sub>6.5</sub>	121
<b>IV.3</b>	<b>Densification haute pression – moyenne température (HP–MT)</b>	<b>122</b>
IV.3.1	Description de la technique expérimentale	122
IV.3.2	Préparations des échantillons	124
<b>IV.4</b>	<b>Spectroscopie d'impédance complexe</b>	<b>126</b>
IV.4.1	Analyse des diagrammes d'impédance	126
IV.4.2	Validation du procédé de densification HP–MT	129
IV.4.3	Conductivité ionique des pyrochlores échangés	130
<b>IV.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>134</b>
	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV</b>	<b>135</b>

## Chapitre IV Conductivité anionique des pyrochlores $A_{1+X+Y}Ga_YTa_{2-Y}O_{6+X}$ (A = Sr, Nd<sub>2/3</sub> ou Ce<sub>2/3</sub>).

### IV.1 Problématique

L'interprétation de la migration des ions dans un réseau cristallin s'appuie généralement sur l'existence de défauts (par exemple de type Schottky ou Frenkel). Dans les oxydes, la création de lacunes ou l'insertion d'oxygènes excédentaires peuvent être obtenues par substitution à l'aide d'ions aliovalents dans les sites cationiques [1]. C'est le cas par exemple de perovskites telles que  $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ , de fluorines comme  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  et  $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$  ou bien encore d'oxydes de type  $K_2NiF_4$  suroxygénés. Nous avons remarqué au chapitre I.4.4 que certains oxydes pyrochlores bien que non dopés, présentaient une conductivité ionique importante. En fait, la parenté des structures pyrochlore et fluorine, notamment lorsque le paramètre de relaxation  $u$  des oxygènes O(48f) est proche de 0.375, permet d'envisager la création de défauts de Frenkel selon l'équilibre  $O_{O(48f)}^{\times} \leftrightarrow V_{O(48f)}^{\bullet\bullet} + O_{I(8a)}^{\prime\prime}$ . La quantité de lacunes au sein du sous-réseau des oxygènes O(48f) diminue pour des valeurs de  $u$  élevées et la conductivité décroît bien que l'énergie d'activation  $E_a$  pour la migration des lacunes d'oxygène soit un peu plus faible. La conductivité ionique résulte donc d'une compétition entre deux paramètres qui sont l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel  $\sigma_0$  (cf. I.4.4, page 38) qui augmentent tous les deux avec le paramètre de relaxation  $u$  des oxygènes O(48f).

Nous avons décrit au chapitre II la préparation de nouveaux pyrochlores qui présentent la particularité d'être lacunaires en oxygènes O(8b). Il nous a semblé que la présence de telles lacunes pourrait favoriser la création de défauts de Frenkel selon  $O_{O(48f)}^x + V_{O(8b)} \leftrightarrow V_{O(48f)} + O_{O(8b)}^x$ . Si le passage d'un atome d'oxygène en site 8a impose des valeurs de u assez élevées (pour des valeurs de u proche de 0.3125, rappelons que les cations en site 16c sont en coordinence octaédrique presque parfaite et que le site 8a n'a pas de signification physique), il n'en est pas de même pour un transfert en site 8b. On comprend alors l'intérêt que pourraient présenter, pour la conductivité des ions  $O^{2-}$ , des pyrochlores lacunaires  $A_{2-X}B_2O_6O'_{1-Y}$  ( $0 < Y < 1$ ). Ceux-ci sont stabilisés par la présence de cations à paire libre en site 16d tels que  $Pb^{2+}$  ou  $Bi^{3+}$ . Dans cette étude, nous avons remplacé ces cations par des alcalino-terreux ou des terres rares, pour plusieurs raisons :

- ❖ l'élimination d'éléments chimiques néfastes pour l'environnement,
- ❖ l'obtention d'oxydes plus stables dans des conditions réductrices,
- ❖ La substitution des cations du site A (16d) qui pouvait permettre de contrôler le paramètre u de relaxation des oxygènes O(48f).

La conductivité électrique a été mesurée par spectroscopie d'impédance. Nous rappellerons dans le paragraphe IV.4 les principes de la méthode avant de décrire les résultats obtenus. Les mesures d'impédance nécessitent des pastilles frittées. Cependant nous verrons dans le paragraphe IV.2 que les nouveaux pyrochlores que nous avons obtenus par échange chimique en sel fondu ont une stabilité thermique limitée et qu'ils se décomposent bien en deçà des températures de frittage usuelles. Nous avons ainsi été amené à mettre au point une méthode permettant d'obtenir une compacité supérieure à 90% et une bonne tenue mécanique sans avoir recours à des températures élevées. Cette méthode est décrite au paragraphe IV.3.

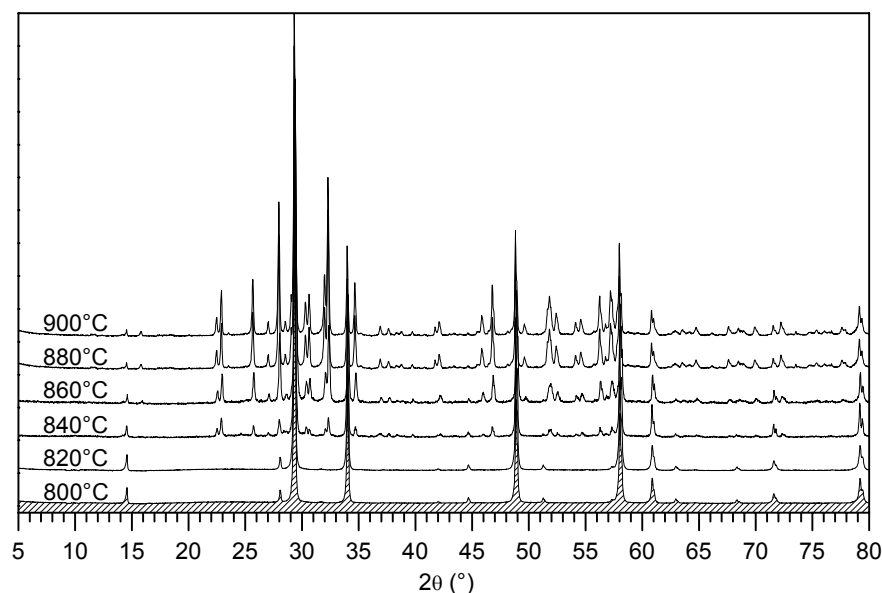
## IV.2 Stabilité thermique

Nous nous proposons dans un premier temps d'étudier l'évolution thermique des phases pyrochlores décrites dans le chapitre II. Les températures de décomposition ont été déterminées en réalisant des recuits successifs de 10 heures à température croissante tous les 20°C. Après recuit, les échantillons sont caractérisés par analyse radiocristallographique.

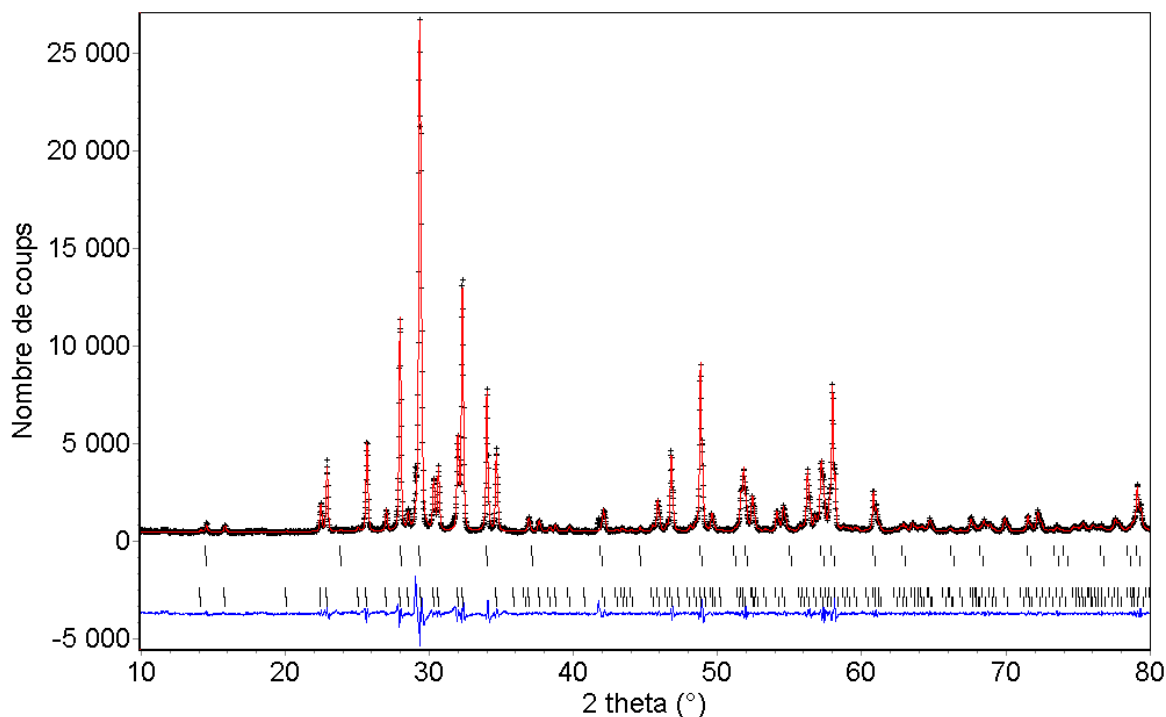
### IV.2.1 $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$

La figure IV.1 donne les diffractogrammes X du pyrochlore  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  recuit sous air à températures croissantes montrant que cette phase se décompose entre 820 et 840°C. Pour nous assurer que ce n'était pas l'oxydation des ions  $Pb^{2+}$  en  $Pb^{4+}$  qui était à l'origine de cette décomposition nous avons chauffé un échantillon de  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  à 900°C dans un tube de platine scellé. Le diffractogramme X de la figure IV.2 montre la formation de deux phases, l'une de structure pyrochlore ( $Fd\bar{3}m$ ) et l'autre de type bronze de tungstène quadratique (TTB) ( $P 4/m b m$ ). Les paramètres de maille ( $a = 12.506(1)$  et  $c = 3.880(1)$  Å) de cette dernière sont voisins de ceux de la phase  $PbTa_2O_6$  ( $a = 12.49$  et  $c = 3.875$ Å) [2,3]. Le paramètre de maille de la phase pyrochlore ( $a = 10.5427(3)$  Å) est proche de celui de  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  ce qui montre que cette phase pyrochlore a une composition différente de  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$ , dont le paramètre de maille ( $a = 10.5340(2)$  Å) est plus petit. La décomposition devrait donc également donner une petite quantité d'oxyde de gallium  $Ga_2O_3$  qui n'est pas décelable sur les diffractogrammes.

On peut conclure de cette étude que la phase  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  est moins stable que le pyrochlore stœchiométrique en plomb  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ .



**Figure IV.1 : Diffractogrammes X de  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  recuit sous air à températures croissantes.**



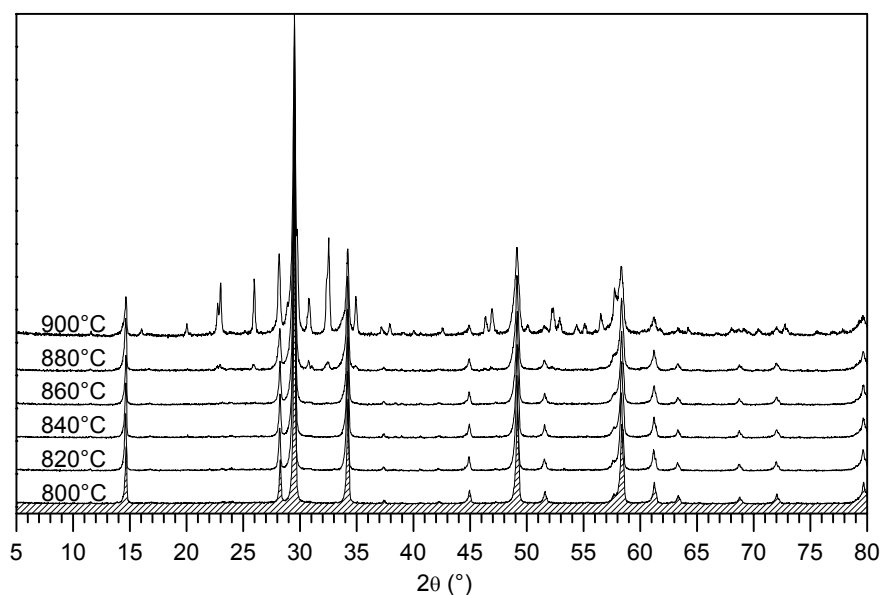
**Figure IV.2 : Diffractogrammes X expérimental (croix) et calculé (ligne continue) montrant la décomposition de  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$  recuit en tube de platine scellé à  $900^\circ C$  pendant 10h. Les positions des pics de Bragg du pyrochlore et de la phase TTB ainsi que la fonction différence sont reportées de haut en bas.**

#### IV.2.2 $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$

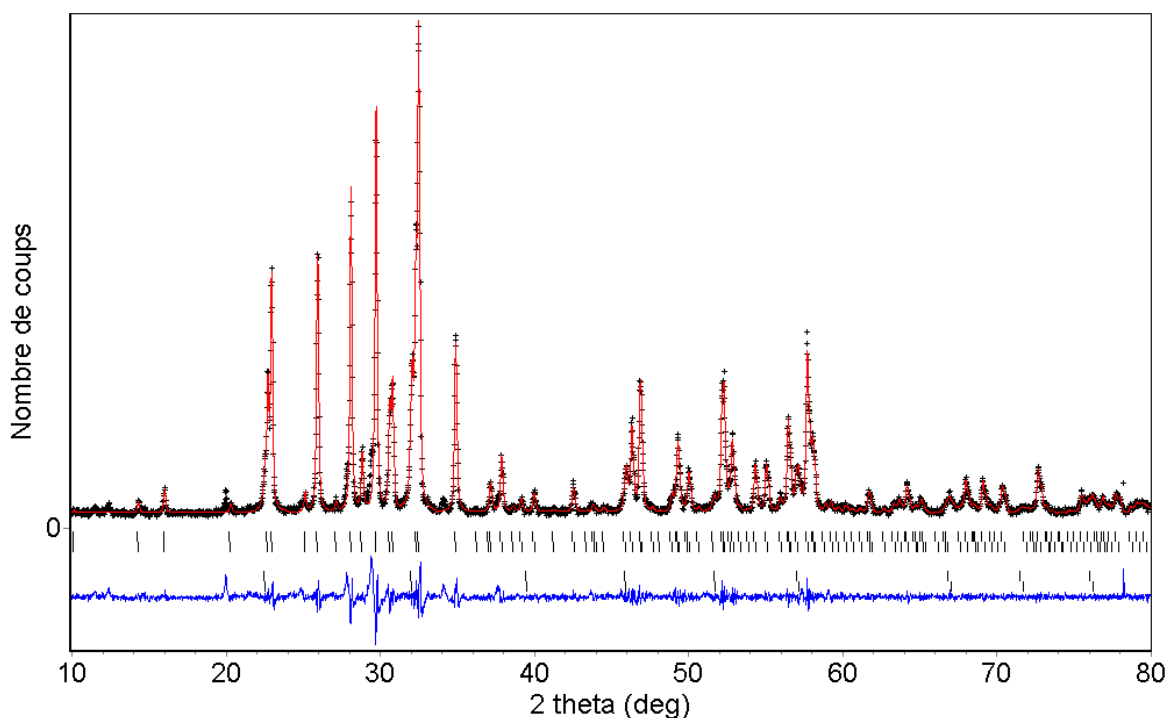
La décomposition du pyrochlore  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$  a lieu entre  $860$  et  $880^\circ C$  (figure IV.3). La température de décomposition est légèrement supérieure à celle de  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$ , ce qui semble indiquer que la barrière énergétique à franchir pour décomposer ce produit est un peu plus élevée. Nous attribuons cette différence de comportement à la présence des atomes d'oxygène de type  $O'$ . Le diffractogramme de la figure IV.4, montre que la décomposition conduit à un mélange de phases contenant principalement une phase de type TTB ( $a = 12.395(1)$  et  $c = 3.877(1)$  Å) et une phase de type perovskite ( $Pm\bar{3}m$ ) dont la valeur du paramètre de maille ( $a = 3.953(1)$  Å) est voisine de celle de  $SrGa_{0.5}Ta_{0.5}O_3$  ( $a = 3.95$  Å) [4].

On peut comparer cette décomposition à celle de  $Pb_{1.5}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_6$ . Toutes les deux entraînent la formation d'une structure de type TTB. La formation conjointe d'une phase de type pyrochlore dans le cas de la phase au plomb ou d'une phase de type perovskite dans le cas de

la phase au strontium est en accord avec les règles d'existence des pyrochlores lacunaires qui ont été rappelées au paragraphe I.4.3.1.



**Figure IV.3 : Diffractogrammes X de  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$  recuit sous air à températures croissantes.**



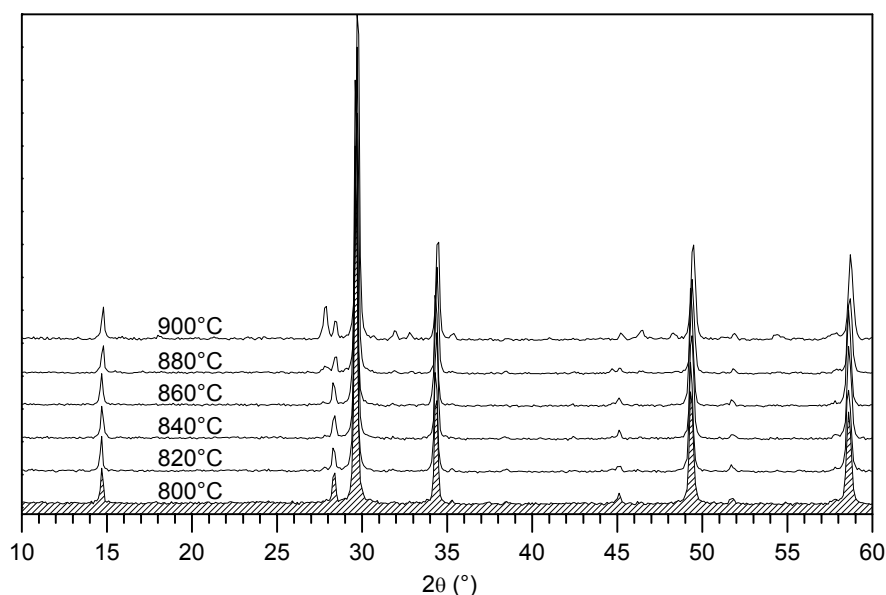
**Figure IV.4 : Diffractogrammes X expérimental (croix) et calculé (ligne continue) de  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$  recuit à 1000°C pendant 10h. Les positions des pics de Bragg dans la phase TTB et dans la phase perovskite ainsi que la fonction différence sont reportées de haut en bas.**



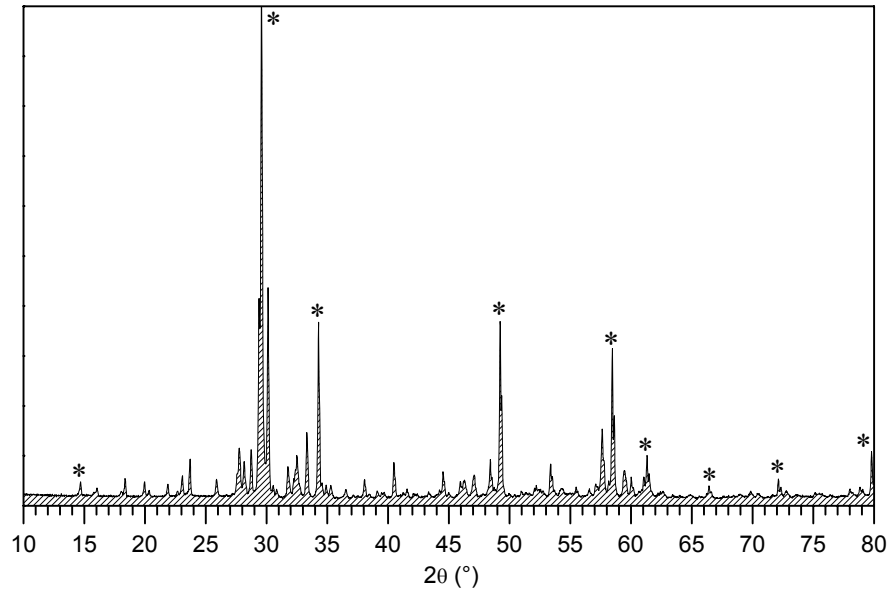
### IV.2.3 $Nd_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$

En ce qui concerne les phases échangées par des terres rares, nous ne présentons que les résultats relatifs à la phase  $Nd_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ . En effet, nous n'avons pas noté de différence significative de comportement entre la phase au néodyme et la phase au cérium. La décomposition a lieu entre 860 et 880°C (figure IV.5). Cette température de décomposition est donc proche de celle observée dans le cas de la phase au strontium.

Nous avons néanmoins remarqué que la cinétique de décomposition était beaucoup moins rapide. Après plusieurs recuits supplémentaires de 10h entre 920 et 1100°C, le diffractogramme X du produit fait encore apparaître majoritairement une phase de type pyrochlore (figure IV.6) dont la composition n'a pas été déterminée. La complexité du diffractogramme X ne nous a pas permis de caractériser avec précision toutes les phases présentes. Parmi les phases possibles nous avons noté les oxydes  $NdTaO_4$  (I2/a (15)),  $NdGaO_3$  (Pbn2<sub>1</sub> (33)) ou  $Pb_{22}Ta_{18}O_{67}$ .



**Figure IV.5 : Diffractogrammes X de  $Nd_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  recuit sous air à températures croissantes.**



**Figure IV.6 : Diffractogramme X de  $Nd_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  recuit sous air à  $1100^{\circ}C$  (\*, phase de structure pyrochlore)**

### IV.3 Densification haute pression – moyenne température (HP–MT)

Comme nous le verrons au paragraphe IV.4, la mesure de la conductivité électrique d'un matériau nécessite des échantillons ayant une compacité importante. La densification et la croissance des cristallites mettent en jeu des processus de diffusion aux interfaces qui nécessitent des températures élevées. Dans le cas de notre étude – et plus généralement dans le cas d'étude de matériaux métastables – le recours à de très hautes températures est évidemment exclu.

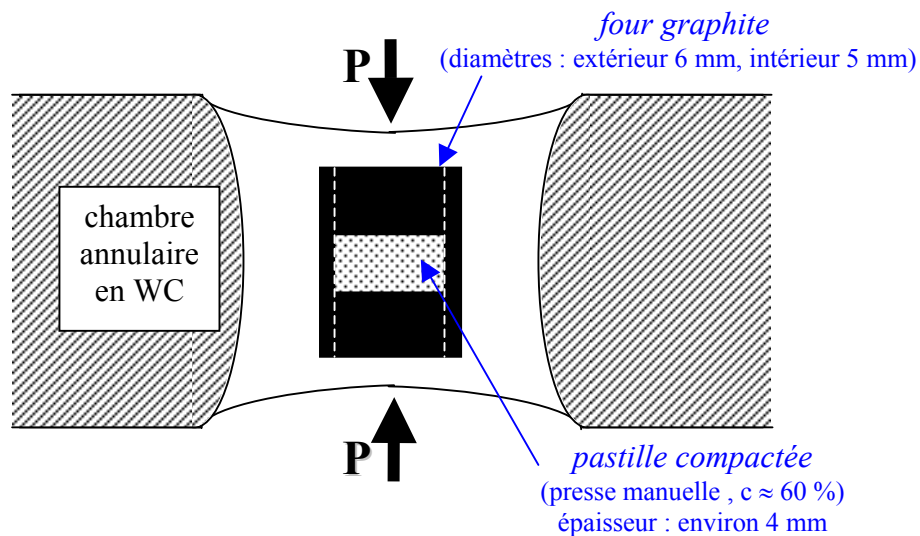
#### IV.3.1 Technique expérimentale

Nous avons mis en œuvre une technique de densification à moyenne température de manière à éviter les réactions de décomposition. L'augmentation de la densité de la pastille est obtenue par pressage uniaxial à l'aide d'un dispositif de type Belt.

Le matériau étudié est préalablement conditionné sous la forme d'une pastille de 5mm de diamètre et d'environ 4mm d'épaisseur par pressage uniaxial. Celle-ci, dont la compacité est

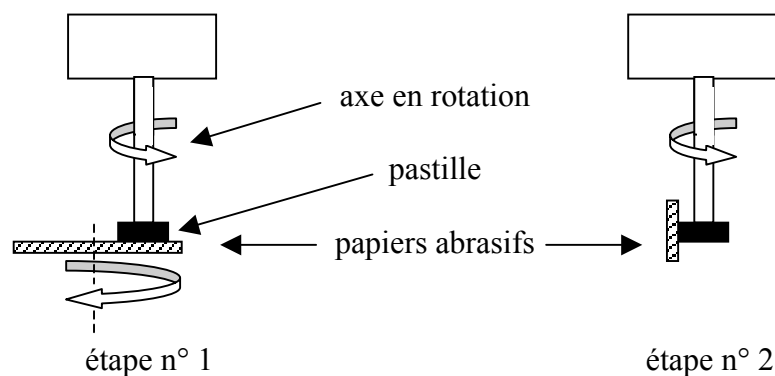
de l'ordre de 60%, est placée au centre d'un four tubulaire en graphite. L'ensemble est introduit dans une chambre annulaire en carbure de tungstène (WC) pour subir un pressage uniaxial (figure IV.7). Le chauffage est assuré par effet Joule au sein du tube en graphite. Un courant de 180A sous une tension de 2.15V permet d'atteindre une température de l'ordre de 500°C.

L'optimisation des conditions expérimentales tient compte des contraintes instrumentales – température maximum de 500°C et durée maximum du palier de 1 heure – et a conduit à réaliser le procédé en deux temps. La pastille est d'abord comprimée à 2.2 GPa et lorsque la pression est stabilisée, la température est portée à 500°C en 8 minutes. Les tentatives pour réaliser l'opération en une seule fois ont entraîné une fissuration importante de la pastille. Finalement, après 1 heure de palier, la pression et la température sont relâchées simultanément. La descente en pression dure environ 25 minutes et la descente en température environ 2 heures.



**Figure IV.7 : Dispositif expérimental de densification sous HP–MT**

La pastille est extraite du dispositif à température ambiante et recuite plusieurs heures à 500°C sous air (rampe de chauffe : 1°C/min) de manière à éliminer complètement les traces de carbone qui auraient pu diffuser dans la pastille. Afin de déterminer de manière assez précise la compacité et le facteur de forme, les surfaces planes et cylindrique de la pastille sont rectifiées et polies selon les schémas de la figure IV.8.



**Figure IV.8 : Rectification et polissage des pastilles densifiées sous HP–MT**

### IV.3.2 Préparation des échantillons

Les procédés de densification et de rectification décrits ci-dessus ont été appliqués aux phases pyrochlores que nous avons préparées par réaction d'échange ainsi qu'à la cérine dopée au gadolinium  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ . Les caractéristiques physiques des pastilles sont regroupées dans le tableau IV.1.

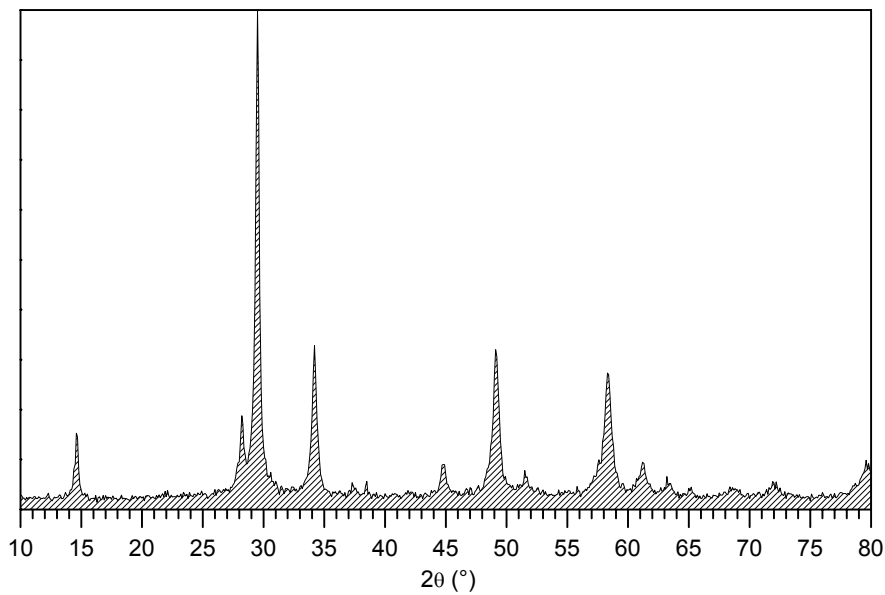
**Tableau IV.1 : Caractéristiques physiques des pastilles après densification HP–MT, rectification et polissage**

Echantillons	diamètre (mm)	épaisseur (mm)	compacité (%)
$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$	4.06	1.05	~ 90
$Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$	4.64	1.30	~ 91
$Nd_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$	5.28	2.16	~ 92
$Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.84}$	5.40	2.20	~ 94

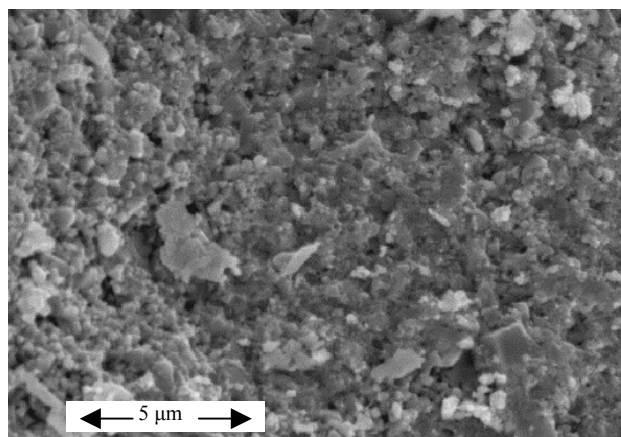
Comme nous l'avons vu au paragraphe IV.2, la stabilité thermique des pyrochlores échangés est limitée. Au-delà de 800-900°C, la décomposition est irréversible et entraîne la formation de nouvelles phases dont les structures sont plus compactes. Comme le procédé de densification mis en œuvre utilise des hautes pressions, il pourrait lui aussi entraîner une décomposition avec formation de phases plus denses éventuellement analogues à celles obtenues à température élevée. Nous avons donc vérifié par diffraction X qu'une telle décomposition n'avait pas lieu. Pour exemple, la figure IV.9 représente le diffractogramme X

sur pastille du pyrochlore  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  échangé dans  $SrBr_2$  puis traité selon le protocole décrit précédemment.

Cette pastille a été cassée en deux pour observer la microstructure de la section. L'image MEB montre que la taille des grains n'a pas évolué au cours de la densification (figure IV.10). Il n'y a pas croissance des grains comme c'est le cas lors d'un frittage à température élevée. Il est donc intéressant d'observer que ce procédé permet de dépasser 90% de compacité seulement par densification.



**Figure IV.9 : Diffractogramme X d'une pastille de  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  après réaction d'échange dans  $SrBr_2$  et densification HP-MT**

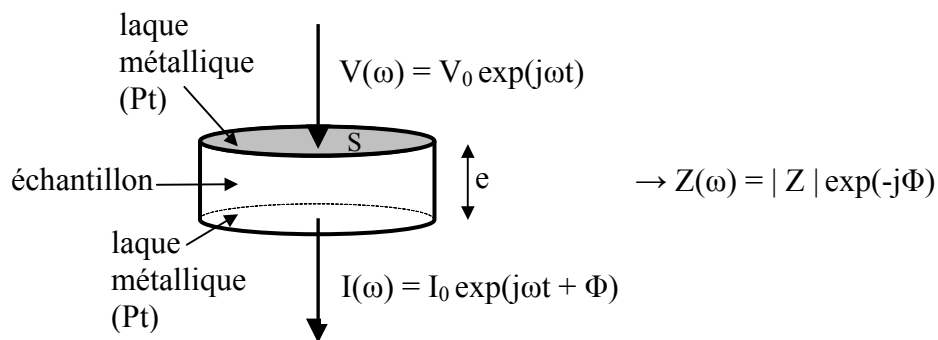


**Figure IV.10 : Cliché MEB de  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  après réaction d'échange dans  $SrBr_2$  et densification HP-MT**

## IV.4 Spectroscopie d'impédance complexe

### IV.4.1 Analyse des diagrammes d'impédance

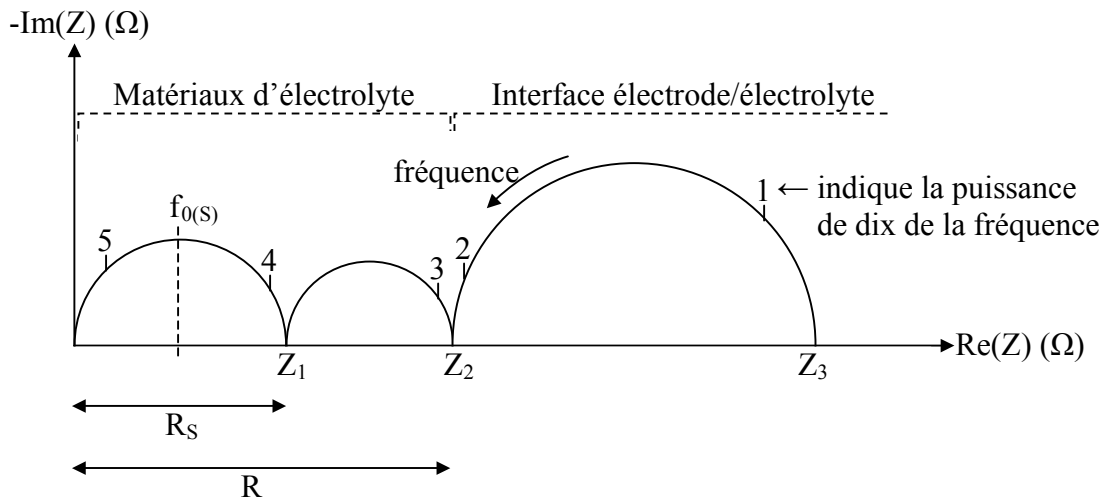
Le principe de la mesure consiste à appliquer à l'échantillon étudié un signal alternatif de faible amplitude et à mesurer l'amplitude et la phase du courant correspondant (Figure IV.11). Pour cela, nous avons utilisé un impédancemètre Autolab PGSTAT30 délivrant une tension sinusoïdale de fréquence  $(\omega/2\pi)$  comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^6$  Hz et d'amplitude ( $V_0$ ) ajustable entre 0 et 300mV.



**Figure IV.11 : Principe de la spectroscopie d'impédance complexe**

L'impédance est représentée dans le plan complexe de Nyquist des électrochimistes  $-\text{Im}(Z) = f[\text{Re}(Z)]$  où l'extrémité du vecteur impédance décrit, en fonction de la fréquence, une courbe caractéristique du système étudié. Pour notre étude des propriétés intrinsèques d'une céramique, la gamme de fréquences appropriée est comprise entre  $10^{-1}$  et  $10^6$  Hz et l'amplitude de la tension est 50 mV. Un comportement typique est représenté à la figure IV.12. Il est constitué d'une succession de demi-cercles dont les centres peuvent se situer sur l'axe des réels  $\text{Re}(Z)$  ou être légèrement décalés en dessous de cet axe.

Un tel comportement correspond à un schéma équivalent constitué de la mise en série de trois circuits  $R_i C_i$  parallèles. Les relaxations observées aux hautes fréquences sont représentatives des différentes contributions de l'électrolyte alors que celles qui sont observées à des fréquences de quelques Hz ou inférieures traduisent l'existence de phénomènes interfaciaux au niveau des électrodes. Ces dernières ne seront donc pas exploitées dans cette étude. Les mesures ont été réalisées sous air après une stabilisation en température de 3 heures.



**Figure IV.12 : Diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist**

La distribution en fréquence des impédances sur chaque arc de cercle obéit à l'équation :

$$Z = Z_i + \frac{R}{\left[ 1 + \left( j \frac{f}{f_0} \right)^{\left( 1 - \frac{2\beta}{\pi} \right)} \right]}$$

où  $Z_i$ ,  $R$ ,  $f$  et  $f_0$  sont respectivement le point d'intersection haute fréquence du demi-cercle avec l'axe des réels, le diamètre de ce demi-cercle, la fréquence du signal alternatif de mesure et la fréquence de relaxation correspondante.  $\beta$  représente le paramètre angulaire de "décentrage" du demi-cercle.

Le terme résistif  $R$  est obtenu en effectuant la différence entre les valeurs des deux points d'intersection du demi-cercle considéré avec l'axe des réels (figure IV.12). A partir de la valeur de la résistance spécifique  $R_s$  et de la valeur du facteur géométrique (épaisseur  $e$  / surface  $S$  dans le cas d'une pastille), il est possible de calculer la conductivité spécifique  $\sigma_s$  du matériaux selon  $\sigma_s = \frac{1}{R_s} \frac{e}{S}$ .

De la même manière, la conductivité totale  $\sigma$  de l'échantillon peut être obtenue à partir de la relation  $\sigma_T = \frac{1}{R} \frac{e}{S}$  où R est la résistance totale de l'électrolyte. Cette conductivité  $\sigma$  est évidemment celle qu'il convient d'utiliser dans les applications pratiques.

Le demi-cercle observé aux plus hautes fréquences et passant par l'origine est en général caractéristique des propriétés intrinsèques (conductivité  $\sigma$  et constante diélectrique  $\epsilon$ ) du matériau correspondant à l'intérieur des grains élémentaires dans le cas d'un échantillon fritté. Pour des fréquences inférieures, les demi-cercles observés sont interprétés comme les réponses des divers blocages de la conduction ionique associés aux défauts microstructuraux (joints de grain, porosité...). Tous ces défauts peuvent conduire à une augmentation locale de la résistance et jouer un rôle important dans notre cas, où le procédé de densification décrit précédemment ne permet qu'une compression des grains les uns contre les autres. Dans un premier temps, il nous faudra donc valider notre procédé de densification.

La fréquence de relaxation  $f_0 = \omega_0/2\pi$  où  $\omega_0$  représente la pulsation de résonance, est déterminée au sommet de l'arc de cercle considéré. Schouler [5] a montré que le diagramme d'Arrhenius des fréquences de relaxation  $f_0$  permettait d'identifier les phénomènes mesurés. Cette propriété intéressante résulte du fait que ces paramètres ne dépendent pas des caractéristiques géométriques de l'échantillon.

A partir des deux paramètres précédents, R et  $\omega_0$ , on peut déduire la capacitance moyenne C associée au processus considéré à l'aide de la relation :  $R C \omega_0 = 1$ . Enfin, à partir de la capacitance spécifique moyenne  $C_S$ , on déduit la constante diélectrique spécifique  $\epsilon_S$  du matériau  $C_S = \epsilon_0 \epsilon_S \frac{S}{e}$  où  $\epsilon_0$  représente la permittivité du vide ( $8.8542 \cdot 10^{-14}$  F.cm<sup>-1</sup>).

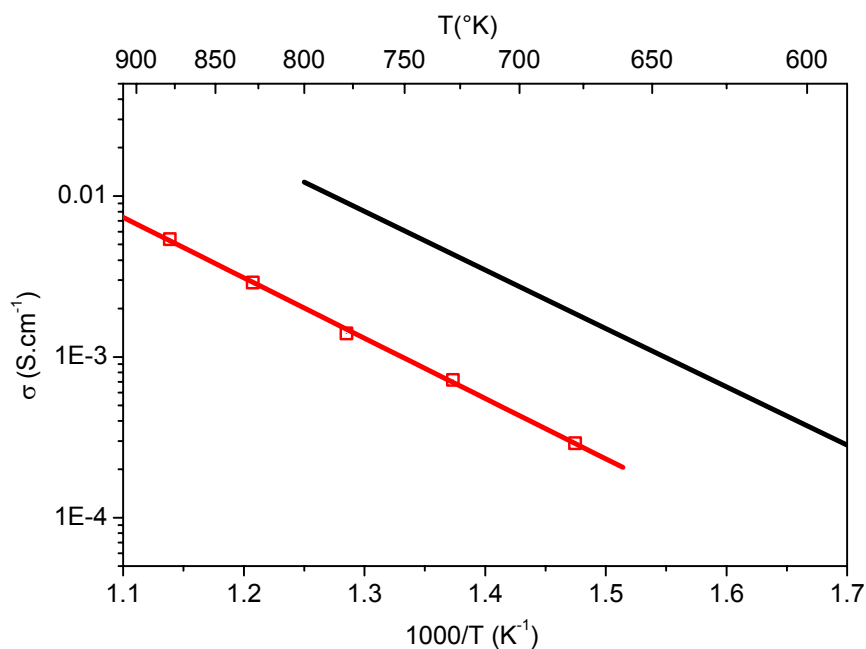
Comme nous l'avons déjà mentionné, les demi-cercles sont en pratique souvent légèrement décentrés par rapport à l'axe Re(Z) du diagramme d'impédance, ce qui traduit un comportement non idéal des composantes résistives et/ou capacitives de la relaxation considérée. De nombreuses tentatives d'interprétation, sur lesquelles nous ne nous attarderons pas, ont été avancées dans la littérature. Dans cette étude, ce décentrage ne sera pas pris en compte car il induit une erreur sur la mesure qui reste négligeable.



#### IV.4.2 Validation du procédé de densification HP–MT

Dans une céramique, la variation de la taille des grains entraîne une modification importante de la résistance intergranulaire et donc de la résistance totale de l'échantillon. Cette influence, d'abord notée par Tien en 1964 [6] a été depuis, souvent rapportée dans la littérature. La résistance spécifique  $R_S$  est une fonction décroissante de la densité de l'électrolyte. Par exemple, pour une augmentation de la densité de la zircone stabilisée  $(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$  de 95% à 99% de la densité théorique,  $R_S$  est divisée par un facteur 1.3 [7]. Nous avons donc entrepris de valider le procédé de densification HP–MT en effectuant une étude préliminaire de la conductivité d'un matériaux bien connu : la cériine dopé au gadolinium  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  (Rhodia, taille des particules  $\sim 1\mu m$ ).

La figure IV.13 permet de comparer la conductivité totale d'une pastille de ce produit frittée dans les conditions classiques décrites dans la littérature ( $C \sim 96\%$ ) [8] avec la conductivité d'une pastille densifiée sous HP–MT (cf. IV.4.1).



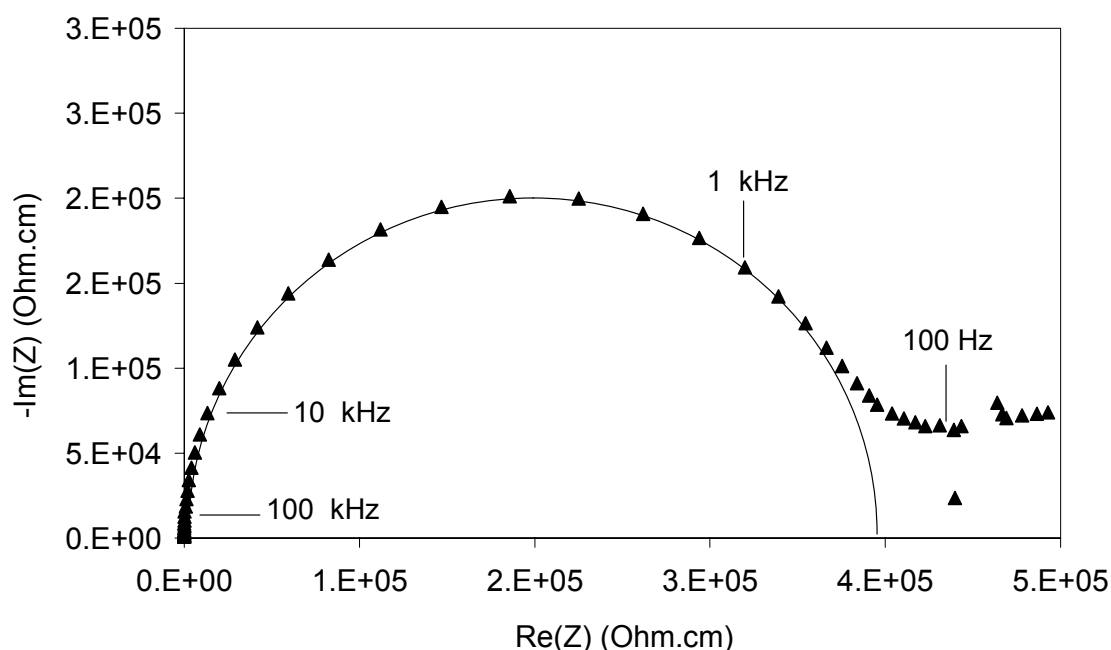
**Figure IV.13 : Conductivité totale de  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  mesurée par impédance complexe à partir d'une pastille frittée (à droite) ou d'une pastille densifiée sous HP–MT (à gauche)**

Comme on pouvait s’y attendre la conductivité d’une pastille de  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  densifiée sous HP–MT est inférieure à celle d’une pastille frittée à température élevée. Néanmoins, la différence ne dépasse pas une décade et il est remarquable de constater que les valeurs des énergies d’activation déduites de ces deux mesures sont égales (0.75eV et 0.76eV respectivement). Ces valeurs sont en accord avec celles qui sont couramment rapportées dans la littérature [9].

Il est donc raisonnable d’utiliser cette méthode de densification HP–MT pour l’évaluation des propriétés de transport des pyrochlores lacunaires  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$ ,  $Nd_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  et  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.84}$ .

#### IV.4.3 Conductivité ionique des pyrochlores échangés

Pour exemple, la figure IV.14 représente le diagramme d’impédance de  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$  mesuré à 791°C. On remarque que la valeur de la résistance totale  $R = 0.4 \text{ M}\Omega$  est caractéristique d’un matériau isolant.



**Figure IV.14 : Diagramme d’impédance, obtenu à 791°C, de  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$  densifié sous HP–MT**

L'étude complète pour les deux phases  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$  et  $Nd_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  a été réalisée entre 600 et 800°C. La conductivité de ces deux échantillons est rapportée sur la figure IV.15. Les énergies d'activation sont relativement élevées (1.39 et 1.44 eV, respectivement) et les facteurs pré-exponentiels sont plutôt faibles ( $2.4 \times 10^4$  et  $6.9 \times 10^3 \Omega^{-1}cm^{-1}$ , respectivement) par rapport, par exemple, aux zirconates de terres rares qui sont décrites au paragraphe I.4.4 (page 40). Ces phases ont un comportement de type isolant.

La conductivité de la phase au cérium est beaucoup plus grande (figure IV.15), de l'ordre de celle mesurée dans la zircone yttrée  $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$  qui est un conducteur ionique de référence et légèrement plus faible que celle de la cérique dopée  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  [10]. Néanmoins, la présence dans cette phase de cérium trivalent et de cérium tétravalent laisse supposer que la conductivité mesurée peut avoir une composante électronique importante. La valeur plutôt faible de l'énergie d'activation (0.63 eV) renforce le doute. De manière à lever cette incertitude, nous avons envisagé de bloquer la composante électronique de la conductivité en déposant une couche mince de zircone yttrée à la surface de l'échantillon.

Le dépôt ionique a été réalisé par la méthode RPAE (Reactive Plasma Assisted Evaporation, - Leybold system). Le système est constitué d'un creuset (source) bombardé par un canon à électrons, le tout étant placé dans une chambre sous vide secondaire ( $10^{-6}Pa$ ). Un mélange de gaz réactifs ( $Ar / 40\% O_2$ ) est obtenu par décharge de telle sorte que les atomes évaporés provenant de la source traversent le plasma pour se déposer sur le substrat (pastille de pyrochlore). La puissance est de 0.1 à 0.5  $W/cm^2$  et le substrat est chauffé à 600°C de manière à améliorer la diffusion atomique à la surface de la couche. La vitesse de dépôt est d'environ 40  $\mu m/h$ . Le schéma du dispositif de dépôt ionique utilisé est représenté sur la figure IV.16.

La couche de zircone yttrée que nous avons déposée fait 4mm de diamètre et environ 10 à 20  $\mu m$  d'épaisseur. Elle a été déposée sur la pastille de la phase au cérium dont le diamètre est 5.32mm et l'épaisseur 1.96mm. La conductivité de l'ensemble constitué de la pastille de  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.84}$  et du dépôt de zircone yttrée est représentée sur la figure IV.15. Elle est moins élevée que la conductivité mesurée dans la pastille seule.

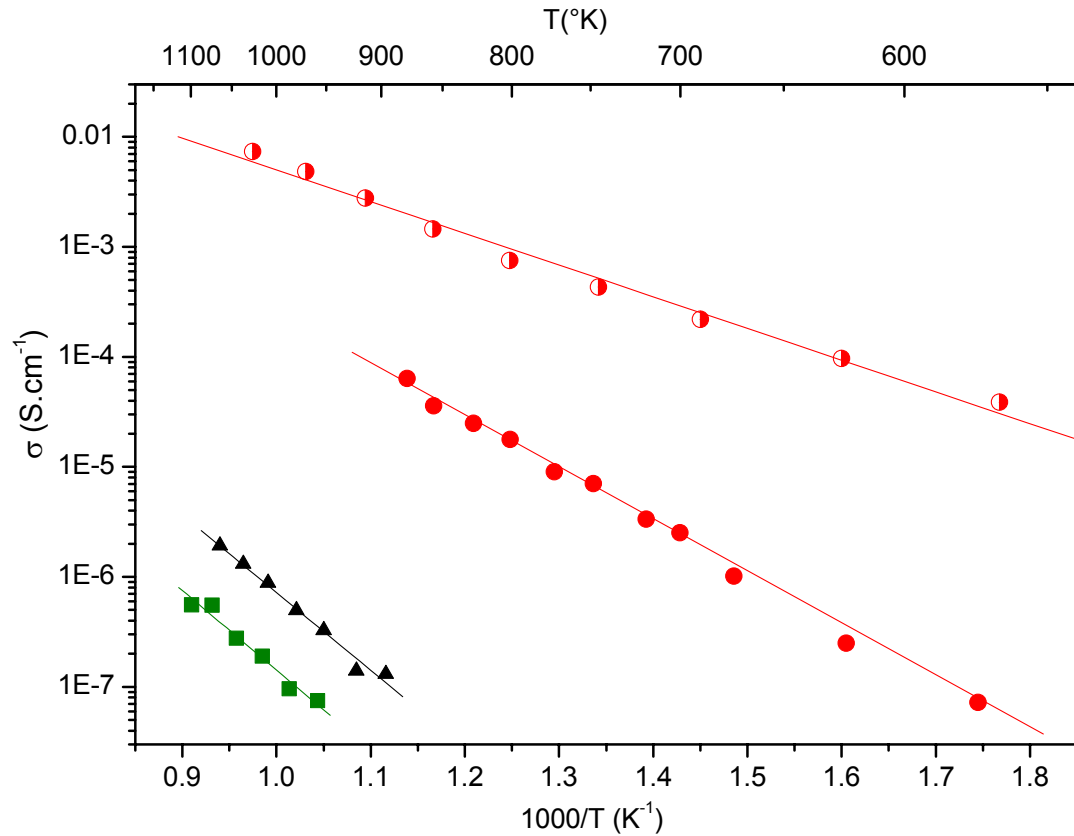


Figure IV.15 : Conductivité totale des pyrochlores  $Sr_{1.5}Pb_{0.2}Ga_{0.3}Ta_{1.7}O_{6.4}$  ( $\blacktriangle$ ),  $Nd_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  ( $\blacksquare$ ),  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.84}$  ( $\bullet$ ) et conductivité ionique (électrode bloquante) de  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.84}$  ( $\bullet$ ), mesurées sous air par impédance complexe

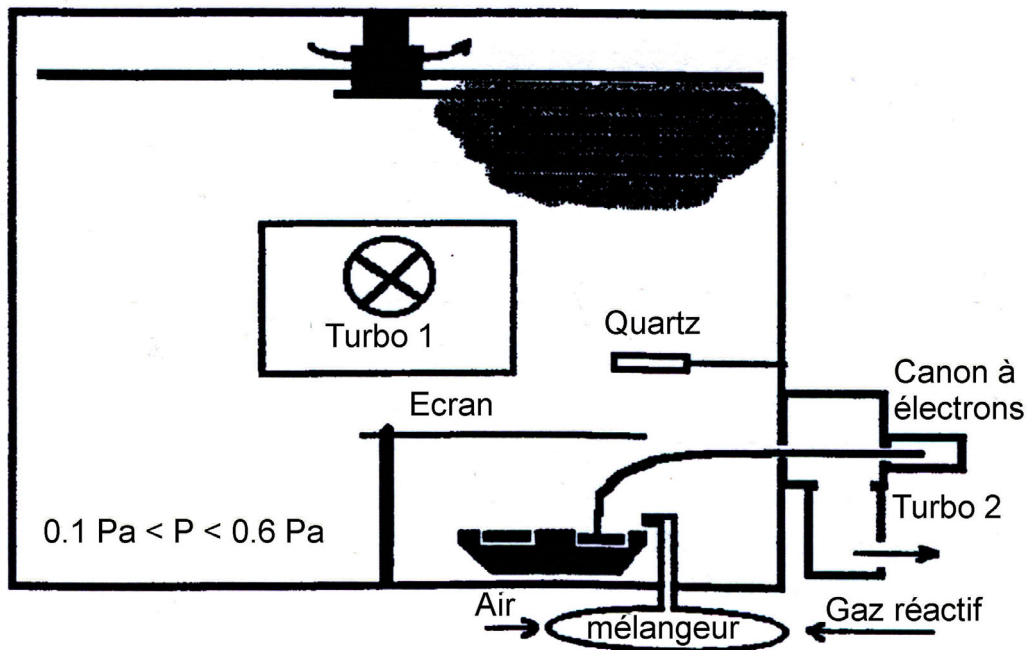


Figure IV.16 : Schéma du dispositif pour le dépôt ionique

Il faut nous assurer que la conductivité mesurée avec l'électrode bloquante est bien la conductivité ionique du pyrochlore. A 715 K, la conductivité d'une couche de zircone déposée dans les mêmes conditions est de  $10^{-5} \Omega^{-1}cm^{-1}$ . Dans notre étude, la résistance mesurée à cette température est de  $3.5 \times 10^4 \Omega$ . Nous savons que  $\sigma = \frac{1}{R} \frac{e}{S}$ , il faudrait donc que l'épaisseur de la couche soit de l'ordre de 4.4mm pour que cette conductivité puisse être attribuable majoritairement au dépôt de couche mince. Ce n'est évidemment pas réaliste, ce qui démontre que la conductivité mesurée est principalement due à l'échantillon  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.84}$ .

Le nombre de transport ionique  $t_i$  défini par  $t_i = \sigma_i / \sigma$  est de 0.8% à 427°C et de 3% à 600°C, ce qui montre que la composante ionique est relativement faible par rapport à la composante électronique de la conductivité. L'apparition d'une conductivité électronique au sein d'un oxyde présentant une valence mixte  $Ce^{III}/Ce^{IV}$  n'est pas nouveau. En effet, la cériine dopée  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  a une conductivité purement ionique sous atmosphère peu réductrice. En revanche, en présence d'un milieu suffisamment réducteur, la réduction partielle du cérium tétravalent en cérium trivalent induit l'apparition d'une conductivité électronique importante [8].

L'énergie d'activation pour la migration de l'oxygène dans la phase au cérium (0.97 eV) est plus faible que dans les phases au néodyme et au strontium, ce qui suggère que la présence de cérium tétravalent crée des chemins de diffusion de moindre énergie pour les atomes d'oxygène. Le facteur pré-exponentiel reste néanmoins toujours faible ( $6.9 \times 10^3 \Omega^{-1}cm^{-1}$ ). La création de lacunes d'oxygène de type O' ne semble donc ni nécessaire, ni suffisante pour améliorer la conductivité.

La conductivité des ions  $O^{2-}$  dans le pyrochlore lacunaire  $Pb_{1.5}Ta_2O_{6.5}$  mesurée par Beech *et al.* [11] est très faible ( $7.5 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}cm^{-1}$  à 600°C), ce qui peut être attribué à la présence de zones ordonnées (coordination locale 1+6 du plomb) dans le composé. Dans les phases étudiées ici, le désordre structural mis en évidence au chapitre III n'améliore pourtant pas de manière significative la conductivité. On peut même se demander si au contraire ce désordre ne limite pas la conductivité. Pour mieux comprendre le rôle du désordre il serait intéressant de déterminer la conductivité ionique de la phase  $Nd_{1.68}Ti_2O_{6.52}$  dont nous avons mentionné l'existence dans la conclusion du chapitre I. En effet, l'étude structurale de ce pyrochlore

lacunaire n'a pas mis en évidence de désordre cationique. Cette phase est donc un candidat particulièrement bien adapté à la vérification de ces hypothèses [12].

Il reste qu'à ce jour, il semble difficile d'obtenir une forte mobilité anionique au sein de phases lacunaires de structure pyrochlore dans lesquelles les atomes d'oxygène O(48f) sont très relaxés, c'est-à-dire lorsque les atomes d'oxygène s'éloignent beaucoup des positions anioniques de la structure fluorine.

## IV.5 Conclusion

Les phases pyrochlores lacunaires dont la préparation est décrite au chapitre II sont stables jusqu'à des température comprises entre 800 et 900°C. Leur décomposition conduit à la formation de phases plus denses. De manière à évaluer les propriétés de transport de ces composés, un procédé de densification à haute pression et moyenne température a été utilisé pour obtenir des échantillons suffisamment compacts. Ce procédé a été validé en utilisant comme électrolyte de référence une cérine dopée au gadolinium.

La conductivité des pyrochlores au strontium et au néodyme est très faible alors que celle de la phase  $Ce_{1.1}Pb_{0.35}Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.84}$  est beaucoup plus élevée. Afin d'éliminer une éventuelle contribution électronique à la conductivité, nous avons utilisé un dépôt de zircone yttrée comme électrode bloquante. Nous avons ainsi montré que la contribution des ions  $O^{2-}$  à la conductivité totale dans la phase au cérium reste bien en deçà de celle des électrolytes références. Les phases lacunaires de structure pyrochlore dans lesquelles les atomes d'oxygène O(48f) sont très relaxés ne semblent donc pas de bons candidats pour la conduction des ions  $O^{2-}$ .

## Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] T.H. Estell, S.N. Flengas, Chem. Rev., 70 (1970), 339
- [2] E.C. Subbarao, G. Shirane, F. Jona, Acta Cryst., 13 (1960), 226
- [3] M.H. Francombe, B. Lewis, Acta Cryst., 11 (1958), 696
- [4] T. Fujii, J. Takahashi, S. Shimada, K. Kageyama, J. Ceram. Soc. Japan, 106, 7 (1998), 669
- [5] E. Schouler, Thèse, Grenoble, 1979
- [6] T.Y. Tien, J. Appl. Phys., 35, 1 (1964), 122
- [7] S.P.S. Badwal, Appl. Phys. A, 50 (1990), 449
- [8] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, Solid State Ionics, 129 (2000), 63
- [9] B.C.H. Steele, Solid State Ionics, 129 (2000), 95
- [10] B. Steele, C.R. Acad. Sci. Paris, t.1, série II c (1998), 533
- [11] F. Beech, W. Michaela Jordan, C.R.A. Catlow, A. Santoro, B.C.H. Steele, J. Solid State Chem., 77 (1988), 322
- [12] M.-W. Chu, M. Caldes, O. Joubert, M. Ganne, Y. Piffard, L. Brohan, Sol. State Sciences, 4 (2002), 167

**CONCLUSION  
GENERALE**



## Conclusion Générale

Ce travail a permis de mettre au point des méthodes de préparation qui ont conduit à l'obtention de nouvelles phases pyrochlores lacunaires. Pour cela, nous sommes parti de pyrochlores au plomb tels que  $\text{Pb}_{1.75}\text{Ga}_{0.3}\text{Ta}_{1.7}\text{O}_6\text{O}'_{0.45}$  ou  $\text{Pb}_2\text{Ga}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6\text{O}'_{0.5}$  qui ont été synthétisés par voie céramique. Nous avons montré, conformément à la littérature, qu'ils appartenaient à la solution solide  $\text{Pb}_{1.5}\text{Ta}_2\text{O}_6\text{O}'_{0.5}$  -  $\text{Pb}_2\text{Ga}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6\text{O}'_{0.5}$  dans laquelle le plomb divalent est en coordinence pyramidale 1+6. Cette coordinence permet à chaque atome de plomb de localiser son doublet électronique en direction de la lacune d'oxygène voisine. Cette caractéristique limite le domaine d'existence de cette solution solide  $\text{Pb}_{1+X+Y}\text{Ga}_Y\text{Ta}_{2-Y}\text{O}_{6+X}$  pour X compris  $(1+Y)/3$  et  $(3-Y)/5$ .

Le nouveau pyrochlore  $\text{Pb}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  exempt d'atome d'oxygène de type O' n'a donc pas été obtenu par synthèse directe. Nous l'avons préparé par désintercalation du plomb sous atmosphère réductrice Ar/H<sub>2</sub> (5%) à température suffisamment basse pour éviter une décomposition phasique, puis par élimination du plomb métallique par dissolution dans une solution d'acide chlorhydrique. Cette phase se décompose dès 840°C en un mélange de tantalate de plomb de structure TTB et d'une nouvelle phase pyrochlore plus riche en plomb. Cette méthode de préparation montre que, autour de 600°C, le plomb est mobile et la charpente de la structure relativement stable.

Nous avons ainsi entrepris la préparation de nouvelles phases dans cette gamme de température en substituant le plomb par des cations sans paire libre tels que le strontium divalent ou encore certaines terres rares trivalentes. De tels pyrochlores lacunaires ne sont pas obtenus par synthèse en voie solide. Nous avons eu recours à des réactions d'échange en milieu sel fondu anhydre (SrBr<sub>2</sub>, NdBr<sub>3</sub>, CeBr<sub>3</sub>) et avons déterminé les conditions optimales qui ont conduit à l'obtention des pyrochlores  $\text{Sr}_{1.5}\text{Pb}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{Ta}_{1.7}\text{O}_{6.4}$ ,  $\text{Sr}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  et  $\text{Ln}_{1.1}\text{Pb}_{0.35}\text{Ga}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_{6.5}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}^{3+}$  ou  $\text{Ce}^{3+}$ ). Il nous est apparu que la substitution  $\text{Pb}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$  était plus facile dans les phases sous-stœchiométriques en cations telles que  $\text{Pb}_{1.75}\text{Ga}_{0.3}\text{Ta}_{1.7}\text{O}_6\text{O}'_{0.45}$  et surtout  $\text{Pb}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ , ce qui montre que dans cette structure, la diffusion cationique s'effectue en régime extrinsèque. Le taux d'échange peut atteindre 100%

dans des conditions bien définies. Nous avons expliqué l'origine des changements de couleur associés à ces réactions sur la base de calculs de structure électronique par la méthode EHTB (Extended Hückel Tight-Binding method) et souligné le rôle de la paire libre du plomb et des lacunes d'oxygène dans ces variations. La substitution par les terres rares est facilitée car elle conduit naturellement par compensation de charge à la création de lacunes durant la réaction. Néanmoins, le taux d'échange semble limité, ce que nous avons attribué à une coordinence 8 de la terre rare difficile à satisfaire lorsque le taux de substitution augmente. La décomposition thermique de ces phases est observée entre 800 et 900°C.

L'analyse par diffraction des rayons X de ces nouvelles phases a révélé la présence relativement importante de cations au voisinage des positions non occupées par des atomes d'oxygène de type O', ce qui permet de minimiser les répulsions électrostatiques entre les cations. Les valeurs élevées des facteurs de déplacement de ces derniers suggèrent que le désordre cationique est important au sein de ces phases, ce qui peut s'expliquer par les conditions de préparation utilisées. L'analyse par diffraction des neutrons n'a pas mis en évidence de désordre anionique significatif. Elle a néanmoins permis de confirmer la présence de lacunes d'oxygène de type O' au sein de ces phases, de déterminer avec précision les positions des atomes d'oxygène constitutifs du sous-réseau  $\text{Ga}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  et ainsi de confirmer nos hypothèses structurales. Il est, en particulier, apparu que la position de ces derniers atomes d'oxygène était peu sensible à la substitution cationique. La spectroscopie infrarouge a permis de confirmer l'absence d'atomes d'oxygène de type O' dans les pyrochlores  $\text{A}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  (A = Pb, Sr) et de vérifier à l'échelle locale le désordre mis en évidence par les analyses de diffraction. La spectroscopie de fluorescence confirme la présence d'au moins deux positions différentes pour les terres rares.

De manière à évaluer les propriétés de conduction des ions  $\text{O}^{2-}$  dans ces composés, nous avons préalablement recherché une technique de mise en forme et de densification des échantillons qui permette de réaliser des mesures fiables par spectroscopie d'impédance. La densification à haute pression – moyenne température nous a permis d'atteindre des compacités de l'ordre de 90-94% sans que cela n'entraîne de décomposition phasique. La conductivité des phases au strontium et au néodyme est relativement faible. Par contre, la conductivité sous air de la phase au cérium est relativement élevée. De manière à éliminer la composante électronique de cette conductivité (attribuable à la valence mixte  $\text{Ce}^{3+/4+}$ ), nous avons réalisé une électrode bloquante en déposant une couche mince de zircone stabilisée. La

conductivité ionique de la phase au cérium demeure cependant insuffisante pour conduire à des applications industrielles. Elle est tout de même très supérieure à celle de son homologue au néodyme, ce que nous avons attribué à la présence de cérium tétravalent dont la formation résulte de la forte réactivité de  $\text{Ce}_{1.1}\text{Pb}_{0.35}\text{Ga}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_{6.5}$  sous oxygène.

**Annexe A :**  
**Techniques expérimentales**

## Annexe A : Techniques expérimentales

### A.1 Diffraction des rayons X sur poudre

#### A.1.1 Analyse de routine

Diffractomètre : Philips PW1820 Radiation : Cu K $\alpha$ (40mA, 40kV) Géométrie : Bragg-Brentano Mode : $\theta$ - $\theta$ Domaine angulaire : $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ Pas : $\Delta\theta=0.02^\circ$ Temps de comptage : 2s Porte échantillon fixe
--

#### A.1.2 Affinement structural

Diffractomètre : Philips PW3040 ' X'PERT ' Radiation : Cu K $\alpha$ (40mA, 40kV) Géométrie : Bragg-Brentano Mode : $\theta$ - $\theta$ Domaine angulaire : $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ Pas : $\Delta\theta=0.02^\circ$ Temps de comptage : 19s Porte échantillon tournant
--

### A.2 Diffraction de neutrons sur poudre

Toutes les expériences de diffraction de neutrons ont été réalisées à l'Institut Laue-Langevin (I.L.L.), sur la ligne CRG/D1B (diffractomètre deux-axes)

Longueur d'onde : $\lambda=1.287\text{\AA}$ Monochromateur : Ge (311) Détecteur : 3He/Xe (400 diodes) Flux neutronique : $0.4 \cdot 10^{-6} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$ Géométrie : transmission Domaines angulaires : $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ et $44^\circ \leq 2\theta \leq 124^\circ$ Pas : $\Delta\theta=0.2^\circ$ Temps de comptage : 6h Porte échantillon : Vanadium
--

### **A.3 Dosage par EDXS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry)**

Ces expériences ont été réalisées au Centre de Recherche d'Aubervilliers (CRA) de Rhodia.

Les échantillons ont été préparés par microtomie (enrobage des grains (~1 $\mu$ m) dans une résine puis découpage à l'aide d'une pointe de diamant en fines lamelles de 30 à 50nm d'épaisseur).

La surface d'analyse a un diamètre de l'ordre de 10nm.

Les cristallites sont observés à l'aide d'un microscope à transmission Philips CM30 (300kV) en mode STEM (scanning Transmission Electron Microscopy) utilisé en mode profile matching.

Les dosages sont obtenus par microanalyse EDXS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) à l'aide d'un détecteur Oxford INCA.

### **A.4 Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (A.T.G./A.T.D.)**

Microbalance symétrique Setaram TAG-24 Limite de détection masse : $10^{-6}$ g Limite de détection ATD : $15.10^{-6}$ W Intervalle d'acquisition : 30s Cinétique de chauffe et de refroidissement : 180°/h Atmosphères : O <sub>2</sub> (purifié par tamis moléculaire) mélange Ar/H <sub>2</sub> (5%)
--

La microbalance est couplée à un spectromètre de masse Balzer.

### **A.5 Spectroscopie vibrationnelle infrarouge**

Les spectres infrarouge (4000-250  $\text{cm}^{-1}$ ) ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin Elmer FT-IR Paragon 1000 en utilisant des conditions standard (résolution 4  $\text{cm}^{-1}$ , 16 accumulations, gain 2). Les échantillons ont été mélangés dans KBr puis conditionnés sous forme de pastille et recuits à 200°C de manière à éliminer l'eau de surface.

## A.6 Spectroscopie UV-Visible

Les mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre double faisceau CARY 5E, muni d'une sphère de réflexion diffuse. Les paramètres de réglage de l'appareil sont :

Domaine spectral : 250-820 nm
Fréquence de balayage : 200 nm/min
$\Delta\lambda=0.33$ nm
Largeur de fente (SBW) : 2 nm

## A.7 Fluorescence

Les spectres d'excitation et d'émission sont enregistrés avec un spectrofluorimètre Spex Fluorolog-2 modèle FL 212 piloté au moyen du programme DM3000. Les spectres d'excitation sont corrigés de la variation du flux incident de la lampe. Les spectres d'émission sont corrigés de la transmission du monochromateur ainsi que de la réponse du photomultiplicateur.

La source d'irradiation est une lampe au xénon, qui permet des excitations de 200 à 800nm. Dans notre étude, l'excitation a été réalisée à 254nm.

## **Annexe B :**

**Affinements de structure par la méthode  
de Rietveld**



## Annexe B : Affinements de structure par la méthode de Rietveld

### B.1 Principe

Le premier algorithme pour l'affinement structural à partir des données de diffraction de neutrons ( $\lambda$  constant) a été décrit en 1969 par H.M. Rietveld [1]. Il s'applique désormais à des profils de neutrons « temps de vol » (T.O.F.) [2], de rayons X classiques et à dispersion d'énergie [3,4]

Le principe même de la méthode de Rietveld repose sur l'équation [5,1] :

$$y_{ic}(2\theta) = y_{ib}(2\theta) + \sum_{\phi=1}^{N_{\text{phases}}} S_{\phi} \sum_{k=k1}^{k2} M_{k\phi} L_{p_{k\phi}} O_{k\phi} A_{k\phi} |F_k|^2 \Omega_{ik\phi} \quad (\text{B1})$$

$y_{ic}$  : intensité calculée au pas de mesure  $i$  du diffractogramme,

$y_{ib}$  : intensité du fond continu au pas de mesure  $i$  du diffractogramme,

$S$  : facteur d'échelle proportionnel à la fraction volumique de la phase  $\phi$ ,

$M_k$  : facteur de multiplicité de la  $k^{\text{ème}}$  réflexion,

$L_{p_k} = L_k \cdot P_k$  : facteur de Lorentz-polarisation,

$L_k(\theta) = 1/\sin(2\theta)$  : facteur de Lorentz,

$P_k(\theta) = (1+\cos 2(2\theta))/2$  : facteur de polarisation,

$O_k$  : facteur de correction décrivant l'effet de l'orientation préférentielle,

$A_k$  : correction de l'absorption et/ou de la microabsorption,

$F_k$  : facteur de structure, incluant les effets des déplacements atomiques,

$\Omega_{ik}$  : fonction de profil des pics.

L'intensité du fond continu peut être estimée, soit par interpolation linéaire entre les points pour lesquels aucune contribution des pics n'existe (code Rietveld original), soit à partir d'une fonction polynomiale (on se limite en général à un polynôme d'ordre 5)

La fonction de profil  $\Omega_{ik}$  modélise la répartition de l'intensité d'une raie autour de la position  $\theta_k$ . Dans le cas des neutrons, elle dépend généralement de la dispersion du rayon incident et des caractéristiques intrinsèques au diffractomètre. Elle correspond à une gaussienne.

Cependant, dans le cas des diffractogrammes de rayons X, l'augmentation de la résolution instrumentale induit une forme des raies qui dépend davantage de la nature de l'échantillon. L'allure des raies est le plus souvent modélisée par une fonction Pseudo-Voigt, combinaison linéaire d'une gaussienne et d'une lorentzienne :

$$\Omega_{ik}(2\theta) = \eta L(2\theta, (FWHM)_k) + (1 - \eta) G(2\theta, (FWHM)_k) \quad (B2)$$

$$\text{Où : } L(2\theta) = \frac{2}{\pi(FWHM)_k} \left[ 1 + 4 \left( \frac{2\theta - 2\theta_k}{(FWHM)_k} \right)^2 \right]^{-1} \quad (B2a)$$

$$G(2\theta) = \frac{2}{(FWHM)_k} \sqrt{\frac{\text{Ln}2}{\pi}} \exp \left[ -4 \text{Ln}2 \left( \frac{2\theta - 2\theta_k}{(FWHM)_k} \right)^2 \right] \quad (B2b)$$

La largeur à mi-hauteur  $(FWHM)_k$  est exprimée en fonction de l'angle à l'aide de la loi empirique de Caglioti, Paoletti et Ricci [6] :

$$(FWHM)_k^2(2\theta) = U \tan^2(2\theta) + V \tan(2\theta) + W \quad (B3)$$

Les paramètres U, V et W peuvent être déterminés au cours de l'affinement.

L'algorithme de Newton-Raphson minimise par la méthode des moindres carrés la fonction suivante :

$$R = \sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2 \quad (B4)$$

Où :  $y_i$  est l'intensité observée à l'étape i du diffractogramme,

$w_i = 1/\sigma_i^2$  est le poids attribué à  $y_i$  ( $\sigma_i^2$  étant la variance),

$y_{ic}$  est l'intensité calculée à l'étape i du diffractogramme (cf. éq. B1).

La minimisation de cette fonction conduit donc à l'affinement des paramètres suivants :

- ❖ Paramètres relatifs au fond continu
- ❖ Paramètres de profil de raies (facteurs d'échelle, paramètres d'orientation préférentielle, absorption, asymétrie des raies, paramètre de mélange linéaire gaussien/lorentzien de la fonction Pseudo-Voigt, paramètres définissant la largeur à mi hauteur (FWHM)<sub>k</sub> : U, V et W)
- ❖ Paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques, taux d'occupation, facteurs de déplacement incluant l'agitation thermique (Debye-Waller) et le déplacement statistique).

## B.2 Les figures de mérite dans l'affinement Rietveld

Plusieurs mesures de résidu (des facteurs de reliabilité R) ont été introduites et permettent la mesure de l'accord entre les observations et le modèle calculé tout au long de l'affinement [7]. Les quantités les plus fréquemment employées sont les facteurs R de profil et de profil pondéré définis par les expressions :

$$\text{R-profile : } R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i} \quad (\text{B5})$$

$$\text{R-weighted profile : } R_{wp} = \sqrt{\frac{R}{\sum_i w_i y_i^2}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (\text{B6})$$

Pour permettre la comparaison avec les résultats de la méthode traditionnelle d'affinement de structure basée sur les intensités intégrées, il est également habituel de calculer le facteur "R de Bragg" :

$$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum_k |I_k - I_{kc}|}{\sum_k I_k} \quad (\text{B7})$$

Où  $I_k$  est l'intensité intégrée calculée au terme de l'affinement pour chaque réflexion k au moyen de la fonction de forme normalisée  $\Omega_{ik}$  selon la relation :

$$I_k = \sum_i I_{kc} \Omega_{ik} \frac{y_i - y_{bi}}{y_{ci} - y_{bi}} \quad (\text{B8})$$

Le  $R_{\text{Bragg}}$  constitue probablement le meilleur critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural utilisé. Par contre, la valeur de  $R_{\text{wp}}$  tend à être dominée par l'aptitude de la fonction de profil à décrire la forme des pics alors qu'elle est relativement peu sensible aux paramètres structuraux.

Parmi les autres mesures de la qualité de l'affinement, on peut également mentionner :

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \right)^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{N - P + C} \quad (\text{B9})$$

$$R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (\text{B10})$$

Où  $N$  et  $P$  sont respectivement le nombre d'informations utilisées (points de mesure) et le nombre de paramètres affinés, et  $C$  le nombre de contraintes. Le « goodness of fit »  $\chi^2$  devrait en principe tendre vers 1 pour un affinement réussi ; dans la pratique, on obtient des valeurs beaucoup plus élevées.

## Références bibliographiques de l'Annexe B

- 
- [1] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* 2, 65 (1969)
  - [2] R.B. Von Dreele, J.D. Jorgensen, C.G. Windsor, *J. Appl. Cryst.* 15, 581 (1982)
  - [3] G. Malmros, J.O. Thomas, *J. Appl. Crystallogr.* 10, 7 (1977)
  - [4] C.P. Khattak, D.E. Cox, *J. Appl. Crystallogr.* 10, 405 (1977)
  - [5] H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* 22, 151 (1967).
  - [6] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, *Nucl. Instrum.* 3, 223 (1958)
  - [7] R.J. Hill, R.X. Fisher, *J. Appl. Cryst.*, 23 (1990), 462-468

## **Annexe C :**

**Analyse quantitative des phases à partir  
de la méthode de Rietveld**

## Annexe C : Analyse quantitative des phases à partir de la méthode de Rietveld – Application à l'échange $Pb^{2+}/Ln^{3+}$ ( $Ln = Nd$ ou $Ce$ ) dans le pyrochlore $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$ ( $T_{éch}=600^\circ C$ , $t_{éch}=60h$ , $R_{éch}=0.75$ )

### C.1 Principe de l'analyse quantitative

Le facteur d'échelle de chaque phase est donné par le produit :

$$S_\phi = C \left( \frac{V}{\mu V_c^2} \right)_\phi \quad (C1)$$

Où  $\mu_\phi$  est le coefficient d'absorption linéaire de la phase  $\phi$  dans l'échantillon multiphasé,  $V_\phi$  la fraction volumique de la phase  $\phi$ ,  $V_{c\phi}$  le volume de la maille de la phase  $\phi$  et  $C$  un terme qui ne contient que des constantes expérimentales qui s'applique à toutes les phases cristallines contribuant au diagramme de diffraction.

L'expression (C1) peut être facilement transformée de façon à faire apparaître la fraction massique  $W_\phi$  de la phase  $\phi$  :

$$S_\phi = C \frac{1}{(\mu/\rho)} \left( \frac{W}{\rho V_c^2} \right)_\phi \quad (C2)$$

Où  $\mu/\rho$  est le coefficient d'absorption massique de l'échantillon défini par :

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{\phi=1}^{N_{phases}} \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_\phi W_\phi \quad (C3)$$

La fraction massique  $W_\phi$  est donc proportionnelle à  $S_\phi(\rho V_c^2)_\phi$ . En contraignant la somme des fractions massiques à l'unité et en faisant apparaître  $(ZM)_\phi=(\rho V_c)_\phi$ , on retrouve exactement la relation proposée par Hill et Howard [1] :

$$W_\phi = \frac{(SZMV_c)_\phi}{\sum_{\phi=1}^{N_{phases}} (SZMV_c)_\phi} \quad (C4)$$

S : facteur d'échelle

Z : nombre d'unités formulaires par maille

M : masse molaire de l'unité formulaireire

$V_c$  : volume de la maille

D'autres fractions, comme la fraction volumique par exemple, sont aussi facilement calculables :

$$FV_{\phi} = \frac{(SV_c^2)_{\phi}}{\sum_{\phi=1}^{N_{\text{phases}}} (SV_c^2)_{\phi}} \quad (C5)$$

## C.2 Application à l'échange $Pb^{2+}/Ln^{3+}$ ( $Ln = Nd$ ou $Ce$ ) dans le pyrochlore $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$

L'échange chimique des ions  $Pb^{2+}$  par les ions  $Nd^{3+}$  et  $Ce^{3+}$  dans la phase  $Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}$  est décrit dans le paragraphe II.3.3 et conduit à la présence des impuretés  $Ga_2O_3$  et  $Ta_2O_5$ . L'affinement structural à partir des diffractogrammes de rayons X a été réalisé dans le paragraphe III.3.3. A partir de ces résultats, nous avons regroupé dans le tableau ci-dessous les valeurs indispensables à la détermination des fractions massiques de chaque phase dans nos échantillons :

<i><math>Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}</math> échangé ds <math>NdBr_3</math> (600°C, 60h, <math>R=0.75</math>)</i>			<i><math>Pb_2Ga_{0.5}Ta_{1.5}O_{6.5}</math> échangé ds <math>CeBr_3</math> (600°C, 60h, <math>R=0.75</math>)</i>		
<b>pyrochlore (1)</b>	<b><math>Ga_2O_3</math> (2)</b>	<b><math>Ta_2O_5</math> (3)</b>	<b>pyrochlore (1)</b>	<b><math>Ga_2O_3</math> (2)</b>	<b><math>Ta_2O_5</math> (3)</b>
$S_1 = 3.44.10^{-5}$	$S_2 = 1.43.10^{-5}$	$S_3 = 1.90.10^{-4}$	$S_1 = 6.57.10^{-5}$	$S_2 = 1.58.10^{-5}$	$S_3 = 2.82.10^{-4}$
$M_1 = 638.8$	$M_2 = 187.4$	$M_3 = 441.9$	$M_1 = 636.9$	$M_2 = 187.4$	$M_3 = 441.9$
$Z_1 = 8$	$Z_2 = 4$	$Z_3 = 1$	$Z_1 = 8$	$Z_2 = 4$	$Z_3 = 1$
$V_{c1}=a^3=1146.6$	$V_{c2}=abcsin\beta=202.5$	$V_{c3}=a^3=1151.4$	$V_{c1}=a^3=1151.4$	$V_{c2}=abcsin\beta=202.5$	$V_{c3}=a^3=1151.4$
$(SZMV_c)_1=20$	$(SZMV_c)_2=2.2$	$(SZMV_c)_3=7.4$	$(SZMV_c)_1=38$	$(SZMV_c)_2=2.4$	$(SZMV_c)_3=11.$
<b>95.5%</b>	<b>1.0%</b>	<b>3.5%</b>	<b>96.6%</b>	<b>0.6%</b>	<b>2.8%</b>

## Référence bibliographique de l'Annexe C

- [1] R.J. Hill, C.J. Howard, J. Appl. Cryst., 20 (1987), 467

## **Annexe D :**

**Spectroscopie vibrationnelle infrarouge.**

**Règles de sélection dans les pyrochlores**



## Annexe D : Spectroscopie vibrationnelle infrarouge. Règles de sélection dans les pyrochlores

Le groupe d'espace des pyrochlores  $A_2B_2O_6O'$  est  $Fd\bar{3}m$  ou  $O_h^7$  et on dénombre 8 unités formulaires par maille. On construit une maille primitive spectroscopique rhomboédrique, avec  $Z'=Z/4$  soit 2 unités formulaires par maille. Le tableau ci-dessous décrit les sites cristallographiques de cette nouvelle maille, et rappelle les symétries ponctuelles associées :

<i>Site</i>	4c	4d	12f	2b
<i>Atome</i>	B	A	O	O'
<i>Symétrie ponctuelle</i>	$D_{3d}$	$D_{3d}$	$C_{2v}$	$T_d$
<i>Coordinance</i>	6(O)	2(O') + 6(O)	2(B) + 2(A)	4(A)
<i>Polyèdre de coordination</i>	Antiprisme	Scalénoèdre	Tétraèdre	Tétraèdre

Les diagrammes de corrélation entre groupes  $D_{3d} \rightarrow O_h$ ,  $C_{2v} \rightarrow O_h$  et  $T_d \rightarrow O_h$  conduisent alors aux dénombrements suivants, en accord avec les résultats de McCaffrey [1] et McCauley [2] :

$$\begin{array}{l}
 [4d] \quad \Gamma(A) = \quad \quad \quad + A_{2u} \quad + E_u \quad + 2F_{1u} \quad + F_{2u} \\
 [4c] \quad \Gamma(B) = \quad \quad \quad + A_{2u} \quad + E_u \quad + 2F_{1u} \quad + F_{2u} \\
 [12f] \quad \Gamma(O) = A_{1g} \quad + E_g \quad + 2F_{1g} \quad + 3F_{2g} \quad + A_{2u} \quad + E_u \quad + 3F_{1u} \quad + 2F_{2u} \\
 [2b] \quad \Gamma(O') = \quad \quad \quad + F_{2g} \quad \quad \quad + F_{1u} \\
 \hline
 \Gamma_{\text{cristal}} = (A_{1g}) \quad + (E_g) \quad + (2F_{1g}) \quad + (4F_{2g}) \quad + (3A_{2u}) \quad + (3E_u) \quad + 8F_{1u} \quad + (4F_{2u})
 \end{array}$$

Les modes entre parenthèses correspondent à des vibrations inactives d'après les règles de sélection. Par ailleurs, sur les 8 modes  $F_{1u}$  recensés, l'un est associé aux trois degrés de translation sur la maille (mode acoustique), et possède donc une fréquence nulle. On attend donc 7 modes actifs en infrarouge, tous  $F_{1u}$ .

### Références bibliographiques de l'Annexe D

- [1] J.F. McCaffrey, N.T. McDevitt, C.M. Phillippi, J. Optical Soc. America, 61 (1971), 209  
 [2] R.A. McCauley, J. Optical Soc. America, 63 (1973), 721



## Résumé

Ce travail concerne l'étude de nouveaux pyrochlores préparés à partir de phases appartenant à la solution solide  $\text{Pb}_{1+X+Y}\text{Ga}_Y\text{Ta}_{2-Y}\text{O}_{6+X}$  ( $((1+Y)/3 < X < (3-Y)/5$ ).

Le pyrochlore  $\text{Pb}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  a été obtenu par désintercalation du plomb entre 600 et 700°C sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%) et les pyrochlores  $\text{Sr}_{1.5}\text{Pb}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{Ta}_{1.7}\text{O}_{6.4}$ ,  $\text{Sr}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  et  $\text{Ln}_{1.1}\text{Pb}_{0.35}\text{Ga}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_{6.5}$  ( $\text{Ln}^{3+}=\text{Nd}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ ) ont été préparés par réactions d'échange  $\text{Pb}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}/\text{Ln}^{3+}$  dans des bromures anhydres. La mobilité cationique au sein de ces phases entraîne un désordre qui a été mis en évidence par diffraction (X, neutrons) et par spectroscopie (IR, fluorescence). Toutes ces phases se décomposent entre 800 et 900°C, ce qui rend impossible leur obtention par voie céramique. La conductivité des ions  $\text{O}^{2-}$  a été évaluée par des mesures d'impédance complexe. Elle est relativement faible, même pour la phase au cérium qui est pourtant très réactive sous atmosphère oxydante.

## Mots-clés

Pyrochlores lacunaires  
Réactions d'échange  
Sels fondus  
Désintercalation cationique

Défauts cationiques  
Intercalation d'oxygène  
Conductivité ionique

## **New defect pyrochlore phases obtained by de-intercalation under reducing atmosphere and/or by exchange reaction in molten salt.**

## Abstract

New pyrochlores were prepared from phases belonging to the  $\text{Pb}_{1+X+Y}\text{Ga}_Y\text{Ta}_{2-Y}\text{O}_{6+X}$  ( $((1+Y)/3 < X < (3-Y)/5$ ) solid solution.

The  $\text{Pb}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  pyrochlore was obtained by lead de-intercalation between 600 and 700°C in  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5%) and the  $\text{Sr}_{1.5}\text{Pb}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{Ta}_{1.7}\text{O}_{6.4}$ ,  $\text{Sr}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$  and  $\text{Ln}_{1.1}\text{Pb}_{0.35}\text{Ga}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_{6.5}$  ( $\text{Ln}^{3+}=\text{Nd}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ ) pyrochlores were prepared by  $\text{Pb}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$  or  $\text{Pb}^{2+}/\text{Ln}^{3+}$  exchange reactions in selected anhydrous bromides. The cationic mobility within these phases leads to a disorder which was revealed by diffraction (X, neutrons) and by spectroscopy (IR, fluorescence). All these phases decompose between 800 and 900°C so that their preparation by ceramic route is impossible. Oxygen conductivity which was determined by means of complex impedance measurements is relatively low, even for the Ce-based phase which however is strongly reactive under oxidizing atmosphere.

## Keywords

Defect pyrochlores  
Exchange reaction  
Molten salts  
Cationic de-intercalation

Cationic defects  
Oxygen insertion  
Ionic conductivity