

Manuscrit reçu le 24 avril 2013 et accepté le 27 mai 2013

## **Étude des propriétés électriques des phases des systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MO}$ ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}$ )**

Abderrazak NIMOUR<sup>1,2</sup>, Mustapha BELFAQUIR<sup>1</sup>,

Taoufiq GUEDIRA<sup>1</sup> et Jean Luc REHSPRINGER<sup>2</sup>

1- Laboratoire de matériaux, électrochimie et environnement, Équipe de physico-chimie des matériaux, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences, BP 133, Kénitra, Maroc.

2- IPCMS, DCMI UMR 7504 CNRS / UDS - 23 rue du Lœss, 67037 Strasbourg, France.

### **Résumé**

L'étude par spectroscopie d'impédance à permis de caractériser chacune des phases par un comportement de type Arrhenius. Une amélioration de la conductivité d'un ordre de grandeur est mesurée lors de la substitution du phosphore par du vanadium pour les solutions solides  $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_{0,05}\text{P}_{0,3-x}\text{V}_x\text{O}_{3,2}$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}$ ).

Mots clés : système ternaire, solution solide, diffraction RX, système  $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ , système  $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ .

### **Abstract**

The study by impedance spectroscopy has been used to characterize each phase by Arrhenius behavior type. An one order of magnitude improvement of the conductivity has been measured by a substitution of phosphorus by vanadium in solid solutions  $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_{0,05}\text{P}_{0,3-x}\text{V}_x\text{O}_{3,2}$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}$ ).

Keywords: ternary system, solid solution, RX diffraction,  $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  system,  $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  system.

## **1. INTRODUCTION**

La cristallographie des composés oxygénés de bismuth suscite beaucoup d'intérêt en raison de leur forte tendance à la non stoechiométrie caractérisée par la présence d'un grand nombre de structures déficitaires en oxygène. Elle conduit à l'obtention de plusieurs matériaux présentant des propriétés physiques variées. La présence du doublet  $6s^2$  du bismuth joue un rôle essentiel dans de nombreuses propriétés physiques des matériaux à base de bismuth telle que la conductivité [1-8].

En outre, l'oxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , dopé avec d'autres oxydes divalents, forme de nombreuses phases lacunaires en anions ; ces phases manifestent le plus souvent d'intéressantes propriétés de conduction anionique [9]. L'étude du système binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  [10], révèle l'existence d'une solution solide de type sillénite  $\gamma$  dans le domaine de composition  $0,1 \leq x \leq 0,143$  avec ( $x = \text{BiPO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{BiPO}_4$ ) [10], les mesures électriques réalisées dans ce domaine sont caractéristiques d'une conduction mixte jusqu'à  $820^\circ\text{C}$  puis d'une conduction par ions  $\text{O}^{2-}$  au-dessus de cette température. Des études des systèmes  $\text{Bi-V-O}$  et  $\text{Bi-(V, M)-O}$  connus sous le nom famille BIMEVOX montrent systématiquement une amélioration notable des propriétés électriques lors de la substitution du phosphore par le vanadium [11, 12].

C'est ainsi que nous avons entrepris l'étude des propriétés physiques de quelques compositions des différents domaines monophasés rencontrés dans les ternaires  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MO}$  ( $\text{M} = \text{Ba, Ca}$ ) [13] et l'éventuelle substitution du phosphore par le vanadium pour les solutions solides de symétrie monoclinique isotype au composé  $\text{Bi}_{17}\text{P}_3\text{O}_{33}$  [10] au sein des ternaires explorés.

## **2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES**

Les échantillons sont synthétisés dans des nacelles d'or en mélangeant en proportions stœchiométriques l'oxyde de bismuth [Riedel-De Haen], l'hydrogénophosphate d'ammonium [Prolabo] et le carbonate de calcium [Prolabo] ou l'oxyde de baryum [Fluka]. La décomposition de l'hydrogénophosphate d'ammonium est effectuée lors d'un premier traitement à  $350^\circ\text{C}$  pendant 10 heures. Un deuxième traitement thermique après un broyage d'homogénéisation est réalisé à  $800^\circ\text{C}$  pendant 20 heures pour les compositions cristallisées.

L'identification des phases a été réalisée par diffraction X sur poudre à l'aide d'un diffractomètre Siemens D500 à anticathode de cobalt ( $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1,7890 \text{ \AA}$ ).

Les propriétés de conduction électrique des matériaux étudiés sont déterminées par la méthode des impédances complexes à l'aide d'un analyseur de type QuadTech 7400 model B Précision LCR Meter. Les échantillons utilisés sont compactés sous formes de pastilles de 4 mm de diamètre, puis frittés à des températures voisines de celle de synthèse des matériaux. Des électrodes d'or sont alors déposées sur les faces des échantillons par évaporation sous vide.

### **3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX**

#### **3.1. Étude radiocristallographique**

Les investigations des différents domaines cristallisés des diagrammes ternaires  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MO}$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}$ ) ont permis la détermination des limites de stabilité des phases rencontrées pour les isothermes à 800 °C [13]. Cette étude a permis de délimiter les domaines de solutions solides isotypes, à  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  de type sillénite, à  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  de symétrie monoclinique, au composé  $7 \text{Bi}_2\text{O}_3\text{-3BiPO}_4$  [10] et une solution solide de symétrie quadratique (Figures 1 et 2).

##### **3.1.1. Solutions solides $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_{0,05}\text{P}_{0,3-x}\text{V}_x\text{O}_{3,2}$ ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}$ )**

Les compositions synthétisées, dans le cas du baryum ou du calcium sont similaires au composé défini  $7 \text{Bi}_2\text{O}_3\text{-3BiPO}_4$  [10], avec un léger déplacement des raies. L'analyse des diffractogrammes X sur poudre de ces différentes compositions révèle l'existence d'un domaine relativement étroit de solution solide de symétrie monoclinique. Les figures 1 et 2 montrent la limite de ces deux solutions solides.

Le remplacement progressif du phosphore par le vanadium est caractéristique de l'existence d'une solution solide avec un léger déplacement des raies selon la composition du vanadium. Les figures 3 et 4 représentent la variation, pour différentes compositions en vanadium, du volume de la maille élémentaire. Nous observons globalement une augmentation du volume pour des taux croissants de vanadium. Cet effet peut être relié à la différence de rayon ionique de  $\text{V}^{5+}$  plus élevé que celui de  $\text{P}^{5+}$ .

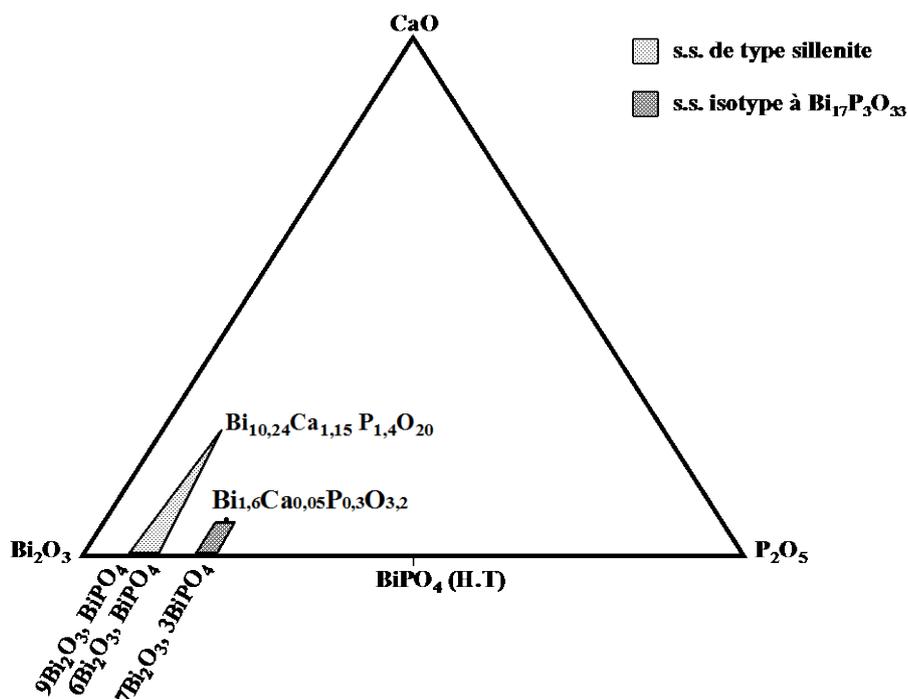


Fig. 1 : Représentation des domaines des solutions solides isolées au sein du ternaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$

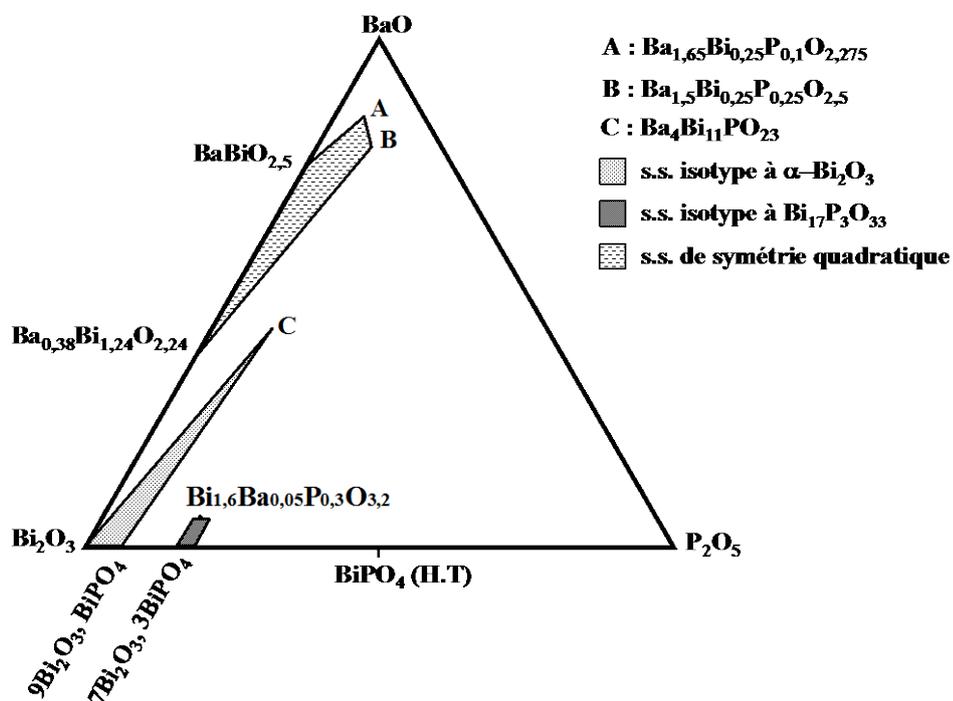


Fig. 2 : Représentation des domaines des solutions solides isolées au sein du ternaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-BaO}$

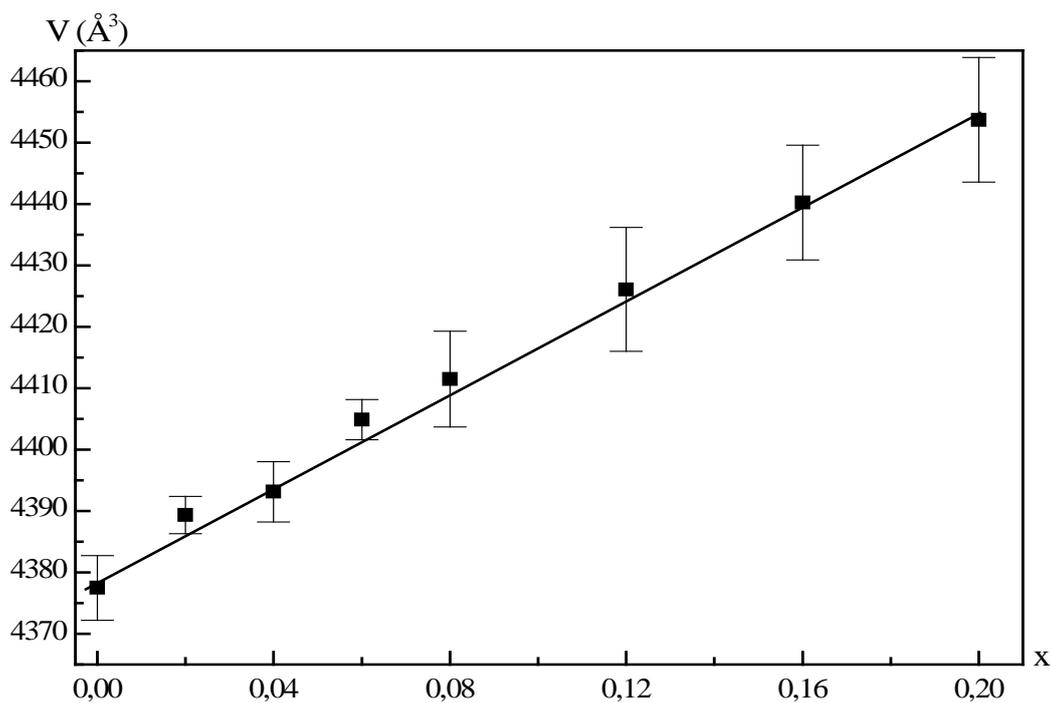


Fig. 3 : Variation du volume de la maille monoclinique, en fonction de la composition pour  $\text{Bi}_{1,6}\text{Ca}_{0,05}\text{P}_{0,3-x}\text{V}_x\text{O}_{3,2}$

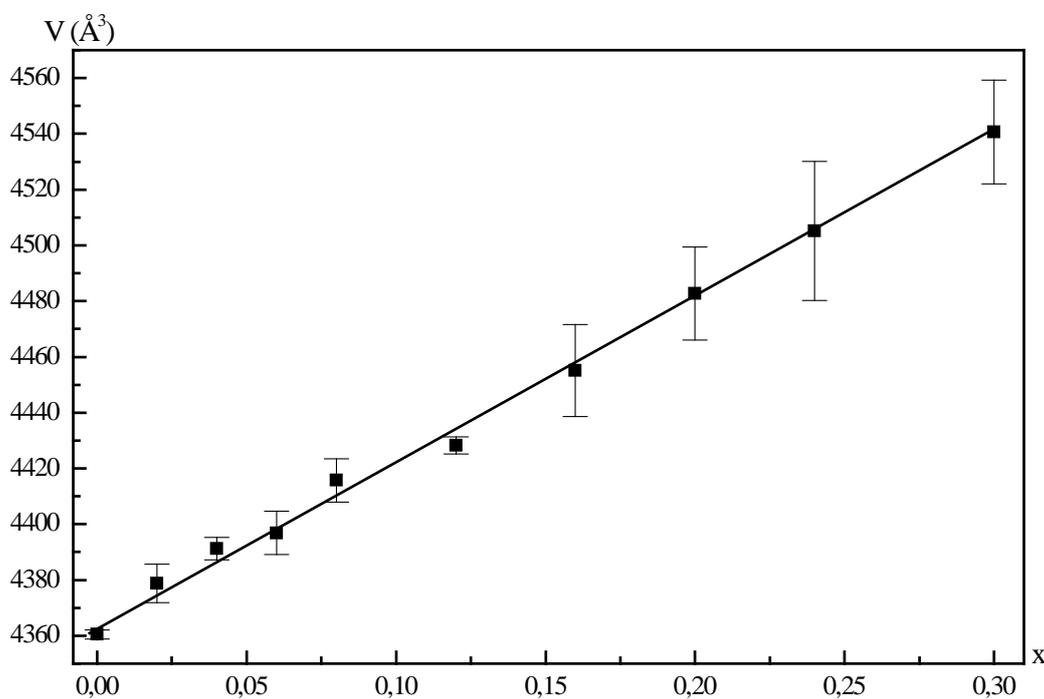


Fig. 4 : Variation du volume de la maille monoclinique, en fonction de la composition pour  $\text{Bi}_{1,6}\text{Ba}_{0,05}\text{P}_{0,3-x}\text{V}_x\text{O}_{3,2}$

### 3.1.2. Solution solide de type $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$

L'analyse des diffractogrammes X sur poudre, dans le domaine riche en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , a montré l'existence d'une solution solide de symétrie monoclinique isotype à  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Elle appartient à un large domaine de composition (0 à 40 % en mol de BaO).

La figure 5 présente l'évolution du volume de la maille élémentaire pour différentes compositions correspondantes à un taux constant en phosphore. Nous remarquons une légère augmentation du volume de la maille. Ceci est probablement dû au rayon ionique du baryum (0,135 nm) qui est plus proche à celui du bismuth (0,120 nm).

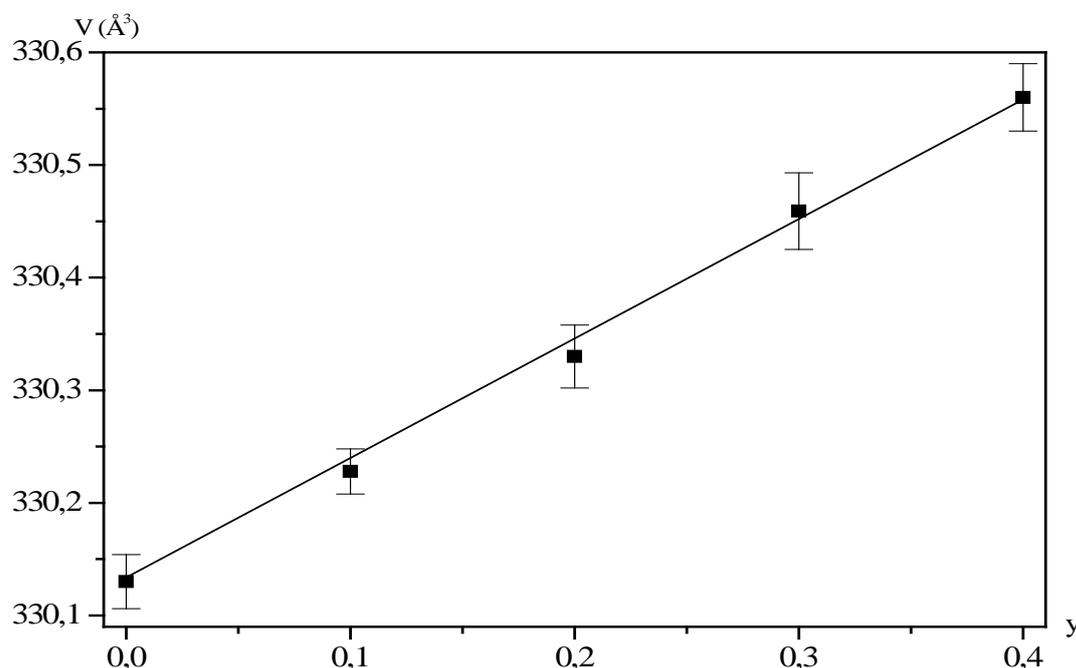


Fig. 5 : Variation du volume de la maille monoclinique, en fonction de la composition pour  $\text{Bi}_{1,94-2y}\text{Ba}_y\text{P}_{0,06}\text{O}_{3,06-2y}$

## 3.2. Étude de la conductivité électrique

### 3.2.1 Conductivité électrique de la solution solide $\text{Bi}_{1,94-2y}\text{Ba}_y\text{P}_{0,06}\text{O}_{3,06-2y}$ ( $0 < y \leq 0,20$ ) de type $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$

La conductivité des phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  a été étudiée et mesurée systématiquement par HARWIG [14, 15]. La phase  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  présente une conduction de type électronique (nombre de transport  $t_{\text{ion}} < 0,002$  [16]).

La figure 6 présente la variation de  $\log \sigma$  en fonction de  $(10^3/T)$  pour des échantillons à taux de phosphore constant (3% en  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) et des taux de substitution de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  par BaO variable.

Dans le domaine de température étudié, tous les échantillons présentent une variation avec la température en accord avec la loi de type Arrhenius  $\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT}$ .

Pour un taux de phosphore constant ( $2x = 0,06$ ) le remplacement du bismuth par le baryum se fait selon le mécanisme formel de substitution :



Nous remarquons que lorsque le taux  $y$  en BaO croît le nombre de lacunes d'oxygène augmente, d'où une amélioration des propriétés de conduction liée à une légère élévation de l'énergie d'activation.

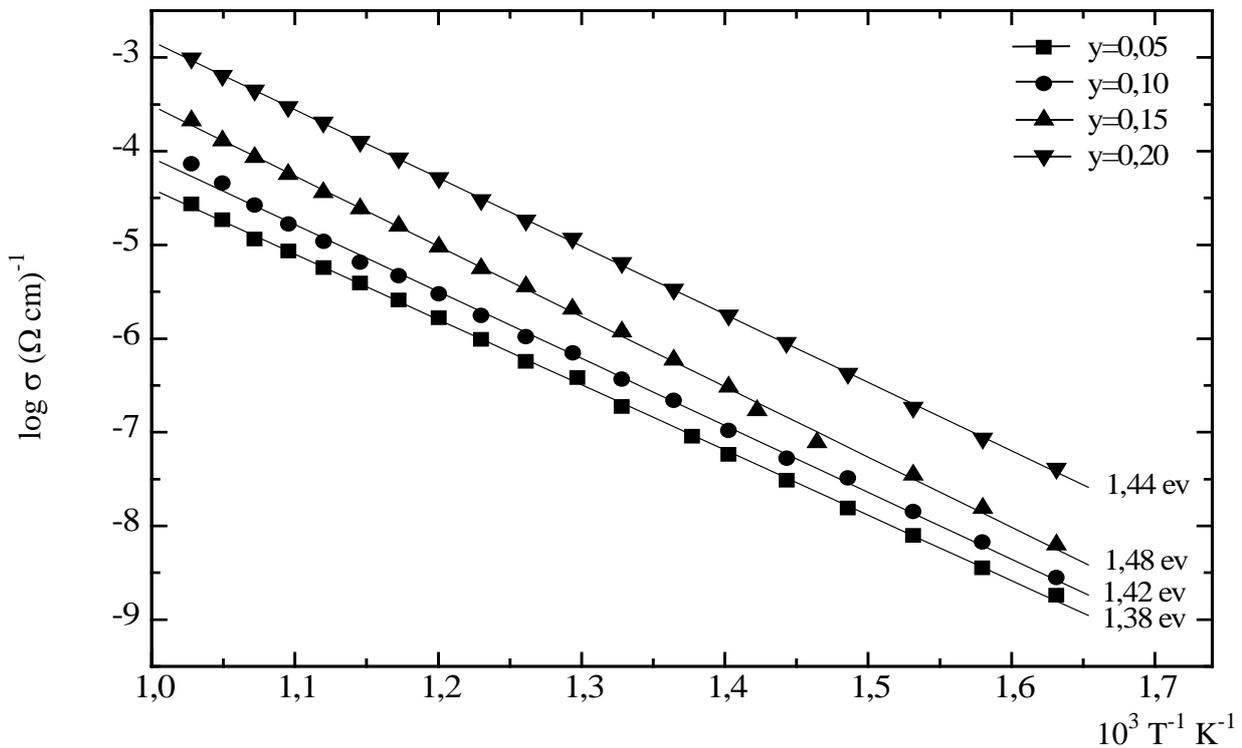


Fig. 6 : Variation de  $\log(\sigma)$  en fonction de  $1000/T$  pour la famille  $\text{Bi}_{1,94-2y}\text{Ba}_y\text{P}_{0,06}\text{O}_{3,06-2y}$

### 3.2.2. Étude de la conductivité des phases $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_{0,05}\text{P}_{0,3-x}\text{V}_x\text{O}_{3,2}$ ( $M = \text{Ba}, \text{Ca}$ )

Nous avons vu que les composés à base de bismuth présentent des propriétés de conduction intéressantes. C'est ainsi que des mesures sur les composés  $3\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BiPO}_4$  et  $7\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-3BiPO}_4$  [10] de structures dérivées toutes deux du type fluorine, comportent des conductivités intéressantes. Nous avons noté, dans notre cas, une diminution de la conductivité  $\sigma$ , lors de l'introduction d'une proportion faible de baryum ou de calcium pour  $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_{0,05}\text{P}_{0,3}\text{O}_{3,2}$

(M = Ba, Ca), compositions limites de la solution solide isotype au composé  $7\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}3\text{BiPO}_4$  (Figures 1 et 2).

Plusieurs travaux ont montré la possibilité d'obtenir avec les vanadates des phases particulièrement performantes du point de vue de la conductivité par ions  $\text{O}^{2-}$ . Ainsi, la découverte d'une phase de formule  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  [17, 18], excellent conducteur par  $\text{O}^{2-}$  [19], a mené à une intense activité de recherche pour ce type de composés. De plus, les études des systèmes Bi-P(V)-O [20-23] et des ternaires  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-M}_2\text{O}_5$  (M = P, V, As) [24-26] ont été réalisées dans l'intérêt d'améliorer et d'obtenir de meilleures performances électriques.

L'influence de l'introduction du vanadium a pu être vérifiée pour la phase monoclinique isotype au composé  $7\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}3\text{BiPO}_4$ . Un domaine de solution solide de formule  $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_{0,05}\text{P}_{0,3-x}\text{V}_x\text{O}_{3,2}$  (M = Ba, Ca) ( $0 < x < 0,3$ ) a été mis en évidence. La substitution est totale dans le cas de baryum, par contre dans le cas du calcium la limite correspond à  $x = 0,20$ .

Les figures 7 et 8 représentent la variation de  $\log \sigma = f(10^3/T)$  pour la famille  $\text{Bi}_{1,6}\text{M}_{0,05}\text{P}_{0,3-x}\text{V}_x\text{O}_{3,2}$ . L'introduction du vanadium s'accompagne en effet d'une augmentation de la conductivité d'environ un ordre de grandeur et d'une diminution de l'énergie d'activation.

Les études des systèmes  $\text{M}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-(P}_2\text{O}_5 \text{ ou } \text{V}_2\text{O}_5)$  [27, 28] ont montré une conductivité systématiquement plus haute pour les phases contenant du vanadium. Les composés  $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44,5}$ ,  $\text{Bi}_{23}\text{V}_4\text{O}_{44,5}$  et  $\text{Bi}_{23}\text{V}_{4-4x}\text{P}_{4x}\text{O}_{44,5}$  étudiés par WATANABE [22, 29] ont abouti aux mêmes résultats.

D'autre part, si on considère l'augmentation du volume de la maille élémentaire pour les taux croissants de vanadium, cela peut faciliter la migration facile des ions  $\text{O}^{2-}$  et être responsable de l'augmentation de la conductivité  $\sigma$ .

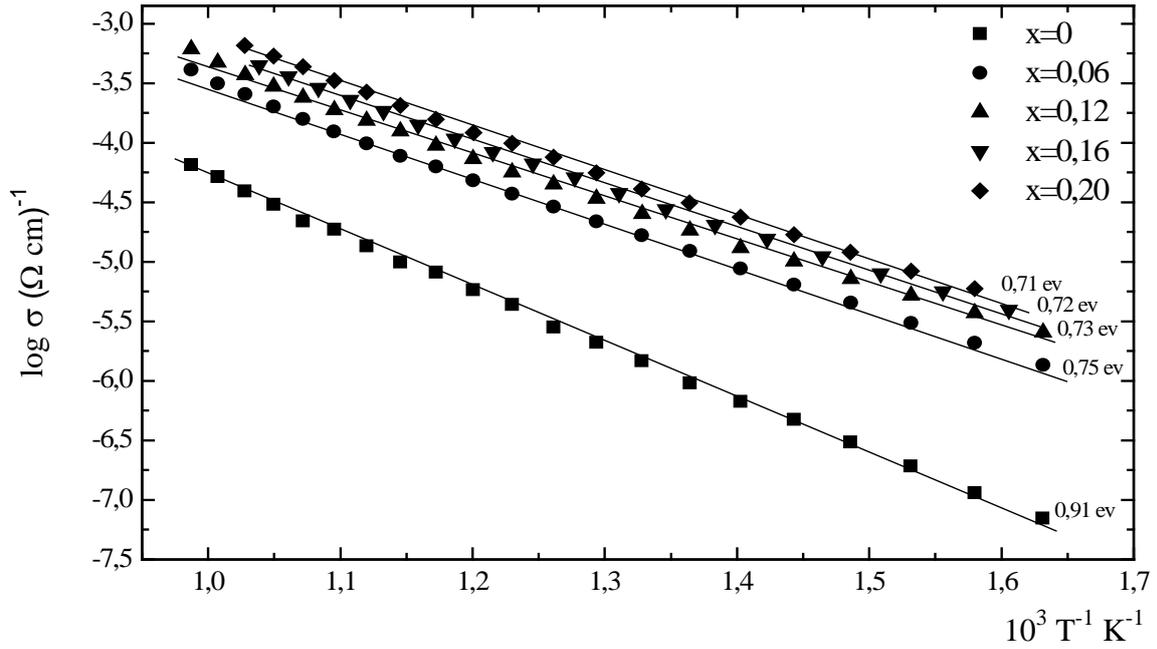


Fig. 7 : Variation de  $\log(\sigma)$  en fonction de  $1000/T$  pour la famille  $\text{Bi}_{1,6}\text{Ca}_{0,05}\text{P}_{0,3-x}\text{V}_x\text{O}_{3,2}$

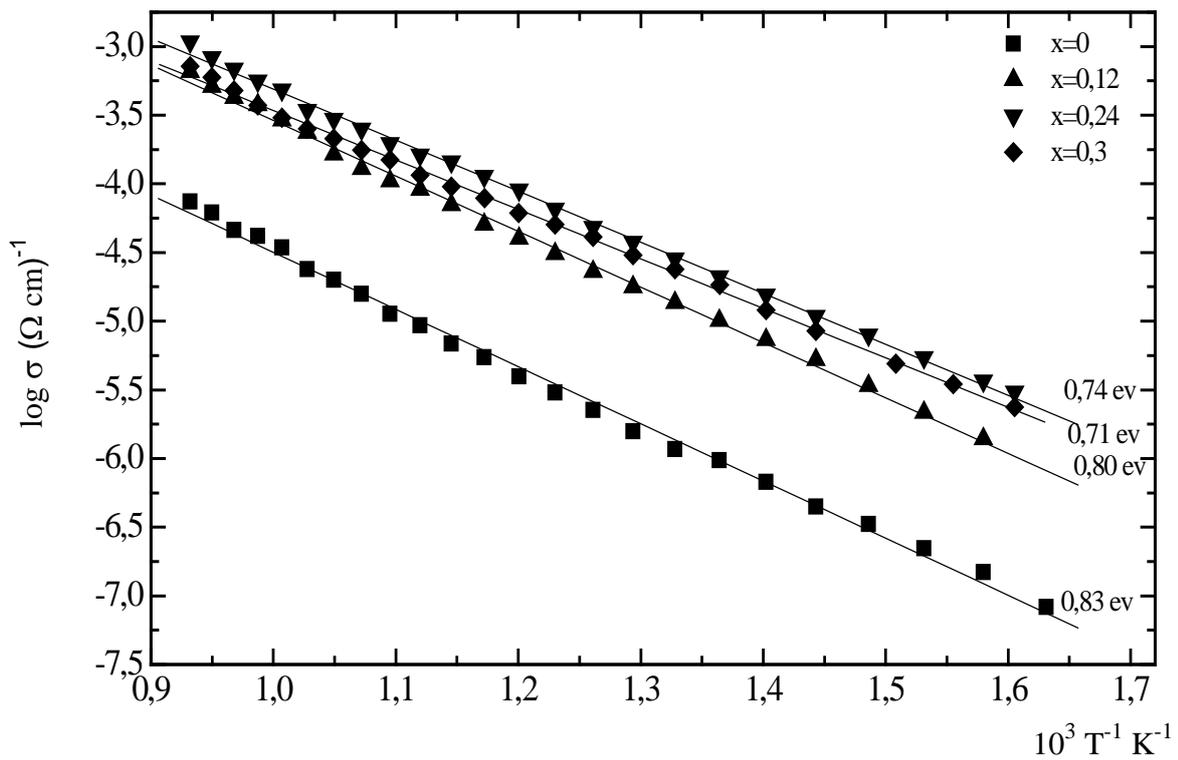


Fig. 8 : Variation de  $\log(\sigma)$  en fonction de  $1000/T$  pour la famille  $\text{Bi}_{1,6}\text{Ba}_{0,05}\text{P}_{0,3-x}\text{V}_x\text{O}_{3,2}$ .

## 4. CONCLUSION

L'étude des phases relatives aux systèmes  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-P}_2\text{O}_5$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  par spectrométrie d'impédance a permis de caractériser chacune des phases par un comportement de type Arrhenius. La substitution partielle du phosphore par le vanadium, aboutit à une amélioration des performances électriques. Cette évolution est tout à fait comparable à celles observées par d'autres auteurs. Aussi, la polarisabilité cationique du réseau par l'introduction du vanadium en substitution du phosphore apparaît favorable à l'amélioration des propriétés de conduction.

## 5. RÉFÉRENCES

- [1] R.J. Bouchard and J.L. Gillson, *Mater. Res. Bull.*, **6** (1971) 669.
- [2] A.W. Slight, *Mater. Res. Bull.*, **9** (1974) 1177.
- [3] F. Abraham, D. Thomas et G. Nowgrocki, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **98** (1975) 25.
- [4] T. Takashi and H. Iwahara, *Mater. Res. Bull.*, **13** (1978) 1447.
- [5] M. Drache, P. Conflant, and J.C. Boivin, *Solid State Ionics*, **57** (1992) 245.
- [6] N. Bettahar, P. Conflant, J.C. Boivin, F. Abraham, and D. Thomas, *J. of Phys. Chem. of Solids*, **46** (1985) 297.
- [7] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, and B. Raveau, *J. Phys. Condens. Matter*, **68** (1987) 421.
- [8] M. A. Subramanian, C. C. Rorardi, J. Calabresse, J. Gopalakrishnan, K. J. Morissey, T. R. Asken, R. B. Flippen, U. Chowdhry, and A. W. Sleight, *Science*, **239** (1989) 1105.
- [9] D. Mercurio, M. El Farissi, J.C. Champarnaud-Mesjardo, B. Frit, P. Conflant, and G. Rault., *J. Solid State Chemistry*, **80** (1989) 133-143.
- [10] T. Guedira, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois (1989).
- [11] M. Drache, P. Conflant, and J.C. Boivin, *Solid State Ionics*, **57** (1992) 245.
- [12] E. Pernot, M. Anne, J. Fouletier, R.N. Vannier, and G. Mairesse., *Solid State Ionics*, **70/71** (1994) 259.
- [13] T. Guedira, A. Nimour, S. Elyoubi, A. Rhandour, and J. L. Rehspringer, *Ann. Chim. Sci.Mat.*, **28** (2003) 5-15.
- [14] H.A. Harwig. Thesis, State Universty Utrecht (1977).
- [15] H.A. Harwig and A.G. Gerards., *J. Solid State Chem.*, **26** (1978) 265.

- [16] P. Shuk and H.-H. Möbius., *Z. Physik. Chem.* **266** (1985) 9.
- [17] F. Abraham, M.F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse, and G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, **28-30** (1988) 529.
- [18] F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse, and G. Nowogrocki, *Solid State Ionics*, **40-41** (1990) 934.
- [19] S. Lazure, R.-N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, C. Muller, M. Anne, and P. Strobel, *J. Mater. Chem.*, **5** (1995) 1395.
- [20] V. V. Volkov, L. A. Zhereb, Y. F. Kargin, V. M. Skorikov, and I. V. Tananeav, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **28** (1983) 1002.
- [21] Y. A. Blinovskov and A. A. Fotiev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **32** (1987) 145.
- [22] A. Watanabe, *Solid State Ionics*, **96** (1997) 75.
- [23] Mauvy F., Launay, and J. C. Darriet J., *J. Solid State Chem.*, **178** (2005) 2015.
- [24] A. Mizrahi, J.P. Wignacourt, M. Drache, and P. Conflant, *J. Mater. Chem.*, **5** (1995) 901.
- [24] Y. C. Jieand and W. Eysel, *Powder Diffr.*, **9** (1994) 1.
- [26] A. Mizrahi, J.P. Wignacourt, and H. Steinfink, *J. Solid State Chem.*, **133** (1997) 516.
- [27] M. F. Debreuille-Gresse and F. Abraham, *J. Solid State Chem.*, **71** (1987) 466.
- [28] M. Diouri, A. sadel, M. Zahir, M. Drache, P. Conflant, J.P. Wignacourt, and J.C. Boivin., *J. Alloys and Compounds*, **188** (1992) 206.
- [29] A. Watanabe and Y. Kitami., *J. Solid State Ionics*, **113-115** (1998) 601.