Contribution à l'étude des propriétés structurales, dynamiques et de conduction des halogénures mixtes de plomb PbCl2xBr2(1-x)

Martine Lumbreras

▶ **To cite this version:**

Martine Lumbreras. Contribution à l'étude des propriétés structurales, dynamiques et de conduction des halogénures mixtes de plomb PbCl2xBr2(1-x). Matériaux. Université Paul Verlaine - Metz, 1987. Français. NNT : 1987METZ020S . tel-01775568

HAL Id: tel-01775568

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775568v1

Submitted on 24 Apr 2018

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.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

C.L.O.E.S.
Centre Lorrain d'Optique et Electronique des Solides

Supélec

S/Mz

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ

N° inv.	19870395
Cote	S/Mz 87/29
Loc	

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE METZ

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Martine LUMBRERAS

Maître de conférence à l'Université de METZ

****

Contribution à l'étude des propriétés structurales, dynamiques et de conduction des halogénures mixtes de plomb $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$

****

Soutenue le 20 Novembre 1987 devant la Commission d'Examen

Président : **M. M. SAVELLI**
Examinateurs : **Mme C. DUPAS**
MM. B. LEPLEY
J. PROTAS
J. SCHOONMAN
J.L. SOUQUET
C. CARABATOS-NEDELEC

Cette étude a été réalisée au Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des Solides de l'Université de Metz.

Tout d'abord, qu'il me soit permis d'adresser ma reconnaissance à son directeur, Monsieur le Professeur C. CARABATOS-NEDELEC, pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant dans son Laboratoire, et en me proposant ce travail. Je tiens à lui adresser tous mes remerciements pour les discussions scientifiques et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer durant ces années.

Que Monsieur le Professeur M. SAVELLI, directeur du Centre d'Electronique de Montpellier, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en me faisant l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je voudrais le remercier pour les conseils qu'il m'a donnés tout au long de ma carrière scientifique.

Ce travail n'aurait pu débuter sans l'aide irremplaçable de Monsieur le Professeur SCHOONMAN, de l'Université de Delft. Sa collaboration dynamique dès notre première rencontre à Utrecht, en m'obtenant les possibilités

de cristallogénèse du Professeur G. BLASSE (directeur du Laboratoire de l'Etat Solide de l'Université d'Utrecht), à qui j'adresse toute ma reconnaissance, son aide scientifique, et le temps qu'il ne m'a jamais refusé, ont été essentiels. Il a de plus accepté, malgré les difficultés de compréhension de la langue, d'examiner le manuscrit français avec une attention toute particulière. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance. Je ne saurais oublier Monsieur G.J.DIRKSEN, de l'Université d'Utrecht, maître d'oeuvre de la fabrication des monocristaux dont la qualité m'a permis de mener à bien ce travail.

Je suis aussi particulièrement reconnaissante à Monsieur le Professeur J. PROTAS, directeur du Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie de l'Université de Nancy I, qui a accepté de diriger l'étude par Rayons X. Il n'a jamais ménagé son temps, lors de fructueuses discussions pour approfondir cette étude.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur J.L. SOUQUET, directeur du Laboratoire d'Ionique et d'Electrochimie du Solide, de l'Université de Grenoble, d'avoir mis à ma disposition les appareils de mesure qui me faisaient défaut, d'avoir pris la peine de lire le manuscrit de ce mémoire en l'enrichissant de précieuses remarques.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame le Professeur C. DUPAS, de l'Institut d'Electronique Fondamentale de l'Université d'Orsay, et Monsieur le Professeur B. LEPLEY, de l'Université de Metz, qui ont bien voulu accepter de s'intéresser à ce travail en faisant partie de ce jury.

Je veux exprimer mes sincères et cordiaux remerciements à Monsieur E. SCHOULER, maître de recherche au C.N.R.S. du Laboratoire d'Ionique et d'Electrochimie du Solide, de l'Université de Grenoble, qui m'a fait part de son expérience et de ses conseils durant l'étude des diagrammes d'impédance.

Je voudrais aussi remercier S. JEBBARI qui, dans le cadre de sa thèse d'Université, a assuré les parties expérimentales et de calcul des études par Rayons X et calorimétriques, Monsieur C. LARUELLE qui, en plus de son travail, a effectué toutes les orientations de Laue des échantillons.

Une aide très précieuse m'a été fournie par J.C. PETIT pour la préparation des échantillons et des expériences de Spectroscopie Raman.

Que mes collègues de Laboratoire qui n'ont jamais été avares d'un "coup de main" trouvent ici le témoignage de sympathie qui leur est dû.

Enfin, j'ai une grande dette de reconnaissance envers Nathalie CHERRIER ; qu'elle reçoive tous mes remerciements pour l'assiduité et la dextérité dont elle a fait preuve lors de la frappe de ce mémoire.

SOMMAIRE

Introduction p.1

Chapitre I Etat actuel des connaissances sur les propriétés structurales, dynamiques, et de conduction des composés de base $PbCl_2$ et $PbBr_2$ et des halogénures mixtes. p.5

I-1 Nature des défauts dans les composés $PbCl_2$ et $PbBr_2$ p.7

I-2 Formulation mathématique p.9

I-3 Corrélation entre la température, la concentration de défauts, et la conductivité ionique p.11

I-3-1 Considérations statistiques p.11

I-3-2 Représentation de la conductivité en fonction de la température p.18

I-4 Schéma électrique équivalent p.21

I-5 Structure cristallographique p.23

I-6 Nature des halogénures mixtes de plomb p.29

I-7 Propriétés dynamiques du réseau p.31

Chapitre II Cristallogénèse et caractérisation des cristaux mixtes p.37

II-1 Synthèse des monocristaux $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$ p.39

II-1-1 Préparation et purification de $PbCl_2$ et $PbBr_2$ p.39

II-1-2 Préparation et cristallisation d'une solution solide $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$ p.41

II-2 Analyse par microsonde électronique des solutions solides p.44

II-2-1 Etude d'un monocristal entier p.44

II-2-2 Analyse de toutes les solutions solides obtenues p.45

II-3 Détermination des paramètres de maille et du volume de la cellule élémentaire p.47

II-3-1 Conditions expérimentales p.50

II-3-2 Résultats p.50

II-4 Etude de la structure des halogénures mixtes de plomb p.50

II-4-1 Conditions expérimentales et traitements des des données p.50

II-4-2 Résultats p.54

II-4-2-1 Caractéristiques structurales p.55

II-4-2-2 Distances interatomiques p.55

II-4-2-3 Facteurs d'agitation thermique p.60

II-5 Mesures calorimétriques p.61

II-5-1 Description de l'appareillage et principe de mesure p.62

II-5-2 Résultats p.64

II-5-3 Discussion p.72

Chapitre III Etude des vibrations de réseau par Spectrométrie Raman p.75

III-1 Description de l'effet Raman p.77

III-2 Etude du groupe de symétrie-Règles de sélection p.78
III-3 Dynamique des cristaux mixtes p.84
III-4 Méthodologie d'étude p.89
III-5 Conditions expérimentales p.91
III-5-1 Description du montage expérimental p.91
III-5-2 Préparation des échantillons p.91
III-6 Résultats p.92
III-7 Conclusion p.10

Chapitre IV Impédance d'un cristal en courant sinusoïdal p.11
IV-1 Approche fondamentale p.11
IV-1-1 Equations de base p.11
IV-1-2 Impédance d'une cellule p.12
IV-1-3 Conditions de linéarisation p.12
IV-2 Etude du diagramme d'impédance d'une cellule composée d'un monocristal conducteur ionique homogène et de deux électrodes identiques p.12
IV-2-1 Réponse de l'électrolyte p.12
IV-2-2 Réponse de l'interface électrolyte-électrode p.13
IV-2-3 Méthodologie d'exploitation des diagrammes d'impédance p.13
IV-2-3-1 Identification de l'arc de cercle I représentatif des propriétés volumiques du cristal p.13
IV-2-3-2 Identification des arcs de cercle représentatifs de l'interface électrolyte-électrode p.13
IV-2-3-3 Expression analytique d'un arc de cercle décentré p.13
IV-3 Techniques expérimentales p.13
IV-3-1 Préparation de la cellule p.13
IV-3-2 Montage expérimental p.14
IV-3-3 Appareillage de mesure p.14
IV-4 Résultats expérimentaux p.14
IV-4-1 Diagrammes d'impédance "hautes fréquences" p.14
IV-4-1-1 Etude selon l'axe b p.14
a- électrodes de graphite
b- électrodes d'argent
IV-4-1-2 Etude selon les axes a et c p.14
IV-4-2 Diagrammes d'impédance "basses fréquences" p.14
IV-4-2-1 Etude selon l'axe b p.15
a- électrodes de graphite
b- électrodes d'argent
IV-4-2-2 Etude selon les axes a et c p.15
IV-5 Interprétation p.15
IV-5-1 Etude de l'arc de cercle "hautes fréquences" p.15
IV-5-2 Etude de la réponse "basses fréquences" p.16
IV-6 Conclusion p.17

Chapitre V Conduction ionique des halogénures mixtes de plomb p.17
V-1 Relations entre la concentration de défauts, la température, et la conductivité ionique p.17

V-1-1 Calcul du nombre de porteurs de charge en fonction de la température p.175
V-1-2 Dépendance de la conductivité avec la température p.178
V-2 Dispositif expérimental p.180
V-2-1 Mesure des nombre de transport p.180
V-2-2 Mesures de conductivité p.181
V-3 Résultats expérimentaux p.184
V-3-1 Mesure des nombres de transport p.184
V-3-2 Etude de la conduction ionique p.188
V-3-2-1 Etude de la conductivité selon l'axe b p.190
V-3-2-2 Etude de la conductivité suivant les axes a et c p.197
V-4 Interprétation p.199
V-4-1 Evaluation des enthalpies de migration et de formation de défauts p.199
V-4-2 Etude de l'enthalpie de migration p.205
V-4-2-1 Etude selon l'axe a p.205
a- domaine de composition $0 \leqslant x \leqslant 0.5$
b- domaine de composition $0.5 \leqslant x \leqslant 1$
V-4-2-2 Etude selon l'axe a p.208
a- domaine de composition $0 \leqslant x \leqslant 0.5$
b- domaine de composition $0.5 \leqslant x \leqslant 1$
V-4-2-3 Conductivité selon l'axe b p.211
a- domaine de composition $0 \leqslant x \leqslant 0.5$
b- domaine de composition $0.5 \leqslant x \leqslant 1$
V-4-3 Etude de l'enthalpie de formation de défaut p.214
V-5 Discussion p.215

Conclusion p.219

Bibliographie p.225

INTRODUCTION

De nombreuses propriétés importantes des solides sont dues aux imperfections de leur structure, les plus simples étant les défauts ponctuels tels qu'une lacune du réseau ou la position interstitielle d'un atome (ou ion).

En 1926, Frenkel (1) a été le premier à supposer que le réseau cristallin n'était pas parfait, mais contenait toujours un nombre de défauts ponctuels en équilibre thermodynamique avec la température. Par des mesures de conductivité électrique et de nombre de transport de charges, la nature ionique du transport de charges (et donc de masse) a été mise en évidence. L'étude des processus fondamentaux du transport atomique ou ionique est un domaine majeur pour les Sciences des matériaux. Ces processus jouent en effet un rôle critique dans la technologie de fabrication de composants dans l'industrie électronique. Par ailleurs, les "électrolytes solides" représentent une classe importante de matériaux utilisés pour la réalisation de nouveaux composants électrochimiques, tels que microbatteries, microélectrodes, jauges chimiques ou matériaux pour lasers.

La conduction ionique traduit la mobilité non aléatoire d'ions sous l'influence d'un champ extérieur. La tendance actuelle est d'employer des cristaux "mixtes", c'est-à-dire

des solutions solides cristallisées qui ont un site cristallographique occupé par plusieurs sortes d'ions. Ainsi plusieurs études portant sur des solutions solides de systèmes simples tels que AgCl-AgBr, CsTl-CsBr dont le site "mixte" correspond à l'ion immobile, ont été réalisées. Ces études mettent généralement en évidence une augmentation de la conductivité ionique, due à une augmentation du désordre structural. Quelques travaux succints existent sur des systèmes ternaires tels que PbFCl, dont les corps de base n'ont pas la même structure cristalline. Il n'existe pas à notre connaissance d'étude de toute la gamme de solutions solides ternaires cristallisant dans la même structure.

Dans ce mémoire, nous étudions l'effet de la substitution de l'ion mobile (l'anion en l'occurence) par un autre de taille et polarisabilité différentes sur les propriétés physiques les plus importantes de cristaux "mixtes". Notre choix s'est porté sur les halogénures mixtes de plomb $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$, dont les composés de base, $PbCl_2$ et $PbBr_2$, bien que médiocres conducteurs ioniques, présentent l'avantage d'avoir même structure cristalline et mutuelle solubilité. Cette dernière propriété nous permet d'obtenir des solutions solides dans toute la gamme de concentration, de $x = 0$ ($PbBr_2$) à $x = 1$ ($PbCl_2$), et donc de mener une étude complète en fonction de la composition.

L'objectif de l'étude étant la connaissance du

mécanisme de déplacement des ions au sein du cristal, nous proposons l'emploi de méthodes expérimentales "légères", complémentaires entre elles, qui permettent de définir le comportement des paramètres généraux de base liés à la conduction ionique.

Dans le premier chapitre, nous résumons les différents travaux, déjà réalisés, concernant les propriétés structurales, de conduction et de dynamique de réseau des corps de base $PbCl_2$ et $PbBr_2$, et les quelques travaux existants sur la structure des halogénures mixtes.

Dans le chapitre II, nous présentons une méthode nouvelle de cristallogénèse, qui nous a permis d'obtenir des monocristaux de très bonne qualité optique, transparents, et exempts de particules de plomb. L'analyse par microsonde de Castaing nous donne alors la composition réelle des monocristaux obtenus. L'étude par diffraction de Rayons X des paramètres et du volume du réseau, ainsi que celle de la structure de cinq compositions-clé nous permet d'établir qu'il existe une occupation préférentielle de site, qui fait du composé PbClBr le corps le plus ordonné de toute la gamme des solutions solides. Puis les mesures calorimétriques nous renseignent sur l'ordre ou le désordre des sous-réseaux anioniques constitutifs près de la température de fusion.

Le chapitre III traite de l'étude de la dynamique de réseau par spectrométrie Raman. Les résultats de cette étude permettent d'aborder d'un point de vue microscopique l'effet

du désordre structural dû à l'introduction d'ions "partenaires" sur un même site cristallographique.

Le chapitre IV présente la méthode de mesure d'impédance et d'admittance complexes basée sur l'analyse de la réponse, en fonction de la température, à un signal alternatif de faible amplitude. Par un balayage dans une gamme de fréquences suffisamment étendue (13 MHz- 0.01 Hz), cette méthode permet de séparer la contribution volumique du cristal étudié des contributions dues à l'interface électrolyte-électrode. Nous avons ainsi modélisé par un schéma électrique unique le comportement de la cellule cristal-électrode.

Dans le chapitre V, nous étudions la variation de la conductivité ionique en fonction de la concentration, et correspondant aux trois axes cristallographiques. Puis nous déterminons les énergies de migration et de formation de défauts produits dans le cristal en fonction de la concentration et des axes cristallographiques. Nous proposons enfin une explication du mécanisme de conduction et de l'effet de la substitution de l'ion mobile sur ce mécanisme.

En conclusion, nous interprétons le comportement de tous les paramètres étudiés et leur incidence sur le mécanisme de conduction. Ce comportement est fortement relié à l'occupation préférentielle des sites halogènes et à la structure parfaitement ordonnée du composé équimolaire PbClBr.

CHAPITRE I

Etat actuel des connaissances sur les propriétés structurales, dynamiques et de conduction des composés de base $PbCl_2$ et $PbBr_2$ et des halogénures mixtes

I-1 NATURE DES DEFAUTS DANS LES COMPOSES $PbBr_2$ et $PbCl_2$

Lorsqu'un composé M_nX_m est porté à une température suffisante, un petit nombre d' atomes M et X, ou d' ions M^{m+} et X^{n-}, quittent leur position normale de réseau, soit pour se placer en surface, ce qui entraîne l'existence de sites de réseau vacants (défauts de Schottky), soit pour occuper une position interstitielle (défauts de Frenkel). Il peut exister aussi des combinaisons de ces deux types de défauts, ou des associations de lacunes.

Quand la température, et donc l'agitation thermique qui en résulte, est suffisante, ces défauts peuvent "sauter" de place en place à travers le réseau, et sont responsables du processus de transport de matière.

La nature des défauts existants peut être prouvée en effectuant des mesures de conductivité ionique de cristaux contenant des concentrations connues de cations ou d'anions hétérovalents. Ces dopants changent la concentration intrinsèque des défauts de réseau, car la neutralité électrique doit être préservée ; ils influencent donc la conductivité ionique.

Aussi bien pour $PbCl_2$ (1-4) que pour $PbBr_2$ (5-7,33-37) il a été mis en évidence que les seuls défauts existants étaient de type Schottky. De plus, la conductivité est seulement ionique, il n'existe aucune contribution électronique notable.

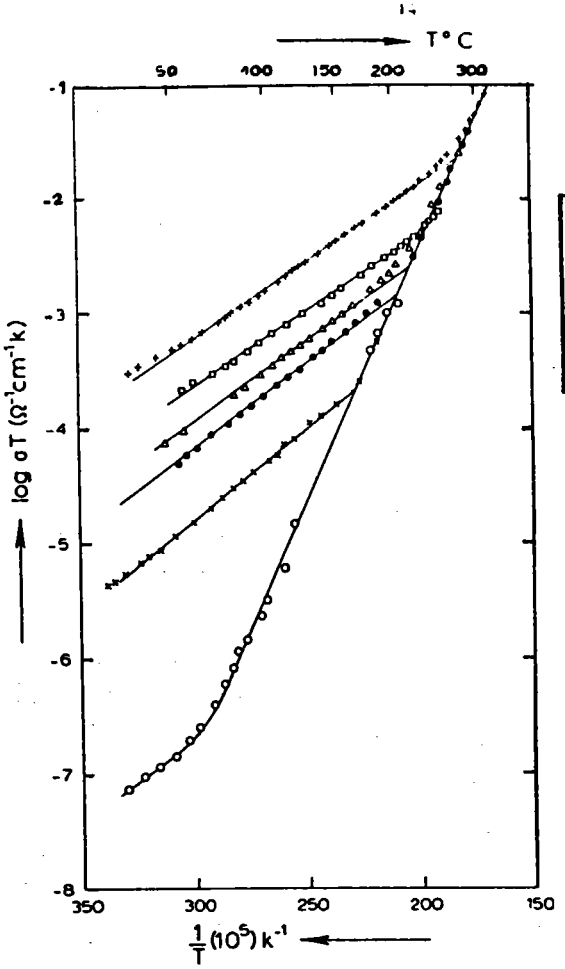


Figure I-1

Conductivité ionique du bromure de plomb pur et dopé

oo $PbBr_2$-$BiBr_3$ (1.9×10^{-2} mole %), ×× $PbBr_2$-$BiBr_3$ (8×10^{-4} mole %), .. $PbBr_2$ undoped, ΔΔ $PbBr_2$-AgBr (2×10^{-3} mole %), □□ $PbBr_2$-TlBr (1×10^{-2} mole %), ++ $PbBr_2$-TlBr (2×10^{-2} mole %).

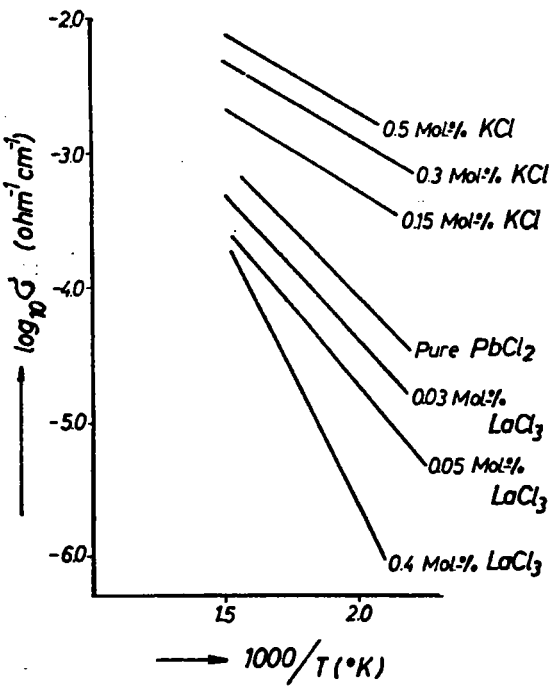


Figure I-2

Conductivité ionique du chlorure de plomb pur et dopé

D'après des mesures de nombre de transport effectuées dans $PbCl_2$ entre 200°C et 450°C, Tubandt et ses collaborateurs (8) ont conclu que, dans des cristaux purs de $PbCl_2$, le courant électrique était dû uniquement au déplacement des ions chlore, ce qui a été confirmé par d'autres auteurs (4,8,18,34,22). Le remplacement d'ions plomb par des cations monovalents est responsable d'une concentration plus importante de lacunes (respect de la neutralité électrique), et donc d'une augmentation de la conductivité ; l'inverse est réalisé après incorporation de cations trivalents (4,5,11,18,34) (figure I.2).

I-2 FORMULATION MATHEMATIQUE

W. Schottky (9) a proposé que, en équilibre thermodynamique, il peut se produire des lacunes simultanées d'anions et de cations, respectant la neutralité électrique:

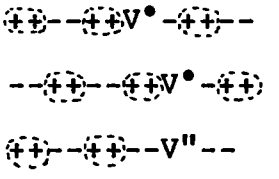


Figure I-3 :

"Trio" de défauts de Schottky

V• = lacune positive

V" = lacune négative

Dans le cas de PbX_2, la formation de lacunes de type Schottky peut être décrite par l'équation (10) :

$$0 \rightleftharpoons V''_{Pb} + 2V^{\bullet}_{X}$$

Les **concentrations** de lacunes d'anion et de cation respectent les relations suivantes :

$$\left[V^{\bullet}_{X}\right] = 2\left[V''_{Pb}\right]$$

(il y a deux fois plus de lacunes d'anion que de lacunes de cation).

La constante d'équilibre peut s'écrire :

$$K = \left[V''_{Pb}\right] \cdot \left[V^{\bullet}_{X}\right]^2 = \frac{\left[V^{\bullet}_{X}\right]^3}{2} = \exp \frac{\Delta H_f - T\Delta S_f}{kT}$$

d'où

$$V^{\bullet}_{X} = 2^{1/3} \exp \frac{\Delta H_f - T\Delta S_f}{3kT}$$

On peut justifier cette relation en recherchant le minimum d'énergie libre associée à la formation de n "trios" de lacunes.

Le raisonnement classiquement développé est rappelé ci-après.

I-3 CORRELATION ENTRE LA TEMPERATURE, LA CONCENTRATION DE DEFAUTS ET LA CONDUCTIVITE IONIQUE

I-3-1 Considérations statistiques (1,13,14)

Sous champ faible, la conductivité dépend du nombre n_c de porteurs de charge, de leur charge $|z|\,e$, et de leur mobilité μ, suivant l'équation :

$$\sigma = n_c\,|z|\,e\mu$$

Calcul du nombre de porteurs de charge :

Comme nous l'avons déjà vu, les porteurs de charge dans $PbCl_2$ et $PbBr_2$ sont les lacunes d'halogène ($|z|=1$) (les lacunes de cation ont une charge effective plus grande qui correspond à une barrière d'énergie beaucoup plus haute pour les cations que pour les anions). On peut calculer leur nombre,à l'équilibre thermodynamique, en calculant l'enthalpie libre G du cristal avec ou sans sites vacants.

Considérons qu'un cristal parfait a 2N sites d'halogène et N sites de plomb ; un nombre $n \ll N$ d'ions plomb et 2n d'ions halogène ont quitté leur site pour se placer en surface. Nous sommes donc en présence de n lacunes d'ion plomb et 2n lacunes d'ion halogène, c'est-à-dire de n "trios" de défauts de Schottky. A chacun de ces trios, sont

associées une enthalpie de formation ΔH_f et une variation d'entropie de vibration ΔS_v, due à la variation de la fréquence de vibration des ions situés près d'une lacune. La variation d'entropie configurationnelle ΔS_c associée à la formation de lacunes est donnée par :

$$\Delta S_c = k \, \mathrm{Ln} \frac{W}{W_p}$$

k = constante de Boltzmann

où W_p, la probabilité d'occupation des ions dans le cristal parfait, est égale à 1 ; la probabilité W de placer simultanément N ions plomb et n lacunes d'ion plomb sur (N+n) sites du réseau, et 2N ions halogènes ainsi que 2n lacunes d'ions halogènes sur (2N + 2n) sites, est donnée par :

$$W = \frac{(N+n)!}{N!n!} \times \frac{(2N+2n)!}{(2N)!(2n)!}$$

ce qui donne, en utilisant la formule de Stirling :

$$\Delta S_c = -k \left[3N \mathrm{Ln} \frac{N}{N+n} + 3n \mathrm{Ln} \frac{n}{N+n} \right]$$

La variation ΔG de l'enthalpie libre du cristal parfait au cristal possédant des lacunes est égale à :

$$\Delta G = n \Delta H_f - nT \Delta S_v - T \Delta S_c$$

ce qui donne :

$$\Delta G = n \Delta H_f - nT \Delta S_v + kT\left(3N\mathrm{Ln}\frac{N}{N+n} + 3n\mathrm{Ln}\frac{n}{N+n}\right)$$

La formation de lacunes abaisse l'enthalpie libre du cristal jusqu'à ce qu'une concentration d'équilibre soit atteinte, pour laquelle on aura :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right) = 0$$

à $P = cte$

La condition d'équilibre donne donc :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_P = 0 = \Delta H_f - T \Delta S_v + 3kT\mathrm{Ln}\frac{n}{N+n}$$

or en considérant que l'on a $n \ll N$, on obtient :

$$n \sim N \exp\left(\frac{\Delta S_v}{3k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{3kT}\right)$$

où N dénote donc le nombre de "molécules" PbX_2 par unité de

volume, et n le nombre de trios de lacunes par unité de volume. Puisqu'un "trio" de lacunes consiste en une lacune de plomb et deux lacunes d'halogène, lesquelles sont les seules mobiles, le nombre n_c de lacunes d'ion halogène est égal à 2n :

$$n_c = 2\,n = 2\,N \exp\left(\frac{\Delta S_v}{3k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{3kT}\right)$$

Comme, en général, ΔS_v ne dépend pas de la température, on peut écrire :

$$n \backsim N A \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{3kT}\right) \qquad \text{avec } A = \exp\left(\frac{\Delta S_v}{3k}\right)$$

Evaluation de la conductivité :

La vitesse moyenne v des lacunes d'halogène soumises à un champ électrique E, selon la direction de ce champ, peut se calculer d'après l'évaluation statistique de la probabilité de saut d'une lacune d'un site voisin à la distance d d'un autre. Le nombre w de sauts par unité de temps est le produit d'un facteur de fréquence ν_o (nombre d'essais par unité de temps) et d'un facteur de Boltzmann représentant la probabilité pour l'espèce diffusée de posséder une énergie thermique supérieure à la hauteur de la

barrière de potentiel que la lacune doit franchir :

$$w = \nu_o \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{kT}\right)$$

ΔG_m = enthalpie libre de migration

L'enthalpie libre ΔG_m est égale à la différence entre l'enthalpie de migration ΔH_m pour un saut de lacune et la contribution à l'entropie de migration reliée au saut de lacune :

$$w = \nu_o \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)$$

Nous pouvons considérer l'entropie de migration ΔS_m comme constante pour une faible variation de concentration de lacunes.

On considèrera que, sans champ externe appliqué, la probabilité de franchir la barrière de potentiel est identique, quelle que soit la direction considérée (échantillon isotrope).

Si un champ électrique E est appliqué suivant une direction donnée, la probabilité de saut sur une distance d dans la direction de ce champ est égale à :

$$w = \nu_o \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{eEd}{kT}\right)$$

et dans la direction opposée :

$$w = \nu_o \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{eEd}{kT}\right)$$

On montre que la vitesse moyenne selon l'axe parallèle au champ électrique est alors donnée par :

$$v = gd\,\nu_o \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right). 2 \sinh\left(-\frac{1}{2}\frac{eEd}{kT}\right)$$

où g est le facteur géométrique du réseau.Il tient compte du nombre de possibilités de sauts offerts par l'environnement de la lacune ; pour un cristal cubique, g =1/6 (54).

Ou encore, comme généralement $eEd \ll kT$:

$$v \# \nu_o g \frac{ed^2E}{kT} \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)$$

La densité de courant j peut donc s'exprimer par :

$$j = n_c ev = 2ng\nu_o \frac{d^2e^2E}{kT} \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)$$

Or, comme $j = \sigma E$, en divisant l'expression ci-dessus par E, nous pouvons estimer la conductivité ionique.

Cependant, suivant la température, deux régions peuvent être distinguées :

- <u>à haute température</u>, la région intrinsèque ($300K \leqslant T \leqslant 450K$ pour $PbCl_2$), où la conductivité est déterminée par la concentration de lacunes générées thermiquement. Dans cette région, la conductivité est donc exprimée par :

$$\sigma = -\frac{2\nu_o \exp\frac{\Delta S_m + \frac{\Delta S_v}{3}}{k} d^2 e^2}{kT} \exp - \frac{\Delta H_m + \frac{\Delta H_f}{3}}{kT}$$

- <u>à basse température</u>, la région extrinsèque ($150K \leqslant T \leqslant 300K$ pour $PbCl_2$), où la conductivité dépend de la concentration Y de lacunes d'ion X^- due aux impuretés incorporées ou non ; par exemple, si du chlorure de potassium est incorporé, nous avons :

$$KCl \longrightarrow K'_{Pb} + Cl^x_{Cl} + V^\bullet_{Cl}$$

(Cl^x_{Cl}=ion Cl sur un site cristallographique Cl)

Dans cette région, σ est donnée par :

$$\sigma = Yg \frac{\nu_o \exp(\frac{\Delta S_m}{k}) d^2 e^2}{kT} \exp \frac{-\Delta H_m}{kT}$$

avec $Y = [KCl]$, concentration du chlorure de potassium dans l'halogénure de plomb.

I-3-2 Représentation de la conductivité en fonction de la température

La variation de la conductivité ionique en fonction de la température a une représentation très caractéristique. Nous observons donc deux régions bien distinctes; dans chacune de ces régions, le logarithme de la conductivité multipliée par T (température absolue) est une fonction linéaire de l'inverse de la température absolue (1/T).

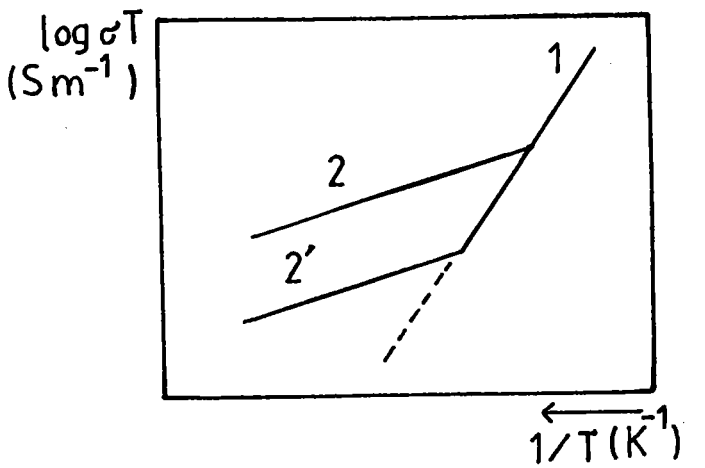


Figure I-4
Conductivité ionique en fonction de la température

La partie haute température, due aux propriétés intrinsèques du cristal, a une pente supérieure à la partie basse température. La différence entre 2 et 2' est due à une différence de concentrations d'impuretés.

La pente de logσT en fonction de 1/T donne, dans la partie extrinsèque (basse température) la valeur de ΔH_m, l'enthalpie de migration. De cette valeur, et de

l'évaluation de la pente dans la partie intrinsèque, nous obtenons la valeur de ΔH_f.

Tant pour $PbCl_2$ que pour $PbBr_2$, la conductivité ionique (7,11,21,34-38) a été étudiée presque exclusivement le long de l'axe cristallographique b, qui est perpendiculaire au plan de clivage de ces cristaux. Les tableaux suivants donnent quelques valeurs trouvées pour $PbBr_2$ et $PbCl_2$.

	Seith (2)	Gyulai (3)	De Vries (1)
ΔH_m(eV)	0.48	0.48	0.35
ΔH_f(eV)			1.56

Table I-1

Valeurs des enthalpies de migration et de formation de défauts de $PbCl_2$ données dans la littérature.

	Smakula (12)	Verwey,Schoonmann (6)	Schoonmann (5)
ΔH_m(eV)	0.28	0.29	0.25
ΔH_f(eV)	1.92	1.44	1.71

Table I-2

Valeurs des enthalpies de migration et de formation de défauts de $PbBr_2$ données dans la littérature.

On ne trouve que peu de travaux concernant l'étude de la conductivité ionique suivant les trois axes cristallographiques. De Vries (1), Rao et Westphal (15) ont mis en évidence la même légère anisotropie de conductivité. Leur étude a seulement porté sur la région extrinsèque, donc sur la détermination de ΔH_m, d'un monocristal de chlorure de plomb (l'enthalpie de formation de défauts étant supposée indépendante de l'orientation cristallographique). Julião et Weis (16) ont présenté des mesures concernant les deux régions de conductivité, mais leurs mesures ont été effectuées sur un domaine trop restreint de température et sont, pour cela, entachées d'incertitudes.

La table I-3 présente les valeurs des enthalpies de migration de défauts pour les trois axes cristallographiques des références (1) et (15).

	ΔH_m(eV)	ΔH_m(eV)
Paramètre de maille	De Vries	Rao et Westphal
a	0.30	0.42
b	0.26	0.28
c	0.28	0.30

a,b,c suivant le référentiel choisi dans ce travail (c<a<b)

Table I-3

Valeurs des enthalpies de migrations de défauts ΔH_m pour le composé $PbCl_2$ suivant les trois axes cristallographiques.

I-4 SCHEMA ELECTRIQUE EQUIVALENT

Bonne (17) a étudié la réponse à un signal alternatif de faible amplitude et à fréquence variable, de cellules composées de chlorure de plomb (voir chap.III) afin de dégager l'effet dû aux propriétés du cristal des processus d'électrode.

Il a reporté des diagrammes d'admittance complexe pour des cellules $M \mid PbX_2 \mid M$ (M = Pb, Pt, C), les deux électrodes pouvant être identiques ou non. Ces mesures ont été effectuées sur des monocristaux de chlorure de plomb, dopés ou purs, sur une grande gamme de température.

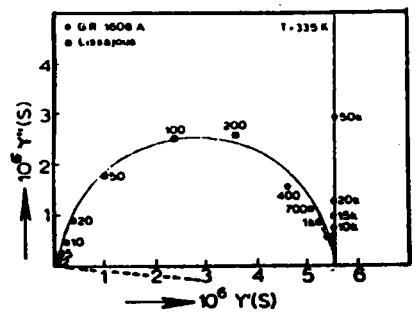
Pour ces différentes cellules, il a proposé comme représentation de ce processus une combinaison en parallèle d'une capacité et d'une impédance Z_d représentative de la diffusion des espèces électroactives à l'interface. Il s'agit probablement de réactions du type :

$$1/2\ Cl_2 + V'_{Cl} + e' \rightleftharpoons Cl^x_{Cl}$$

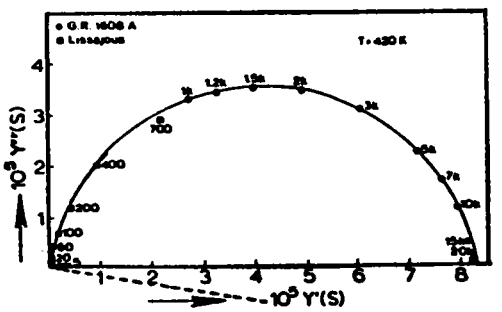
Pour les figures I-5 a et b, l'impédance Z_d est très grande, et seule la capacité d'interface est mise en évidence (arc de cercle sensiblement centré sur l'axe des réels). Par contre, sur la figure I-5 c, un arc de cercle décentré d'un angle égal à $\pi/4$ est représentatif d'une impédance de Warburg $A(i\omega)^{-1/2}$, où A s'exprime en fonction du coefficient de diffusion de l'espèce dont l'apport limite la réaction électrochimique à l'interface.

Nous constatons que la gamme de fréquences employées (50 kHz-0.1 Hz) ne lui a permis de mettre en évidence que la partie due à l'interface. Cependant l'intersection "haute fréquence" du demi-cercle avec l'axe des réels donne bien la conductance volumique du matériau. Elle est en parfait accord avec les valeurs publiées auparavant(1,5-7,11,18-21).

a



b



c

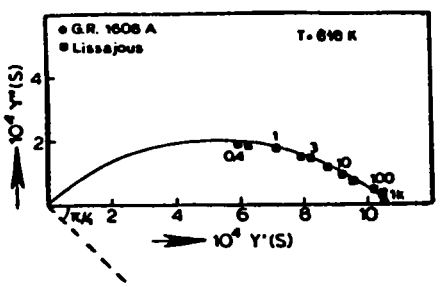


Figure I-5

Diagramme d'admittance complexe de la cellule $Pt|PbCl_2|Pt$ sous atmosphère d'azote à différentes températures (fréquences en Hertz)(17)

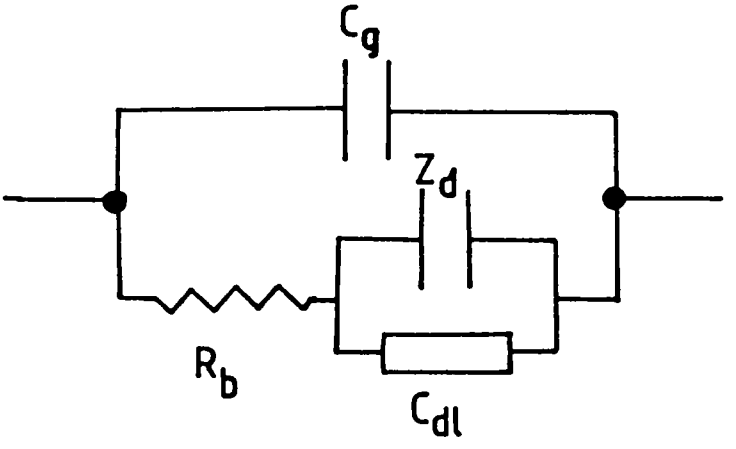


Figure I-6

Circuit équivalent d'une cellule M|PbX_2|M

(M=Pb, Pt, C et X = Cl, Br) où

C_g = capacité géométrique

C_{dl} = capacité d'interface

R_b = résistance volumique du matériau

Z_d = impédance représentative de la diffusion des espèces électroactives à l'interface.

I-5 STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

La structure du chlorure de plomb a été déterminée par Braekken (23), puis améliorée par d'autres auteurs (24-27,30,31). Celle de $PbBr_2$ a fait l'objet de moins nombreux travaux (27,28,30,31).

La table suivante nous donne les principales évaluations des paramètres cristallographiques.

a(Å)	b(Å)	c(Å)	température	année	référence
7.61892	9.04443	4.53345	15°C	1942	26
7.62	9.05	4.535	26°C	1953	27
7.6204	9.0452	4.5342	20°C	1963	25

Table I-4

Valeurs des paramètres cristallographiques de $PbCl_2$ données dans la littérature.

a(Å)	b(Å)	c(Å)	température	année	référence
8.060	9.553	4.732	-	1932	28
8.0461	9.5255	4.7249	26°C	1953	27

Table I-5

Valeurs des paramètres cristallographiques de $PbBr_2$ données dans la littérature.

Les valeurs données par les différents auteurs ont été rapportées au même système d'axes cristallographiques (c<a<b)

La conclusion de tous les travaux sur $PbCl_2$ et $PbBr_2$ est identique : ces deux matériaux sont isomorphes. Leur structure est orthorhombique, de groupe d'espace D_{2h}^{16}- Pnam. La maille élémentaire se compose de 4 molécules et les atomes occupent les positions spéciales (4c) (29) :

(x,y,1/4),(1/2-x,1/2+y,3/4),(1/2+x,1/2-y,1/4),(-x,-y,3/4)

Tous les atomes sont situés sur deux miroirs perpendiculaires à l'axe c, d'intersection z=1/4,z=3/4. La figure I-7 représente la projection suivant l'axe c d'une cellule élémentaire de PbX_2 (X=Cl ou Br).

Selon Nieuwenkamp et Bijvoet (28), les ions X^- des composés isomorphes $PbCl_2$ et $PbBr_2$ occupent deux positions cristallographiquement indépendantes, que nous dénommerons site(1) et site(2). Il est à remarquer que la distance moyenne du site(1) à ses plus proches voisins halogènes est inférieure à la distance moyenne du site(2) à ses plus proches voisins halogènes.

Les ions X^- forment des prismes à base triangulaire, de génératrice parallèle à [001] et ayant donc pour hauteur le paramètre de réseau c. En superposant les mailles les unes sur les autres, ces prismes mettent en commun leurs bases et forment des files parallèles à l'axe [001]. Les files voisines s'associent en mettant en commun une arête parallèle à [001], formant ainsi une sorte de feuillet en zig-zag.

De part et d'autre de ce feuillet se trouvent deux feuillets identiques mais décalés le long de l'axe [001] d'une distance égale à c/2.

Il faut cependant noter qu'entre deux feuillets voisins existent des liaisons fortes, il ne s'agit donc pas de structure feuilletée.

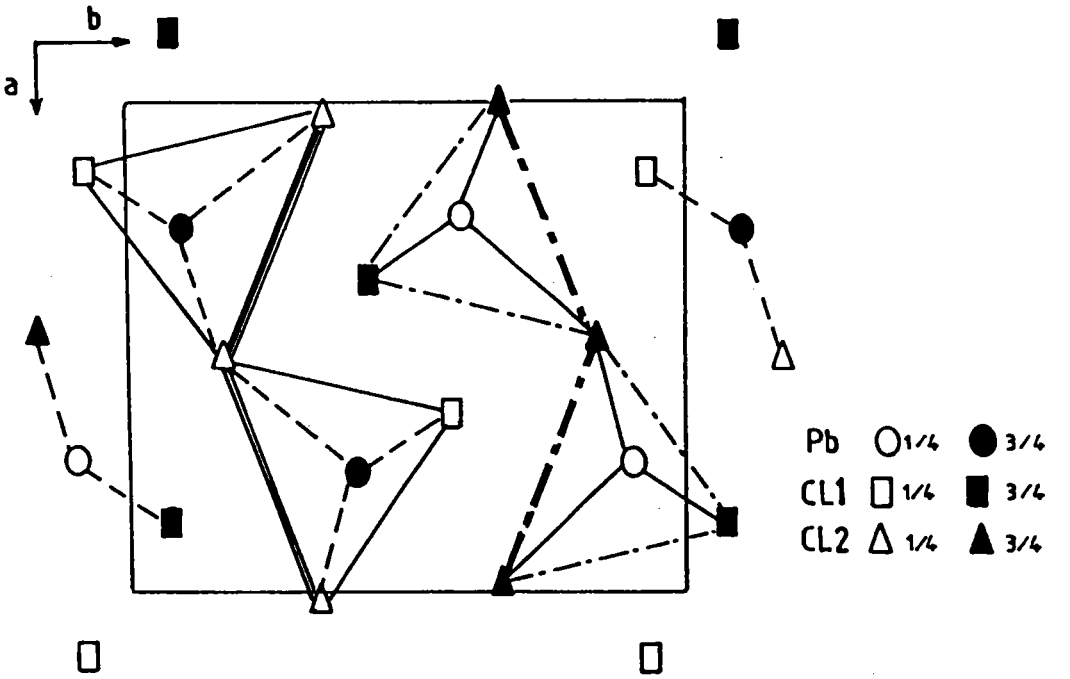


Figure I-7

Projection suivant l'axe c d'une cellule élémentaire de PbX_2 (X=Cl ou Br)

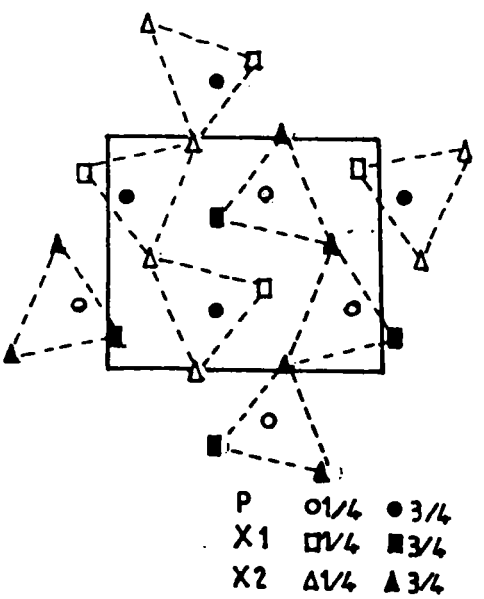
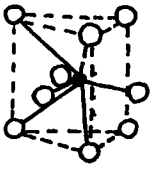


Figure I-8

Enchaînement des prismes

A l'intérieur de chaque prisme triangulaire se trouve un ion plomb. Celui-ci est donc entouré par les six ions X^- du prisme. Il est également en présence de trois ions X^- situés dans le même plan que lui et appartenant à des feuillets voisins. L'ion Pb^{++} est décalé par rapport au barycentre du triangle de base, à l'intérieur du prisme, ce qui entraînerait, selon Flahaut et Thévet, l'existence de deux distances plus longues, et donc de liaisons plus faibles, que les autres.



● ion Pb O ion X1 ou X2

Figure I-9
Prisme élémentaire de hauteur parallèle et égale au paramètre de maille c

La plupart des distances entre deux ions quels qu'ils soient sont voisines ou légèrement inférieures à la somme des rayons ioniques. Cette structure peut donc aussi être vue comme une structure hexagonale compacte déformée (28).

La table suivante donne les distances interatomiques trouvées pour $PbCl_2$ (25) :

Interaction	Nombre de distances équivalentes	Distance (Å)
Pb-Cl		
dans le même plan	1	3.04 ± 0.02
	1	3.09 ± .02
	1	2.80 ± .02
dans 2 plans différents	2	2.91 ± .02
	2	3.05 ± .02
	2	3.70 ± .02
Cl1-Cl1		
dans 2 plans différents	2	3.45 ± .02
Cl2-Cl2		
dans 2 plans différents	2	3.59 ± .02
Cl1-Cl1		
dans 2 plans différents	2	3.55 ± .02
	2	3.50 ± .02
dans le même plan	1	3.56 ± .02

Table I-6

Distances interatomiques dans $PbCl_2$

(Cl1=chlore en site(1))

(Cl2=chlore en site(2))

I-6 NATURE DES HALOGENURES MIXTES DE PLOMB

Goodyear et coll. (31) ont mis en évidence sur des monocristaux que le composé équimolaire PbClBr, avait la même structure cristallographique que le composé de base $PbCl_2$ et que chaque site non équivalent est occupé par un seul type d'atomes.

Dans un travail plus ancien (1949), Calingaert et coll. (30) avaient aussi émis cette hypothèse. Ils ont mesuré les paramètres de réseau et le volume d'une cellule élémentaire pour plusieurs compositions de cristaux obtenus après mélange adéquat, fondu puis refroidi sur une période plus ou moins courte.

mole % $PbBr_2$	a(Å)	b(Å)	c(Å)	a/b	b	c/b	V(Å^3)
0	4.5301	7.6220	9.0375	0.594	1	1.186	312.1
12.8	4.5424	7.6644	9.0767	.593	1	1.184	316.0
25.2	4.5477	7.7074	9.1147	.590	1	1.183	319.5
50.0	4.5616	7.7949	9.1985	.585	1	1.180	327.1
74.9	4.6511	7.9209	9.3520	.587	1	1.181	344.5
88.1	4.6850	7.9798	9.4384	.587	1	1.183	352.9
100.0	4.7249	8.0461	9.5255	.587	1	1.184	362.1

Table I-7

Fraction de mole (%) de $PbBr_2$, paramètres de réseau (Å), rapports axiaux, volume de la maille élémentaire (Å^3), du système $PbBr_2$-$PbCl_2$ (30).

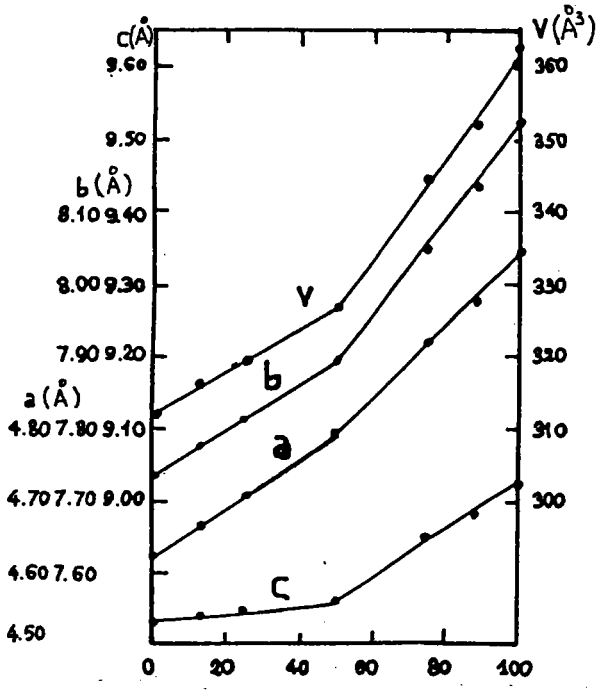


Figure I-10

Représentation graphique des paramètres de réseau et du volume de la maille élémentaire pour le système $PbCl_2$-$PbBr_2$(30)

Tant pour les axes cristallographiques que pour le volume élémentaire, la variation en fonction de la composition peut être représentée par deux droites dont le point d'intersection correspond à la composition équimolaire.

Dans ce travail, Calingaert et coll. présentent aussi le diagramme thermique du système $PbCl_2$-$PbBr_2$ (figure I-11). Nous remarquons que Solidus et Liquidus sont des lignes voisines.

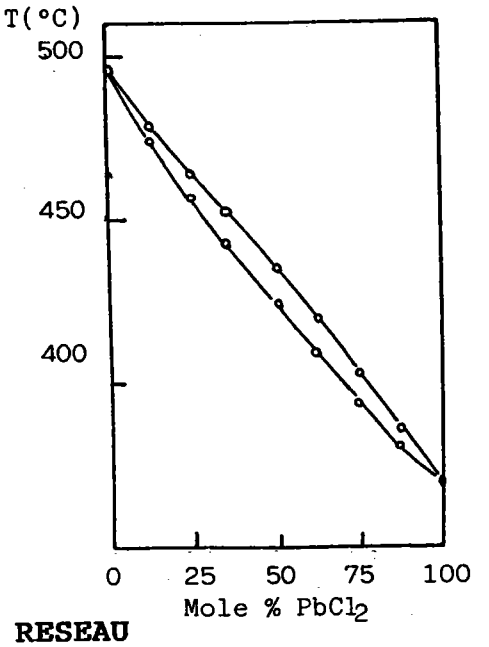


Figure I-11
Diagramme thermique du système $PbCl_2$-$PbBr_2$

I-7 PROPRIETES DYNAMIQUES DU RESEAU

L'analyse par la théorie des groupes de la maille élémentaire de $PbCl_2$ ou $PbBr_2$ prévoit dix-huit modes actifs Raman qui sont répartis de la manière suivante :

$6A_g$ (xx,yy,zz), $6B_{1g}$(xy), $3B_{2g}$ (xz), $3B_{3g}$(yz)

La première étude des spectres Raman de $PbCl_2$ et $PbBr_2$ a été faite sur des poudres (39) mais n'a conduit qu'à une assignation très partielle des raies, faite par comparaison entre $PbCl_2$ et $PbBr_2$, isomorphes.

Les spectres Raman de monocristaux de $PbCl_2$, à température ambiante, ont été ensuite étudiés par G.A. Ozin (40), B. Willemsen (41), A.Sadoc (42). Quoiqu'une assignation correcte à température ambiante soit très difficile à cause de l'importance des largeurs de raies et de certaines dégénérescences accidentelles, Ozin a divisé les modes Raman en deux classes naturelles : la première, regroupant les raies dues essentiellement à des fréquences

inférieures à 100 cm^{-1}, la seconde, regroupant les fréquences supérieures à 100cm^{-1}, et correspondant au mouvement des anions, plus légers. L'attribution des raies inférieures à 100 cm^{-1} principalement à des mouvements du plomb s'est faite par comparaison avec les spectres de $PbBr_2$ obtenus par Isupova et coll., où l'on retrouve ces raies pratiquement à la même fréquence.

J. Mendes-Filho et al. (43,36) ont présenté une étude complète de monocristaux de chlorure de plomb en lumière polarisée à basse température (15K) (figure I-12). Par ailleurs, leur travail a été complété par l'étude de l'influence d'une haute pression hydrostatique à température ambiante (44).

Leurs résultats, ainsi que ceux des auteurs mentionnés plus haut sont reportés dans la table I-8.

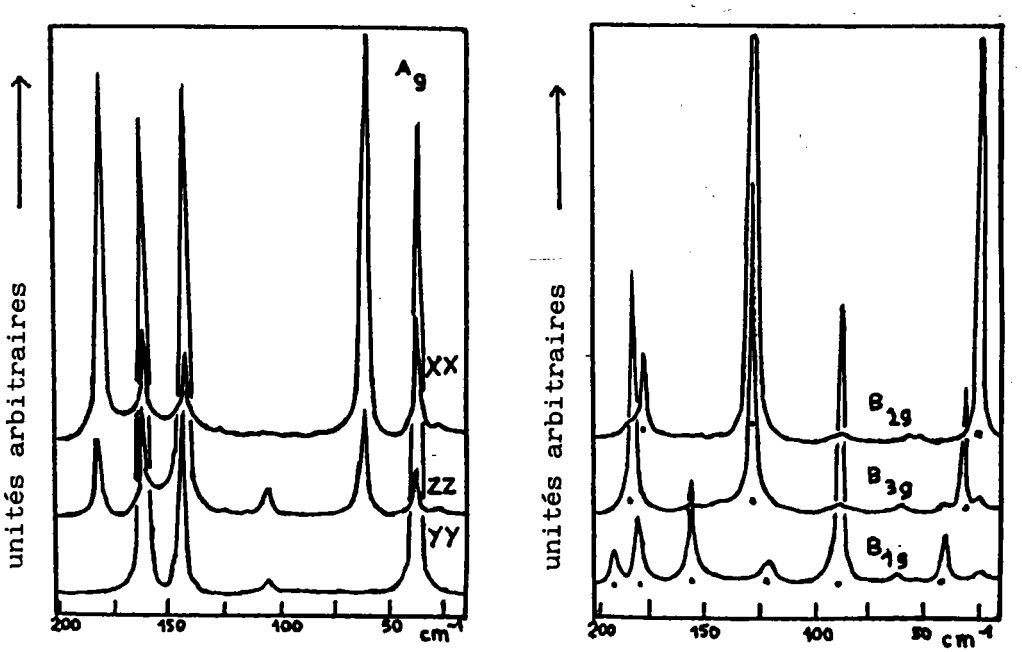


Figure I-12

Spectres Raman de $PbCl_2$ en lumière polarisée à basse température (43,36)

Symétrie	réf.43	réf.40	réf.41	réf.42
A_g	36	18	38	36
	62	35	60	56
	107 w	156	62	61
	148	-	148	143
	162	-	160	158
	181	-	182	179
B_{1g}	43	26	27 ?	37
	88	100 ?	-	85
	124 w	126	131	-
	160	-	159	159
	183	-	-	177
	194	-	-	-
B_{2g}	25	86	27	23
	132	156 ?	127	123
	181	-	-	175
B_{3g}	28	35 ?	32	28
	133	86	133	129
	184	134	179	180

Table I-8

Fréquences Raman (cm^{-1}) pour $PBCl_2$

(w = faible intensité)

Nous nous devons de rappeler que le choix des trois axes cristallographiques diffère suivant les auteurs, et n'est mentionné que dans le travail de A. Sadoc et J. Mendes-Filho, qui ont choisi b<a<c. Dans la table I-8, nous avons reporté les résultats à notre convention c<a<b.

Le dernier auteur a de plus étudié le comportement des raies Raman à température croissante jusqu'à la température de fusion (figure I-13).

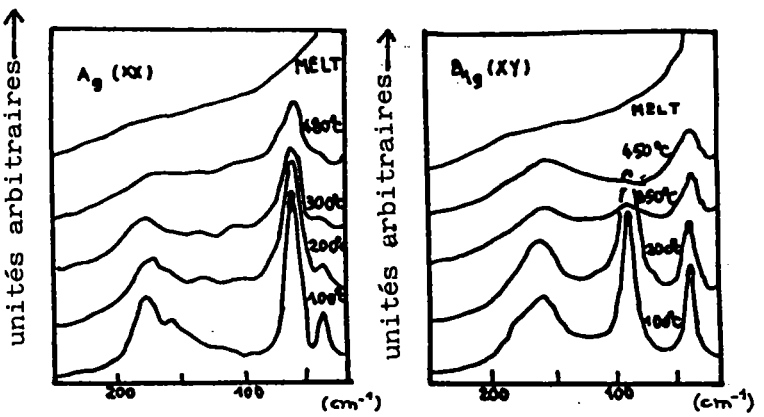


Figure I-13

Variation des raies de symétrie A_g et B_{1g} en fonction de la température(43)

Sur cette figure, on peut observer la diminution brutale de hauteur de certaines raies de fréquence supérieure (ou voisine) à 100 cm^{-1}, correspondant donc à des modes dus principalement aux mouvements des anions.

Ce comportement peut être relié à la variation exponentielle de la largeur de raie à mi-hauteur en fonction de la température (coordonnées d'Arrhénius), montré sur la figure I-14. Cependant la valeur de l'énergie obtenue à partir de la pente de ces courbes est largement inférieure aux enthalpies de migration ou de formation de défauts de Schottky auxquels Mendes-Filho et al. font référence (16).

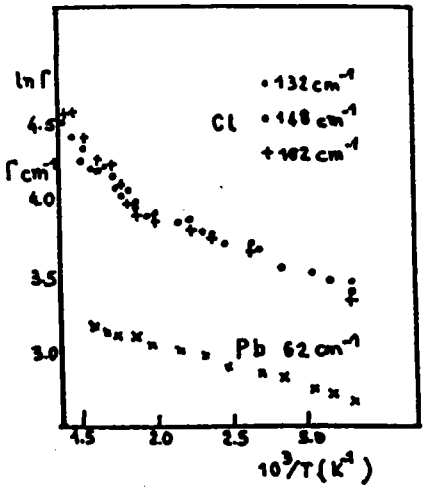


Figure I-14

Représentation de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température en coordonnées d'Arrhénius pour quelques raies du spectre Raman de $PbCl_2$.

Ces auteurs concluent à l'existence d'un sous-réseau anionique très désordonné à haute température, mais non quasi-liquide. Ils considèrent en fait qu'il y a deux sous-réseaux anioniques, les ions de l'un étant plus fortement reliés aux ions plomb que les ions de l'autre : à partir

d'une température de 260°C environ, les anions du second sous-réseau pourront surmonter une barrière de potentiel tandis que les ions du premier sous-réseau resteront liés. Ce phénomène, associé à l'augmentation notable de l'anharmonicité des liaisons, expliquant la forte diminution de l'intensité de certaines raies Raman.

CHAPITRE II

Cristallogénèse et caractérisation des cristaux mixtes

II-1 SYNTHESE DES MONOCRISTAUX $PbCl_{2x}\ Br_{2(1-x)}$

Dans notre travail, nous avons étudié des solutions solides sous forme de monocristaux de quinze compositions différentes ($0 \leqslant x \leqslant 1$). Ces monocristaux ont tous été élaborés au Solid State Department de l'Université d'Utrecht, Pays Bas.

II-1-1 Préparation et purification de $PbCl_2$ et $PbBr_2$ (107)

Le chlorure de plomb a été préparé à partir de chlorure de plomb du commerce (J.T Baker et Co). Afin d'éliminer les traces d'eau et de produits organiques provoquant une couleur brunâtre du produit fondu, ainsi que l'existence de particules noires, attribuées à un excès de plomb, 20 à 40 passages en fusion de zone horizontale ont été nécessaires. Cette fusion de zone a d'abord été faite sous atmosphère de tétrachlorure de carbone, puis d'azote desséché (45).

Le bromure de plomb a été obtenu à partir de la précipitation de solutions acqueuses de nitrate de plomb et d'acide hydrobromique. La poudre obtenue, après différents traitements (46) nécessaires pour éliminer l'eau absorbée et incluse, a été purifiée à l'aide d'une vingtaine de passages en fusion de zone horizontale.

La table II-1 expose les impuretés détectées par analyse spectrochimique dans $PbCl_2$ et $PbBr_2$ après

purification :

	$PbCl_2$	$PbBr_2$
Mg	0.0001	0.0001
Al	0.0008	0.000 05
Cu	n.d.	n.d.
Mn	n.d.	n.d.
Tl	n.d.	n.d.
Ni	n.d.	n.d.
Ag	n.d.	n.d.
Bi	n.d.	n.d.
Si	0.0002	n.d.
Fe	n.d.	n.d.

Table II-1

Analyse spectrochimique de $PbCl_2$ et $PbBr_2$ après fusion de zone

(n.d. : non détecté)

Cette analyse concerne uniquement les éléments métalliques. Malheureusement, nous ne possédons pas de dosage des impuretés majoritaires dans le sous-réseau anionique, en particulier l'oxygène.

II-1-2 Préparation et cristallisation d'une solution solide $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$

Une ampoule en pyrex a été remplie par trois couches successives de cristaux purs, par exemple : 3/8 de $PbBr_2$, 1/4 de $PbCl_2$, 3/8 de $PbBr_2$, pour x=0.75.

Cette ampoule est placée en position verticale ; le vide est alors effectué à travers le robinet E, puis on fait fondre le mélange. Après le refroidissement, on peut constater la présence de particules noires (dues à des dépôts de plomb, ou à une oxydation).

L'ampoule est ensuite disposée en position horizontale, et le vide est de nouveau fait à travers E.

Après avoir cassé l'embout de la tige C de l'ampoule de cristallisation pour faire le vide dans le système, de E à C, celle-ci est refermée en chauffant l'embout.

Du brome liquide est alors versé dans l'entonnoir B, qui, après ouverture avec beaucoup de précautions du robinet D, se répand dans le système. Le tube A est pendant ce temps refroidi avec de l'azote liquide. L'excès de brome, d'hydrogène, et autres impuretés volatiles, restant, s'y condensent.

Puis le brome est réchauffé jusqu'à température ambiante. La pression du brome à l'état gazeux situé au-dessus du mélange provoque le passage du mélange fondu à travers le filtre jusque dans l'ampoule de cristallisation.

Celle-ci est alors refroidie jusqu'à la température ambiante, d'où solidification du mélange, tandis que le brome dans l'ampoule A est à nouveau refroidi par l'azote liquide. Les particules noires sont restées à la surface du filtre.

La procédure suivante est alors recommencée plusieurs fois :

- vide dans le système
- réchauffement de A pour avoir une légère atmosphère de brome
- refroidissement de A pour y condenser les impuretés avec le brome.

Enfin, après avoir fait le vide dans le système, l'ampoule de cristallisation est séparée du système en la soudant au niveau de F.

Cette ampoule est ensuite placée dans un four de Bridgeman. Celui-ci est composé d'un tube de quartz entouré de deux résistances de kanthal. La température intérieure, mesurée par deux thermocouples placés près des résistances, est contrôlée par un régulateur PID.

La vitesse constante de descente de l'ampoule a été prise égale à 3 mm/h. A la fin de la course, l'ampoule a été amenée à la température ambiante régulièrement et très lentement (environ 5 à 10 degrés par heure). Cette opération a donc nécessité plusieurs jours.

Nous avons ainsi obtenu des monocristaux de taille importante (Ø=10 mm) présentant tous comme $PbCl_2$ et $PbBr_2$ une face de clivage, perpendiculaire à l'axe b.

Cependant plus la composition s'éloigne des compositions de base (x=o et x=1), plus la taille des monocristaux s'amenuisait, et plus les faces de clivage présentaient des ondulations.

La partie la plus pure des monocristaux obtenus se situait toujours dans le bas de l'ampoule, les impuretés montant avec la partie fondue.

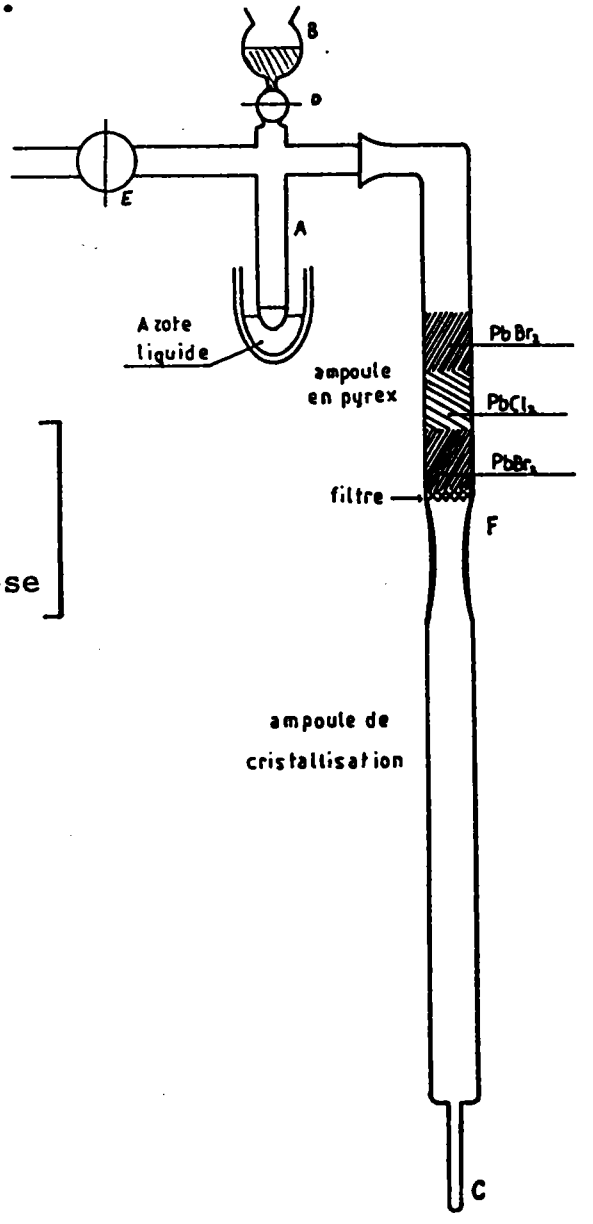


Figure II-1

Appareillage de cristallogénèse

II-2 ANALYSE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES

L'analyse quantitative des monocristaux obtenus a été faite à l'aide d'une microsonde Camebax. Les intensités émergentes ont été traitées par un logiciel d'analyse "P et P" (47) , permettant une bonne correction des effets dus à l'absorption et au numéro atomique de chaque élément étudié.

Les échantillons de référence choisis étaient des monocristaux purs de $PbCl_2$ et $PbBr_2$. Les échantillons étaient de très petite taille (1 mm x 1mm).La durée de chaque mesure a été constante et égale à 10s,sous une tension de 15 kV. Afin d'éviter l'évaporation de chlore et de brome de l'échantillon, le faisceau a été défocalisé en une surface de 5 µm×5µm. Une vingtaine de mesures sur des parties différentes de l'échantillon ont été effectuées.

Les longueurs d'onde utilisées sont :

- pour le chlore $\lambda_{K\alpha_1} = 4.7278$ Å
- pour le brome $\lambda_{L\alpha_1} = 8.3746$ Å
- pour le plomb $\lambda_{M\alpha_1} = 5.286$ Å

II-2-1 Etude d'un monocristal entier

Afin de mettre en évidence un éventuel gradient de concentration, nous avons déterminé, dans le cas de la

composition équimolaire (x=0.5), la composition d'échantillons prélevés au milieu et en haut de l'ampoule de cristallisation. La partie basse, n'étant pas bien cristallisée, n'a pas été étudiée.

La table II-2 nous donne les valeurs moyennes de composition obtenues, ainsi que l'écart-type.

	Cl		Br	
	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
milieu	0.490	0.003	0.510	0.003
haut	0.536	0.003	0.464	0.003

Table II-2

Composition de deux parties différentes de PbClBr

D'autres échantillons de PbClBr, pris sans noter la position dans l'ampoule de cristallisation, ont présenté des compositions comprises entre celles données dans la table II-2.

II-2-2 Analyse de toutes les solutions solides obtenues

La table II-3 présente les compositions de départ et les compositions réelles correspondant aux quinze monocristaux étudiées dans ce travail.

Cl	Br	Cl		Br	
		$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
1.00 ($PbCl_2$)	0.00	1.00	-	0.00	-
0.99	0.01	0.991	0.001	0.010	0.001
0.95	0.05	0.947	0.003	0.053	0.003
0.85	0.15	0.845	0.002	0.155	0.002
0.75	0.25	0.760	0.002	0.240	0.002
0.64	0.36	0.673	0.003	0.327	0.003
0.55	0.45	0.554	0.003	0.446	0.003
0.50 (milieu)	0.50	0.490	0.003	0.510	0.003
0.45	0.55	0.444	0.003	0.556	0.003
0.36	0.64	0.389	0.007	0.611	0.007
0.27	0.73	0.301	0.003	0.699	0.003
0.15	0.85	0.167	0.004	0.833	0.004
0.05	0.95	0.052	0.003	0.948	0.003
0.01	0.99	0.015	0.004	0.985	0.004
0.00 ($PbBr_2$)	1.00	0.004	-	0.996	-

Table II-3

Composition réelle des quinze monocristaux fabriqués

Nous en concluons que la composition des monocristaux est proche de la composition molaire du mélange des produits de base $PbCl_2$ et $PbBr_2$.

Cependant, à l'intérieur d'un lingot monocristallin, il

existe une différence de composition Δx de l'ordre de 0.03 à 0.04. Aussi analyserons-nous systématiquement les échantillons étudiés dans nos expériences.

II-3 DETERMINATION DES PARAMETRES DE MAILLE ET DU VOLUME DE LA CELLULE ELEMENTAIRE

II-3-1 Conditions expérimentales

Afin d'obtenir une détermination précise des paramètres de maille, nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles, à géométrie Kappa, CAD4F Enraf-Nonius, muni d'un tube à Anticathode de cuivre. Nous avons utilisé la radiation $Cu_{K\bar{\alpha}}$(λ = 1.54178Å) obtenue à partir d'un monochromateur en graphite, de manière à disposer de faisceaux diffractés encore intenses pour de grands angles θ.

Nous avons choisi un monocristal de la meilleure qualité possible et de dimensions (<1/10^{e}mm) telles qu'on puisse négliger les phénomènes d'absorption tout en disposant d'une énergie diffractée suffisante, de façon à collecter un nombre de réflexions suffisant, et à éviter une erreur de positionnement.

Le monocristal choisi, monté sur une tête goniométrique, a ensuite été positionné avec précision au centre de confusion du berceau goniométrique.

La détermination de la matrice d'orientation a été faite à l'aide d'une dizaine de réflexions fortes de θ faible.

L'affinement de cette matrice a ensuite été effectué sur 16 réflexions d'angles θ compris entre 35° et 55° ($70° < 2\theta < 110°$) et réparties de façon homogène dans l'espace.

L'ouverture du compteur était de 3 mm, la largeur angulaire moyenne des pics de diffraction proche de 1°, l'angle d'émergence (Take-off) égal à 3°, la température voisine de 20°C.

II-3-2 Résultats

La table II-4 présente les valeurs des paramètres de maille et du volume de la maille élémentaire en fonction de la composition x des échantillons étudiés, tandis que leur variation est présentée sur la figure II-2.

Cette variation peut se décomposer en deux parties linéaires de pente différente, le changement de pente se faisant pour la composition x=0.5. Les paramètre a et b ont une plus grande variation totale que le paramètre c, tandis que la discontinuité est plus accusée pour les paramètre b et c.

x%	a(Å) (σ)	b(Å) (σ)	c(Å) (σ)	V (Å^3) (σ)
0	7.619 (3)	9.043 (2)	4.534 (1)	312.33 (20)
15.6	7.678 (2)	9.085 (2)	4.551 (1)	317.40 (21)
24.0	7.711 (1)	9.119 (3)	4.561 (1)	320.70 (18)
44.6	7.783 (1)	9.183 (1)	4.573 (1)	326.80 (14)
46.4	7.801 (2)	9.200 (1)	4.580 (1)	328.64 (15)
55.6	7.829 (1)	9.238 (1)	4.598 (1)	332.58 (9)
69.9	7.907 (1)	9.335 (1)	4.651 (1)	343.33 (7)
83.3	7.967 (1)	9.413 (1)	4.687 (1)	351.47 (9)
100	8.059 (2)	9.540 (1)	4.732 (1)	363.79 (15)

Table II-4

Paramètres de maille et volume de la maille élémentaire en fonction de la composition réelle

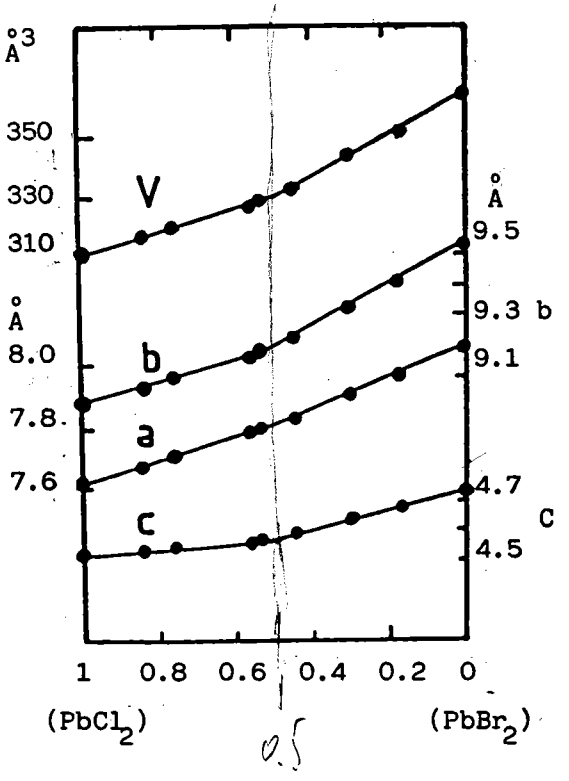


Figure II-2

Variation des paramètres de maille et du volume de la maille élémentaire en fonction de la composition réelle

Les résultats sont en bon accord avec ceux déjà présentés dans la littérature pour les solutions solides $PbCl_2$-$PbBr_2$ (30) , et pour des solutions de même structure que $PbCl_2$ (48).

II-4 ETUDE DE LA STRUCTURE DES HALOGENURES MIXTES DE PLOMB (109,110)

II-4-1 Conditions expérimentales et traitements des données

Cette étude a été faite sur le diffractomètre automatique CAD4F Enraf-Nonius en utilisant le rayonnement $Ag_{K\overline{\alpha}}$ obtenu à partir d'un monochromateur de graphite. L'angle d'émergence du faisceau (Take-off) était égal à 3°.

Les dimensions maximales des éclats monocristallins étudiés étaient inférieures à $1/10^e$ mm, l'ouverture égale à 3 mm.

L'expérience nous donne les intensités observées. Les facteurs de structure observés en sont déduits en effectuant trois corrections :

- de Lorentz, qui corrige les erreurs dues au fait que la mesure est proportionnelle à la vitesse de passage des noeuds du réseau réciproque à travers la sphère d'Ewald.

- de polarisation : dans le cas d'un monochromateur la radiation incidente sur le cristal étudié est partiellement

polarisée, puis subit une seconde polarisation.

- d'absorption, le cristal étant de forme irrégulière, donc non sphérique (correction de Walker et Stuart, 1983). Cette correction (33) se fait en cours d'affinement.

L'affinement des coordonnées fractionnaires des atomes de chaque structure a été réalisé par une méthode de moindres carrés à matrice complète à l'aide d'une chaîne de programmes Shelx (50), qui donne les paramètres affinés suivants : coordonnées atomiques, agitation thermique anisotrope et coefficients d'occupation de sites.

Pour chaque structure, l'affinement est suivi par les indices résiduels :

$$R(F) = \frac{\sum_{i=1}^{m} F_{iobs} - F_{ical}}{\sum_{i=1}^{m} F_{iobs}} \qquad F_{iobs} = I_{iobs}$$

m= nombre de réflexions observées

(F_{iobs} et F_{icalc} sont les facteurs de structure expérimental et calculé)

$$R_w(F) = \frac{\sum_{i=1}^{m} w_i^{1/2} F_{iobs} - F_{ical}}{\sum_{i=1}^{m} w_i^{1/2} F_{iobs}} \qquad w_i = \frac{1}{\sigma^2(F_{iobs})}$$

$\sigma(F_{iobs})$ est l'écart-type expérimental ($\sigma^2(F_{iobs})=N$) sur le nombre de coups enregistrés pour chaque réflexion.

Le facteur d'appareillage, calculé à partir de la variation des réflexions de contrôle est négligeable.

Un calcul de la différence de la densité électronique effectué à la fin des cycles d'affinement de chaque structure ne montre plus de résidus de densité électronique significatifs.

Le facteur statistique S est calculé après chaque affinement à partir de l'équation :

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{m} w_i \left(\left|F_{iobs}\right| - \left|F_{ical}\right| \right)^2}{\sum_{i=1}^{m} w_i} \qquad w_i = \frac{1}{\sigma^2(F_{iobs})}$$

où m est le nombre de réflexions observées.

Si la pondération est correcte, la valeur de S doit être voisine de 1.

Les structures ont été affinées à partir du modèle de $PbCl_2$ (D_{2h}^{16} - Pnam)

La table II-5 définit les conditions d'expérience et d'analyse des 5 composés étudiés (x=0,0.30,0.54,0.76,1).

	1 ($PbCl_2$)	0.76	0.54	0.30	0 ($PbBr_2$)
Domaine de Thêta	(0.30)	(0,30)	(0.30)	(0.30)	(0.30)
H min, H max	0.13	0.13	0.13	0.14	0.16
K min, K max	0.16	0.16	0.16	0.16	0.19
L min, L max	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9
Nombre de réflexions indépendantes	1213	1234	1304	1308	1692
Nombre de réflexions avec $I>3\sigma(I)$	449	376	364	308	645
Nombre de paramètres raffinés	21	20	22	22	21
Facteur statistique	2.68	3.65	1.56	2.78	2.49
Indice résiduel R(F)	0.0323	0.0417	0.0262	0.0365	0.0314
Indice résiduel pondéré $R_w(F)$	0.0324	0.0418	0.0263	0.0342	0.0316
Schéma de pondération	1/2 pour toutes les solutions solides				
Hauteur maximale de la différence de la densité électronique après raffinement	1.79	3.78	2.18	2.31	$1.71 eA^{-3}$
Angle (take-off)	4°	4°	3°	4°5	5°

Table II-5

Conditions d'expérience et d'analyse des cinq composés étudiés

II-4-2 Résultats

La table II-6 présente les caractéristiques structurales : coordonnées atomiques, facteur d'occupation des sites (1) et (2), déplacement moyen isotrope des atomes.

x	atomes	x/a	y/b	K	<u>
1	Cl1	0.8570 (5)	0.0734 (4)	0.95 (2)	0.123
	Cl2	0.4776 (5)	0.8386 (5)	0.98 (3)	0.143
	Pb	0.2611 (1)	0.0953 (1)	1.00	0.150
0.76	Cl1			1.00 (0)	
		0.8583 (7)	0.0704 (6)		0.127
	Br1			0.00 (0)	
	Cl2			0.54 (1)	
		0.4724 (4)	0.8322 (4)		0.131
	Br2			0.47 (1)	
	Pb	0.2543 (2)	0.0993 (1)	1.00	0.161
0.54	Cl1			1.01 (0)	
		0.8576 (4)	0.0685 (3)		0.143
	Br1			0.01 (0)	
	Cl2			0.04 (3)	
		0.4714 (2)	0.8315 (1)		0.143
	Br2			0.96 (3)	
	Pb	0.2468 (2)	0.1035 (1)	1.00 (1)	0.173
0.3	Cl1			0.55 (3)	
		0.8572 (4)	0.07333 (3)		0.135
	Br1			0.45 (3)	
	Cl2			0.06 (4)	
		0.4752 (3)	0.8337 (2)		0.149
	Br2			0.95 (4)	
	Pb	0.2556 (3)	0.09665 (1)	1.00	0.178
0	Br1	0.8576 (2)	0.0778 (1)	0.991 (1)	0.141
	Br2	0.4807 (2)	0.8376 (2)	1.01 (1)	0.157
	Pb	0.2657 (1)	0.0884 (1)	1.00	0.173

Table II-6

Caractéristiques structurales des cinq compositions étudiées : coordonnées atomiques fractionnaires, x/a et y/b, facteur d'occupation des sites(1) et (2), K, déplacement moyen isotrope des atomes, <u>

II-4-2-1 Caractéristiques structurales

L'étude des trois solutions solides montre une substitution préférentielle de brome par le chlore, de x=0 à x=0.5, sur le site(1), tandis que le site(2) est entièrement occupé par du brome.

A la composition équiatomique, le site(1) est entièrement occupé par les atomes de chlore et le site(2) par les atomes de brome.

Au-delà de x=0.5, c'est le site(2) qui est exclusivement concerné par la substitution.

Les résultats sont en parfait accord avec ceux présentés dans la littérature sur PbClBr (31) et sur des solutions solides de même type (48,49).

II-4-2-2 Distances interatomiques

La table II-7 donne les distances interatomiques calculées dans les cinq structures étudiées.

La figure II-3 présente les variations, en fonction de la composition x, des distances interatomiques.

x	($PbCl_2$) 1	0.75	0.5	0.25	($PbBr_2$) 0
X1(1)-Pb(1+a)	3.084 (4)	3.064 (6)	3.051 (4)	3.157 (4)	3.290 (2)
-Pb(2)	3.083 (4)	3.118 (6)	3.136 (3)	3.185 (3)	3.269 (2)
-X2(1-b)	3.586 (6)	3.684 (6)	3.716 (3)	3.759 (4)	3.805 (2)
-X2(2)	3.837 (6)	3.775 (7)	3.784 (3)	3.912 (3)	4.083 (2)
-Pb(4+a+c)	2.876 (2)	2.889 (4)	2.899 (2)	2.952 (2)	3.016 (1)
-X1(4+2a+c)	3.412 (5)	3.409 (8)	3.429 (5)	3.519 (5)	3.614 (2)
-X2(4+a+b+c)	3.502 (4)	3.535 (5)	3.558 (3)	3.615 (3)	3.699 (2)
-X2(3+a-b-)	3.531 (4)	3.550 (5)	3.586 (3)	3.616 (3)	3.665 (2)
-Pb(4+a)	2.876 (4)	2.889 (4)	2.899 (2)	2.952 (2)	3.016 (1)
-X1(4+2a)	3.412 (5)	3.409 (8)	3.429 (5)	3.519 (5)	3.614 (2)
-X2(4+a+b)	3.502 (4)	3.535 (5)	3.558 (3)	3.615 (3)	3.699 (2)
-X2(3+a-b-c)	3.531 (4)	3.550 (5)	3.586 (3)	3.616 (3)	3.665 (2)
X2(1)-Pb(1+b)	2.848 (4)	2.960 (4)	3.353 (2)	3.006 (3)	2.954 (2)
-Pb(2)	4.478 (4)	4.495 (4)	4.540 (1)	4.588 (2)	4.667 (2)
-X1(1+b)	3.586 (6)	3.684 (6)	3.716 (3)	3.759 (4)	3.805 (2)
-X1(2-a)	4.837 (6)	3.775 (7)	3.784 (3)	3.912 (3)	4.083 (2)
-X2(2+b)	4.131 (4)	4.137 (3)	4.175 (1)	4.251 (1)	4.362 (1)
-X2(2+b-a)	3.131 (4)	4.137 (3)	4.175 (1)	4.251 (1)	4.362 (1)
-Pb(4+a+b+c)	3.075 (3)	3.167 (2)	3.228 (1)	3.220 (2)	3.205 (1)
-Pb(3)	3.644 (3)	3.574 (3)	3.539 (1)	3.693 (2)	3.896 (1)
-X1(4+a+b+c)	3.502 (4)	3.535 (5)	3.558 (3)	3.615 (3)	3.699 (2)
-X1(3+a)	3.531 (4)	3.550 (5)	3.586 (3)	3.616 (3)	3.665 (2)
-X2(4+a+2b+c)	3.712 (7)	3.840 (6)	3.878 (2)	3.899 (3)	3.910 (2)
-Pb(4+a+b)	3.075 (3)	1.167 (2)	3.228 (1)	3.222 (2)	3.205 (1)
-Pb(3-c)	3.644 (3)	3.574 (3)	3.539 (1)	3.693 (2)	3.896 (1)
-X1(4+a+b)	3.502 (4)	3.535 (5)	3.558 (3)	3.615 (3)	3.699 (2)
-X1(3+a-c)	3.531 (4)	3.550 (5)	3.586 (3)	3.616 (3)	3.665 (2)
-X2(4+a+2b)	3.712 (7)	3.840 (6)	3.878 (2)	3.899 (3)	3.910 (2)
Pb(1)-X1(2-a)	3.083 (4)	3.118 (6)	3.136 (3)	3.185 (3)	3.269 (2)
-X1(1-a)	3.084 (4)	3.064 (6)	3.051 (4)	3.157 (4)	3.290 (2)
-X2(1-b)	2.848 (4)	2.960 (4)	3.053 (2)	3.006 (3)	2.954 (2)
-X1(4+a+c)	2.876 (2)	2.889 (4)	2.899 (2)	2.952 (2)	3.016 (1)
-X2(4+a+b+c)	3.075 (3)	3.167 (2)	3.228 (1)	3.220 (2)	3.205 (1)
-X2(3-b)	3.644 (3)	3.574 (2)	3.539 (1)	3.693 (2)	3.896 (1)
-X1(4+a)	2.876 (2)	2.889 (4)	2.899 (2)	2.952 (2)	3.016 (1)
-X2(4+a+b)	3.075 (3)	3.167 (2)	3.228 (1)	3.220 (2)	3.205 (1)
-X2(3-b-c)	3.644 (3)	3.574 (2)	3.539 (1)	3.693 (2)	3.896 (1)

Table II-7
Distances Interatomiques

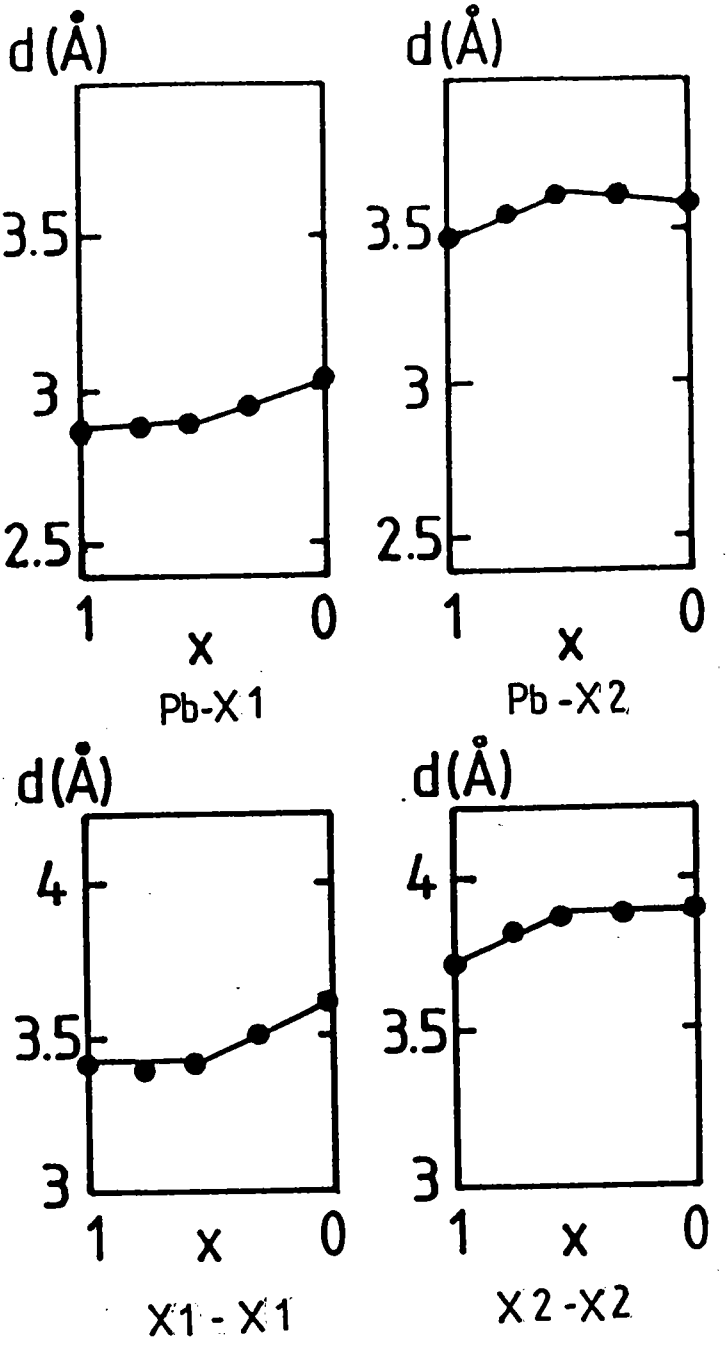


Figure II-3 (a)

Variation des distances interatomiques en fonction de la composition

a- plus courtes distances

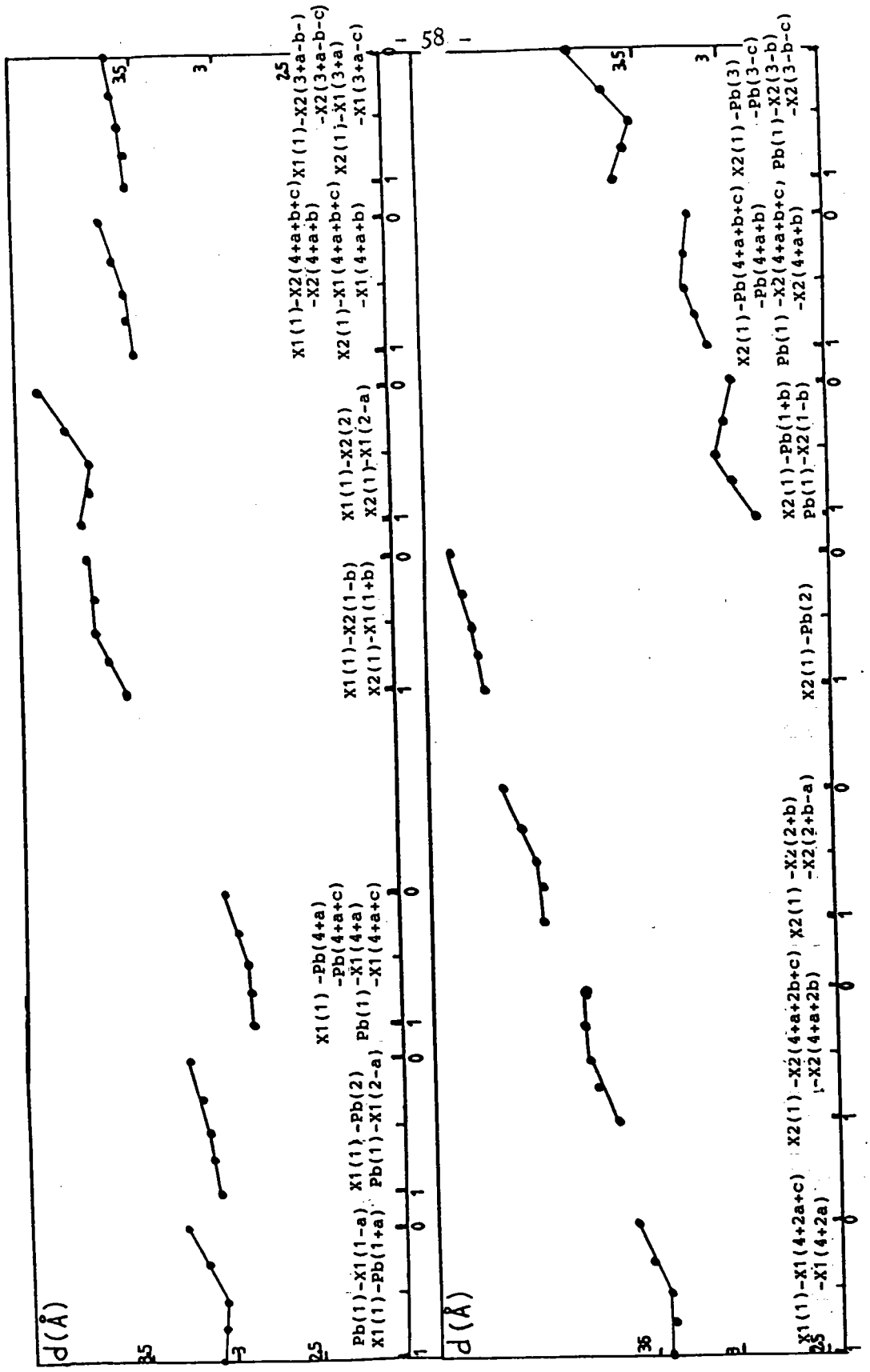


Figure II-3 (b)

Variation des distances interatomiques en fonction de la composition

b- courtes et longues distances

Il est remarquable de constater que, en ce qui concerne les distances interatomiques les plus courtes anion-anion correspondant au maximum d'approche de ces ions, la variation de la distance interatomique traduit bien les résultats obtenus à partir de l'étude des coefficients d'occupation de sites.

En effet, les distances courtes telles que X1(1)-X1(4+2a+c) ou X1(1)-X1(4+2a) sont constantes jusqu'à x=0.5, puis augmentent ensuite linéairement jusqu'à x=1 ($PbBr_2$).

De la même manière, les distances courtes X2(1)-X2(4+a+2b+c), qui sont préférentiellement concernées par la substitution par le brome de x=0 à x=0.5, diminuent de façon linéaire entre x=0 et x=0.5, puis restent rigoureusement constantes au-delà de cette valeur jusqu'à x=1.

Cet effet est sensible encore pour un certain nombre d'autres distances anion-anion ou cation-anion, mais il peut être moins significatif, voire estompé ou contraire dans la mesure où les distances concernées sont plus grandes et ne se rapportent plus exclusivement à des contacts parfaits entre ions. Il existe en effet dans la structure de $PbCl_2$ une distribution des distances interatomiques assez large qui montre que tous les ions ne sont pas obligatoirement au contact les uns des autres.

II.4.2.3 Facteurs d'agitation thermique

Les dispersions linéaires des déplacements moyens isotropes des atomes montrent :

- que les vibrations thermiques sont faibles à température ordinaire.

- que les vibrations des sites anioniques ne se distinguent pas nettement de celles des sites cationiques, et que les amplitudes concernant l'atome de plomb sont même légèrement supérieures à celles des anions.

Ceci est en accord avec l'observation qu'à la température ordinaire, $PbCl_2$ et $PbBr_2$ ne sont pas de bons conducteurs ioniques. Nous verrons qu'il en est de même pour les solutions solides (chapitre V).

On note une légère augmentation des valeurs moyennes quand on passe de $PbCl_2$ à $PbBr_2$. Cette dernière observation est en relation avec l'abaissement du point de fusion.

La figure II-4 montre la dispersion linéaire et angulaire des axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique dans le plan de symétrie parallèle à (001).

On constate que la substitution ne semble pas avoir d'effet notable sur les amplitudes moyennes de vibrations, dans toute l'étendue de la solution solide.

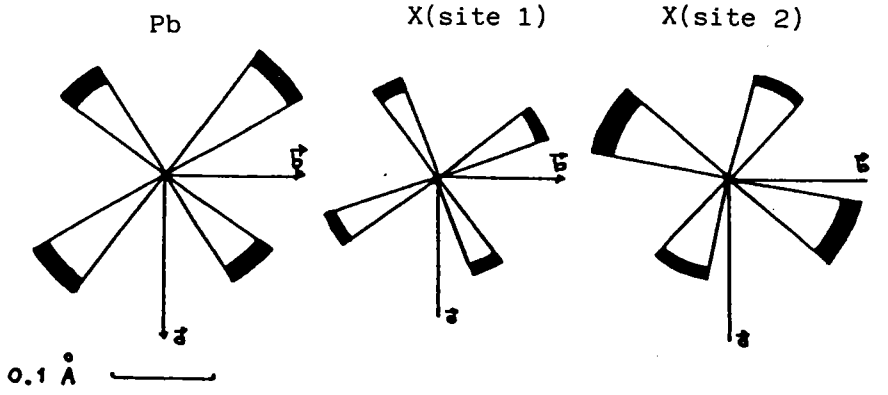


Figure II-4

Dispersions linéaire et angulaire des <u> dans le plan de symétrie // (001) contenant les ions pour les cinq structures étudiées.

II-5 MESURES CALORIMETRIQUES(108)

L'étude par diffraction de rayons X a mis en évidence l'occupation préférentielle de site. Cependant, elle ne nous renseigne pas sur l'occupation mixte par les deux sortes d'anion sur un des sites halogènes, ni sur une possible fusion d'un des sous-réseaux anioniques près de la température de fusion totale.

C'est pourquoi nous avons engagé l'étude de la chaleur spécifique apparente des solutions solides, qui peut nous donner ces renseignements.

II-5-1 Description de l'appareillage et principe des mesures

Nous avons utilisé un calorimètre Setaram DSC111 à flux intégral de type Calvet (51) miniaturisé pour diminuer son inertie thermique,et un calorimètre Mettler. Dans les deux calorimètres, deux cellules en pyrex sont utilisées, l'une vide comme cellule échantillon, l'autre contenant 50 mg de produit à étudier.

L'utilisation de deux calorimètres différents, l'un étalonné avec des creusets en alumine (Setaram), l'autre avec des creusets en aluminium (Mettler) permet de minimiser l'erreur systématique d'étalonnage introduite par l'emploi des creusets en pyrex, dont la conductivité thermique est intermédiaire entre celle des deux autres types de creusets.

La thermogénèse des échantillons a été enregistrée en température croissante à la vitesse de 10 K/mn dans la gamme comprise entre 308 K et 823 K pour le calorimètre Mettler, 300 K et 820 K pour le calorimètre Setaram.

Le principe de mesure est le même pour les deux calorimètres : il consiste à déterminer en fonction de la température T la chaleur spécifique apparente à pression constante C_p à partir de la puissance thermique (52), selon la formule :

Avec un capteur à flux total de type Calvet-Tian(calorimètre Setaram), la cinétique de l'écoulement de chaleur ne perturbe pas le résultat enthalpique, tout le flux thermique étant capté. C'est pourquoi l'aire délimitée par le pic de fusion et la ligne de base représente l'enthalpie de fusion ΔH_{fusion}.

Nous obtenons expérimentalement cette aire par la méthode des pesées.

x	Mettler	Setaram	Moyenne	Réf.(53)	Réf.(30)
0	645	636	641	640	643
0.05	649	-	649		
0.17	661	654	658		
0.30	673	662	668		
0.44	693	679	686		
0.54	703	692	698		
0.55	707	694	701		
0.76	733	717	725		
0.84	743	730	737		
0.95	759	754	757		
1	773	762	768	768	769

Table II-8

Valeurs de la température du solidus des solutions solides $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$ étudiées

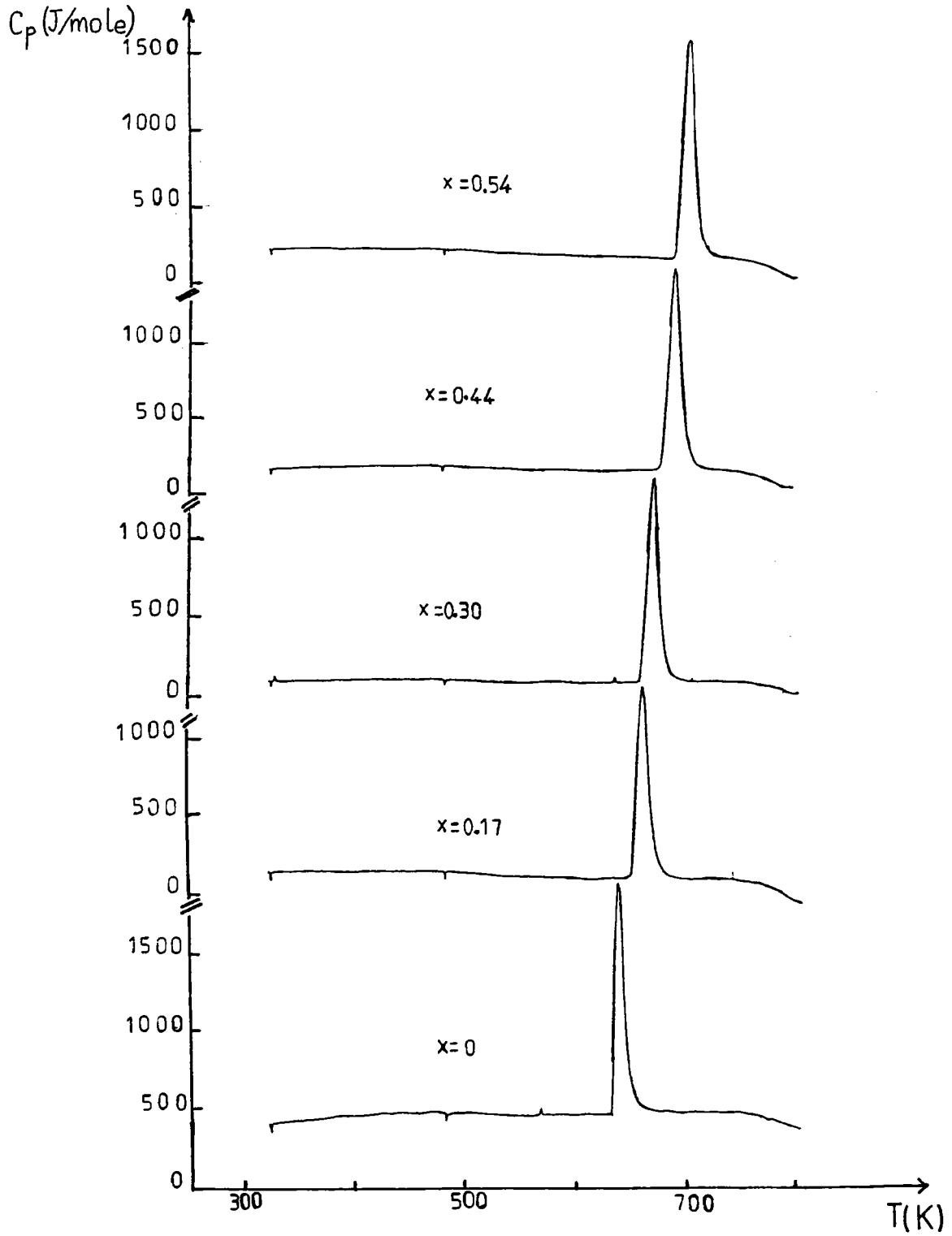


Figure II-5(a)

Thermogrammes correspondant aux compositions x=0 à x=0.5

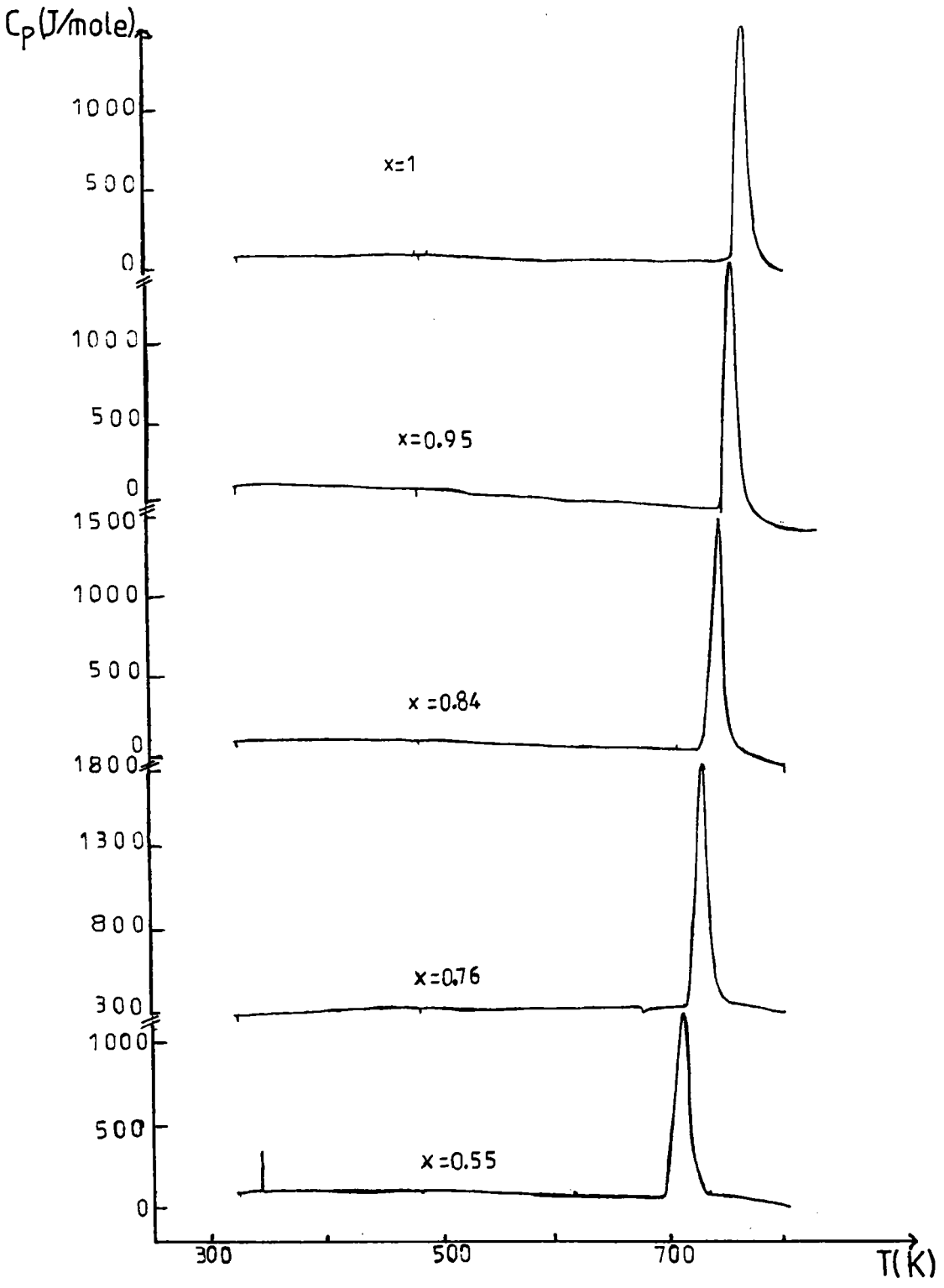


Figure II-5(b)

Thermogrammes correspondant aux compositions x=0.5 à x=1

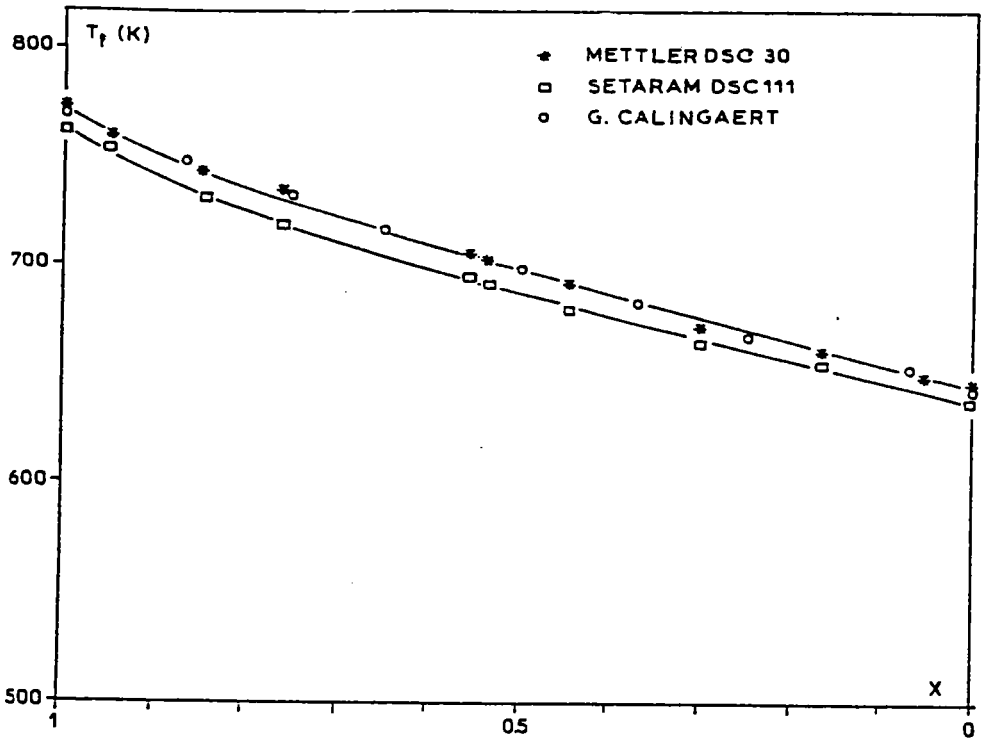


Figure II-6

Diagramme thermique des solutions solides $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$

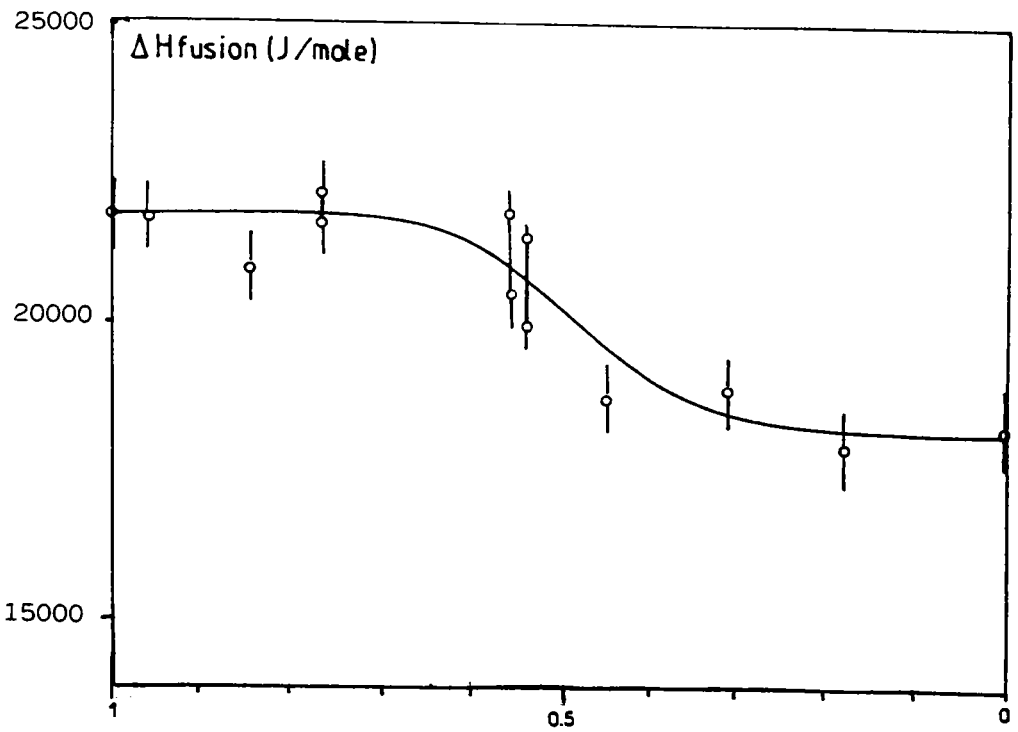


Figure II-7

Variation de l'enthalpie de fusion en fonction de la concentration

L'entropie de fusion ΔS_{fusion} est calculée à partir de l'enthalpie de fusion et de la température de solidus :

$$\Delta S_{fusion} = \frac{\Delta H_{fusion}}{T_{fusion}}$$

On commet une erreur faible en utilisant cette formule approchée, car les lignes de liquidus et de solidus sont proches (30), ce qui est confirmé par l'étroitesse de tous les pics de fusion.

La variation de l'enthalpie de fusion (figure II-7) en fonction de la composition se partage en trois domaines :

<u>domaine I</u> - $1 \geqslant x \geqslant 0{,}55$: palier légèrement décroissant à partir de la valeur H_{fusion} de $PbCl_2$.

<u>domaine II</u> - $0{,}45 \geqslant x \geqslant 0$: palier plus franchement décroissant vers la valeur H_{fusion} de $PbBr_2$.

<u>domaine III</u> - $0{,}55 \geqslant x \geqslant 0{,}45$: transition très rapide entre ces deux paliers.

La variation de l'entropie de fusion (figure II-8) en fonction de la composition, malgré l'imprécision des résultats, présente un léger maximum centré sur la composition équimolaire.

Nous estimons l'erreur commise sur les mesures d'enthalpie et d' entropie de fusion de l'ordre de 8 à 9%.

La table II-9 résume les valeurs trouvées pour l'enthalpie et l'entropie de fusion.

x	T(K)	ΔH_{fusion} (kJ/mole)	ΔS_{fusion} (J/mole.K)
0	46	18.13	28.3
0.17	50	17.85	27.1
0.30	50	18.84	28.2
0.44	50	18.68	27.2
	50	20.49	29.9
0.54	42	19.91	28.5
	42	21.05	30.2
0.55	50	21.81	31.1
	50	20.50	29.3
0.76	46	21.65	29.9
	46	22.14	30.5
0.84	40	20.85	28.3
0.95	30	21.78	28.8
1	30	21.82	28.4

Table II-9

Valeurs des enthalpie et entropie de fusion, intervalle de température d'intégration du pic en fonction de la composition x

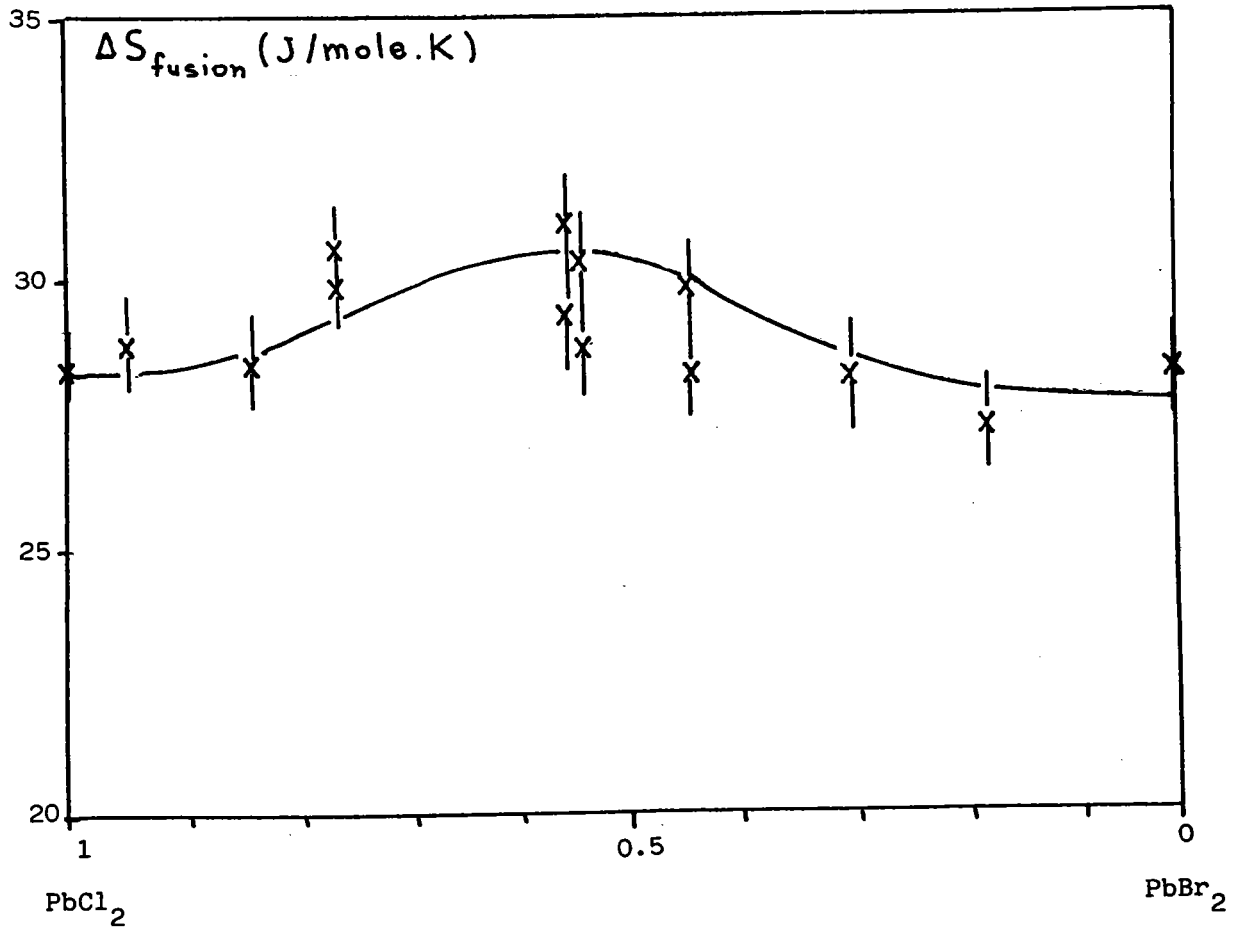


Figure II-8

Variation de l'entropie de fusion en fonction de la composition x

II-5-3-Discussion

Les pics représentant la chaleur spécifique des solutions solides en fonction de la température ont même allure que ceux des corps purs $PbCl_2$ et $PbBr_2$. De plus, ils ne présentent pas d'anomalie pour une température inférieure à la température de fusion. Nous en concluons qu'il n'existe aucune mise en désordre de sites anioniques (ou cationiques) avant la température de fusion, autrement dit, aucun des sous-réseaux des sites anioniques, bien que présentant l'un ou l'autre un désordre structural croissant, n'atteint le stade du désordre "quasi-liquide" dans un squelette cationique. De même, la répartition des deux sortes d'anion sur les sites concernés (site(1) pour $0 \leqslant x \leqslant 0.5$ et site(2) pour $0.5 \leqslant x \leqslant 1$) se fait d'une manière aléatoire, sans formation d'agrégats de PbClBr ou de $PbBr_2$ dans une matrice de $PbCl_2$, ou de PbClBr ou de $PbCl_2$ dans une matrice de $PbBr_2$. L'étroitesse du pic de fusion, quelle que soit la concentration, contredit l'hypothèse de transition diffuse émise pour $PbCl_2$ (36).

Les valeurs d'enthalpie de fusion de $PbCl_2$ et $PbBr_2$ sont voisines : 21.82 kJ/mole et 18.13 kJ/mole. Les solutions solides du domaine I et du domaine II ont des enthalpies de fusion approximativement égales à celles du corps de base appartenant au même domaine. Le passage d'un domaine à l'autre se fait sur une très étroite étendue de composition, centré sur la composition équimolaire. Ce

comportement est à opposer au diagramme thermique qui présente un aspect quasi linéaire.

Lorsque la composition varie de x=1 à x=0,55 (domaine I), l'étude par rayons X nous a montré que les distances Pb-site(1), qui sont en général les plus courtes distances, ne sont pas affectées par la substitution, sur le site(2), des ions chlore par des ions brome. Le chlore étant plus électro-négatif que le brome, les liaisons Pb-Cl1 sont donc plus difficiles à rompre que Pb-Cl2 ou Pb-Br2, ce qui peut expliquer la valeur quasiment constante et égale à ΔH_{fusion} ($PbCl_2$) de l'enthalpie de fusion des solutions solides dans ce domaine.

Dans le domaine II ($0,45 \leqslant x \leqslant 0$), le remplacement des ions chlore sur le site(1) par des ions brome implique une augmentation sensible des distances Pb - site(1), d'où la valeur moyenne du second palier égale à l'enthalpie de fusion de $PbBr_2$.

Ce comportement de l'enthalpie de fusion semble donc indiquer que l'énergie de liaison dépend, pour l'essentiel, des liaisons impliquant les sites(1), de plus petit volume spatial.

Malgré l'imprécision des mesures, le léger maximum centré sur la composition équimolaire PbClBr de l'entropie de fusion indique bien la stabilité plus grande de ce composé, qui est le plus ordonné du système, y compris les corps de base $PbCl_2$ et $PbBr_2$.

CHAPITRE III

Etude des vibrations de réseau par spectroscopie Raman(112,113)

L'intérêt que présente la spectrométrie Raman dans la caractérisation (55) de composés et dans l'étude de la structure, notamment de l'ordre à courte distance, n'est plus à démontrer.

Par ailleurs, les temps caractéristiques extrêmement courts ($\tau < 10^{-13}$s) des phénomènes observés font de la diffusion Raman un outil remarquable dans l'analyse temporelle des interactions microscopiques (à l'échelle de la maille) associées aux propriétés physiques du matériau (transport ionique par exemple) (56).

III-1 DESCRIPTION DE L'EFFET RAMAN

L'effet Raman consiste en l'étude de la diffusion inélastique de lumière lorsqu'une onde lumineuse de longueur d'onde non absorbable par le cristal est envoyée sur celui-ci.

C'est le spectre réémis dans une direction perpendiculaire (diffusion Raman à angle droit) ou opposée (rétrodiffusion Raman) de la lumière incidente qui est étudiée. De part et d'autre d'une raie centrale de diffusion quasi-élastique (raie Rayleigh) centrée à la même fréquence ν_o que l'onde incidente, ce spectre présente de nombreuses raies d'intensité beaucoup plus faible et de fréquence ν telle que :

$$\nu = \nu_o + \nu_R$$

Ce sont les différences ν_R, entre la fréquence initiale et les fréquences du spectre de diffusion, qui sont caractéristiques d'une molécule donnée, quelle que soit la fréquence excitatrice non absorbable ν_o.

Cette variation de fréquence est due :

- soit à l'extraction (diminution de fréquence) d'une certaine partie de l'énergie des photons incidents, énergie utilisée pour porter les atomes à un niveau énergétique de vibration plus élevée : création de phonons.

- soit, au contraire, liée à un gain d'énergie des photons, par annihilation de phonons, augmentation de fréquence.

Les raies correspondant à une diminution de fréquence sont appelées raies Stokes, elles sont plus intenses que les raies symétriques par rapport à ν_o dues à une augmentation de fréquence (raies anti-Stokes). C'est pourquoi nous ne présenterons que la partie Stokes des spectres.

III-2 ETUDE DU GROUPE DE SYMETRIE-REGLE DE SELECTION

L'étude par Rayons X a montré que les halogénures mixtes de plomb ont la même structure que les composés de base $PbCl_2$ et $PbBr_2$: structure orthorhombique, de groupe d'espace D_{2h}^{16}-Pnam. Nous rappelons que la maille élémentaire (figure I-6) se compose de 4 molécules, et que les atomes occupent les positions spéciales (4c), c'est-à-dire sont

situés sur deux plans miroirs, à z = 1/4 ou 3/4 (cf.paragraphe I-5) et que nous utilisons le système d'axes c <a<b conforme au groupe Pnam.

La table des caractères (table III-1) du groupe D_{2h}^{16} coïncide avec celle des matrices de toutes les représentations irréductibles (57), celles-ci étant toutes de dimension 1.

		h_1	h_4	h_3	h_2	h_{25}	h_{28}	h_{27}	h_{26}	← *	
* ↓		E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	I					
1	A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		xx,yy,zz
7	B_{1g}	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z	xy
5	B_{2g}	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	R_y	xz
3	B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
2	A_u	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
8	B_{1u}	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z	
6	B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	T_y	
4	B_{3u}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	T_x	

Table III-1

Table des caractères du groupe D_{2h}^{16}

(* notation de Kovalev)

L'application des règles d'orthogonalité de la théorie des groupes (58,59) permet de réduire la représentation des vibrations atomiques en une somme directe de représentations irréductibles :

$$\Gamma_{vib} = 6A_g(R) + 6B_{1g}(R) + 3B_{2g}(R) + 3B_{3g}(R) + 3A_u + 3B_{1u}(IR) + 6B_{2u}(IR) + 6B_{3u}(IR)$$

(R) = vibration "Raman active"

(IR) = vibration "infrarouge active"

dans lesquelles se trouvent les trois translations rigides en bloc de la maille élémentaire : $1B_{1u} + 1B_{2u} + 1B_{3u}$.

La construction (60) des projecteurs dans les représentations irréductibles des modes de vibration du réseau (supposé parfait) nous permet d'obtenir les vecteurs symétrisés particuliers, en général différents des véritables vecteurs propres des vibrations, suivants :

S_{Ag1}=(1/200 -1/200 1/200 -1/200 000 000 000 000 000 000 000 000
Pb Site(1) Site(2)

S_{Ag2}=(01/20 01/20 0-1/20 0-1/20 000 000 000 000 000000 000 000

S_{Ag3}=(000 000 000 000 1/200 -1/200 1/200 -1/200 000 000 000 000

S_{Ag4}=(000 000 000 000 01/20 01/20 0-1/20 0-1/20 000 000 000 000

S_{Ag5}=(000 000 000 000 000 000 000 000 1/200 -1/200 1/200 -1/200

S_{Ag6}=(000 000 000 000 000 000 000 000 01/20 01/20 0-1/20 0-1/20

S_{B1g1}=(1/200 1/200 -1/200 -1/200 000 000 000 000 000 000 000 000)^t

S_{B1g2}=(01/20 0-1/20 01/20 0-1/20 000 000 000 000 000 000 000 000)^t

S_{B1g3}=(000 000 000 000 1/200 1/200 -1/200 -1/200 000 000 000 000)^t

S_{B1g4}=(000 000 000 000 01/20 0-1/20 01/20 0-1/20 000 000 000 000)^t

S_{B1g5}=(000 000 000 000 000 000 000 000 1/200 1/200 -1/200 -1/200)^t

S_{B1g6}=(000 000 000 000 000 000 000 000 01/20 0-1/20 01/20 0-1/20)^t

S_{B2g1}=(001/2 00-1/2 001/2 00-1/2 000 000 000 000 000 000 000 000)^t

S_{B2g2}=(000 000 000 000 001/2 00-1/2 001/2 00-1/2 000 000 000 000)^t

S_{B2g3}=(000 000 000 000 000 000 000 000 001/2 00-1/2 001/2 00-1/2)^t

S_{B3g1}=(001/2 001/2 00-1/2 00-1/2 000 000 000 000 000 000 000 000)^t

S_{B3g2}=(000 000 000 000 001/2 001/2 00-1/2 00-1/2 000 000 000 000)^t

S_{B3g3}=(000 000 000 000 000 000 000 000 001/2 001/2 00-1/2 00-1/2)^t

Nous observons que chaque vecteur symétrisé particulier ne met en jeu qu'un seul atome.

Mais l'application des projecteurs pour un vecteur déplacement général donne des <u>vecteurs symétrisés généraux</u> mettant en jeu <u>tous</u> les atomes de la maille élémentaire.

Par exemple, pour la première vibration A_g :

$$V_{Ag} = \mathcal{P}_{Ag} \cdot \begin{bmatrix} \Delta x_{Pb(1)} \\ \Delta y_{Pb(1)} \\ \Delta z_{Pb(1)} \\ \Delta x_{Pb(2)} \\ \Delta y_{Pb(2)} \\ \vdots \\ \Delta x_{X2(4)} \\ \Delta y_{X2(4)} \\ \Delta z_{X2(4)} \end{bmatrix} = \frac{1}{2\sqrt{\alpha^2+\beta^2+\alpha'^2+\beta'^2+\alpha''^2+\beta''^2}} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ \alpha \\ \beta \\ 0 \\ -\alpha \\ \beta \\ 0 \\ \alpha \\ -\beta \\ 0 \\ -\alpha \\ -\beta \\ 0 \\ \alpha' \\ \beta' \\ 0 \\ -\alpha' \\ \beta' \\ 0 \\ \alpha' \\ -\beta'' \\ 0 \\ \alpha'' \\ \beta'' \\ 0 \\ -\alpha'' \\ \beta'' \\ 0 \\ \alpha'' \\ -\beta'' \\ 0 \\ -\alpha'' \\ -\beta'' \end{bmatrix}$$

où $\alpha = \Delta y_{Pb(1)} - \Delta y_{Pb(2)} + \Delta y_{Pb(3)} - \Delta y_{Pb(4)}$

$\beta = \Delta z_{Pb(1)} + \Delta z_{Pb(2)} - \Delta z_{Pb(3)} - \Delta z_{Pb(4)}$

$\alpha' = \Delta y_{X1(1)} - \Delta y_{X1(2)} + \Delta y_{X1(3)} - \Delta y_{X1(4)}$

$\beta' = \Delta z_{X1(1)} + \Delta z_{X1(2)} - \Delta z_{X1(3)} - \Delta z_{X1(4)}$

$\alpha'' = \Delta y_{X2(1)} - \Delta y_{X2(2)} + \Delta y_{X2(3)} - \Delta y_{X2(4)}$

$\beta'' = \Delta z_{X2(1)} + \Delta z_{X2(2)} - \Delta z_{X2(3)} - \Delta z_{X2(4)}$

De la même manière, chaque vecteur symétrisé général mettra en jeu le déplacement suivant une ou deux directions de tous les atomes.

De plus, dans les représentations irréductibles $3B_{1u}(x)$, $6B_{2u}(y)$, $6B_{3u}(z)$, sont compris les modes acoustiques centre de zone de fréquence nulle, correspondant aux trois translations en bloc du cristal.

Leurs vecteurs propres seront donc :

$$V_{B1u}^{A(x)} = \frac{1}{\sqrt{12}}(100\ 100\ 100\ 100\ \ 100\ 100\ 100\ 100\ \ 100\ 100100\ 100)^t$$

$$V_{B2u}^{A(y)} = \frac{1}{\sqrt{12}}(010\ 010\ 010\ 010\ \ 010\ 010\ 010\ 010\ \ 010\ 010\ 010\ 010)^t$$

$$V_{B3u}^{A(z)} = \frac{1}{\sqrt{12}}(001\ 001\ 001\ 001\ \ 001\ 001\ 001\ 001\ \ 001\ 001\ 001\ 001)^t$$

Les autres vecteurs V étant orthogonaux à ces trois vecteurs propres (orthogonalisation selon Gramm-Schmitt) il est clair qu'ils feront tous appel aux vibrations des atomes de plomb et halogène en site(1) et (2), pour toutes les représentations irréductibles.

En toute rigueur, nous ne pouvons donc pas attribuer une raie donnée d'un spectre Raman à un seul type d'ion,

comme cela a été fait (40,43,44). Les auteurs de ces différents travaux attribuent, en effet, toutes les raies nettement inférieures à $100cm^{-1}$ aux vibrations du plomb seul, tandis que les autres raies seraient dues uniquement aux vibrations des halogènes. Cependant, les raies proches de $100cm^{-1}$ pourraient correspondre à des modes mettant en jeu et le plomb et les halogènes (43).

III-3 DYNAMIQUE DES CRISTAUX MIXTES

Un des meilleurs modèles utilisés pour comprendre et expliquer le comportement optique de cristaux mixtes du type $AB_{1-x}C_x$ est le modèle de l'isodéplacement d'éléments aléatoires (Random Element Isodisplacement Model REI)(62), ainsi que ses modifications. Ce modèle suppose qu'une fraction 1-x des voisins immédiats des atomes A sont des atomes B et qu'une fraction x sont des atomes C. Cependant, les atomes B et C ont toujours des atomes A comme premiers voisins. Tous ces modèles ont concerné jusqu'à présent des composés du type AB en solution solide avec AC, c'est-à-dire, au départ, des composés binaires comme les halogénures alcalins (p. ex NaCl-KCl ou KCl-KBr, etc...)

Le cas des solutions solides de $PbCl_2$-$PbBr_2$ est plus compliqué car il s'agit de solutions solides de composés ternaires. Bien que les modèles de cristaux mixtes n'aient pas été appliqués aux composés ternaires, nous nous en

inspirerons pour donner une description phénoménologique des différents comportements possibles du point de vue de la dynamique du réseau.

Un premier type de comportement est celui dit "monomode" correspondant à un seul mode optiquement actif dont la fréquence varie continûment de la fréquence caractéristique de l'un des constituants (AB) jusqu'à celle de l'autre (AC), l'intensité du mode restant pratiquement constante. Le second type de comportement est celui dit "bimode" pour lequel deux fréquences de phonons optiques du cristal mixte apparaissent à partir d'une certaine concentration ; dans ce cas, les intensités relatives des modes sont approximativement proportionnelles aux concentrations atomiques de chaque constituant. Cependant, plusieurs cas "intermédiaires" ont été décrits, ne rendant pas leur classification aisée.

D'après L. GENZEL et al (63), le comportement des modes Transverses et Longitudinaux d'un cristal mixte, en fonction de la concentration x, peut être décrit par l'un des quatre cas de la figure (III-1).

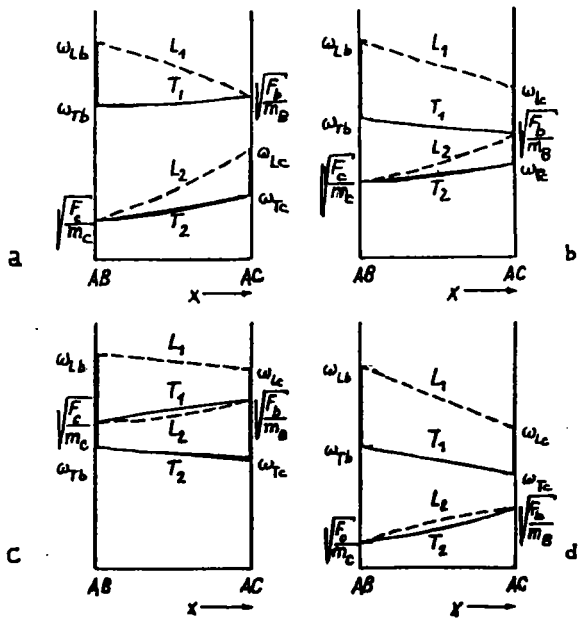


Figure III-1

Représentation schématique de la dépendance en concentration de quatre classes de cristaux mixtes.

A la limite x = 0, un mode longitudinal a la fréquence ω_{Lb} et un mode transverse la fréquence ω_{Tb} alors que les modes résiduels du composé AC deviennent des modes d'impureté avec la même fréquence :

$$\omega_{Ic} = (F_c/m_c)^{1/2}$$

De la même façon, à la limite x = 1, un mode longitudinal est à ω_{Lc}, un mode transverse à ω_{Tc} et les modes résiduels du composé AB sont des modes d'impureté avec la fréquence commune :

$$\omega_{Ib} = (F_b/m_b)^{1/2}$$

où F_b, F_c, m_b et m_c sont respectivement les constantes de force et les masses des atomes B et C des composés AB et AC.

On suppose que si quatre modes sont présents on a :

$$\omega_{L1} \geq \omega_{T1} \geq \omega_{L2} \geq \omega_{T2}$$

de sorte que les quatre fréquences ω_{Lb}, ω_{Tb}, ω_{Lc}, ω_{Tc} doivent être attribuées selon différentes façons aux modes L_1, T_1, L_2 et T_2. L'étude détaillée de ces façons d'attribuer les fréquences donne naissance aux quatre cas illustrés sur la figure (III-1) ci dessus.

Le cas a est le cas "bimode"; chaque paire de modes TO-LO pour les corps "purs" des extrémités dégénère à un mode d'impureté à l'autre extrémité. Si le mode d'impureté a une fréquence supérieure à la plus élevée de celles du cristal hôte, c'est un mode localisé. S'il a un fréquence située dans le "gap" entre fréquences acoustiques et fréquences optiques du cristal (si ce gap existe !), c'est un mode de "gap". Enfin, si sa fréquence est située dans le domaine des fréquences acoustiques, c'est un mode résonant.

Le cas d est le cas "monomode" pour lequel ω_L et ω_T se déplacent continûment de ω_{Lb} et ω_{Tb} à l'une des extrémités, vers ω_{Lc} et ω_{Tc} à l'autre. En plus, on observe la présence d'une paire de modes L_2-T_2 faibles, de fréquence inférieure à celle du principal rayon restant.

Les cas b et c montrent un comportement intermédiaire.

Le cas c ressemble au cas "monomode" d mais il montre une paire de modes T_1-L_1 à l'intérieur de la bande du rayon restant. On obtient toujours ce cas lorsque, pour une substitution isotopique, les masses des atomes B et C sont plus légères que la masse de l'atome A. Dans le cas contraire on observe le cas d. Le cas b est clairement intermédiaire car son mode L_1 a un comportement "monomode" alors que les autres ressemblent au cas "bimode".

Il est difficile de donner des critères formels permettant de prédire l'apparition de ces quatre cas de comportement des cristaux mixtes. Il n'existe aucune raison générale imposant au cristal mixte de se comporter selon l'un des quatre cas en question.

Du point de vue de la théorie des groupes,les règles de sélection applicables aux composés "purs" des extrémités (x=0 et x=1), ne sont plus valables pour les composés mixtes. La destruction de la symétrie de translation et d'inversion permet par exemple une diffusion Raman du premier ordre, voire du second ordre ou même des processus à deux phonons des bords de zone de Brillouin pour des phonons optiques ou acoustiques, correspondant à des modes interdits dans les cristaux "purs". De ce fait, il ne sera pas toujours aisé de distinguer entre un tel mode et l'apparition de modes par le processus "bimode"; par ailleurs, des recouvrements et des dégénérescences accidentelles de modes de

symétries différentes, soit avec des partenaires "bimodes", soit avec des raies "monomodes", rendront l'interprétation et l'assignation des spectres des plus délicates dans le cas de structures cristallines complexes.

Dans le cas des halogénures mixtes de plomb $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$, nous nous attendons donc à un comportement mixte, c'est à dire à la présence simultanée de phonons "monomodes" et de phonons "bimodes", parallèlement à la présence de raies dues aux processus "activés" par la rupture de symétrie de translation et d'inversion. C'est pourquoi une étude à basse température s'avère nécessaire. De plus, l'analyse des largeurs des raies de diffusion Raman en fonction de la concentration, pour la même basse température, nous permettra d'obtenir des informations ayant trait au désordre structural en fonction de la composition.

III-4 METHODOLOGIE D'ETUDE

Une vibration active en infrarouge correspond à une variation du moment dipolaire de la molécule, c'est-à-dire une vibration antisymétrique de translation.

A titre d'exemple, en infrarouge, pour observer les vibrations Γ_8 ($=B_{1u}$) qui correspondent à une translation suivant z, il faudra polariser le rayon incident parallèlement à Oz. On observera alors deux raies d'absorption infrarouge ; la troisième raie correspondant à

la vibration acoustique de fréquence nulle au centre de zone, c'est à dire à la translation en bloc du cristal parallèlement à l'axe Oz n'entraîne pas de modification du potentiel interatomique ni des moments dipolaires et ne peut donc pas être observée.

Une vibration est active en spectrométrie Raman si elle provoque une variation de la polarisabilité de la molécule.

Ainsi la vibration par rapport à un centre de symétrie de la molécule entraîne une déformation des nuages électroniques et donc une variation de la polarisabilité de la molécule.

C'est le cas de la configuration B_{3g}, dont les fonctions de base tensorielles de rang 2 sont (yz), pourra, par exemple, être observée dans la configuration géométrique suivante :

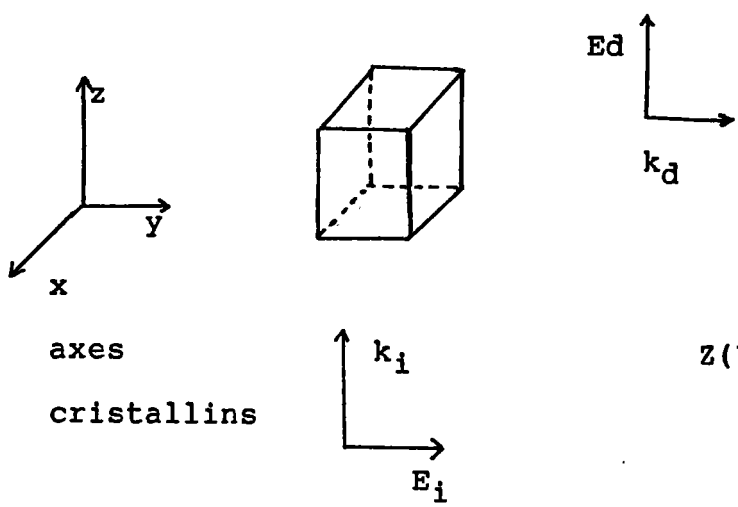


Figure III-2

Exemple de configuration géométrique pour observer les raies Raman de symétrie $B_{3g}(yz)$

III-5 CONDITIONS EXPERIMENTALES

III-5-1 Description du montage expérimental

Les expériences de diffusion Raman ont été faites à l'aide d'un système entièrement automatisé équipé d'un double monochromateur (Spex) et d'un photomultiplicateur (RCAC 3104) refroidi par effet Peltier.

La raie excitatrice est la raie verte (λ =5145Å) ou ν =15436.3cm^{-1}) d'un laser à Argon ionisé (Spectra Physics). La puissance utilisée était environ 0.2 watts pour toutes les mesures.

Les échantillons étaient placés dans un cryostat (cryotype d'Air Product) asservi en température. Toutes les mesures ont été effectuées à environ 10K.

Le montage optique utilisé était disposé afin d'étudier une diffusion Raman à angle droit. Tous les spectres étudiés ont été obtenus en lumière polarisée avec une résolution spectrale inférieure à 1cm^{-1}.

III-5-2 Préparation des échantillons

Des monocristaux, choisis pour leur pureté optique, en forme de disques plans obtenus par clivage (plan de clivage perpendiculaire à l'axe b) ont été orientés par diffraction de Laue, de manière à déterminer les deux axes a et c. Puis

la même tête goniométrique a été posée sur une scie à fil (figure IV-11) et les échantillons ont été taillés en forme de parallélépipède, aux faces perpendiculaires aux trois axes cristallographiques. La taille des échantillons était de l'ordre de $3x2x1.5mm^3$. Ils ont été ensuite polis mécaniquement avec soin.

Les halogénures mixtes de plomb $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$ étant, tout comme le chlorure et le bromure de plomb, biréfringents, tous les échantillons ont été positionnés avec un très grand soin, à l'aide de polariseurs croisés, afin d'éviter l'apparition de raies provenant d'autres géométries.

Quinze compositions ont été étudiées (de x=0 à x=1).

III-6 RESULTATS

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à obtenir les quatre spectres Raman (figure III-3) de $PbCl_2$ connus dans la littérature (42,43) et de les comparer.

Malgré tout le soin apporté au positionnement de l'échantillon, nous observons la présence de raies en principe non permises par les conditions de symétrie et de polarisation imposées, et d'importance variable.

Aussi l'assignation des raies est-elle délicate, d'autant plus qu'il existe des dégénérescences accidentelles. Par exemple, les spectres se rapportant aux

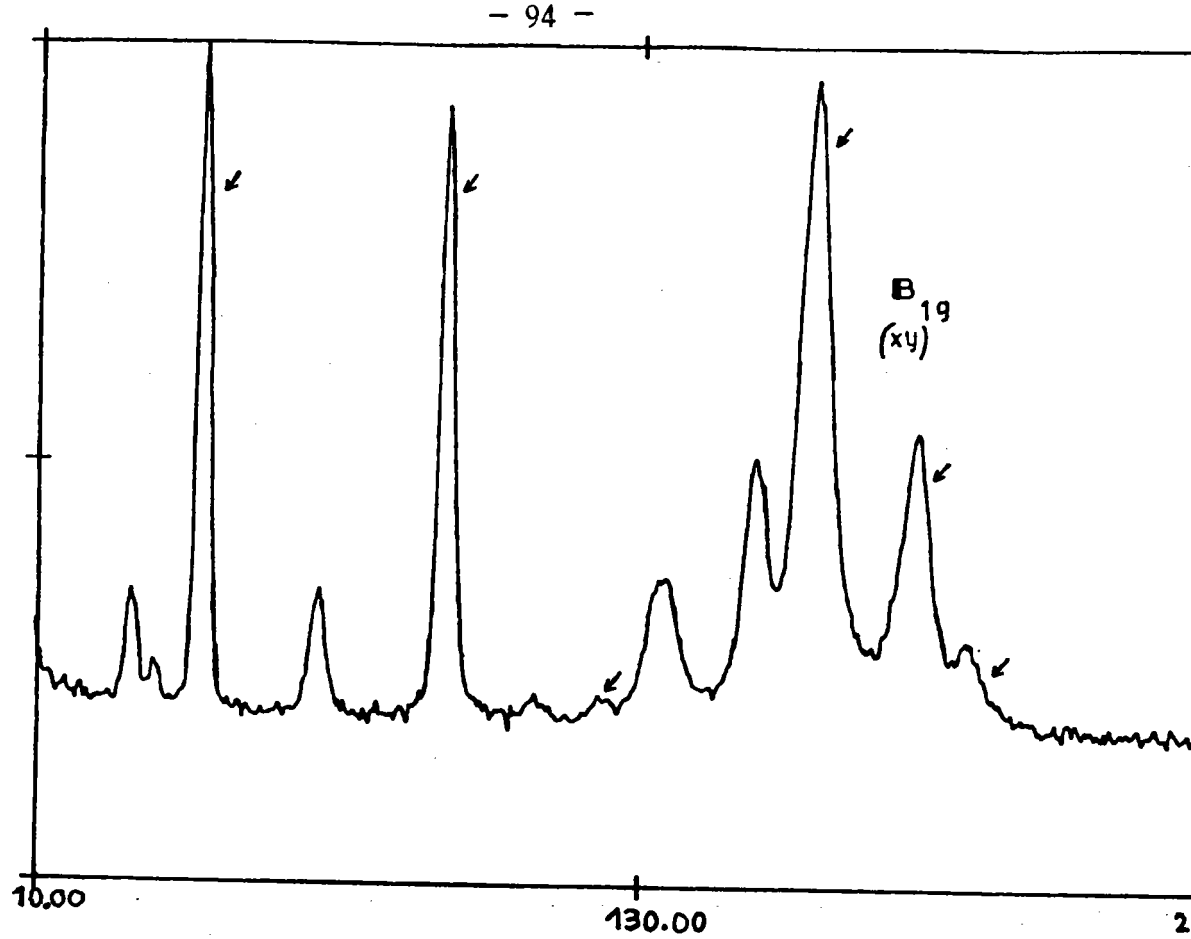
symétries $B_{2g}(xz)$ et $B_{3g}(yz)$ sont très semblables.

La table III-2 reporte notre assignation et celle donnée par J.Mendes-Filho et al.

Symétrie	Ref.43	notre travail
Ag	36	42.5
	62	65
	107(faible)	108(faible)
	148	152
	162	163
	181	185
B_{1g}	43	41
	88	89
	124(faible)	121(faible)
	160	161.5
	183	183
	194	193
B_{2g}	25	29
	132	133
	181	180
B_{3g}	28	33.5
	133	135
	184	186

Table III-2

Fréquences Raman du chlorure de plomb $PbCl_2$



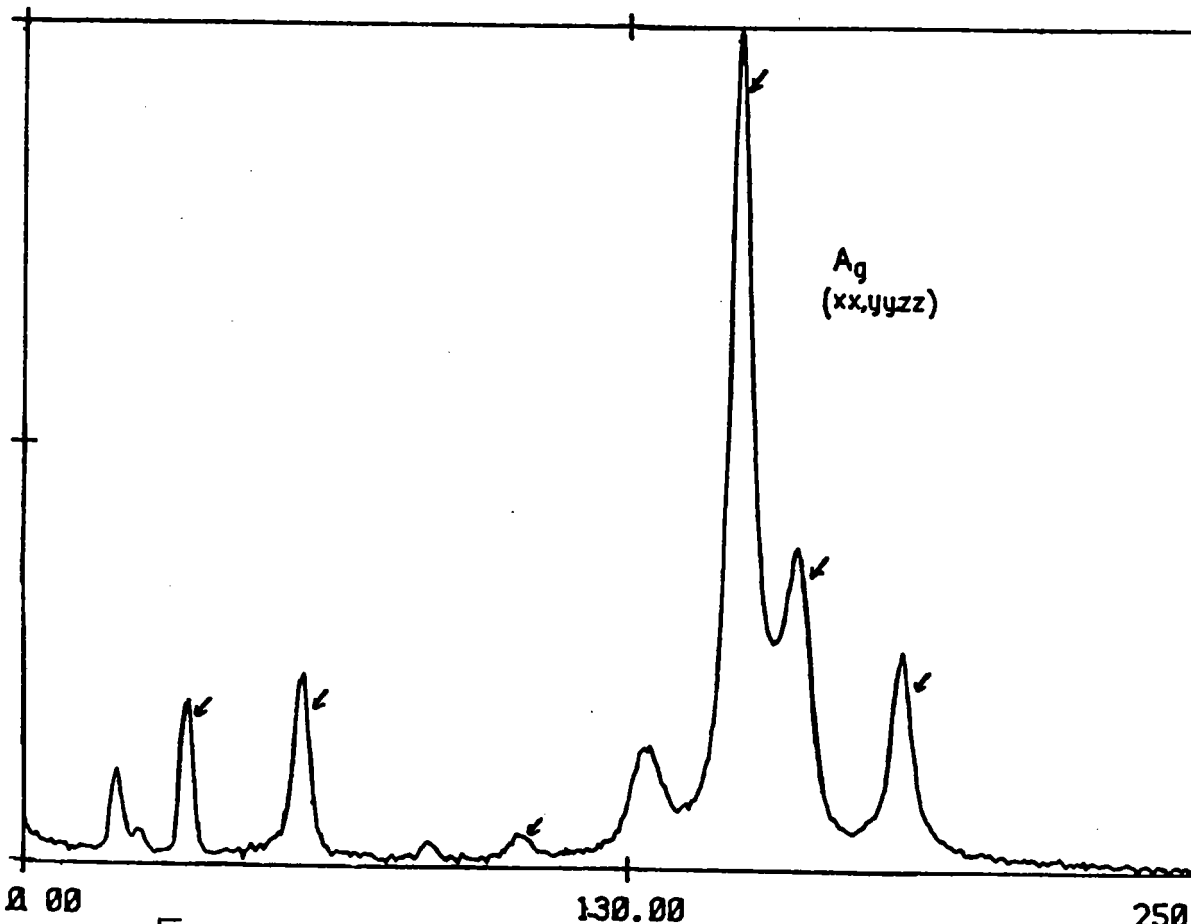


Figure III-3

Spectres Raman expérimentaux de $PbCl_2$

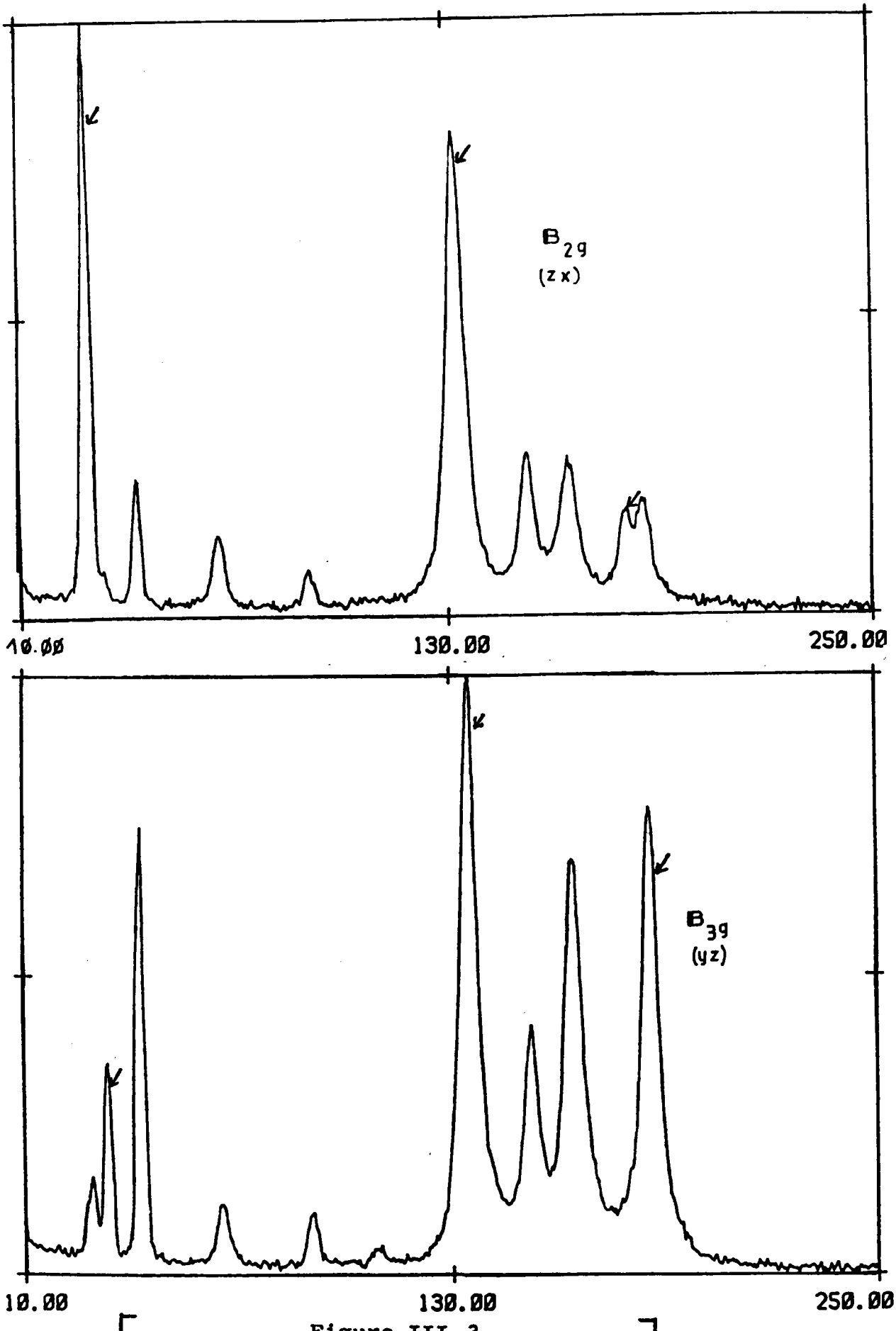


Figure III-3

Spectres Raman expérimentaux de $PbCl_2$

Nous avons ensuite systématiquement cherché les spectres Raman des cristaux mixtes par ordre croissant en concentration de bromure de plomb (figure III-4)

L'identification des raies et leur correspondance, au fur et à mesure que la concentration en bromure de plomb augmente, a nécessité de nombreux recoupements, principalement à cause de l'apparition de raies non permises dans les spectres des composés de base, des dégénérescences accidentelles, et de l'apparition (à partir de certaines compositions) de nouvelles raies.

La figure III-5 présente la variation de la position de chaque raie en fonction de la concentration.

Nous constatons d'abord la présence simultanée de comportements monomodes et bimodes (61-68).

La plupart des raies, quelle que soit leur symétrie ou leur type (monomode ou bimode) ont un comportement différent suivant le demi-domaine de composition étudié : x=0 ($PbBr_2$) à x=0.5 (PbClBr), ou x=0.5 (PbClBr) à x=1 ($PbCl_2$), qui n'est pas sans rappeler la variation en fonction de la composition des distances interatomiques (figure II-3). Notamment, en ce qui concerne les plus courtes distances, cette variation est bien représentative de la substitution de l'anion concerné. Nous avons établi le fait que les sites(1) sont préférentiellement occupés par les ions chlore, comme les sites(2) le sont par les ions brome. De x=0 à 0.5, les sites(1) sont tous occupés par les ions chlore, tandis que

les sites(2) voient les ions chlore de plus en plus remplacés par les ions brome. De x=0.5 à 1, pendant que les sites(2) sont toujours occupés par des ions brome, les ions chlore sur les sites(1) sont remplacés par des ions brome.

Sur la figure II-3, les plus courtes distances Pb-site(1), ou site(1) - site(1), sont constantes de x=1 à 0.5, puis augmentent linéairement en fonction de la concentration en brome. Par contre, les plus courtes distances Pb-site(2), ou site(2) - site(2), augmentent linéairement de x=1 à 0.5 (substitution de chlore par le brome) puis demeurent constantes jusqu'à x=1 (tous les sites (2) sont occupés par le brome, c'est le site(1) qui est concerné par la substitution du chlore par le brome).

Sur la figure III-5, par exemple, la raie à 42.5cm^{-1} de la symétrie Ag ($PbCl_2$,x=1) décroît linéairement jusqu'à la valeur 36cm^{-1} (PbClBr,x=0.5) puis demeure constante pour toutes les compositions du second demi-domaine de composition (x=0.5 à x=1).

Par contre, les raies de la symétrie B_{3g} à 28cm^{-1} (monomode) et 184cm^{-1} (bimode) demeurent constantes de x=1 à 0.5, puis décroissent linéairement.

Seule la raie à 65cm^{-1} ($PbCl_2$) de la symétrie Ag décroît linéairement dans tout le domaine de composition.

Nous en déduisons que ce sont les mouvements des ions en site(1) qui interviennent majoritairement pour la raie Ag à 42.5cm^{-1}, des ions en site(2) pour les raies B_{3g} à

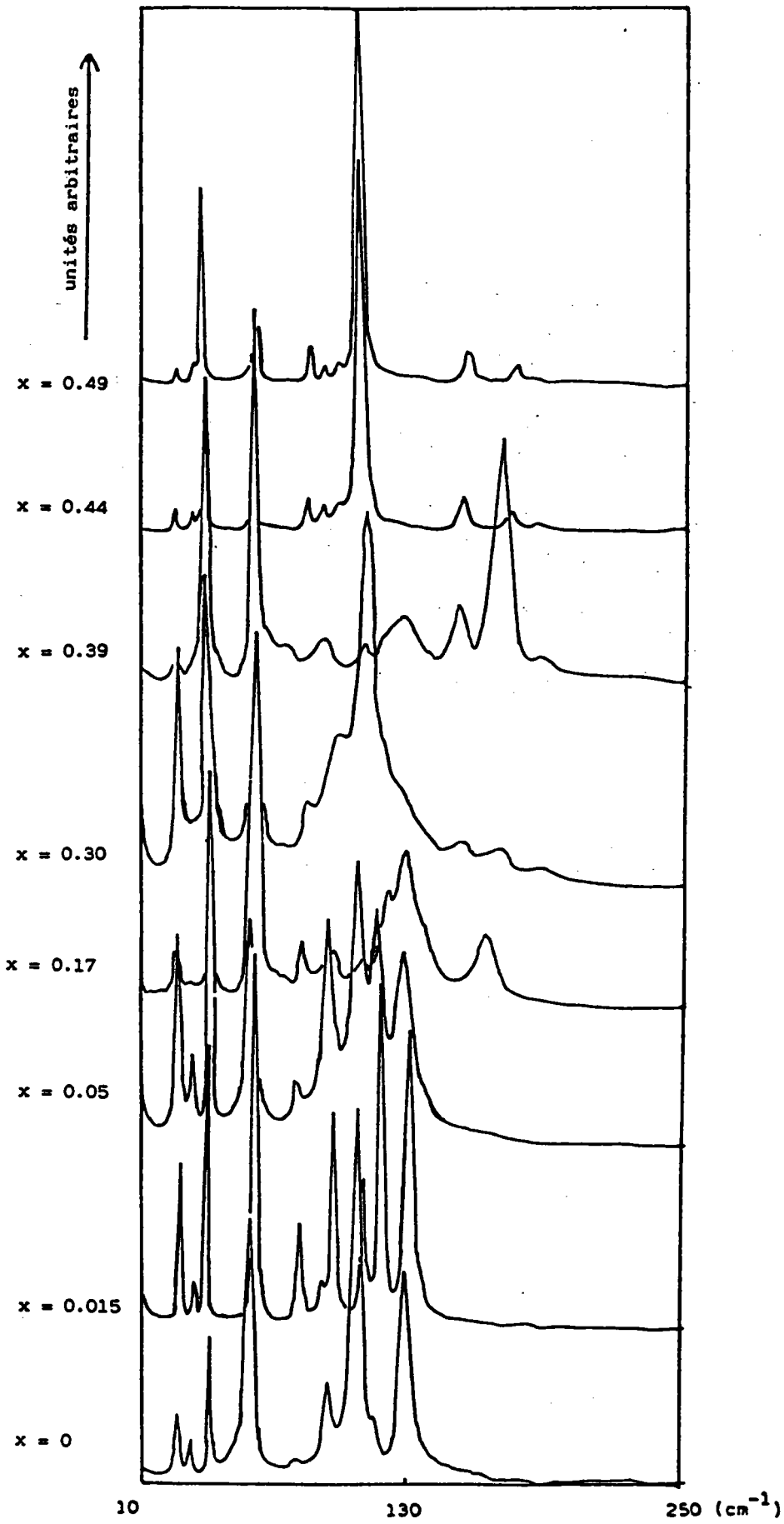


Figure III-4-a

Spectres Raman expérimentaux des halogénures mixtes de plomb (Symétrie A_g)

$A_g(xx,yy,zz)$

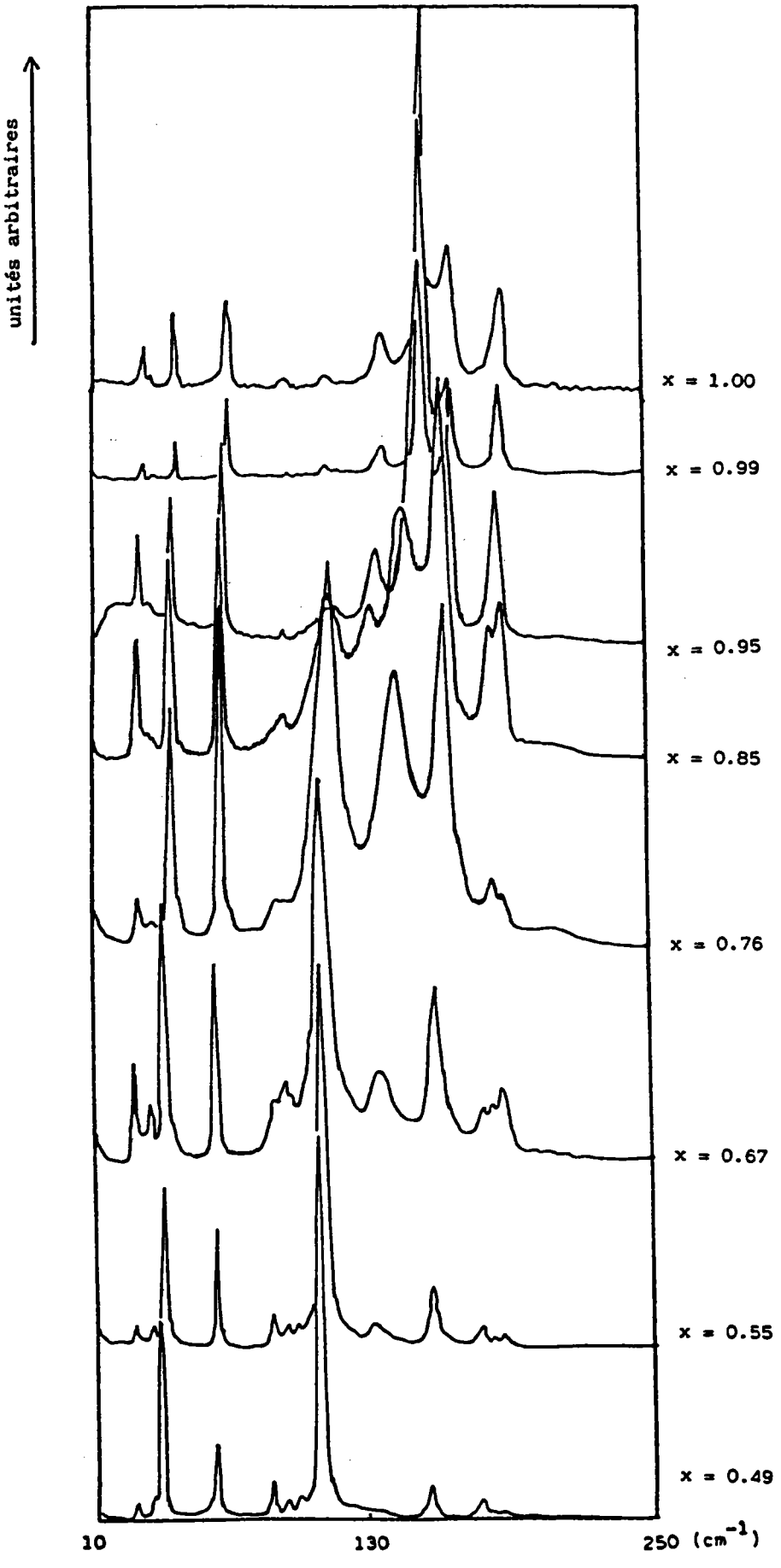


Figure III-4-a

Spectres Raman expérimentaux des halogénures mixtes de plomb (Symétrie A_g)

Infrared Phys. Vol. 31, No. 6, pp. 611–619, 1991
Printed in Great Britain. All rights reserved

0020-0891/91 $3.00 + 0.00
Copyright © 1991 Pergamon Press plc

LATTICE VIBRATIONS IN LEAD BROMIDE AND CHLORIDE

C. CARABATOS-NÉDELEC[1], F. BRÉHAT[2] and B. WYNCKE[2]

[1]Centre Lorrain d'Optique et Electronique des Solides, Université de Metz-Supélec, 2 rue E. Belin, F-57078 Metz Cedex 3 and [2]Laboratoire de Minéralogie, Cristallographie et Physique Infrarouge, U.R.A. 809 CNRS, Université de Nancy 1, BP No. 239, F-54506 Vandoeuvre Les Nancy Cedex, France

(Received 29 July 1991)

Abstract—Lead bromide and lead chloride lattice dynamics studies by polarized IR reflectivity and Raman scattering are reported at room temperature and at 10 K. Reflectivity spectra from 20 to 300 cm^{-1} have been fitted with a model of the factorized form of the dielectric function. The lattice modes frequencies, damping factors and oscillators strengths are given, as well as the effective charges of the polar modes. The study concludes the ionic character of the compounds.

1. INTRODUCTION

In previous papers we have reported X-rays,[1] Raman scattering,[2,3] thermal analysis,[4] ionic conductivity[5] and IR absorption[6] experiments as functions of the concentration $x \in [0, 1]$ of the solid solutions $PbBr_{2x}Cl_{2(1-x)}$.

In the present work we have been interested in the lattice dynamical properties of $PbBr_2$ and $PbCl_2$, aiming to obtain enough and as accurate as possible phonon data in order to elaborate, in a next step, a theoretical lattice dynamical model able to explain the behaviour of these end compounds and further of the solid solutions mentioned above.

2. CRYSTAL STRUCTURE AND SYMMETRY

The crystal structure of $PbBr_2$ and $PbCl_2$ is $D_{2h}^{16} = Pnam$[7–12] with four formula units in the elementary cell, occupying the special positions $4c$:[12]

$$(x, y, 1/4)\,(1/2 - x, 1/2 + y, 3/4)\,(1/2 + x, 1/2 - y, 1/4)\,(-x, -y, 3/4)$$

with two non equivalent anion positions X and Y (see Fig. 1).

With the actual definition of the space group, the space group elements are, in the classical notation:

$$\mathbf{E} = \{E|000\}, \quad \mathbf{C_{2x}} = \{C_{2x}|\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\}, \quad \mathbf{C_{2y}} = \{C_{2y}|\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}0\}, \quad \mathbf{C_{2x}} = \{C_{2x}|00\tfrac{1}{2}\}$$
$$\mathbf{I} = \{I|000\}, \quad \boldsymbol{\sigma}_{yz} = \{\sigma_{yz}|\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\}, \quad \boldsymbol{\sigma}_{zx} = \{\sigma_{zx}|\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}0\}, \quad \boldsymbol{\sigma}_{xy} = \{\sigma_{xy}|00\tfrac{1}{2}\}. \tag{1}$$

The reduction of the 36-dimensional space of the lattice vibrations gives the following irreducible representations of the D_{2h}^{16} space group:

$$\Gamma_{vib} = 6.A_g(\mathrm{R}; xx, yy, zz) + 6.B_{1g}(\mathrm{R}; xy) + 3.B_{2g}(\mathrm{R}; zx) + 3.B_{3g}(\mathrm{R}; yz)$$
$$+ 3.A_u + 3.B_{1u}(\mathrm{IR}; z) + 6.B_{2u}(\mathrm{IR}; y) + 6.B_{3u}(\mathrm{IR}; x) \tag{2}$$

between parentheses are indicated Raman (R) and infrared (IR) activity and polarization; the axes x, y and z are in accord with the crystal structure. We are thus in presence of 33 optical modes, 18 Raman active, 12 IR active and 3 Raman and IR inactive.

Single crystals have been grown by Schoonman and co-workers[1,13] who described the growing technique. The size and shape of the crystals allowed the study of all the Raman scattering geometries but only the $B_{1u}(z)$ and $B_{3u}(x)$ phonon species by infrared reflectivity.

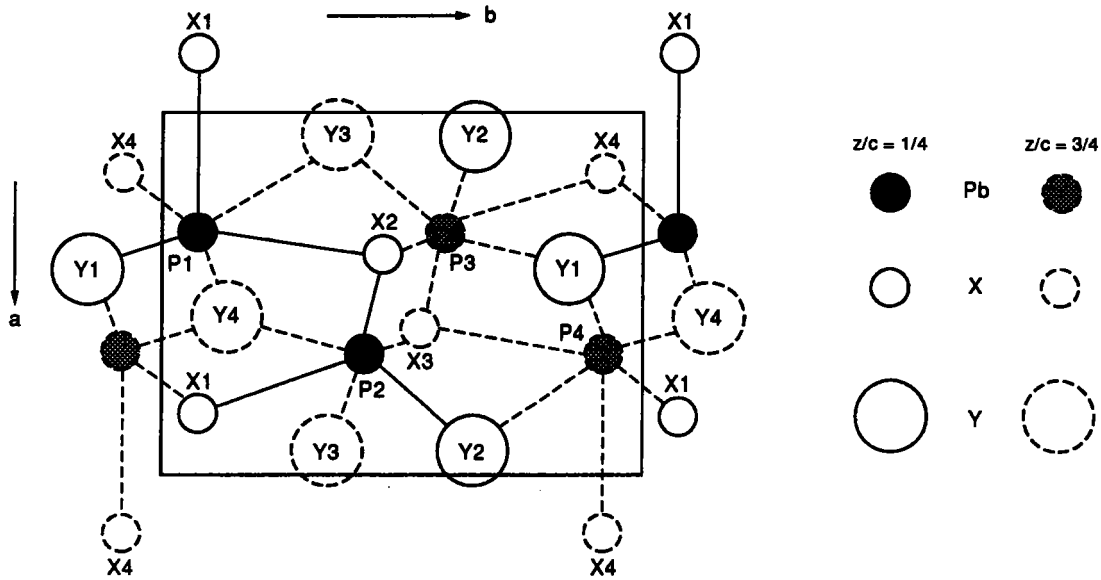


Fig. 1. Lead halides unit cell of $D_{2h}^{16} = Pnam$ symmetry; projection along c axis. X is halogen site 1 and Y is halogen site 2 (inequivalent).

3. RESULTS AND DISCUSSION

The samples were polished to optical quality and oriented by X-rays Laue technique; the crystals being birefringent, their positioning and orientation on the experiments was made with a great care in order to minimize spectral polution by other geometries.

The infrared reflectivity and Raman scattering spectra have been performed at room temperature, at 150 and at 10 K; Figs 2–5 show the obtained spectra for the different polarizations in the frequency range 20–300 cm^{-1} at 10 K.

The number of observed modes and their polarizations are in agreement with those predicted by the group theoretical considerations of the previous section. A very high IR reflectivity level was observed for all modes at the low frequency region, in accordance with the high dielectric constant measured by complex impedance methods.[5] The same complex impedance measurements showed a large difference between the high frequency and the low frequency dielectric constants of both compounds. We thus expect strong TO–LO frequency splittings for some phonons, as well as high oscillators strengths.

The determination of the lattice modes parameters for the infrared active phonons has been achieved by a fit to the experimental reflectivity data with the factorized form of the dielectric function:[14,15]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \prod_j \frac{\Omega_{jLO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{jLO}\omega}{\Omega_{jTO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{jTO}\omega} \tag{3}$$

where Ω_j and γ_j are the frequencies and damping constants of the transverse (TO) and longitudinal (LO) modes j respectively, and ϵ_∞ the high frequency dielectric constant. At normal incidence the reflectivity $R(\omega)$ is then given by:

$$R(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1}\right)^2 \tag{4}$$

and the oscillator strength by:

$$S_j = \epsilon_\infty \left(\frac{\Omega_{jLO}^2}{\Omega_{jTO}^2} - 1\right) \cdot \prod_{j \neq k} \frac{\Omega_{kLO}^2 - \Omega_{jTO}^2}{\Omega_{kTO}^2 - \Omega_{jTO}^2} \tag{5}$$

the initial values for the non linear least squares fit were deduced from a preliminary Kramers–Kronig analysis of the data. Figures 2 and 3 show also the agreement between measured

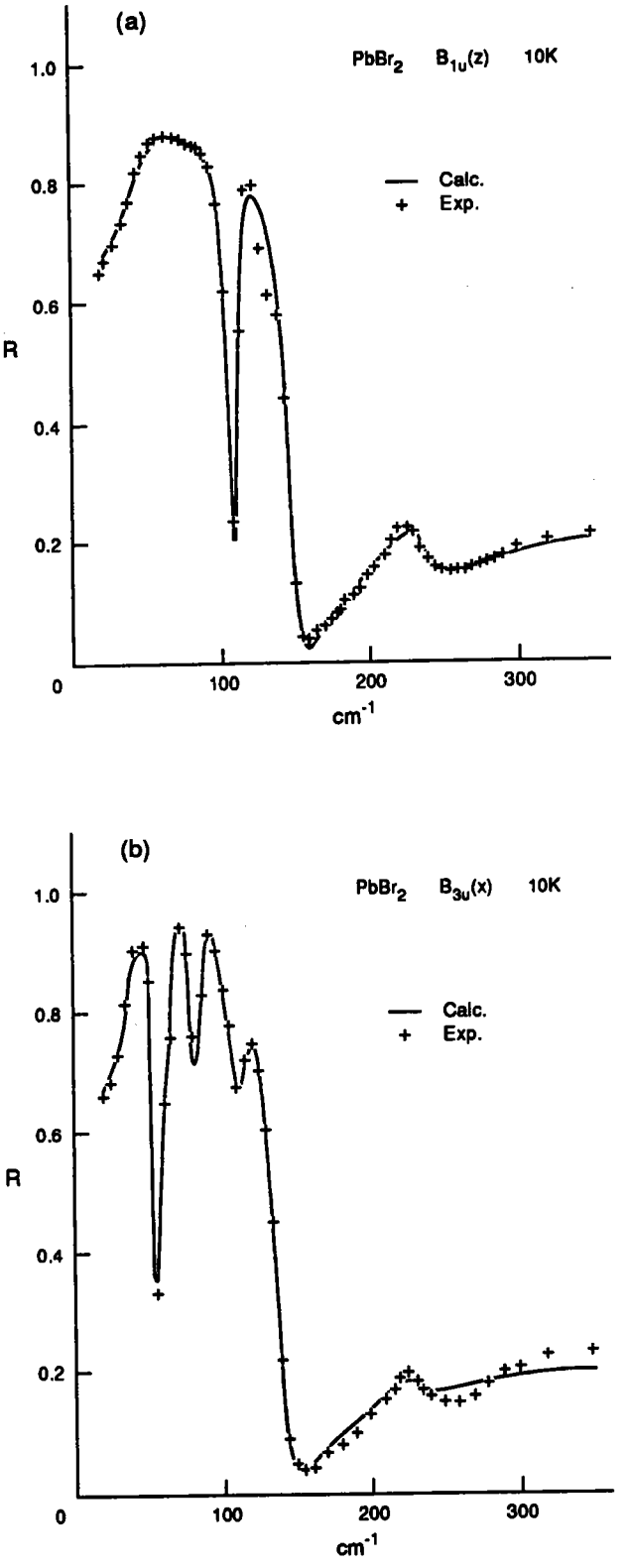


Fig. 2. (a) $B_{1u}(z)$ symmetry IR reflectivity spectrum of $PbBr_2$ at 10 K. (b) $B_{3u}(x)$ symmetry IR reflectivity spectrum of $PbBr_2$ at 10 K.

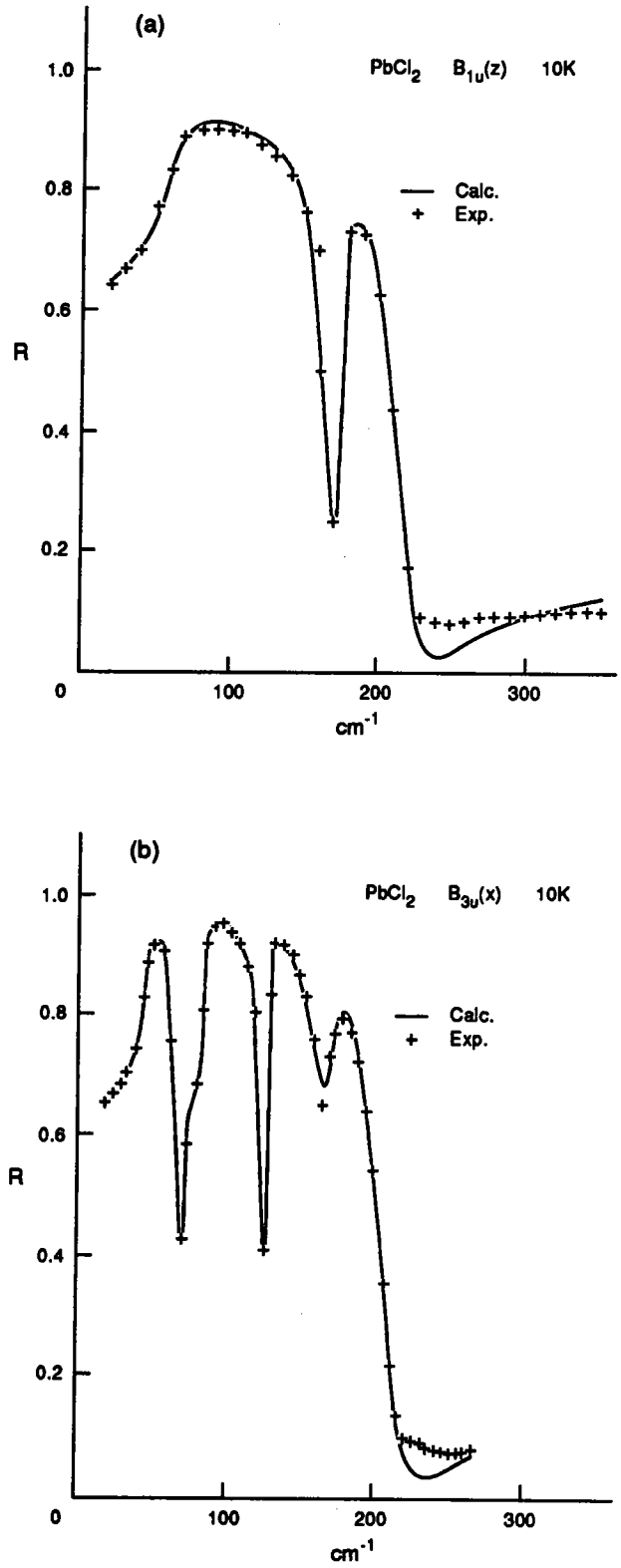


Fig. 3. (a) $B_{1u}(z)$ symmetry IR reflectivity spectrum of $PbCl_2$ at 10 K. (b) $B_{3u}(x)$ symmetry IR reflectivity spectrum of $PbCl_2$ at 10 K.

Table 1. Infrared active vibrations in lead bromide and lead chloride; damped oscillators product model parameters

	$PbBr_2$										$PbCl_2$									
	$2B_{1u}(z)$					$5B_{3u(x)}$					$2B_{1u}(x)$					$5B_{3u}(x)$				
T (K)	ω_{TO}	γ_{TO}	ω_{LO}	γ_{LO}	S	ω_{TO}	γ_{TO}	ω_{LO}	γ_{LO}	S	ω_{TO}	γ_{TO}	ω_{LO}	γ_{LO}	S	ω_{TO}	γ_{TO}	ω_{LO}	γ_{LO}	S
Room	45.3	21.8	107	13.1	58.4	32.0	12.9	52.3	4.8	57.9	61.0	27.1	164	18.5	50.5	42.6	11.5	65.9	6.9	47.7
	115	11.6	147	20.6	0.71	58.0	7.7	59.9	7.8	1.86	173	13.7	215	41.2	0.31	74.7	13.1	78.1	18.0	2.76
						64.2	5.16	79.7	9.1	5.54						83.8	9.4	120	29.7	5.73
						82.0	9.1	109	15.1	0.96						129	24.1	165	33.0	1.14
						111	14.2	138	23.3	0.18						171	27.7	205	32.7	0.20
		$\epsilon_\infty = 7.24$		$\epsilon_0 = 66.4$			$\epsilon_\infty = 6.10$		$\epsilon_0 = 72.5$			$\epsilon_\infty = 5.00$		$\epsilon_0 = 55.8$			$\epsilon_\infty = 4.92$		$\epsilon_0 = 62.4$	
150	45.5	14.8	107	8.8	60.6	34.7	9.6	52.8	2.7	56.8	61.5	22.8	165	16.7	52.2	47.0	9.5	66.2	5.9	45.3
	116	8.5	149	11.2	0.84	58.5	5.7	60.6	6.5	2.16	174	12.0	217	37.8	0.34	75.0	11.5	78.3	15.3	3.61
						66.3	4.2	80.3	4.5	7.59						85.3	8.7	125	13.2	9.23
						83.3	4.2	109	15.2	1.63						129	9.7	168	26.6	0.66
						111	15.1	142	18.0	0.30						172	21.3	209	22.9	0.15
		$\epsilon_\infty = 7.49$		$\epsilon_0 = 68.9$			$\epsilon_\infty = 7.50$		$\epsilon_0 = 76.0$			$\epsilon_\infty = 5.20$		$\epsilon_0 = 57.8$			$\epsilon_\infty = 5.50$		$\epsilon_0 = 64.5$	
10	46.8	16.3	108	4.3	74.2	37.9	5.5	54.3	2.0	56.8	61.5	3.5	165	8.6	70.5	48.6	5.31	67.6	3.15	50.7
	115	4.0	151	10.8	0.87	58.7	3.8	61.5	5.3	3.02	175	5.9	221	22.8	0.51	75.0	12.0	79.0	15.6	3.85
	230	26.5	237	31.4	0.32[a]	66.1	1.7	81.5	2.1	7.03						87.2	4.45	125	4.42	10.4
						84.6	1.4	109	12.6	1.67						129	2.74	169	13.8	0.95
						112	11.9	142	13.7	0.33						172	14.1	212	22.4	0.12
						227	21.4	229	23.6	0.07[a]										
		$\epsilon_\infty = 8.59$		$\epsilon_0 = 83.9$			$\epsilon_\infty = 8.31$		$\epsilon_0 = 77.3$			$\epsilon_\infty = 6.74$		$\epsilon_0 = 77.7$			$\epsilon_\infty = 6.27$		$\epsilon_0 = 72.3$	

[a]Localized vibrations due to Cl^- impurities, corresponding to either infrared active or Raman active high frequency vibrations of $PbCl_2$.

Table 2. Effective charges of Pb^{2+} and $X^- = Br^-$ or Cl^- in $PbBr_2$ and $PbCl_2$

		$PbBr_2$		$PbCl_2$	
T (K)	Mode	Z_{Pb}	Z_{Br}	Z_{Pb}	Z_{Cl}
Room	$B_{1u}(z)$	1.72	−0.86	1.81	−0.91
	$B_{3u}(x)$	1.63	−0.82	1.68	−0.84
150	$B_{1u}(z)$	1.73	−0.87	1.83	−0.92
	$B_{3u}(x)$	1.66	−0.83	1.75	−0.87
10	$B_{1u}(z)$	1.78	−0.89	1.86	−0.93
	$B_{3u}(x)$	1.66	−0.83	1.78	−0.89

and calculated frequencies on the basis of the parameters given in Table 1. In this table we observe slight deviations of the oscillators frequencies, dampings or strengths as functions of temperature, relative to a "normally expected" behaviour; they reflect the experimental and fitting errors.

Table 1 confirms the very high TO–LO frequency splitting and very high oscillators strengths for all the low frequency modes B_{1u} and B_{3u} for both substances; we conclude that the important values of the low frequency static dielectric constants ϵ_0 are essentially due to these modes. The generalized Lyddane–Sachs–Teller relation:

$$\prod_j \left(\frac{\Omega_{jLO}}{\Omega_{jTO}}\right)^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \tag{6}$$

as well as the oscillators strength–dielectric constants relation:

$$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = \sum_j S_j \tag{7}$$

are satisfied for each phonon species (polarization) and for both compounds.

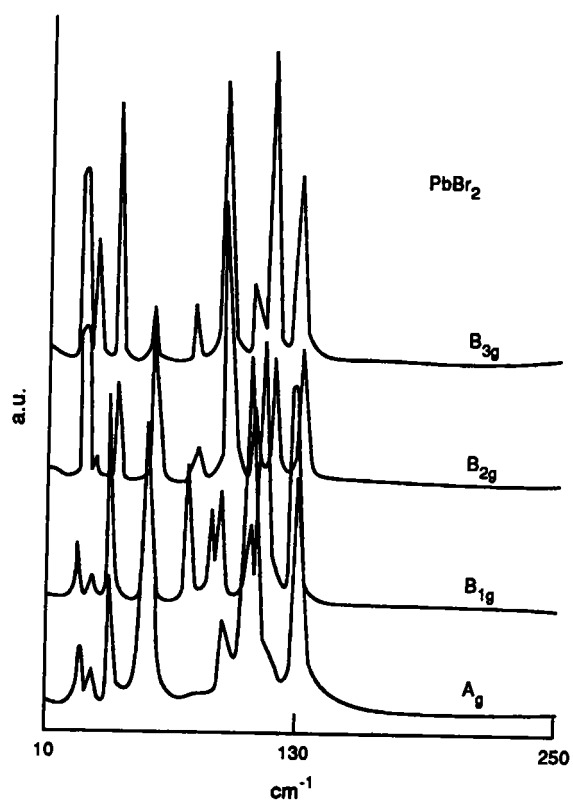


Fig. 4. Raman scattering spectra of $PbBr_2$ at 10 K.

At 10 K, we observe an additional weak reflectivity peak in both $B_{1u}(z)$ and $B_{3u}(x)$ spectra of $PbBr_2$ which we interpret as localized vibrations of Cl^- impurities, and corresponding to either IR or Raman active high frequency vibrations of $PbCl_2$ at the Brillouin zone centre or edge.

The effective ionic charge of the compounds can be calculated from the TO–LO optical mode frequency splitting:[14,15]

$$\frac{1}{\epsilon_v V} \cdot \sum_k \frac{(Z_k e)_\alpha^2}{m_k} = (2\pi c)^2 \sum_j (\Omega_{jLO}^2 - \Omega_{jTO}^2)_\alpha \tag{8}$$

where e is the elementary electric charge, ϵ_v the vacuum dielectric constant, c the velocity of light and the index α denotes the polarization direction. The summation on the left-hand side is taken over all ions k of mass m_k located in the elementary volume V, and in the right-hand side over all infrared active optical modes in the α-direction. With the help of the cell charge neutrality condition:

$$\sum_k z_k = 4(Z_{Pb} + 2Z_X) = 0 \tag{9}$$

where $X = Br$ or Cl, the TO and LO IR active frequencies listed in Table 1 lead to the values reported in Table 2.

We observe that $PbBr_2$ is less ionic than $PbCl_2$ for both $B_{1u}(z)$ and $B_{3u}(x)$ modes, that the $B_{3u}(x)$ modes are less ionic than the $B_{1u}(z)$ ones and that the ionicity increases slightly with decreasing temperature. $PbBr_2$ and $PbCl_2$ appear thus to be relatively highly ionic, in accordance with the ionic conductor character of the compounds.[5]

Figures 4 and 5 show the Raman active modes for the different scattering polarizations, in agreement with published spectra[16–18] for $PbCl_2$; our $PbBr_2$ spectra are entirely new. Table 3 summarizes the frequencies of both infrared and Raman active modes in both substances.

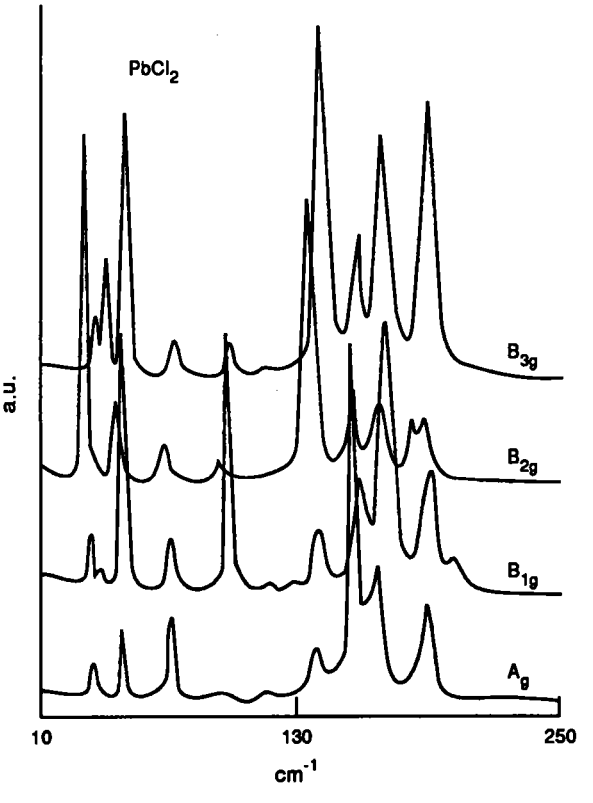


Fig. 5. Raman scattering spectra of $PbCl_2$ at 10 K.

Table 3. (a) Long-wave IR-TO and Raman active frequencies in $PbBr_2$ at 10 K (cm^{-1} units)

Infrared		Raman			
$2B_{1u}(z)$	$5B_{3u}(x)$	$6A_g(xx, yy, zz)$	$6B_{1g}(xy)$	$3B_{2g}(zx)$	$3B_{3g}(yz)$
				22.0	
					29.0
		36.0			
			37.0		
	37.9				
46.8					
		54.0			
	58.7				
	66.1				
			73.0		
		74.0			
			84.0		
	84.6				
					89.0
				90.0	
		101.0			
		108.0			
			110.0		
	112.0				
115.0					
		123.0	123.0		
			123.5		
				124.0	124.0
	227[a]				
230[a]					

[a]Localized vibrations due to Cl^- impurities.

Table 3. (b) Long-wave IR-TO and Raman active frequencies in $PbCl_2$ at 10 K (cm^{-1} units)

Infrared		Raman			
$2B_{1u}(z)$	$5B_{3u}(x)$	$6A_g(xx, yy, zz)$	$6B_{1g}(xy)$	$3B_{2g}(zx)$	$3B_{3g}(yz)$
				29.0	
					33.5
			41.0		
		42.5			
	48.6				
61.5					
		65.0			
	75.0				
	87.2				
			89.0		
		108.0			
			121.0		
	129.0				
				133.0	
					135.0
		152.0			
			161.0		
		163.0			
	172.0				
175.0					
				180.00	
			183.0		
		185.0			
					186.0
			193.0		

Acknowledgements—The authors are indebted to Professor J. Schoonman of the Technical University of Delft for providing the opportunity to obtain single crystals and helpful discussions.

REFERENCES

1. M. Lumbreras, J. Protas, S. Jebbari, G. J. Dirksen and J. Schoonman, *Solid St. Ionics* **16,** 195 (1985).
2. C. Carabatos-Nédelec and M. Lumbreras, *J. Raman Spectrosc.* **21,** 299 (1990).

3. C. Carabatos-Nédelec, *Proc. Int. Conf. on Raman Spectrosc.*, p. 430. Wiley, New York (1990).
4. M. Lumbreras, C. Carabatos-Nédelec, F. A. Kuhnast, J. Hertz and S. Jebbari, *Solid St. Ionics* **36,** 77 (1989).
5. M. Lumbreras, J. Schram, J. Schoonman and J. L. Schouler, *Solid St. Ionics* **28–30,** 1305 (1988).
6. A. Hadni, G. Morlot and F. Bréhat, *Spectrochimica Acta* **24A,** 1167 (1968).
7. K. Sahl and J. Zeman, *Naturwissenschaften* **48,** 641 (1961).
8. H. E. Swanson and F. W. Fuyat, *Natn. Bur. Stand.* (U.S.) Circ No. 539, **2,** 45 (1953).
9. G. Calingaert, F. W. Lamb and F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **71,** 370 (1949).
10. J. Goodyear, S. A. Ali and W. J. Duffin, *Acta crystallogr.* **B25,** 796 (1969).
11. W. Nieuwenkamp and J. M. Bijvoet, *Z. Kristallogr.* **84,** 49 (1932).
12. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 1. Wiley, New York (1963).
13. J. J. Verwey and J. Schoonman, *Physica* **5,** 386 (1967).
14. F. Gervais and H. Arend, *Z. Phys.* **B50,** 17 (1983).
15. F. Gervais, *Infrared and Millimeter Waves* (Edited by K. J. Button), Vol. VIII, Chap. 7. Academic Press, New York (1983).
16. G. Ozin, *Can. J. Chem* **48,** 2931 (1970).
17. J. Mendes-Filho, F. E. Melo and J. E. Moreira, *J. Raman Spectrosc.* **8,** 199 (1979).
18. F. E. Melo, J. Mendes-Filho, J. E. Moreira, V. Lemos and F. Cerdeira, *J. Raman Spectrosc.* **15,** 128 (1984).

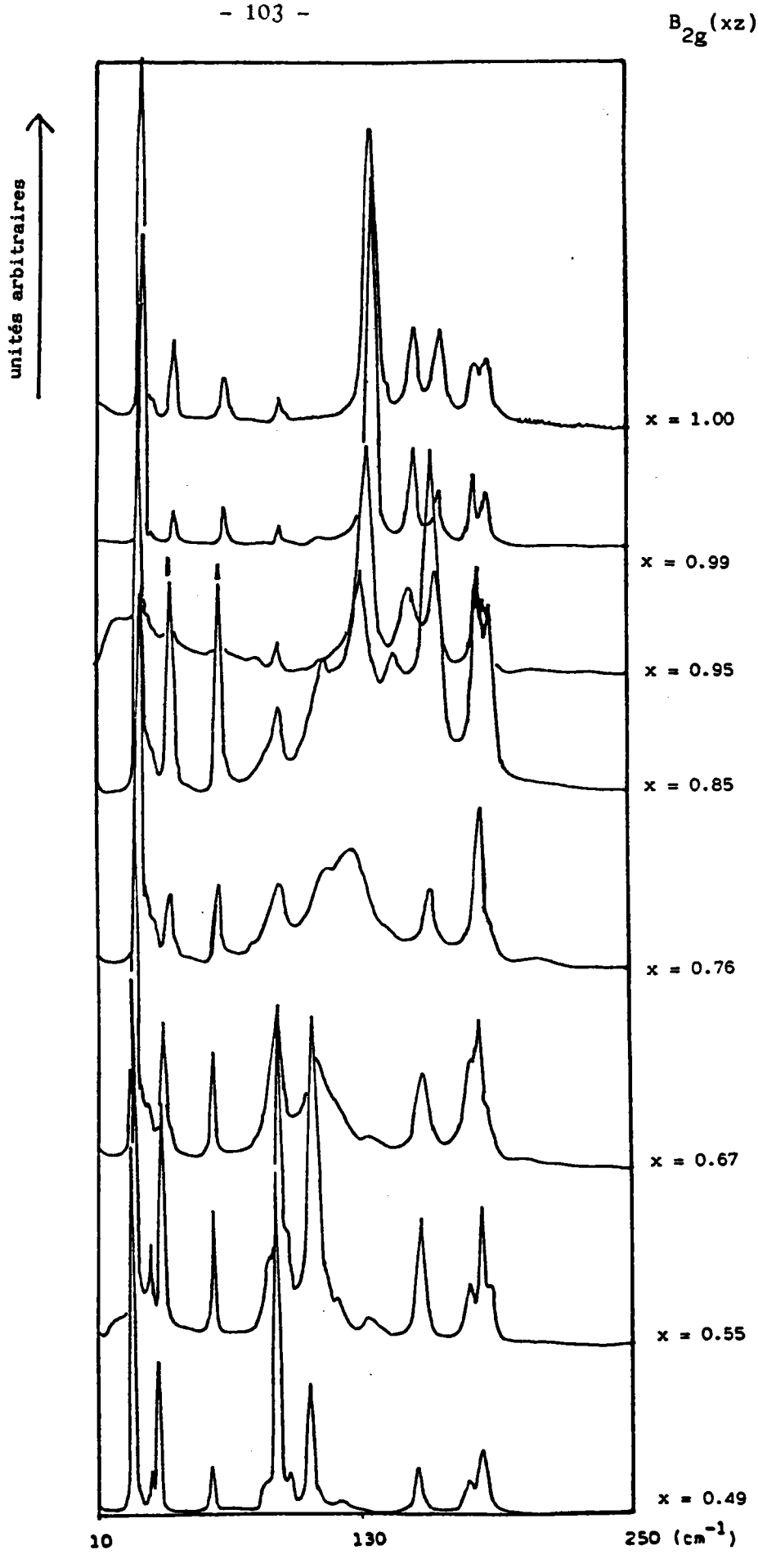


Figure III-4-c

Spectres Raman expérimentaux des halogénures mixtes de plomb (Symétrie B_{2g})

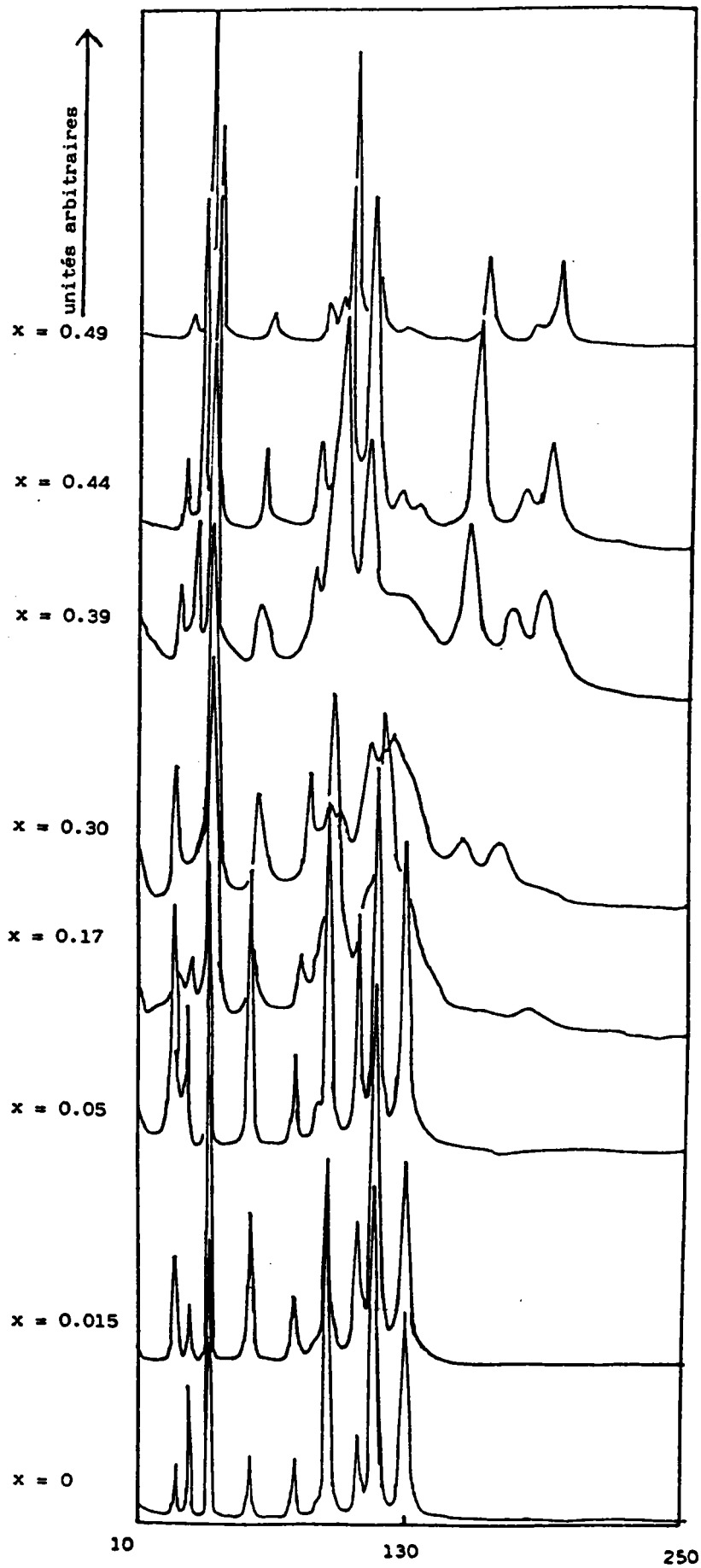


Figure III-4-d

Spectres Raman expérimentaux des halogénures mixtes de plomb (Symétrie B_{3g})

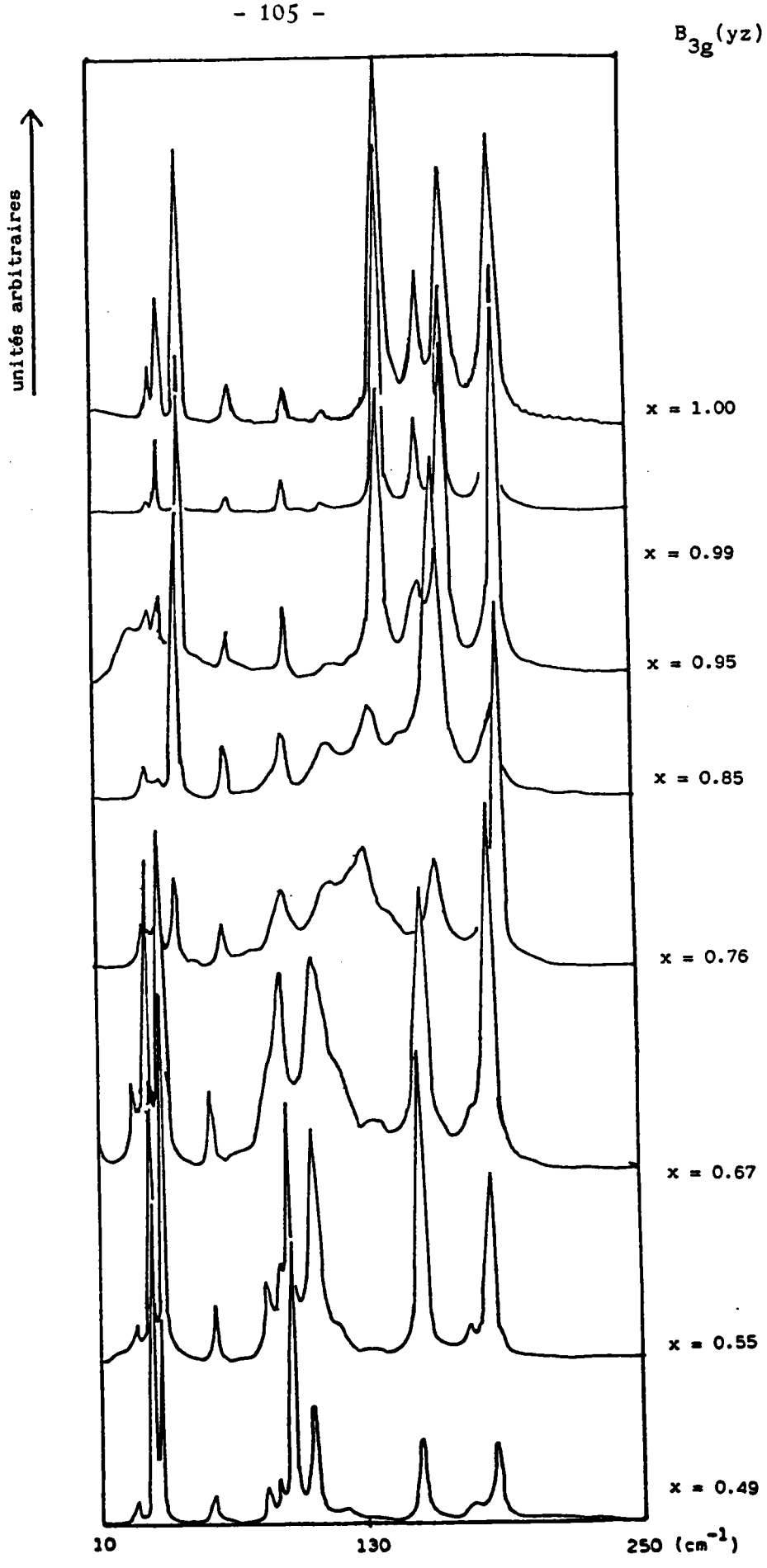


Figure III-4-d

Spectres Raman expérimentaux des halogénures mixtes de plomb (Symétrie B_{3g})

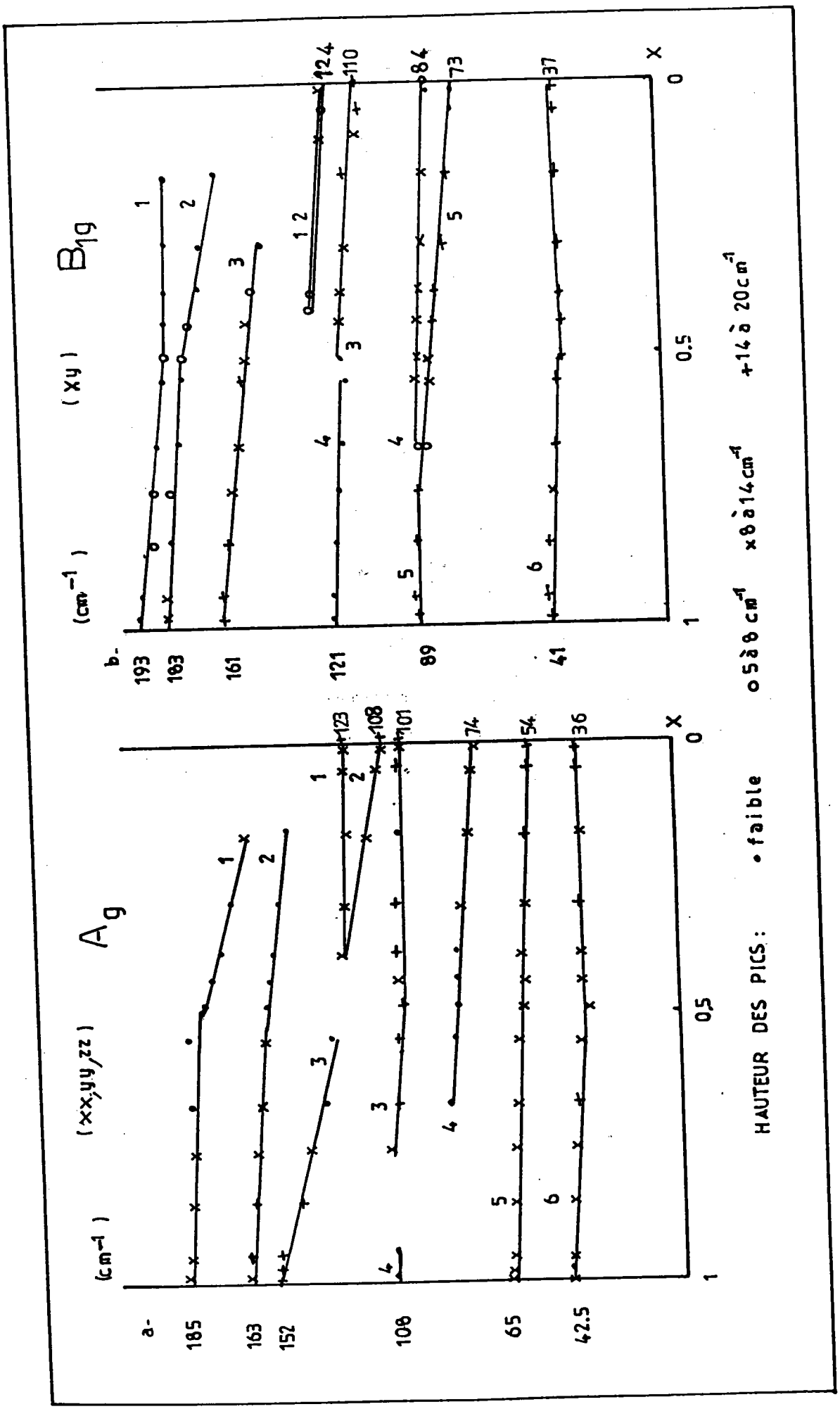


Figure III-5

Position des raies Raman en fonction de la concentration

a- Symétrie A_g b- Symétrie B_{1g}

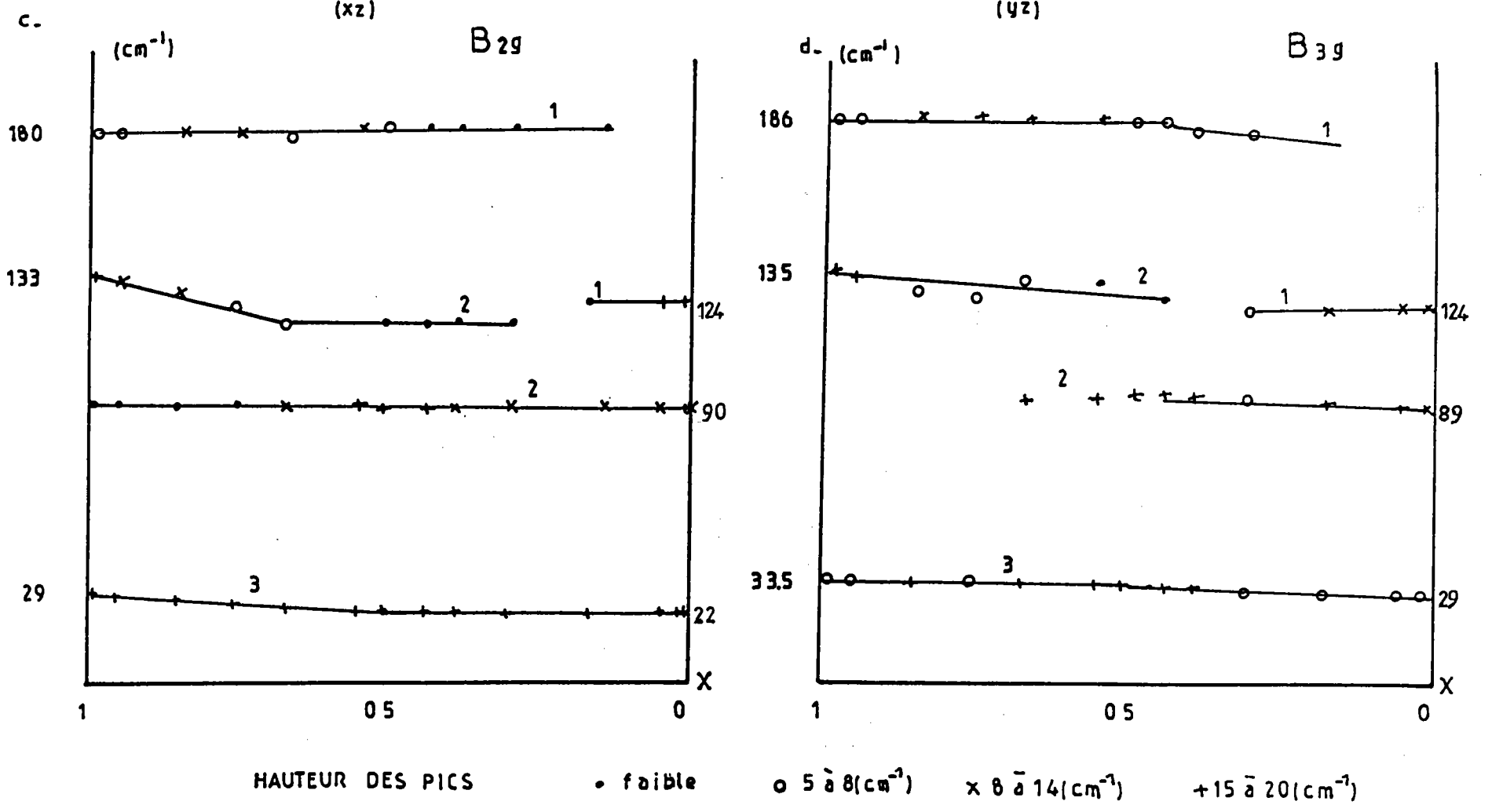


Figure III-5

Position des raies Raman en fonction de la concentration

c- Symétrie B_{2g} d- Symétrie B_{3g}

$28cm^{-1}$ et $184cm^{-1}$, tandis que les deux sites sont concernés pour la raie Ag à $65cm^{-1}$.

Nous pouvons ainsi identifier l'ion dont le mouvement intervient majoritairement pour chaque raie. Les résultats sont résumés dans la table III-3.

Symétrie	fréquences $PbCl_2$	fréquences $PbBr_2$	nature de la raie	ion intervenant majoritairement
Ag	42.5	36	monomode	X2
	65	54	monomode	X1 et X2
	108	74	?	?
	152	101	bimode	X2
	163	108	bimode	X1 et X2
	185	123	bimode	X1
B_{1g}	41	37	monomode	X2
	89	73	monomode	X1
	121	84	bimode	X1 et X2
	161	110	bimode	X1 et X2
	183	123	bimode	X1 et X2
	193	123	bimode	X1 et X2
B_{2g}	29	22	monomode	X2
	133	90	bimode	X2
	180	124	bimode	?
B_{3g}	33.5	29	monomode	X1
	135	89	bimode	X1 et X2
	186	124	bimode	X1

Table III-3 (X1,X2 = halogène en site (1,2))
Assignation des fréquences Raman pour $PbCl_2$ et $PbBr_2$ et identification des ions halogènes intervenant majoritairement dans chaque vibration

L'observation des spectres Raman pour tout le domaine de composition montre que les raies les mieux définies correspondent aux composés complètement ordonnés : $PbCl_2$, PbClBr, $PbBr_2$, pour lesquels chaque site anionique n'est occupé que par un seul type d'anion.

Pour un certain nombre de raies, nous avons reporté, en fonction de la concentration, la variation de la largeur à mi-hauteur (figure III-6). Cette variation est toujours séparée en deux demi-domaines de composition, et présente le plus souvent deux maxima pour x=0.25 et x=0.75, c'est-à-dire quand un des sites anioniques est occupé pour moitié par chaque type d'anions.

Notons aussi que, souvent, le maximum est plus important dans le demi-domaine riche en brome.

III-7 CONCLUSION

L'ensemble des résultats obtenus met en évidence les points de repère structuraux que sont les composés définis les mieux ordonnés : $PbCl_2$, PbClBr, $PbBr_2$. Les raies sont fines, bien définies, ce qui dénote une absence de désordre.

La possibilité de réaliser des expériences à basse température est un facteur favorable, car, dans ce cas, les raies de diffusion Raman, comme les bandes de rayons restants en infrarouge, s'affinent considérablement et sont beaucoup mieux définies qu'à hautes températures.

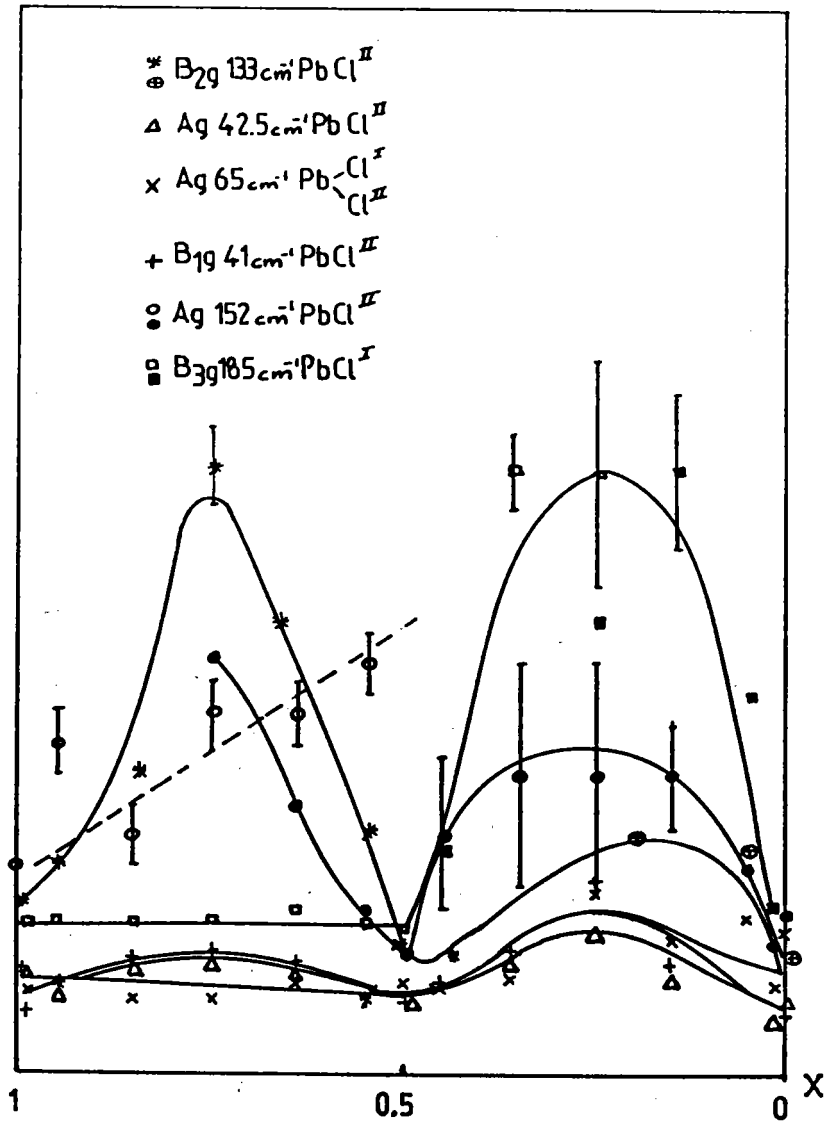


Figure III-6

Variation de la largeur à mi-hauteur des raies Raman en fonction de la concentration

L'analyse des vecteurs symétrisés fait apparaître que **toutes** les sortes d'atomes (plomb, halogène en site(1), halogène en site(2) participent (plus ou moins) à toutes les vibrations :

- en ce qui concerne les basses fréquences, le plomb intervient très fortement, mais au moins un halogène a une influence importante : par exemple le site(2) pour la raie à 42.5cm^{-1} ($PbCl_2$) de la symétrie Ag, et 41cm^{-1} ($PbCl_2$) de la symétrie B_{1g}, le site(1) pour la raie à 33.5cm^{-1} ($PbCl_2$) de la symétrie B_{3g}...

- pour les hautes fréquences, le plomb est présent (cf vecteurs symétrisés) mais ce sont les anions qui contribuent essentiellement à l'énergie de vibration. La dépendance en fonction de la composition est donc plus importante.

L'observation de la variation de la position des raies en fonction de la concentration montre que le système ternaire se comporte d'une manière complexe, monomode et/ou bimode en termes de dynamique des cristaux mixtes. La similitude de comportement avec la variation des plus courtes distances interatomiques nous permet de mettre en évidence, dans la plupart des cas, l'ion majoritairement responsable de la vibration. Le comportement de la largeur à mi-hauteur des raies nous montre que le remplacement d'un ion par un autre de nature et de taille bien différentes entraîne un désordre croissant dans le réseau, avec un

maximum pour x=0.25 ou x=0.75, c'est-à-dire quand l'un des sites est occupé pour moitié par chaque sorte d'anion.

Le désordre croissant, créé ainsi par l'introduction des atomes "partenaires" dans les cristaux mixtes, accroît le désordre local et provoque des relaxations, voire des déformations locales, qui affectent les liaisons atomiques et, par conséquent, les fréquences des vibrations, qui deviennent moins bien définies (élargissement des raies même à basse température).

CHAPITRE IV

Réponse de la cellule Métal $|PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}|$ Métal à un courant sinusoïdal(114)

L'application aux propriétés électriques et électrochimiques de la mesure de la fonction de transfert de cellules composées de cristaux ioniques est utilisée depuis le milieu des années 60 (69). La première étude a été publiée par Bauerle (70). Celui-ci a montré qu'un diagramme représentant la partie réelle en fonction de la partie imaginaire, quand la fréquence varie (diagramme de Nyquist), de l'impédance ou de l'admittance d'une cellule se divise en plusieurs domaines correspondant chacun à un phénomène physique différent. On peut alors étudier ceux-ci séparément en sélectionnant le domaine de fréquences qui leur correspond.

Cette technique est devenue une technique de base (71-74),qui permet une détermination précise de la conductivité d'un échantillon, en s'affranchissant des phénomènes de polarisation interfaciale, et donne des renseignements importants sur les processus qui ont lieu à l'interface.

La <u>détermination précise</u> de la conductivité ionique des électrolytes solides se heurte à plusieurs difficultés.

La première est due aux <u>polarisations d'électrodes</u> : à l'intérieur de l'échantillon, le passage du courant est en effet assuré par des ions, alors que ce sont des électrons qui assurent le passage du courant des électrodes aux appareils de mesure. Au niveau de l'interface électrolyte-électrode a donc lieu une réaction de transfert de charges entre les ions et les électrons. C'est la <u>polarisation</u>

d'électrodes.

Une seconde difficulté est due aux mauvais contacts entre l'électrolyte et l'électrode. Ceux-ci se traduisent par une résistance additionnelle et une capacité due aux couches d'air isolé (air gap), ce que l'on peut éviter par une préparation minutieuse (polissage des faces, dépôt métallique sous vide, emploi de laques métalliques comme électrodes).

Pour les mesures en courant alternatif à fréquence élevée, il faut tenir compte de la capacité des câbles d'alimentation dont l'ordre de grandeur, le picofarad, est identique à celui de la capacité géométrique de l'échantillon.

Lorsqu'on applique un signal alternatif de faible amplitude, la réponse de la cellule (conducteur ionique - électrodes) se décompose en une somme de réponses linéaires élémentaires représentatives des différents effets qui existent dans la cellule (réponse du matériau, effet de charge d'espace, transfert de charge à l'électrode,...)

Dans ce chapitre, nous étudions les diagrammes d'impédance (et d'admittance) de cellules composées d'halogénures mixtes de plomb, et d'électrodes d'argent ou de graphite. Nous montrons qu'il existe un type d'électrode qui permet une détermination sans ambiguïté des propriétés volumiques du cristal.

VI-I APPROCHE FONDAMENTALE

IV-1-1 Equations de base

Soit un courant électrique linéaire de direction x traversant un électrolyte solide homogène. Ceci est le cas lorsque le cristal est placé entre deux électrodes planes larges par rapport à l'épaisseur de l'électrolyte.

A une certaine température T, on considère le cristal comme un système de particules ponctuelles :

- associations (centres) neutres électriquement, de concentrations $n_c(x)$.
- porteurs de charges (positives et négatives) dus à la dissociation partielle ou totale des centres neutres.
- impuretés immobiles chargées (donneurs ou accepteurs) responsables en partie de la conduction extrinsèque, de concentration homogène $N_c = Nd^+ - Na^-$.

La dissociation des centres neutres crée des porteurs des deux signes, de concentration n et p. La densité n_c des centres neutres évolue suivant :

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} = -k_1 n_c + k_2 np \qquad \text{(IV-1)}$$

où :

k_1 est un coefficient de génération dépendant de la température.

k_2 est un coefficient de recombinaison dépendant de la température.

Les coefficients de diffusion D_p et D_n de ces porteurs de charges et leurs mobilités sont reliés par la relation d'Einstein :

$$\frac{\mu_p}{D_p} = \frac{\mu_n}{D_n} = \frac{e}{kT} \qquad \text{(IV-2)}$$

La densité de courant total est composée des contributions dues aux deux types de porteurs de charges, et du courant de déplacement :

$$J = J_p + J_n + \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t}$$

La densité de courant correspondant à chaque type de porteurs de charges est la somme d'un courant de conduction proportionnel au champ électrique E appliqué, et d'un courant de diffusion proportionnel au gradient de la concentration de ces porteurs de charges :

$$J_p = e\, z_p\, j_p \qquad j_p = \left(\mu_p\, pE - D_p \frac{\partial p}{\partial x}\right)$$

$$J_n = -e\, z_n\, j_n \qquad j_n = -\left(\mu_n\, nE - D_n \frac{\partial n}{\partial x}\right) \qquad \text{(IV-3)}$$

z_p et z_n : nombres de valence respectifs des porteurs de charge

L'équation de continuité lie la concentration des porteurs à la densité de courant, et conduit à la relation :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = k_1 n_c - k_2 np + D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - p \frac{\partial (pE)}{\partial x}$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = k_1 n_c - k_2 np + D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + n \frac{\partial (nE)}{\partial x} \qquad \text{(IV-4)}$$

La densité de charge obéit à l'équation de Poisson :

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\rho}{\varepsilon} \quad \text{où} \quad \rho = e\,(pz_p - nz_n + Ne)$$

Le système sera totalement décrit en précisant les

caractéristiques du courant au niveau des électrodes. Les différents auteurs (76-81) considèrent soit un blocage total, soit un blocage partiel des particules mobiles au niveau des électrodes, et font également des hypothèses complémentaires sur les mobilités des porteurs, les vitesses de dissociation et recombinaison. Une condition supplémentaire est que le maximum de concentration des charges mobiles doit être faible, comparé au nombre de sites dans le cristal.

Une dernière difficulté est à prendre en considération (82) ; quoique le cristal soit macroscopiquement neutre, Frenkel (83) a mis en évidence que la surface du cristal en équilibre thermique peut être chargée, et que cette charge est contrebalancée par une charge d'espace diffuse, quelle que soit la nature de l'électrode (bloquante, partiellement bloquante, réversible (83-86).

IV-1-2 Impédance d'une cellule

Puisque le champ électrique est relié au potentiel électrostatique ψ par $E = -d\psi/dx$, la différence de potentiel entre les électrodes de la cellule s'exprime par :

$$V_a = -\int_0^l E(x)\, d\, x \qquad \text{(IV-5)}$$

l= distance inter-électrodes

D'après la condition $\vec{\nabla}.\ \vec{J} = 0$, le courant total (comprenant à la fois les termes de conduction et de déplacement) est indépendant de x, quel que soit l'instant t, en régime permanent alternatif.

Nous pouvons donc écrire :

$$I = \frac{1}{l} \int_{o}^{l} J(x)\, dx \qquad \text{(IV-6)}$$

L'impédance, ou l'admittance, de la cellule se déduit des équations (IV-5) et (IV-6).

IV-1-3 Conditions de linéarisation (76-82,87)

On suppose qu'il n'y a pas de tension continue avant l'application du signal $V = V_1 \exp(j\omega t)$. Les équations différentielles (IV-5) et (IV-6) décrivant le problème ne sont pas linéaires, aussi p (x,t), n (x,t), E (x,t), J (x,t) se mettent sous la forme d'un développement en série de Fourier.

Pour des signaux de faible amplitude ($V_1 \ll kT/e$), les expressions précédentes se linéarisent. La condition d'amplitude $V_1 \ll kT/e$ (pour T=300K, $kT/e \simeq 2.6\ 10^{-2}$V) veut dire

que le champ appliqué est suffisamment faible pour que l'énergie potentielle de chaque porteur puisse être négligée par rapport à son énergie thermique.

La répartition des porteurs est alors faiblement perturbée, les concentrations des porteurs diffèrent peu de leur valeur à l'équilibre thermique, et leurs variations à partir de cette valeur à l'équilibre ont la même fréquence que le signal appliqué.

Selon les conditions définies précédemment, en prenant en compte le comportement volumique du cristal, sa capacité géométrique, une réaction de transfert de charge à l'électrode, et un processus de diffusion ou d'absorption, Macdonald et Franceschetti (76-82, 89-91) ont montré que la cellule entière pouvait être représenté par le schéma équivalent suivant :

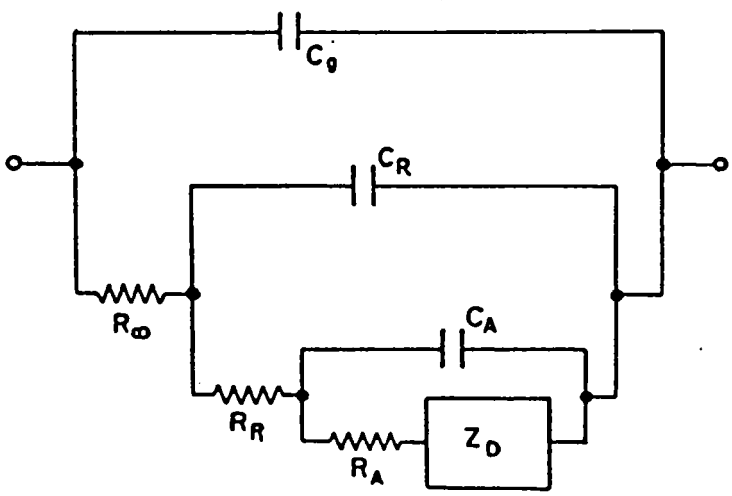


Figure IV-1
Schéma équivalent d'une cellule M|cristal|M

La capacité géométrique est $C_g = \varepsilon \frac{S}{l}$

(l= longueur inter-électrodes)

(S= section des électrodes)

la résistance volumique du cristal : $R = \frac{1}{\sigma} \frac{1}{S}$

(σ = conductivité que l'on cherche à déterminer)

$$R_R = \frac{2kT}{z^2 pe^2 p_o \, k_{1f}}$$ { résistance correspondant à la réaction de transfert de charge

k_{1f} est la vitesse de réaction, qui dépend exponentiellement de la température, R_R diminue quand T augmente.

$$C_R \neq \frac{\varepsilon S}{L_D}$$ { capacité correspondant à la réaction de transfert de charge

L_D = longueur de Debye de l'espèce dans la zone de charge d'espace.

R_A, C_A sont les résistance et capacitance correspondant à l'adsorption d'une espèce.

$Z = P (i\omega)^{-Q}$ est une impédance à angle de phase constant souvent représentative de la diffusion d'une espèce.

Si Q = 0 alors Z =R

Q = 1 " Z = 1/Cω

Q = 1/2 " Z est une "impédance de Warburg"

En pratique, la forme typique de la variation de l'impédance complexe correspondant à ce schéma équivalent, quand ω varie de 0 à l'∞, est donnée par la figure IV-2 :

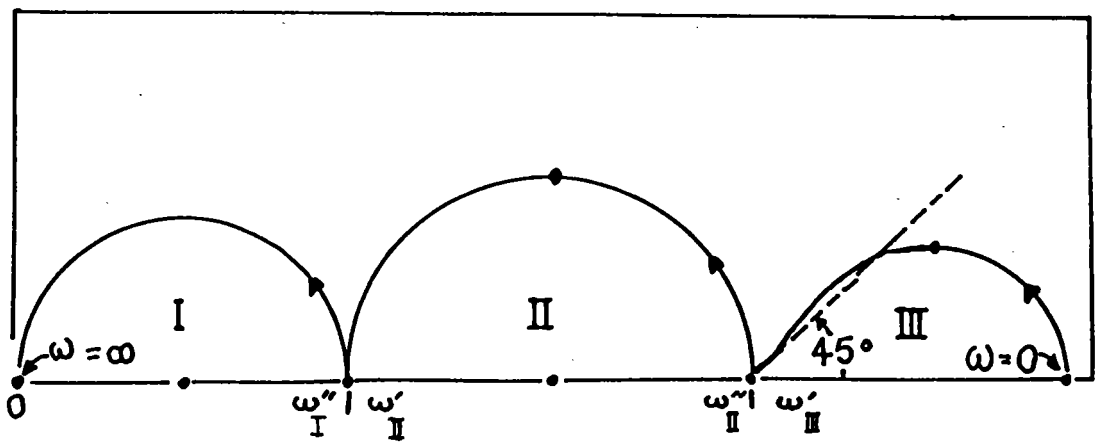


Figure IV-2

Impédance complexe d'une cellule M|cristal|M en fonction deω

L'admittance, qui est l'inverse de l'impédance, aura dans le plan complexe une représentation analogue, c'est-à-dire une série de demi-cercles. Le demi-cercle passant par l'origine correspondra aux basses fréquences et le point à l'origine de ce demi-cercle sera obtenu pour ω=0.

En général, les circuits sont bien découplés, avec des constantes de temps très différentes ($\tau_{i+1}/\tau_i > 10^3$). Dans ce cas, on a montré que le circuit de la figure IV-1 peut être

représenté par trois circuits "R-C parallèle" mis en série, où R peut être parfois remplacée par une impédance à angle de phase constant $Z=P(i\omega)^{-Q}$.

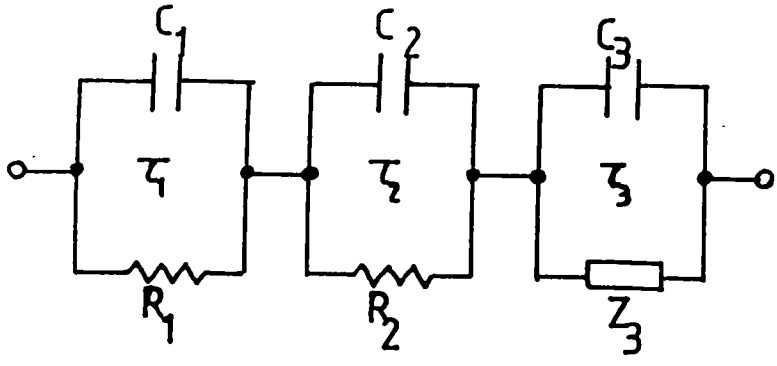


Figure IV-3
Schéma équivalent usuel d'une cellule M|cristal|M

Le circuit R_1-C_1 correspond aux propriétés volumiques du cristal, les circuits R_2-C_2 et Z_3-C_3 à différents phénomènes d'interface électrolyte-électrode(adsorption, diffusion, réaction de transfert de charge).

IV-2 ETUDE DU DIAGRAMME D'IMPEDANCE D'UNE CELLULE COMPOSEE D'UN MONOCRISTAL CONDUCTEUR IONIQUE HOMOGENE ET DE DEUX ELECTRODES IDENTIQUES

En haute fréquence, il apparaît le phénomène lié aux propriétés volumiques du cristal (conduction ionique) tandis que les phénomènes à plus basses fréquences, correspondant à

des vitesses de réaction plus lente, sont représentatifs des processus d'électrodes, avec :

$$\omega_{\text{transfert de charge à l'électrode}} > \omega_{\text{diffusion ou absorption}}$$

IV-2-1 Réponse de l'électrolyte

L'électrolyte est caractérisé par sa conductivité σ et sa constante diélectrique relative ε_r. Si un champ électrique E alternatif est appliqué de part et d'autre de l'électrolyte, le courant qui le traverse est :

$$i = (\sigma + j\omega \varepsilon_o \varepsilon_r)E$$

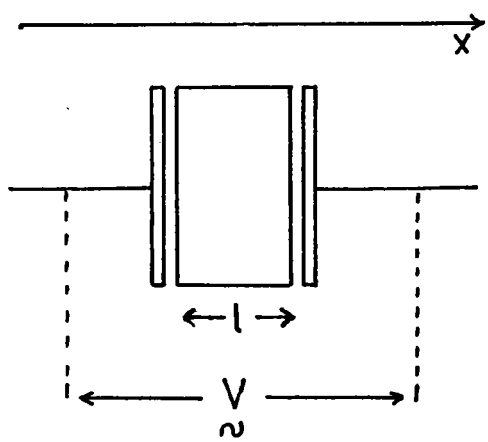


Figure IV-4

Représentation d'une cellule M|cristal|M

De plus, si on considère l'électrolyte comme homogène et isotrope, l'intégration des équations IV-5 et IV-6 en fonction de x nous donne l'impédance du système :

$$Z(\omega) = \frac{R}{1+jRC_g\omega}$$

(l= longueur inter-électrodes)

(S= section des électrodes)

où $R = \frac{1}{\sigma}\frac{l}{S}$ est la résistance volumique de l'échantillon

$C_g = \varepsilon_o \varepsilon_r \frac{S}{l}$ la capacité géométrique de la cellule

ε_r est la partie réelle de la constante diélectrique du milieu.

Dans le plan complexe, la représentation de la variation d'impédance d'un circuit R-C parallèle, quand la fréquence varie, est un demi-cercle centré sur l'axe des réels, et passant par l'origine (figure IV-5).

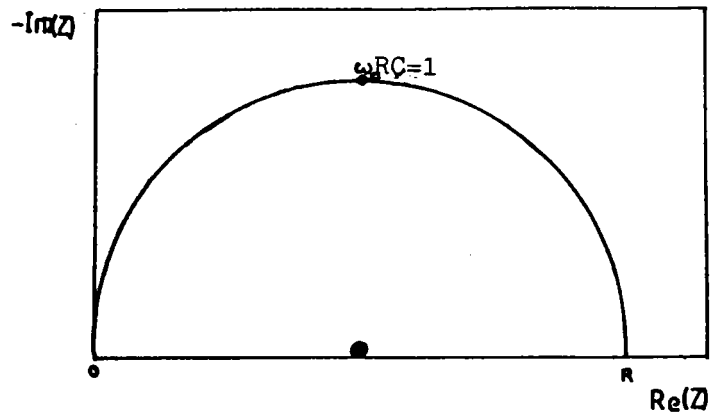


Figure IV-5
Diagramme d'impédance complexe correspondant à un circuit R-C parallèle.

La fréquence correspondant au sommet du demi-cercle est telle que $\omega_o RC=1$, ce qui donne :

$$\omega_o = \frac{1}{RC}$$

Pour le cercle I, qui correspond à la réponse propre de l'électrolyte, nous avons :

$$\omega_{oI} = \frac{1}{RC_g} = \frac{\sigma}{\varepsilon_o \varepsilon_r}$$

En général, ε_r varie peu en fonction de la température et de la fréquence, ω_{oI} suit donc la loi de variation de la conductivité (87).

La constante de temps caractéristique du circuit est égale à :

$$\tau_1 = \frac{1}{\omega_{oI}}$$

τ_1 est appelée "temps de relaxation de conduction" par similitude avec les phénomènes de relaxation des diélectriques, mais son ordre de grandeur est totalement différent.

Sur le diagramme représenté par la figure IV-2, le cercle I correspond aux propriétés volumiques du cristal, la résistance volumique est donnée par l'intersection pour les basses fréquences de ce demi-cercle avec l'axe des réels.

Une des particularités de cet arc de cercle est que, bien souvent, son centre est situé au-dessous de l'axe des réels (figure IV-6).

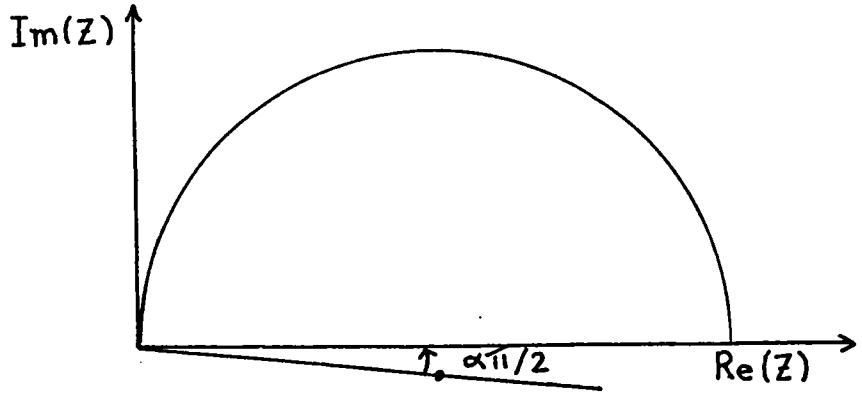


Figure IV-6

Représentation schématique d'un arc de cercle décentré

La droite joignant l'origine au centre du demi-cercle forme un angle $\alpha\pi/2$ avec l'axe des réels, et l'impédance est alors égale à :

$$Z(\omega) = \frac{R}{(1+j\omega\tau)^{(1-\alpha)}}$$

Le terme α est lié à la dispersion des temps de relaxation autour de la valeur moyenne τ .

Cette déviation d'un processus de relaxation peut être attribuée à une possible hétérogénéité du matériau étudié. Des fluctuations locales de composition conduisent à des fluctuations de conductivité σ ou de constante diélectrique ε_r. Jonscher (88,92,93) considère que c'est une propriété microscopique des conducteurs ioniques, résultant de la relaxation des nuages électroniques lors d'un déplacement ionique.

IV-2-2 Réponse de l'interface électrolyte-électrode

L'interprétation de cette réponse est très complexe, car il existe un grand nombre de réactions d'électrodes possibles : réaction de transfert de charge, adsorption, désorption, dissociation, diffusion ... et chaque fois dépendant de la nature du métal déposé sur l'électrolyte.

A chaque phénomène d'interface correspond une courbe caractéristique dans le plan complexe (droite perpendiculaire, droite à 45°, arc de cercle).

IV-2-3 Méthodologie d'exploitation des diagrammes d'impédance

Comme un diagramme d'impédance complet d'une cellule M|conducteur ionique|M se compose de plusieurs parties suivant la fréquence du signal employé ($0 < f \leqslant 10^{13}$Hz), ceci nécessite souvent l'emploi de plusieurs appareillages, afin d'obtenir toutes les contributions.

Une autre difficulté importante vient de ce que, à température donnée, on ne peut généralement pas observer la totalité de la réponse de la cellule. Quand la température augmente, la partie observable du diagramme d'impédance se déplace vers les basses fréquences.

Les processus les plus rapides (propriétés volumiques) sont plus facilement observables à basse température, et les phénomènes plus lents (processus d'électrode) à haute température (95).

Il est donc nécessaire d'explorer la réponse d'une cellule sur une grande étendue de fréquences et de températures.

IV-2-3-1 Identification de l'arc de cercle I représentatif des propriétés volumiques du cristal

C'est l'arc de cercle obtenu à hautes fréquences et bien caractérisé à basse température. La corde qu'il sous-

tend sur l'axe des réels donne la valeur de la résistance volumique du cristal étudié, d'où l'on peut déduire la valeur de la conductivité. Dans un conducteur ionique, la conductivité augmente avec la température, la résistance diminue, nous devons donc observer une diminution du rayon de l'arc de cercle I avec la température.

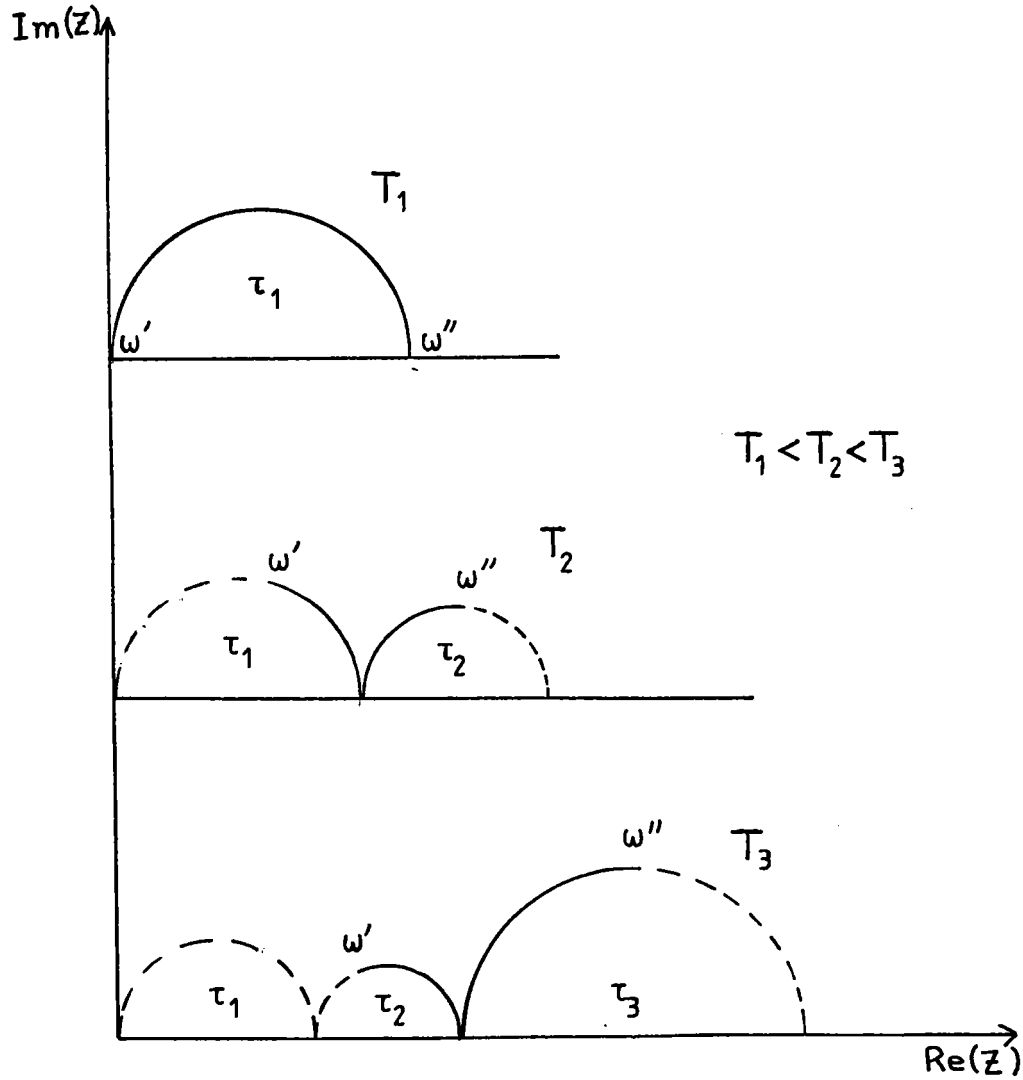


Figure IV-7

Evolution d'un diagramme d'impédance en fonction de la température(l'écart$\omega'-\omega''$dépend de l'appareillage utilisé)

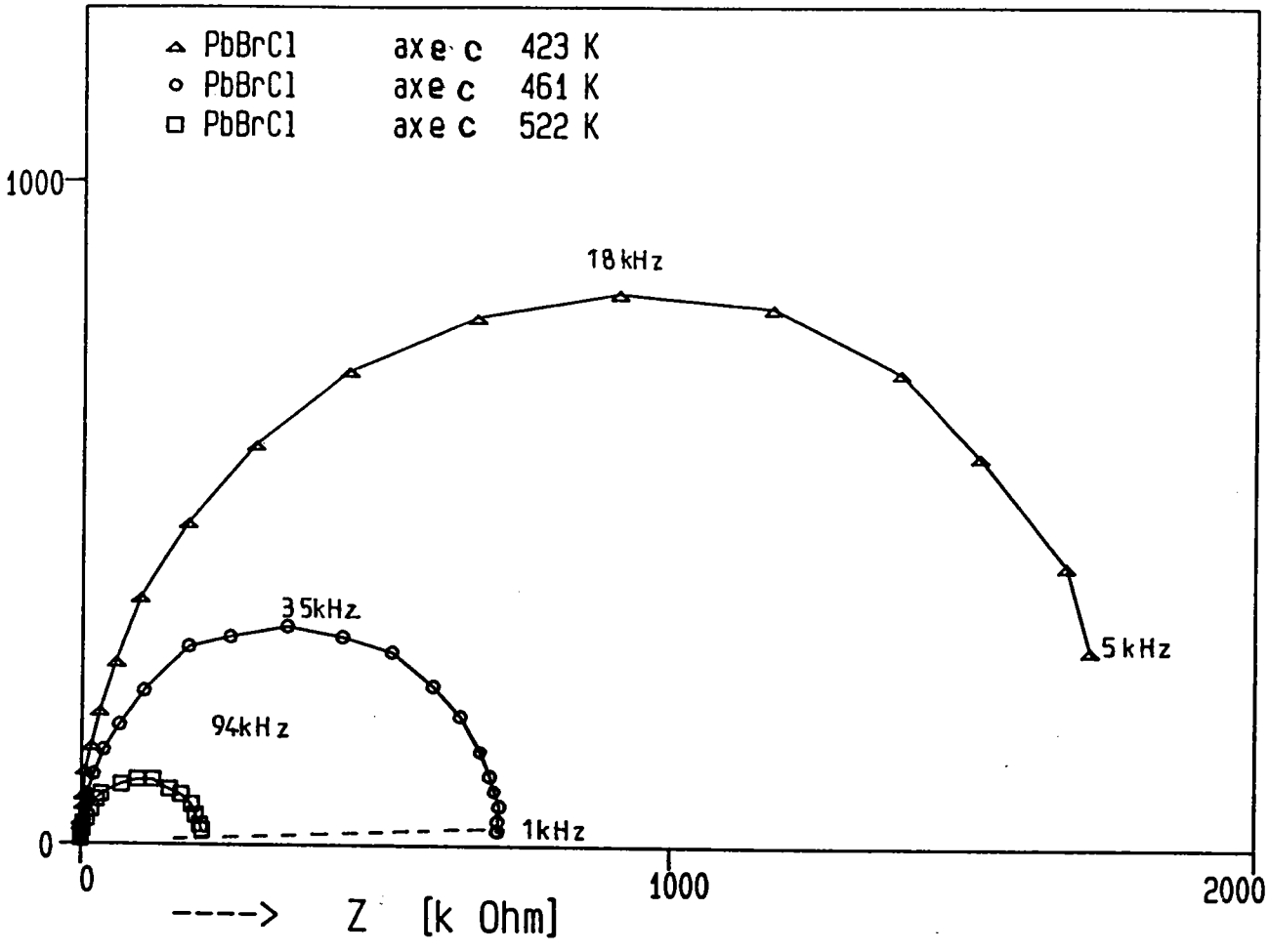


Figure IV-8

Evolution de l'arc de cercle "hautes fréquences" en fonction de la température.

Les propriétés volumiques sont proportionnelles aux dimensions géométriques de la cellule : nous pouvons donc contrôler si la résistance R varie bien proportionnellement au rapport 1/S (appelé facteur géométrique de l'échantillon), à température constante.

Nous avons aussi vérifié que, en changeant la valeur de la tension appliquée (20 mV à 200 mV) toujours dans le cas d'un signal de faible amplitude, l'arc de cercle I demeure inchangé pour une même température.

Une autre méthode consiste à changer la nature des électrodes : seul le demi-cercle "hautes fréquences" ne doit pas changer. Nous avons étudié des cellules à électrodes de graphite et d'argent, pour lesquelles les réactions électrochimiques impliquant les ions halogènes sont fondamentalement différentes.

Enfin, nous avons déjà dit que la constante de temps τ_o, et donc ω_o, était caractéristique du phénomène représenté par l'arc de cercle étudié. En particulier, pour l'arc de cercle "hautes fréquences", ω_o (87,94) varie comme :

$$\omega_o = \frac{\sigma}{\varepsilon_o \varepsilon_r} e^{-E_a/kT}$$

E_a=énergie d'activation du phénomène étudié

Si nous portons en coordonnées d'Arrhénius log ($\omega_o T$) en fonction de 1/T , nous devons obtenir une droite dont la pente nous donnera une énergie d'activation identique à celle déterminée à l'aide de la conductivité(log (σT) = f (1/T)) (figure IV-19).

IV-2-3-2 Identification des arcs de cercle représentatifs de l'interface électrolyte-électrodes.

Suivant la nature de l'électrode, il existera un ou deux arcs de cercle, plus ou moins bien définis et décentrés. Ces arcs de cercle sont représentatifs des phénomènes intervenant aux électrodes, ce que nous pouvons mettre en évidence en changeant la nature des électrodes , ou les conditions d'expérience (ddp appliquée, pression de l'atmosphère ambiante).

IV-2-3-3 Expression analytique d'un arc de cercle décentré (87-94)

Les demi-cercles apparaissant dans les diagrammes d'impédance, tant en haute fréquence qu'en basse fréquence, peuvent être décentrés.

Nous exposons ici la méthodologie nécessaire pour atteindre les valeurs de la pulsation caractéristique ω_o et l'angle de décentrage $\alpha\pi/2$.

L'impédance complexe conjuguée (figure IV-9) correspondant à un demi-cercle décentré s'écrit :

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - j\, Z''(\omega)$$

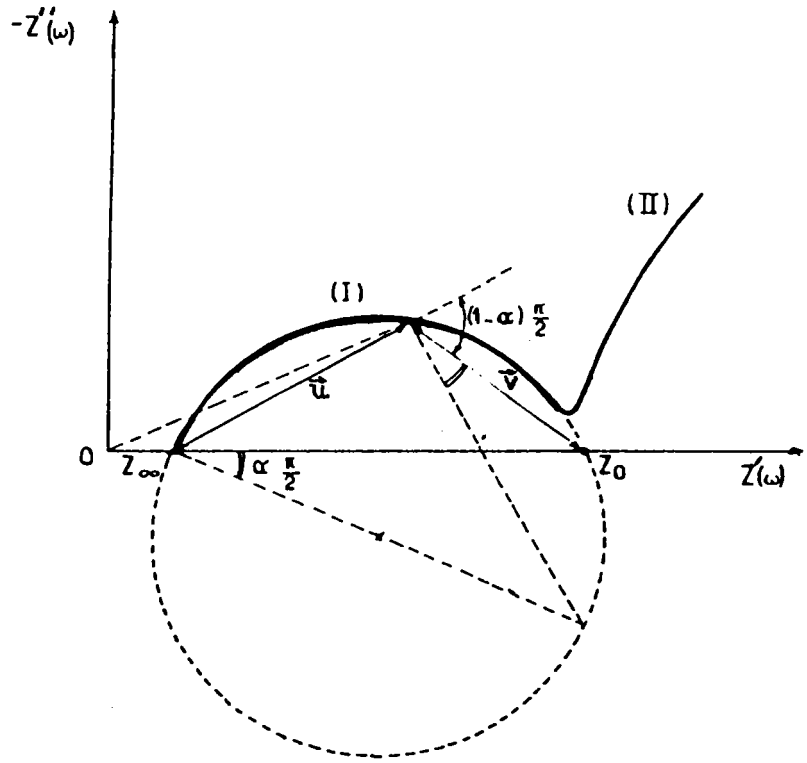


Figure IV-9

Représentation analytique d'un arc de cercle décentré

Soient Z_o et Z_∞ les points d'intersection de l'arc de cercle avec l'axe des réels. Les vecteurs $\vec{u}$ et $\vec{v}$ du plan complexe sont tels que :

$$\vec{Z}(\omega) = \vec{Z}_\infty + \vec{u}$$

$$\vec{Z}_o(\omega) = \vec{Z}_{(\omega)} + \vec{v}$$

L'angle formé par les vecteurs $\vec{u}$ et $\vec{v}$ est indépendant de la fréquence, il est égal à $(1-\alpha)\pi/2$.

On peut alors définir $\vec{v}$ à partir de $\vec{u}$ par la relation :

$$\vec{v} = \vec{u} \frac{|v|}{|u|} \left\{ \cos\left[(1-\alpha)\pi/2\right] - j \sin\left[(1-\alpha)\pi/2\right] \right\}$$

$$= \frac{\vec{u}}{|u|} |v| \; e^{-j(1-\alpha)\pi/2}$$

où $\frac{\vec{u}}{|u|}$ représente le vecteur unitaire de $\vec{u}$.

Nous avons d'autre part la relation vectorielle :

$$\vec{Z}_o - \vec{Z}_\infty = \vec{u} + \vec{v} = \vec{u}\left(1 + e^{-j(1-\alpha)\pi/2} \frac{|v|}{|u|}\right)$$

Le rapport $\frac{|v|}{|u|}$ est une fonction de ω, de la forme :

$$\frac{|v|}{|u|} = K \omega^{1-\alpha}$$

La représentation de $\ln \frac{|v|}{|u|}$ en fonction de $\ln \omega$ est une droite de pente $(1-\alpha)$. En particulier, pour $\frac{|v|}{|u|} = 1$, qui correspond à la valeur $\omega = \omega_o$ du sommet de l'arc de cercle, $\ln \frac{|v|}{|u|}$ s'annule, (ce qui entraîne $K = 1/\omega_o^{1-\alpha} = \tau_o^{1-\alpha}$). Cette étude nous permet de déterminer ω_o et l'angle de décentrage $\alpha\pi/2$ (figure IV-18).

On a donc :

$$\frac{|v|}{|u|} = (\omega\tau_o)^{1-\alpha}$$

Ce qui donne :

$$\vec{u} = \frac{\vec{Z_o} - \vec{Z_\infty}}{1+e^{-j(1-\alpha)\pi/2}\ (\omega\tau_o)^{1-\alpha}}$$

et $\vec{Z}(\omega) = \vec{Z_\infty} + \vec{\bar{u}}$ ($\vec{\bar{u}}$ complexe conjugué de $\vec{u}$)

$$\vec{Z(\omega)} = \vec{Z_\infty} + \frac{\vec{Z_o} - \vec{Z_\infty}}{1+e^{-j(1-\alpha)\pi/2}\ (\omega\tau_o)^{1-\alpha}}$$

ou encore :

$$\vec{Z}(\omega) = \vec{Z_\infty} + \frac{\vec{Z_o} - \vec{Z_\infty}}{1 + (j\omega\tau_o)^{1-\alpha}}$$

IV-3 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

IV-3-1 Préparation de la cellule

Des disques plans monocristallins obtenus après double clivage ont été orientés par diffraction de Laue. Puis ces échantillons, sur la tête goniométrique, ont été coupés en

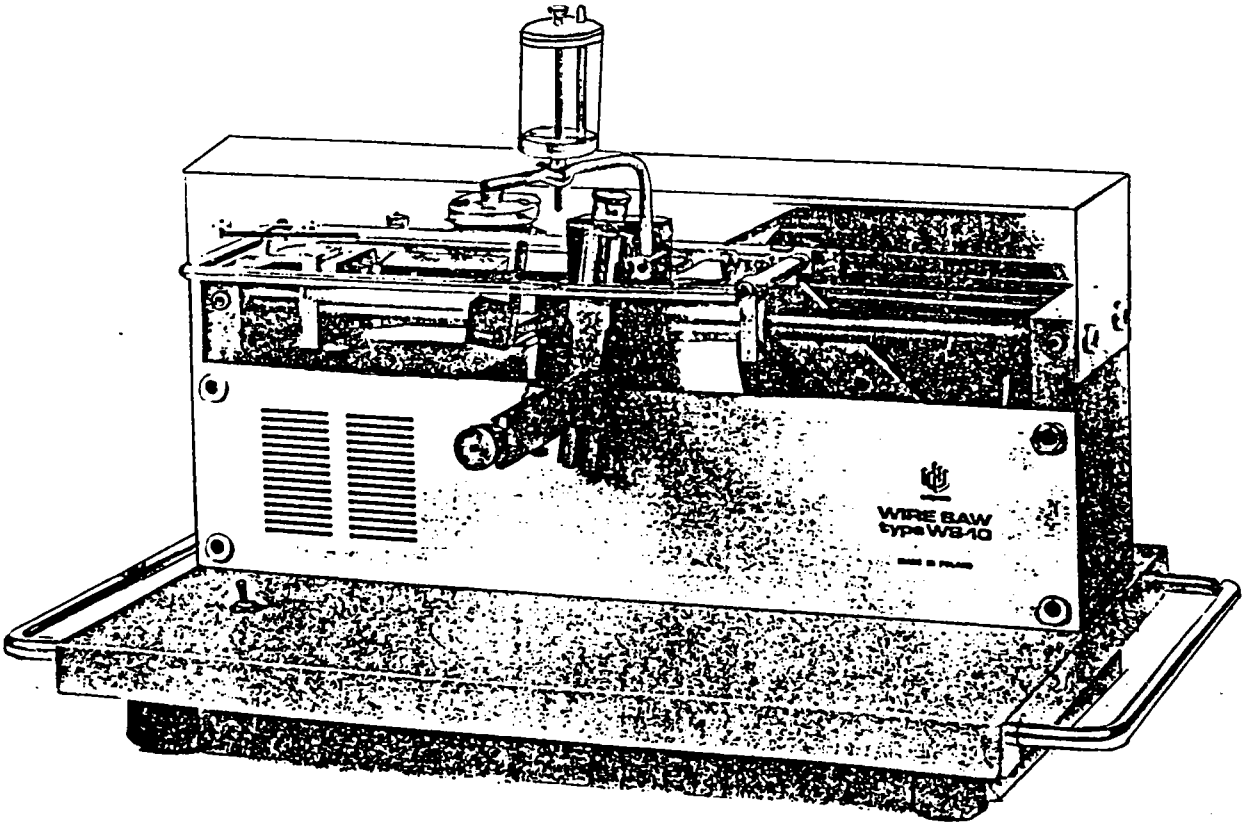


Figure IV-10

Scie à fil à tête goniométrique

forme de parallélépipède dont les axes étaient les trois axes cristallographiques. Nous avons pris bien soin à ce que l'axe selon lequel la conductivité devait être mesurée corresponde à la plus faible épaisseur : de l'ordre de 1 mm, alors que les deux autres dimensions du parallélépipède étaient de l'ordre de 2 à 3 mm pour l'un, 4 à 5 mm pour l'autre.

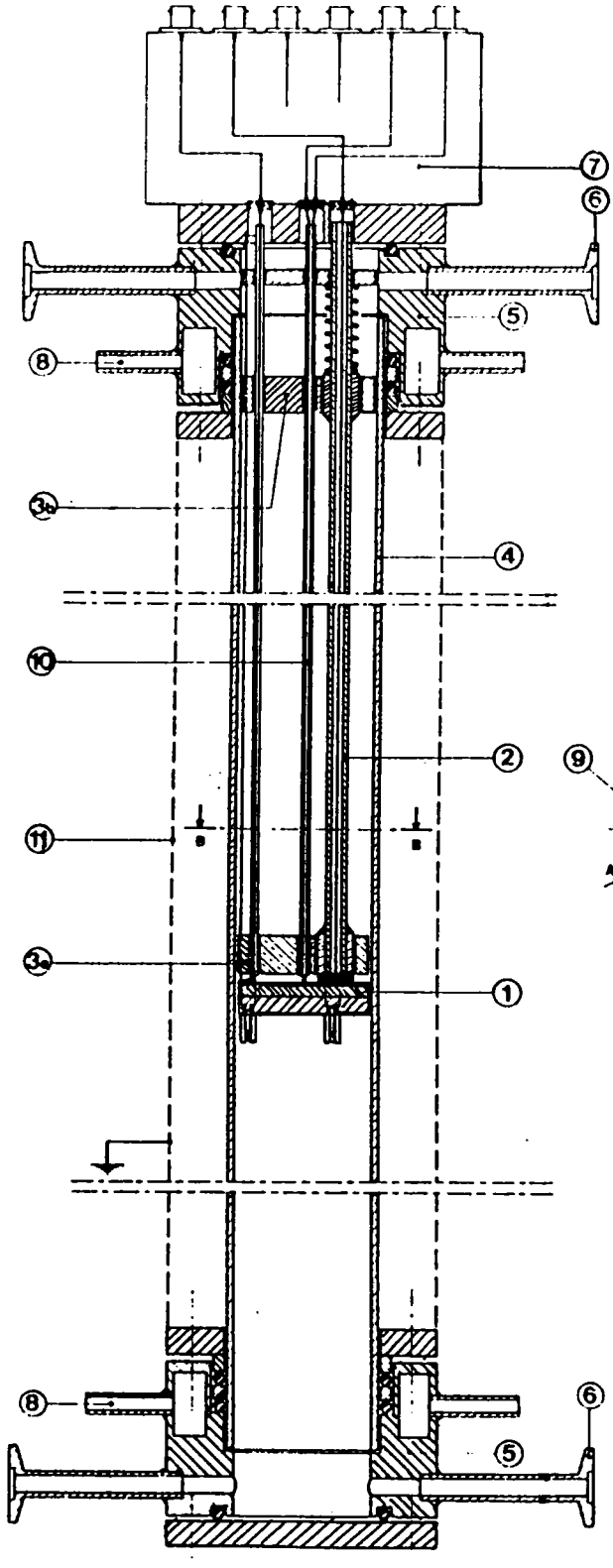
Les électrodes étaient constituées de dépôts métalliques obtenus à partir d'une laque contenant de fines particules du métal à déposer dispersées dans un liant organique. Nous avons employé des électrodes d'argent (Degussa) et de graphite (Aquadag).

Après dépôt des électrodes, l'échantillon est disposé entre deux disques de platine assurant une bonne distribution de courant.

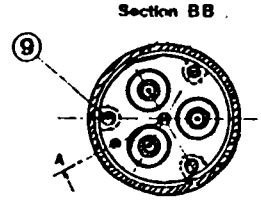
IV-3-2 Montage expérimental

Il est constitué essentiellement par un four électrique et une cellule de mesure (figure IV-11) ; celle-ci permet la mesure simultanée de l'impédance, dans les mêmes conditions de température et de composition de l'atmosphère gazeuse, de trois échantillons différents. Afin d'assurer des contacts électriques corrects chaque échantillon (1) est pressé contre une même plaque de platine (contre- électrode commune) par un disque de platine de diamètre légèrement

Coupe AA



Section BB



1) Porte-échantillon : la partie supérieure est une plaque de platine isolée électriquement du support en acier inoxydable par un disque d'alumine.

2) Amenée supérieure de courant et ressort de pressage. 3) Pièces en alumine (a) et acier inoxydable, b) assurant le guidage des amenées de courant. 4) Gaine d'alumine. 5) Têtes en acier inoxydable. 6) Circuit de gaz. 7) Passages électriques étanches. 8) Circuit d'eau de refroidissement. 9) Tiges support en acier inoxydable. 10) Thermocouple. 11) Ecran électrique.

Figure IV-11

Four et cellule de mesure

supérieur à celui de l'échantillon. L'étanchéité entre les différents éléments céramiques et métalliques du montage est assurée au moyen de joints toriques (8) en viton qui peuvent supporter sans détérioration des températures de 150°C. Le dispositif (6) permet de faire circuler une atmosphère gazeuse à l'intérieur du tube d'alumine (4). Ce tube d'alumine est entouré d'un grillage métallique (11) relié à la terre.

Nos mesures ont été effectuées sous atmosphères d'argon ou d'azote secs.

La figure IV-11 présente le four employé au Laboratoire du Ionique et d'Electrochimie de Grenoble. Celui utilisé au Laboratoire de l'Etat Solide de l'Université d'Utrecht est de même type.

IV-3-3 Appareillage de mesure

La mesure d'une impédance complexe se fait à l'aide d'un analyseur de fonctions de transfert.

Pour les mesures en "hautes fréquences", nous avons utilisé un analyseur d'impédance Hewlett-Packard 4192 A, qui délivre un courant alternatif de fréquence variant de 5Hz à 13 MHz ; Cet appareil est relié à un calculateur Hewlett-Packard 9825 A et une table traçante Hewlett-Packard 9872A. La tension d'attaque a une valeur de 5 mV à 1.1V, elle est variable par pas de 1 mV. Le balayage en fréquence peut être

manuel ou automatique. La résolution est de 1Ω pour 10 kΩ. L'impédance d'entrée peut avoir une valeur comprise entre 100Ω et 1MΩ.

Pour les mesures en "basses fréquences", nous avons utilisé un analyseur de fonction de transfert Schlumberger Solartron type 1172, qui délivre un signal alternatif de fréquence variant entre 10^4 et 10^{-3} Hz.

Il est constitué essentiellement par :

- un générateur de signaux fournissant un signal alternatif, d'amplitude et de fréquence connues et programmables.
- un corrélateur avec détection synchrone qui analyse la réponse du système constitué par la cellule, par comparaison avec le signal d'entrée.

Cet appareil a l'avantage d'éliminer les harmoniques et d'atténuer les effets de bruit de fond. Il n'est cependant bien adapté qu'à des impédances inférieures à 10 kΩ.

IV-4 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons étudié des cellules $M|PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}|M$ pour les trois directions cristallographiques. L'étude selon l'axe b a été faite en utilisant des électrodes de graphite et d'argent. L'étude selon les axes a et c a été faite en utilisant uniquement des électrodes de graphite.

IV-4-1 Diagrammes d'impédance "hautes fréquences"

Ces diagrammes d'impédance ont été obtenus pour des fréquences variant de 13MHz à 5Hz, avec 7 points de mesure par décade, et une tension d'entrée égale à 30 mV.

IV-4-1-1 Etude selon l'axe b

a- Electrodes de graphite A partir d'une température de l'ordre de 120°C jusqu'à une température de l'ordre de $0.75T_{fusion}$, nous avons obtenu, en équilibre thermique, un seul demi-cercle très peu décentré(figure IV-12), quelle que soit la composition du cristal (cristaux de base ou mixtes). On peut cependant noter l'amorce d'une autre réponse aux basses fréquences.

La taille de ces demi-cercles décroît avec la température. Le point d'intersection "basses fréquences" avec l'axe des réels correspond à une grande gamme de fréquences (3 à 5 décades).

b- Electrodes d'argent Pour de mêmes essais, mais avec des électrodes d'argent, nous avons obtenu des demi-cercles identiques, très peu décentrés, mais avec une nette distorsion dans la partie "basse fréquence", qui tend à diminuer quand la température augmente.

L'intersection pour les basses fréquences avec l'axe des réels reste fixe et nous n'observons pas d'amorce d'une

seconde réponse correspondant à des phénomènes plus "basses fréquences".

IV-4-1-2 Etude selon les axes a et c.

Toutes les cellules étudiées avaient des électrodes de graphite ; elles présentent le même demi-cercle, très peu décentré, comme pour l'étude selon l'axe b(figure IV-13).

Les demi-cercles diminuent lorsque la température augmente ; on observe souvent l'amorce d'une réponse à basse fréquence, bien que l'intersection du demi-cercle avec l'axe des réels corresponde également à une grande gamme de fréquences.

IV-4-2 Diagrammes d'impédance "bassesfréquences"

Les diagrammes d'impédance ont tous une fréquence variant de 65 kHz à 10 mHz, avec 7 points de mesure par décade, et une tension d'alimentation égale à 25 mV.

Nous n'avons obtenu ces diagrammes qu'à température élevée, aussi dans la plupart des cas n'avons-nous qu'un seul diagramme pour une composition donnée.

La résistance de l'échantillon est alors obtenue à l'intersection haute fréquence de ce diagramme avec l'axe des réels.

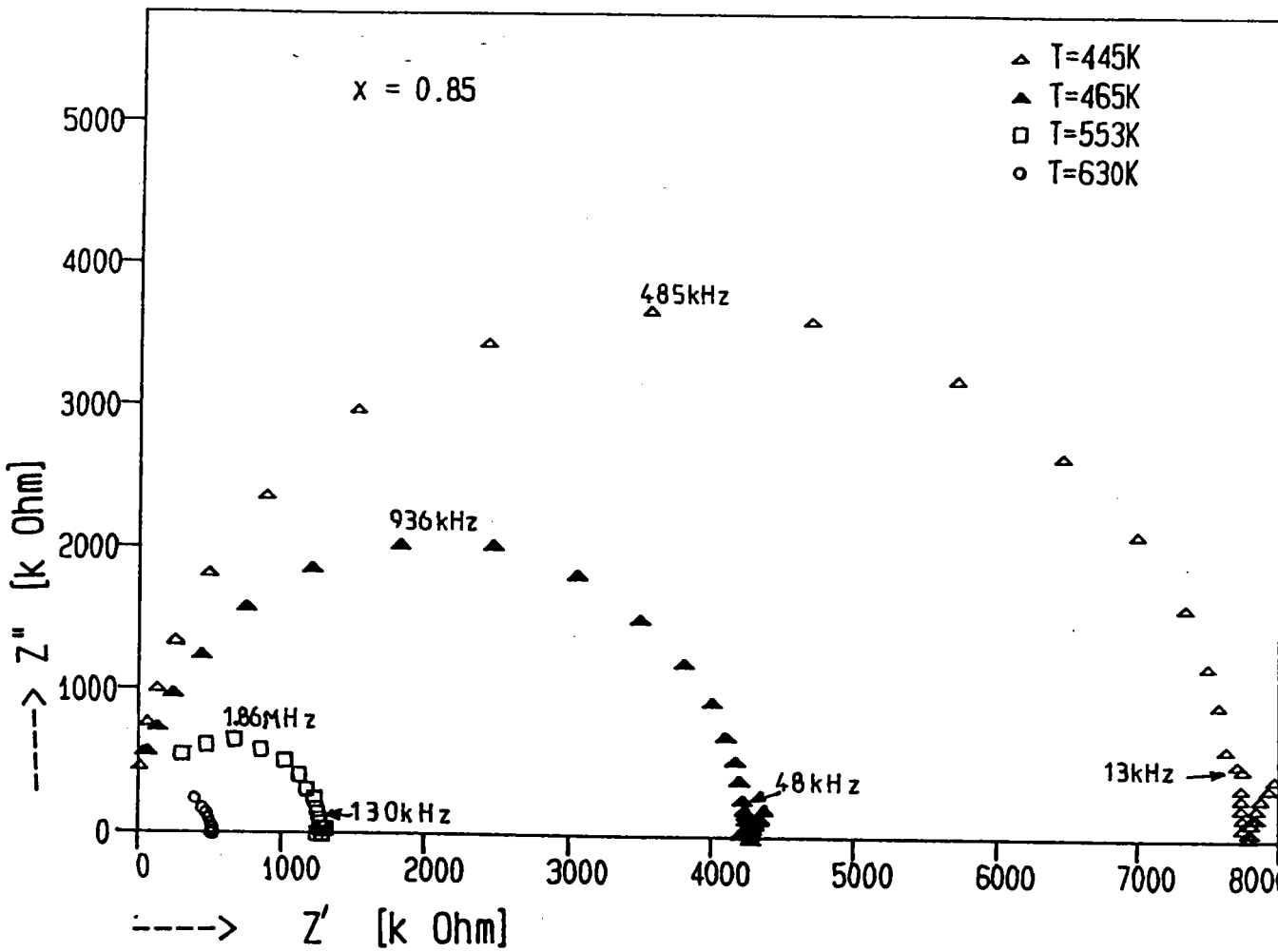


Figure IV-12

Diagrammes d'impédance "hautes fréquences" (axe b).

a- Electrodes de graphite

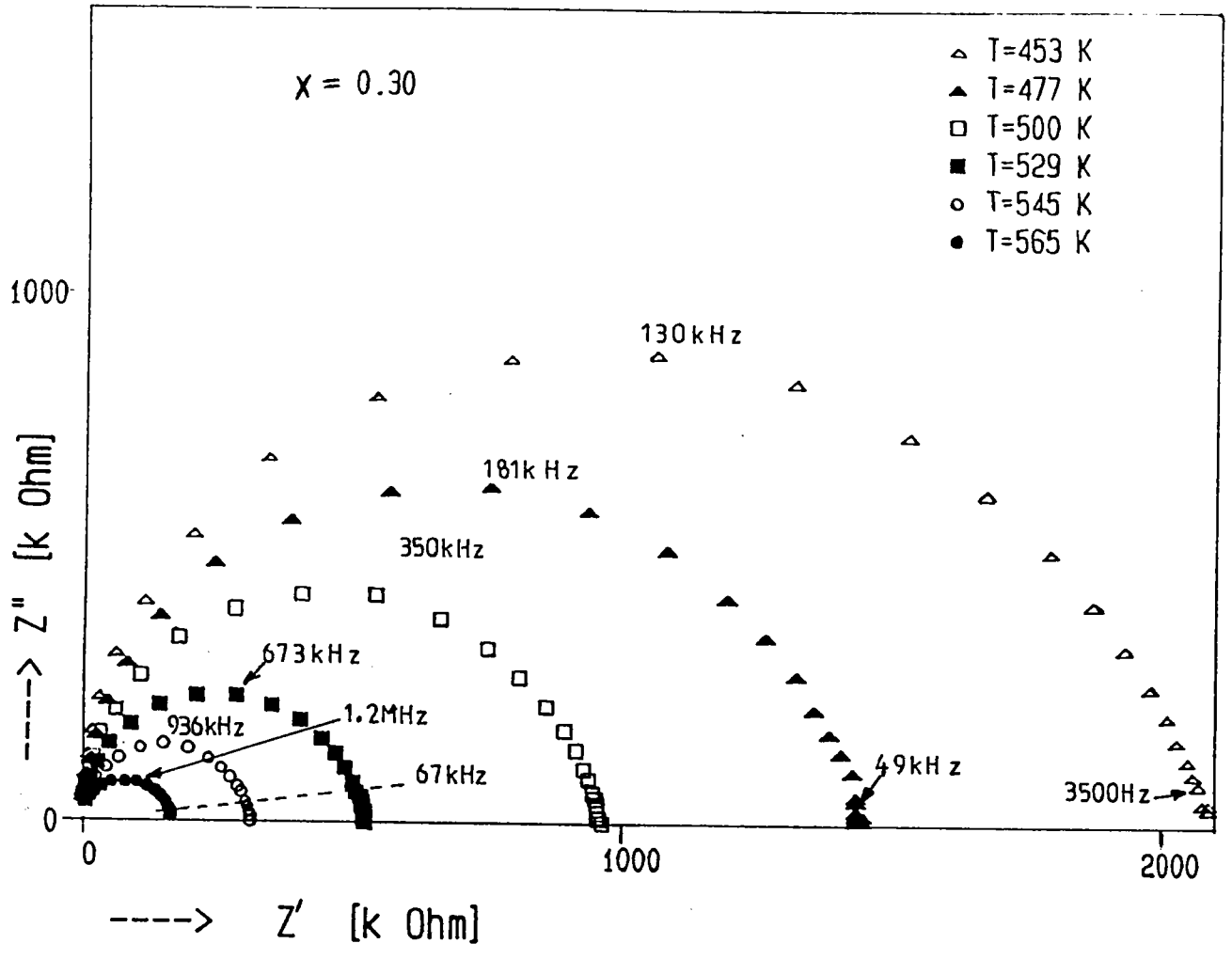


Figure IV-12

Diagrammes d'impédance "hautes fréquences"

(axe b).

b- Electrodes d'argent

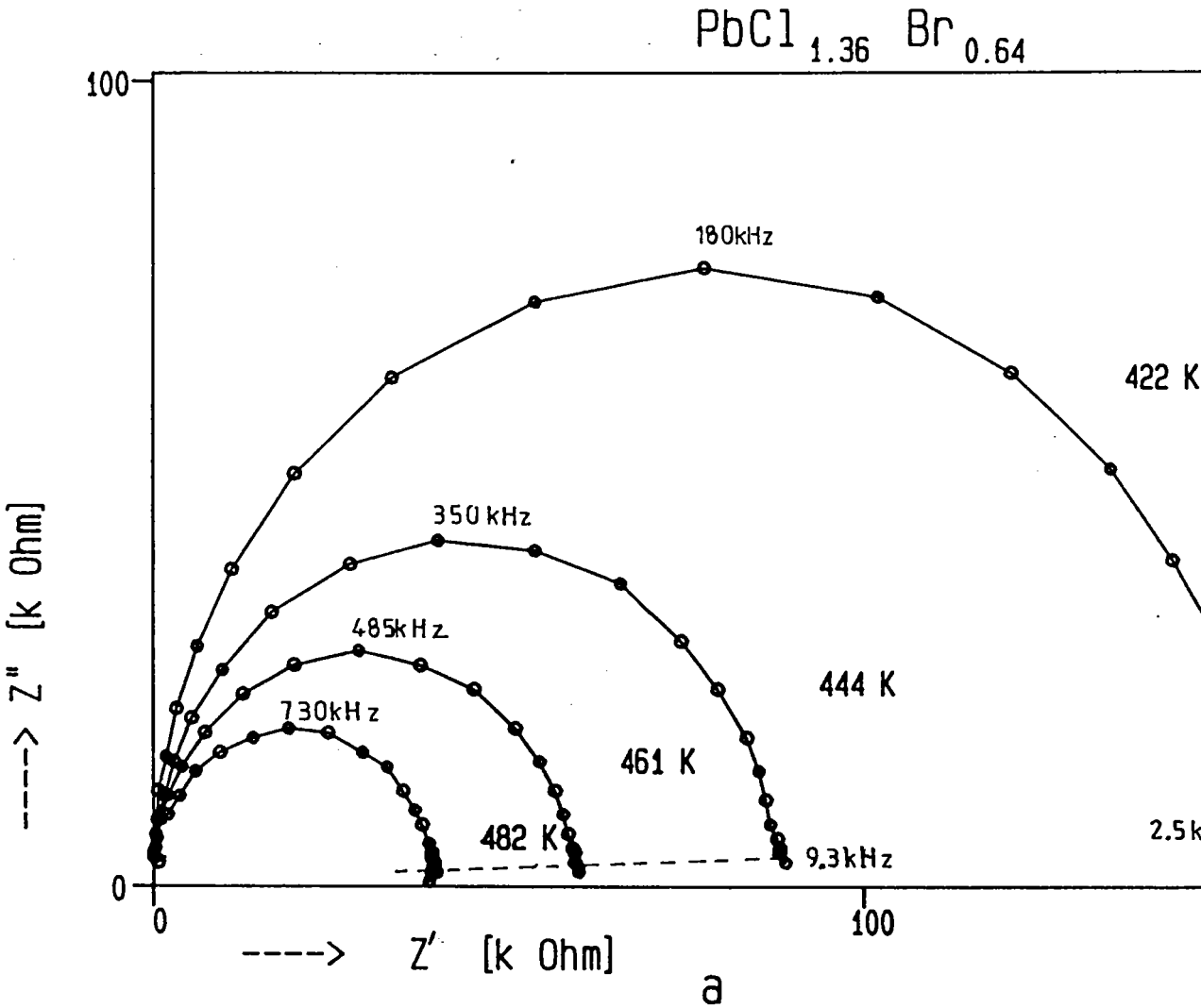


Figure IV-13

Diagrammes d'impédance "hautes fréquences"

a- axe a

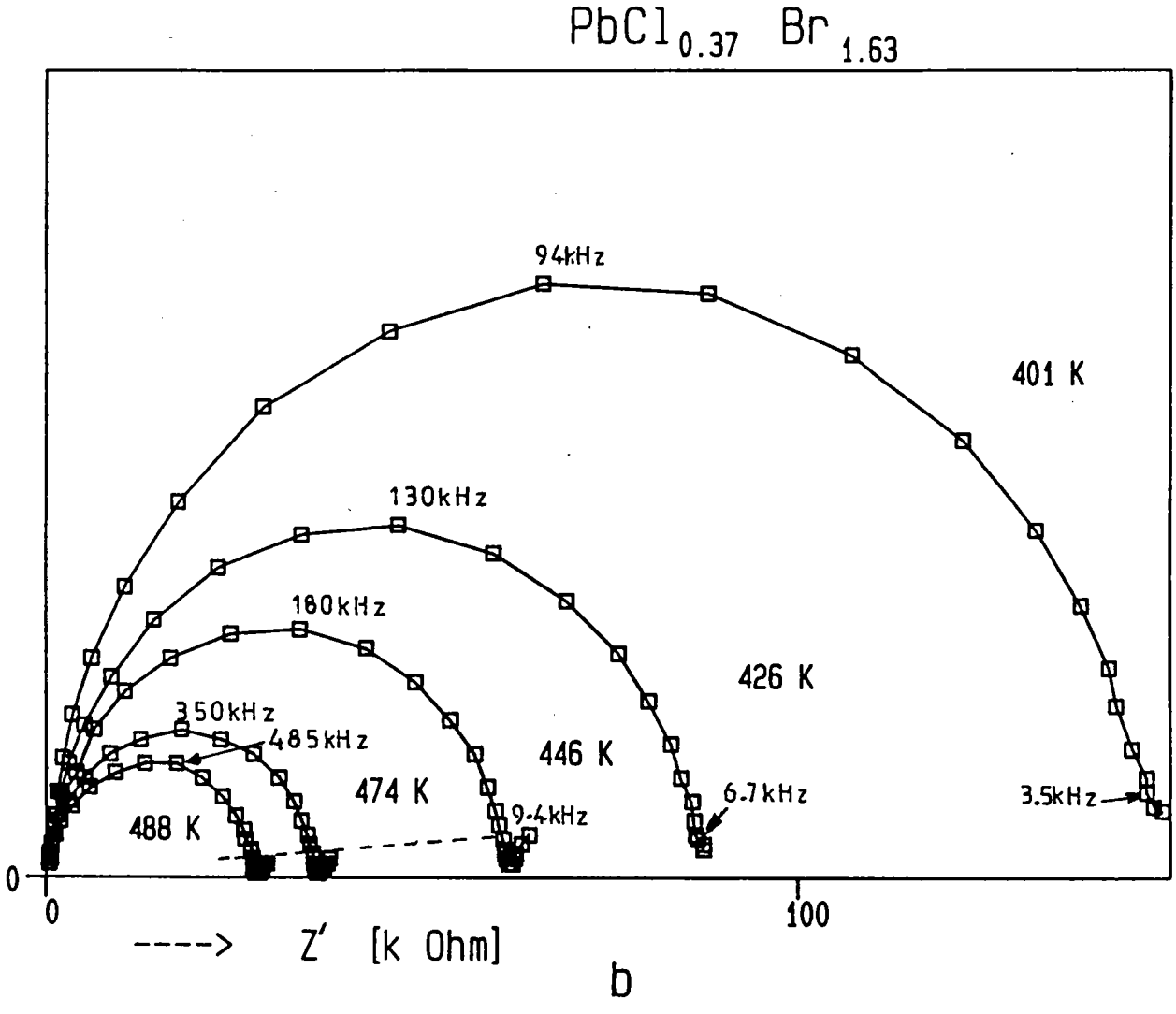


Figure IV-13

Diagrammes d'impédance "hautes fréquences"

b- axe c

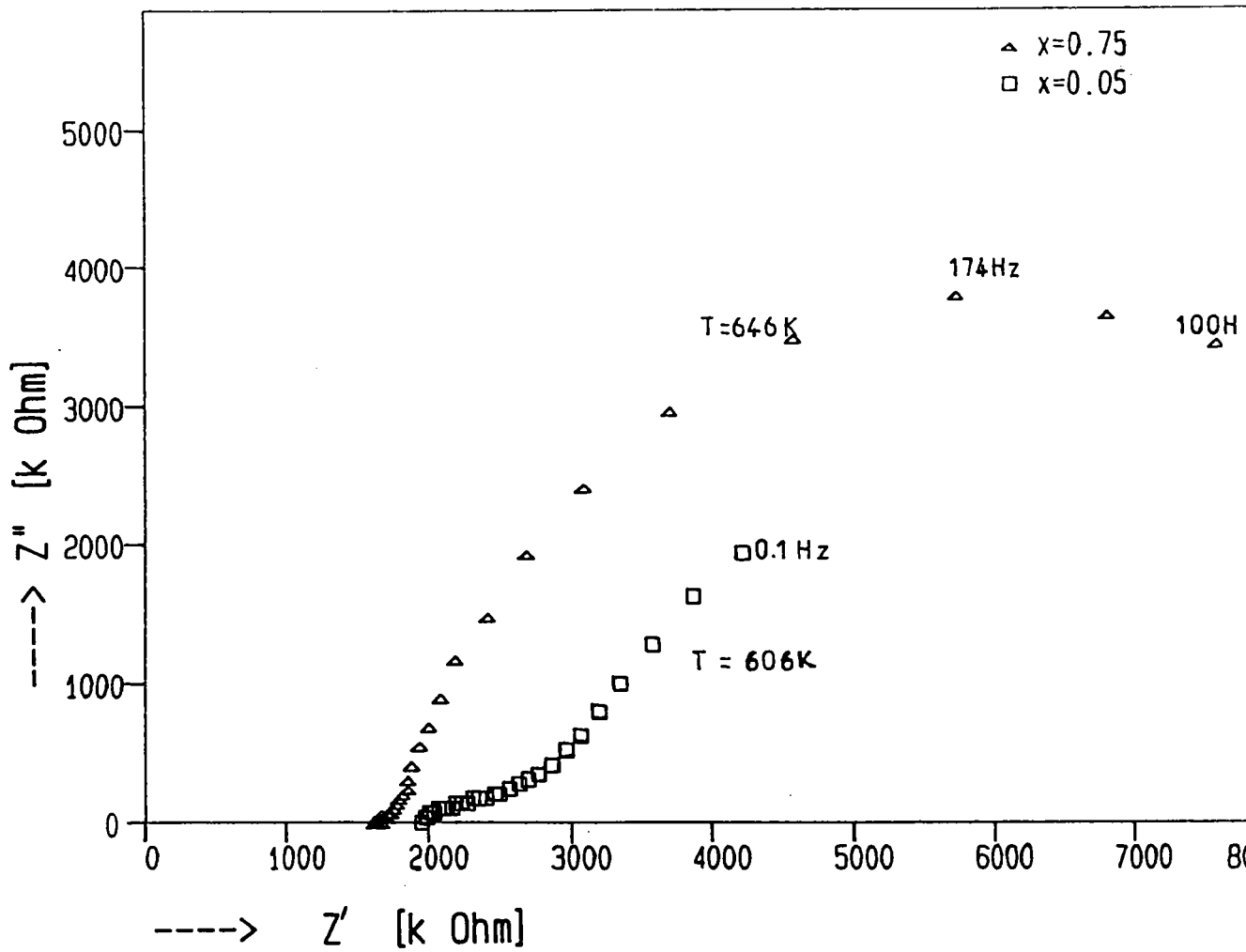


Figure IV-14

Diagrammes d'impédance "basses fréquences" de la cellule $|C\ PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}|\ C$ (axe b)

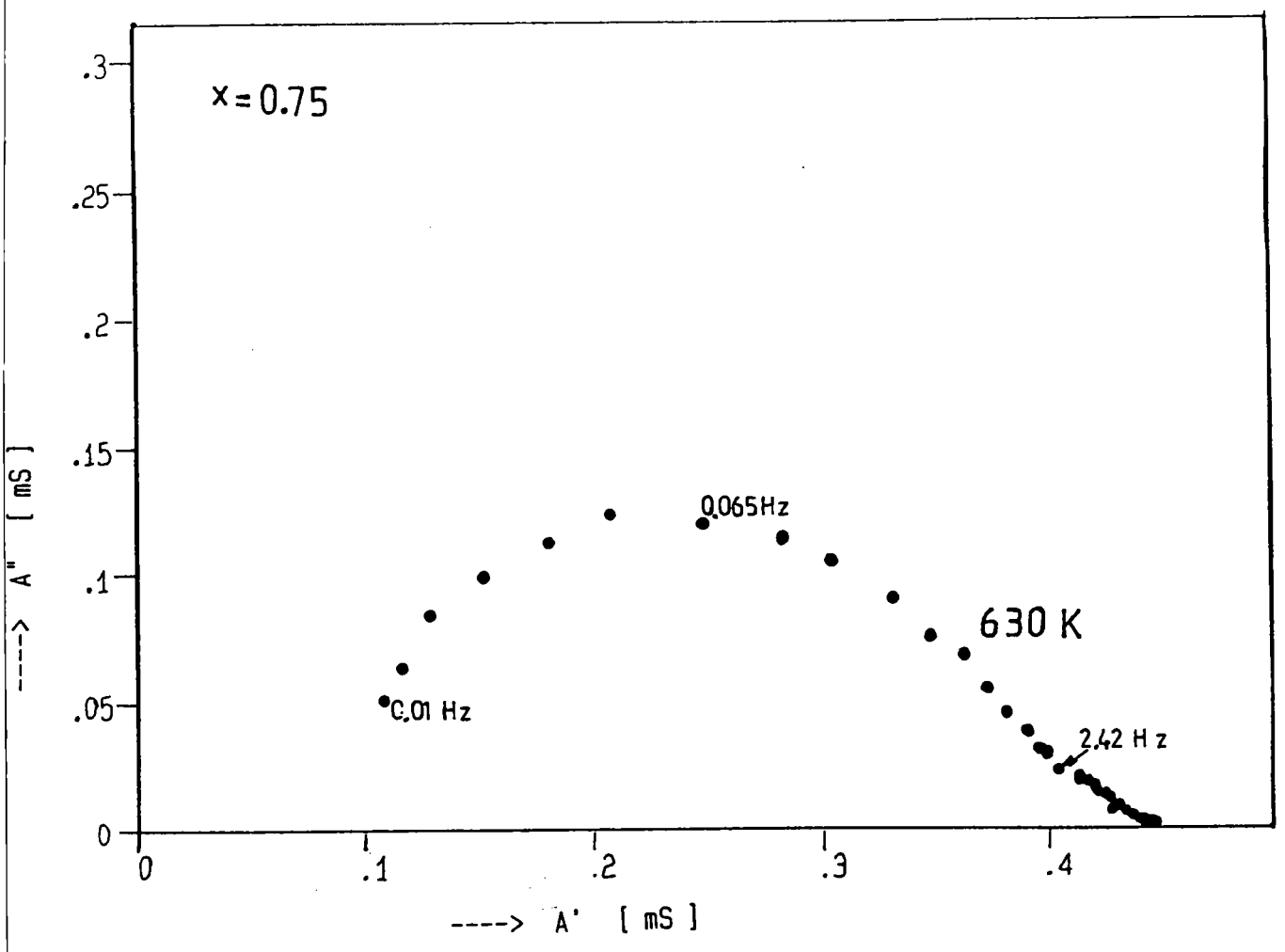


Figure IV-15

Diagrammes d'admittance "basses fréquences" de la cellule C$|PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}|$ C (axe b)

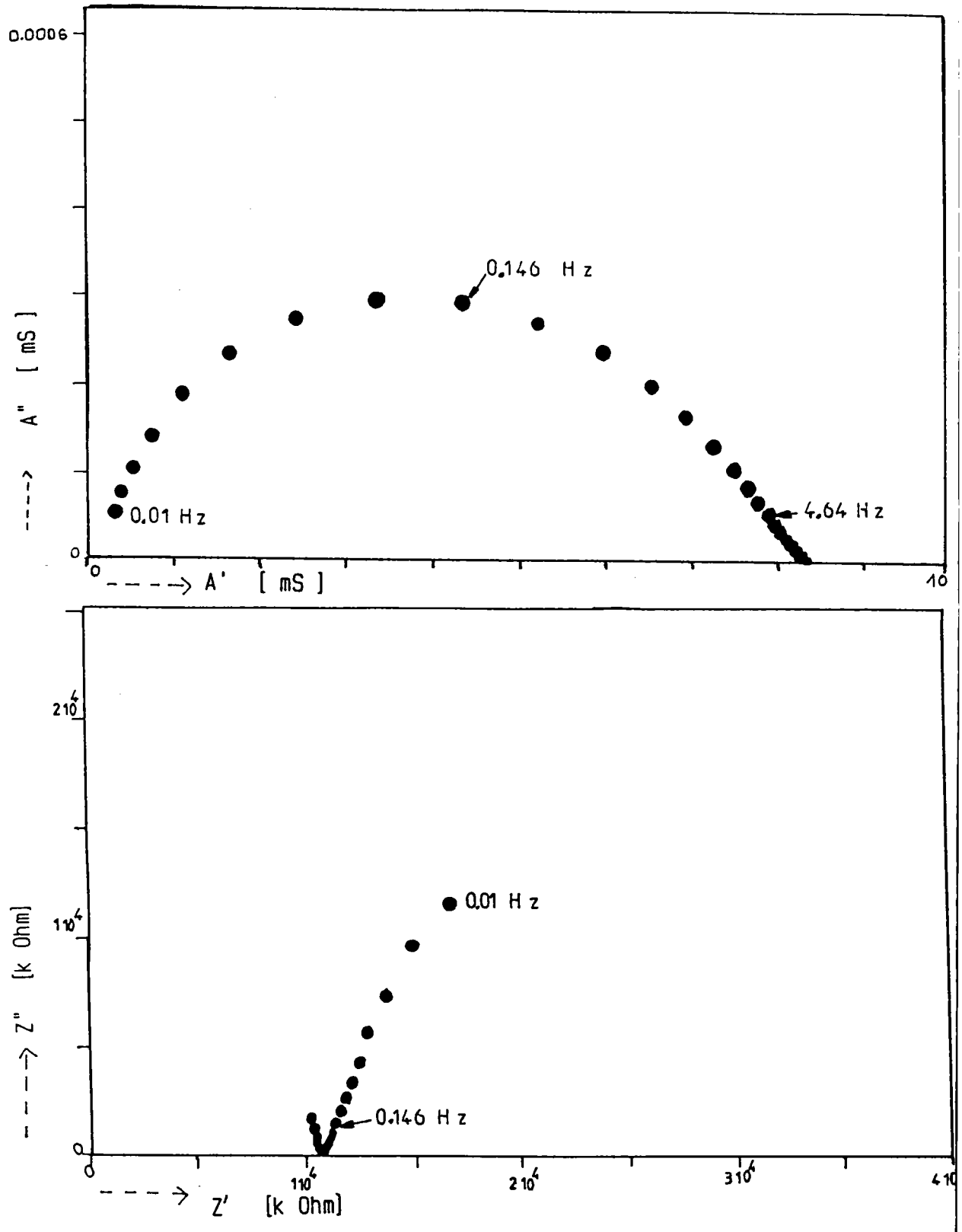


Figure IV-16

Diagrammes d'impédance et d'admittance d'une cellule C|PbClBr|C à 636K (axe a)

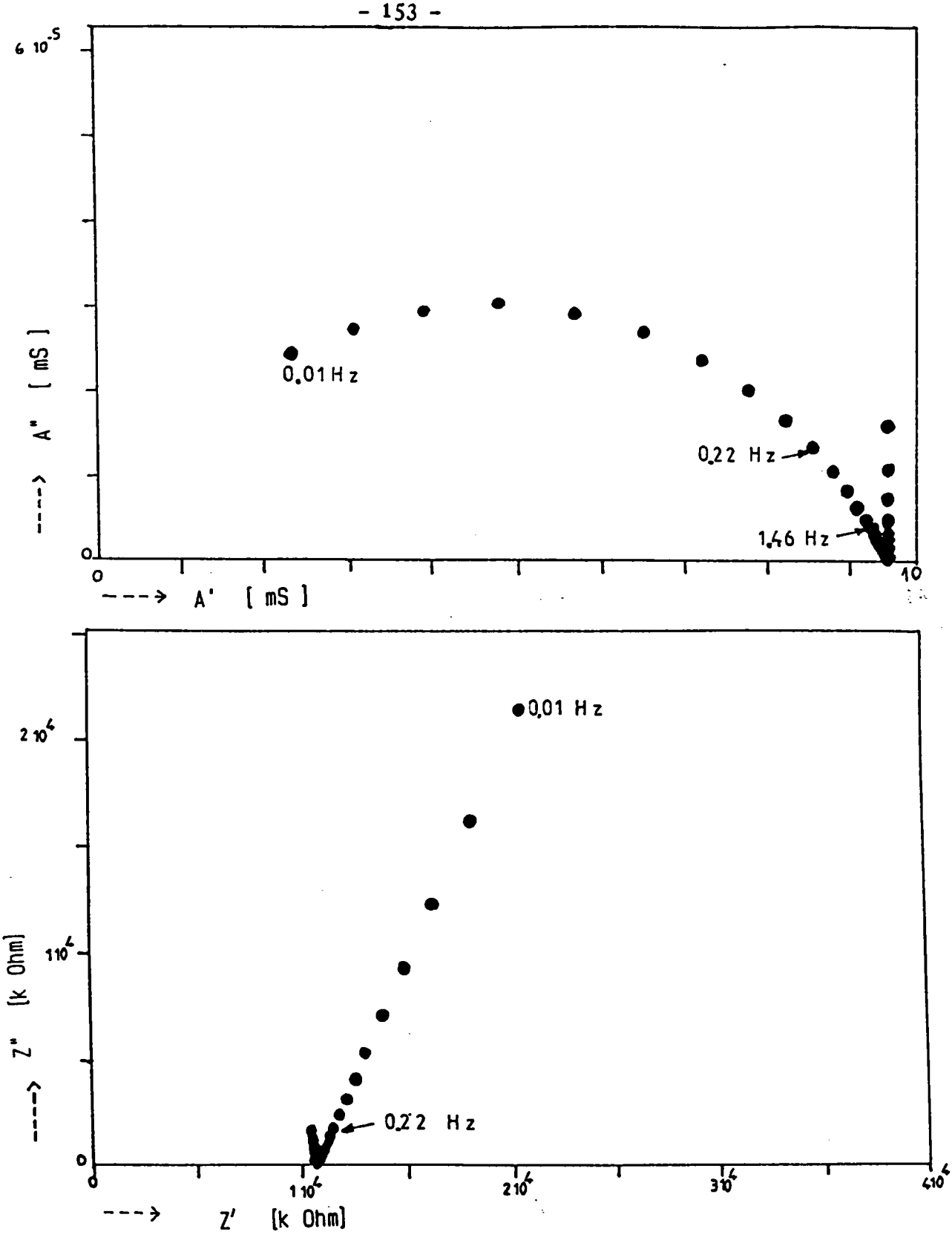


Figure IV-17

Diagrammes d'impédance et d'admittance d'une cellule C|PbClBr|C (axe c)

IV-4-2-1 Etude selon l'axe b

a- Electrode de graphite Les diagrammes d'impédance sont totalement différents de ceux obtenus en haute fréquence (figure IV-14).

On observe deux parties de taille très différentes, qui pourraient être deux demi-cercles qui se recouvrent et correspondent à des temps de relaxation proches. Notons que nous n'obtenons qu'une partie du grand demi-cercle, ce qui veut dire que le processus correspondant se produit à très basse fréquence.

Le diagramme d'admittance présente deux demi-cercles décentrés qui se recouvrent (figure IV-15).

b- Electrode d'argent Nous n'avons dans ce cas obtenu aucune réponse d'impédance quel que soit l'échantillon étudié. Nous en déduisons que la distorsion apparue vers les basses fréquences des demi-cercles "**hautes fréquences**" serait due à la réaction d'électrodes, que l'on n'observe pas à des fréquences plus basses.

IV-4-2-2 Etude selon les axes a et c

Cette étude est uniquement faite avec les électrodes de graphite. Nous obtenons des diagrammes d'impédance et d'admittance identiques à ceux observés lors de l'étude selon l'axe b (figures IV-16 et IV-17).

IV-5 INTERPRETATION

IV-5-1 Etude de l'arc de cercle "hautes fréquences

La précision avec laquelle les points expérimentaux se situent sur un demi-cercle permet de faire correspondre à ce demi-cercle un circuit R-C parallèle.

Nous avons déterminé par moindres carrés $\ln\left|\frac{V}{\mu}\right|$ (par. IV-2-3-3) : sa variation en fonction de $\ln\omega$ est une droite dont l'intersection (figure IV-18) avec l'axe des pulsations donne la pulsation caractéristique ω_o (d'où la constante de temps caractéristique τ_o) tandis que, de la valeur de sa pente, on obtient l'angle de décentrage du demi-cercle $\alpha\pi/2$. En moyenne, cet angle de décentrage ne varie pas, pour une cellule donnée, en fonction de la température.

A titre d'exemple, la table IV-1 présente les valeurs de ω_o et $\alpha\pi/2$ en fonction de la température pour le composé $PbCl_{1.28}Br_{0.72}$. La faible valeur observée de l'angle $\alpha\pi/2$ est à rapprocher du fait que nos échantillons étaient des monocristaux, pour lesquels des fluctuations locales de composition sont très réduites. Il apparaîtrait ainsi que l'hypothèse de Jonscher ne serait pas à retenir, puisqu'on n'observe aucun décentrage sur les diagrammes d'impédance des monocristaux que nous avons étudiés(cf.paragraphe IV-2-1). Rappelons que les mesures calorimétriques nous ont permis d'établir la répartition aléatoire des deux sortes

d'anions sur le site(1) ou le site(2), suivant le domaine de composition concerné.

T(K)	ω_o (10^3 rad/s)	$\alpha\pi/2$ (degrés)
407	736	2.53
422	1133	2.28
444	1998	2.15
461	2985	2.09
482	4487	2.08
499	7032	2.84
533	11802	2.17

Table IV-1

Valeurs de ω_o, $\alpha\pi/2$ en fonction de la température pour le cristal $PbCl_{1.28}Br_{0.72}$ (étude suivant l'axe a)

Si le demi-cercle est bien représentatif des propriétés volumiques du cristal, la pulsation doit suivre la loi qui régit la conductivité, puisque :

$$\omega_o = \frac{\sigma}{\varepsilon_o \varepsilon_r} e^{-E_a/kT}$$

σ est calculée à partir de la résistance volumique (corde sous-tendue par le demi-cercle).

ω_o est obtenu (figure IV-18) suivant la méthode exposée au paragraphe IV-2-3-3.

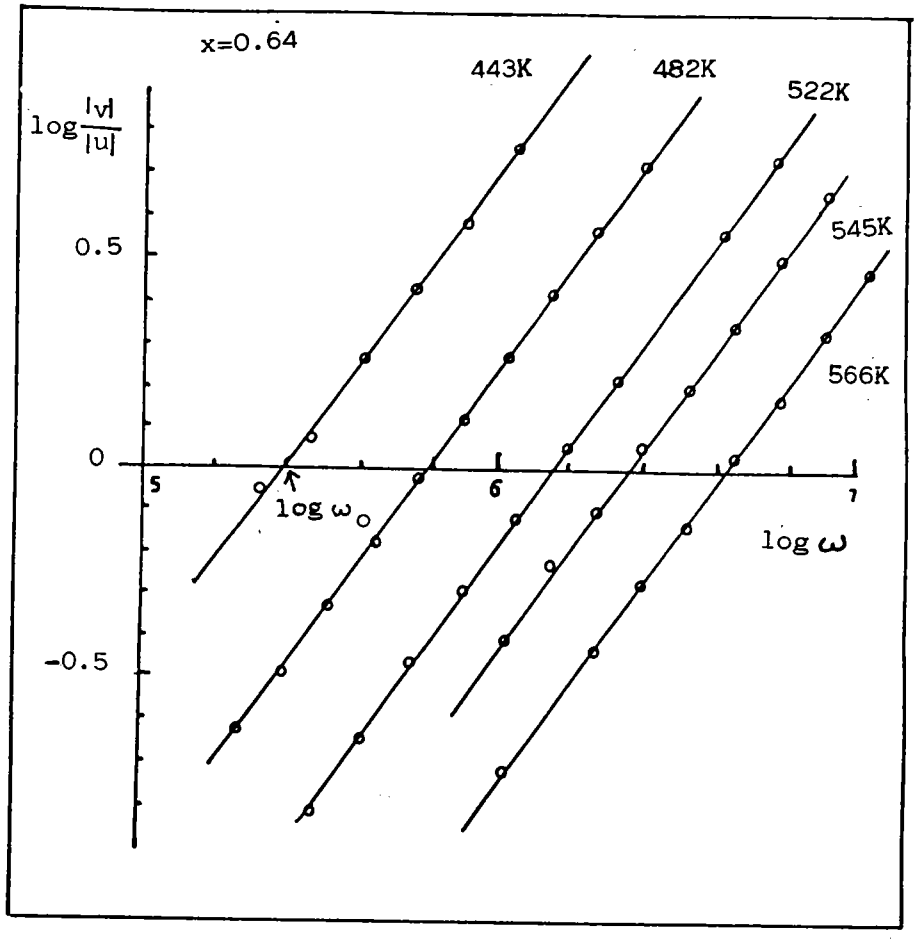


Figure IV-18

Variation de $\ln\left|\frac{v}{u}\right|$ en fonction de $\ln\omega$

Dans le domaine de température où nous avons obtenu les diagrammes d'impédance, la conductivité est en régime extrinsèque. L'énergie E_a est donc l'enthalpie de migration des lacunes ΔH_m.

La figure IV-19 présente la variation de $\log(\omega_o T)$ et $\log(\sigma T)$ en fonction de 1/T pour deux cellules composées de $PbCl_{1.7}Br_{0.3}$, l'une avec électrodes d'argent, l'autre avec électrodes de graphite.

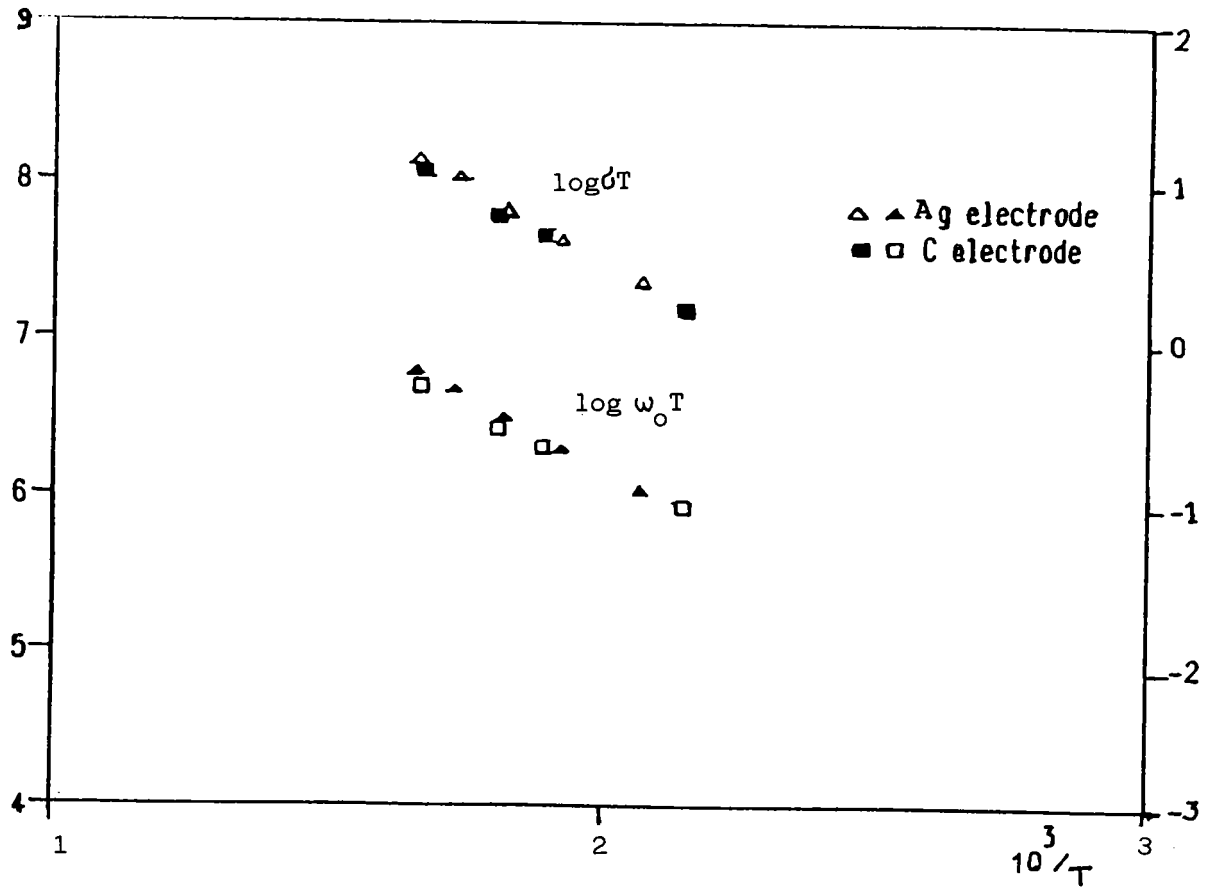


Figure IV-19

Représentation de Log σ T et log f_oT en fonction de 1/T pour la cellule C $PbCl_{1.7}Br_{0.3}$ C.

La table IV-2 montre que, pour les composés étudiés, quels que soient leur composition et l'axe considéré, les valeurs de l'énergie E_a obtenues à partir des pentes de $\log(\omega_o T)$ et $\log(\sigma T)$ en fonction de 1/T sont pratiquement égales pour une composition donnée.

a) Electrodes de graphite

x	axe a		axe b		axe c	
	$E_a(\sigma)$	$E_a(\omega_o)$	$E_a(\sigma)$	$E_a(\omega_o)$	$E_a(\sigma)$	$E_a(\omega_o)$
0	0.35	0.34	0.30	0.31	0.34	0.34
0.39	0.40	0.43	0.52	0.53	0.42	0.39
0.51	0.49	0.49	0.56	0.54	0.48	0.43
0.74	0.39	0.37			0.38	0.34
0.85			0.41	0.43		
1.00	0.27	0.28	0.35	0.37	0.26	0.27

b) Electrodes d'argent (suivant étude de l'axe b)

x	$E_a(\sigma)$	$E_a(\omega_o)$
0	0.35	0.35
0.36	0.39	0.38
0.50	0.54	0.53
0.85	0.60	0.58
1.00	0.40	0.39

Table IV-2

Energies d'activation (en eV) déduites des variations de Log(σ T) et log (ω_oT) en fonction de (1/T) pour les trois axes cristallographiques.

Ceci signifie, en fait, que la capacité géométrique ne dépend pas de la température.

Comme la capacité géométrique est égale à :

$$C_g = \varepsilon_o \varepsilon_r S/l$$

nous en déduisons la permittivité diélectrique relative ε_r du cristal (réelle et indépendante de la fréquence). La table IV-3 montre pour le composé PbClBr (axe b) la capacité géométrique et la constante diélectrique à différentes températures.

La table IV-4 donne les variations de la constante diélectrique en fonction de la composition et des trois axes cristallographiques.

Les mesures correspondant aux compositions x=0.45 et x=0.55 ont été effectuées sur deux échantillons différents. L'erreur relative maximum est de l'ordre de 10%.

Sur la figure IV-20 ε_r accuse un maximum très prononcé pour x=0.55, et un minimum pour x=0.45 et présente ainsi une forte discontinuité aux alentours de la composition équimolaire.

Le désordre croissant introduit par les atomes "partenaires" dans le cristal mixte, considérés comme des défauts de structure, provoque des relaxations et des déformations locales, qui affectent les liaisons atomiques en perturbant considérablement les nuages électroniques. Selon Mott et Gurney (94),un tel effet accroît fortement la constante diélectrique.

T(K)	$C(10^{-12}F)$	ε_r	$\omega_o(10^3 rad/S)$
404	3.43	70.8	91
423	3.45	71.3	158
443	3.35	69.2	264
461	3.43	70.9	413
482	3.40	70.2	658
522	3.38	69.9	1441
545	3.26	67.4	2356
566	3.18	65.6	4395
592	3.15	65.0	6868
609	3.39	70.0	11434

Table IV-3

Valeurs de la capacité géométrique et de la constante diélectrique pour le composé PbClBr. Etude selon l'axe b. (l/S=183). (ε_r est définie à une constante près, due à la capacité des câbles d'amenée du courant).

	axe b	axe a	axe c
x	ε_r	ε_r	ε_r
0	46.3	73	71
0.15	75		75
0.30	70	94	76
0.36	100	97	70
0.45	200		
0.51	80	116	104
0.55	30		
0.64	65	71.5	85
0.75	56	86	57
0.85	72	91	73
1	75	77	95

Table IV-4

Variation de la constante diélectrique en fonction de la composition et des trois axes cristallographiques à T= 353K.

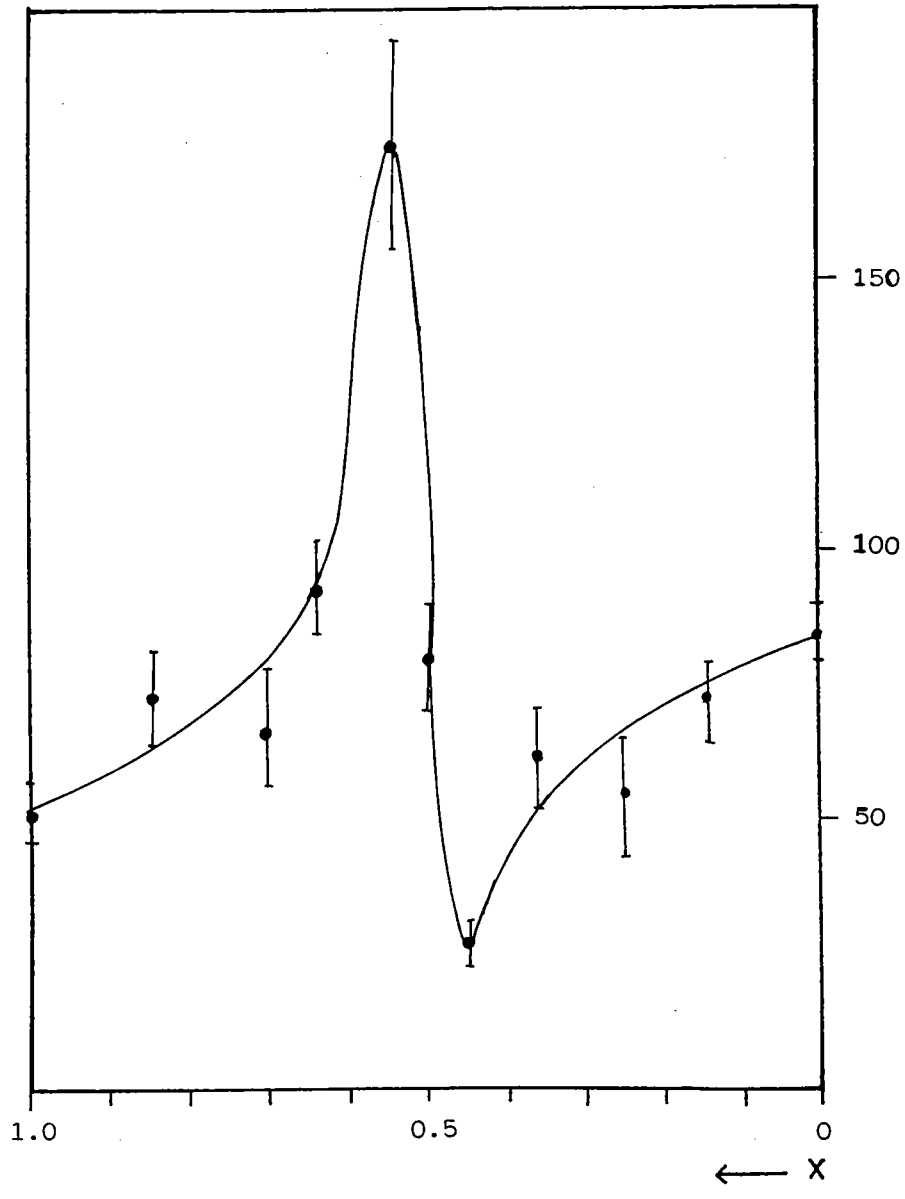


Figure IV-20

Variation de la constante diélectrique à T=553K (axe b)

De x=1 à x=0.5, les ions chlore en site(2) sont remplacés par des ions brome. La taille de ces derniers étant plus importante, il en résulte des déformations locales, qui, ajoutées aux relaxations de défauts, contribuent à l'augmentation de ε_r.

Pour x=0.5, nous avons le composé le plus ordonné de toute la gamme de solutions solides : plus de relaxations de défauts, la constante diélectrique chute brutalement.

De x=0.5 à x=1, l'introduction de brome en site(1) à la place du chlore provoque à nouveau l'existence de relaxations de défauts. La plus faible variation de la constante diélectrique dans ce domaine peut être due à une augmentation plus rapide, dans ce domaine de composition, des paramètres de réseau et du volume de la maille élémentaire, à concentration croissante.

De plus, nous observons que, quelles que soient les fluctuations de la constante diélectrique aussi bien en fonction de la température que de la composition, ses valeurs sont exceptionnellement élevées pour un solide. Elles sont voisines de celles que l'on observe pour les liquides polaires comme l'eau. Un tel ordre de grandeur ne peut pas seulement s'expliquer par la variation de polarisabilité des nuages électroniques ; il existe probablement dans la structure de $PbCl_2$(ou $PbBr_2$) modifiée par la présence d'ions partenaires des moments dipolaires consécutifs à de faibles déplacements ioniques. En effet,

l'observation de la variation des plus courtes distances interatomiques en fonction de la composition nous permet de dire que l'ion plomb occupe différentes positions par rapport aux sites halogènes formant le prisme qui l'entoure, dans un monocristal de composition donnée.

IV-5-2 Etude de la réponse "basses fréquences"

Les diagrammes d'impédance (ou d'admittance) complexe obtenus en "basses fréquences" sont représentatifs des réactions de transfert de charges aux électrodes. Nous n'avons pas, dans notre travail, identifié les espèces électroactives et il nous est difficile de proposer les réactions électrochimiques en cause.

Par exemple avec le carbone comme catalyseur, on peut proposer les schémas probables :

$$Cl^{x}_{CL} \longrightarrow Cl_2 + e + V'_{Cl}$$

Une étude systématique complète doit se faire en contrôlant les pressions partielles de brome et de chlore, conditions qui n'étaient pas réalisées avec les montages expérimentaux que nous avons utilisés.

Nous avons vu que, quels que soient la composition ou l'axe cristallographique étudiés, les diagrammes d'impédance (ou d'admittance) avaient un aspect identique : une faible montée à 45° environ, et un grand demi-cercle.

La recherche systématique d'un circuit électrique équivalent à l'aide d'un calcul de moindres carrés non linéaires (95) permet d'obtenir des diagrammes d'impédance et d'admittance complexes calculés proches des diagrammes expérimentaux. Cette étude systématique nous a conduits à des schémas électriques équivalents similaires pour tous les échantillons (table IV-5 et IV-6), correspondant au circuit électrique suivant :

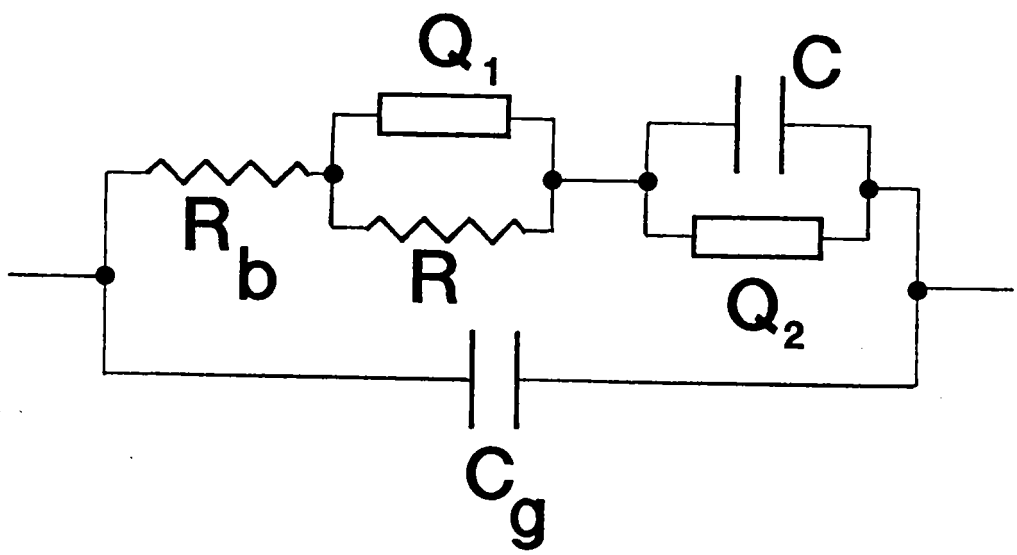


Figure IV-21

Schéma électrique général équivalent d'une cellule

$C\left|PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}\right|C$

R_b résistance volumique du cristal

C_g capacité géométrique du cristal

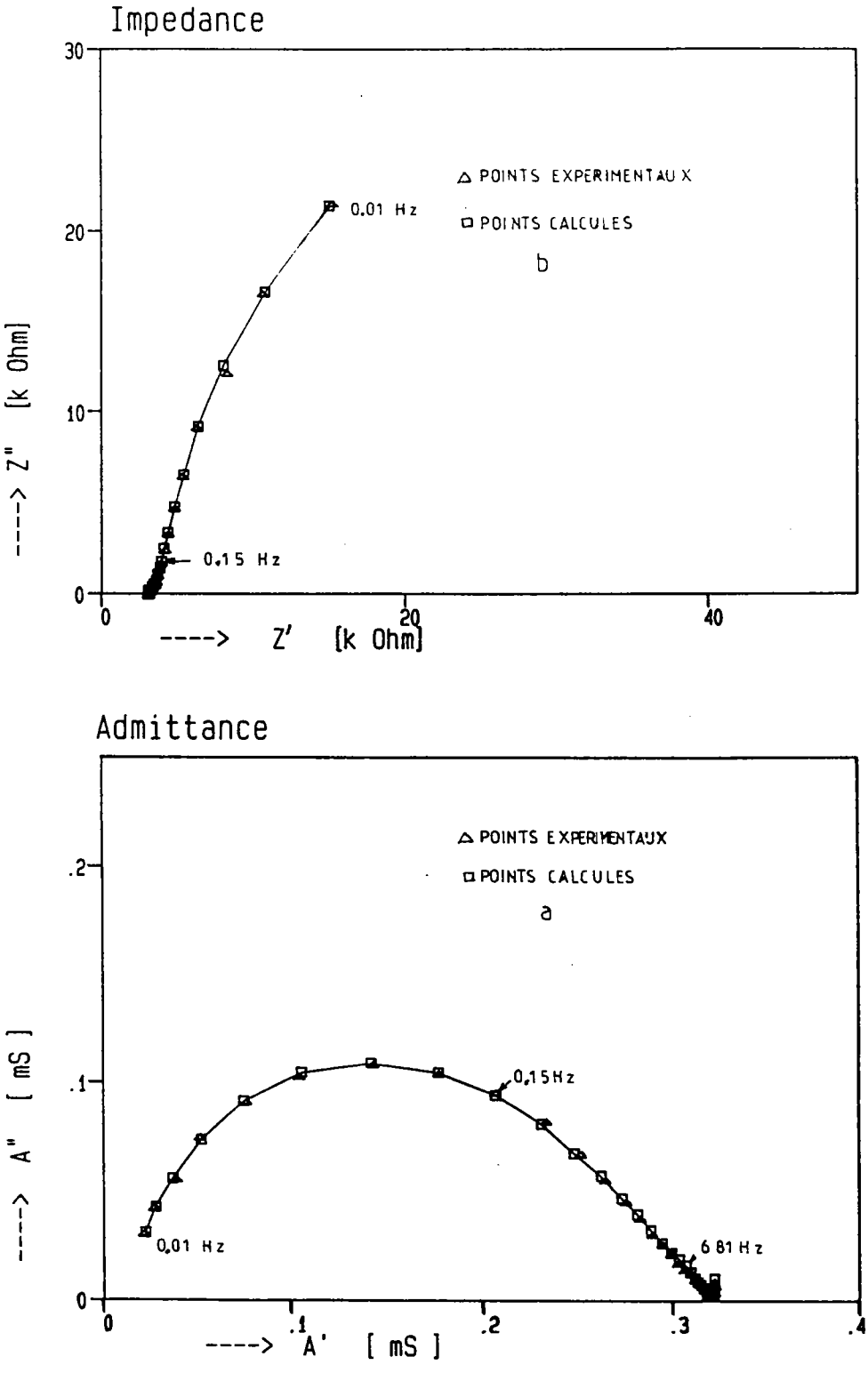


Figure IV-22

Diagrammes d'impédance et d'admittance expérimentaux et calculés de la cellule C $PbCl_{1.36}Br_{0.64}$ C à 636K (axe a)

Valeur des éléments du schéma électrique équivalent (axe a)

Table IV-5

axe a		R_b	C_g	Q	R	Q	C
x							
0	554K			(W)		(W)	
($PbBr_2$)		6.67 10^3	1.25 10^{-10}	2.18 10^{-4}	7.47 10^3	3.62 10^{-5}	1.20 10^{-4}
		(1.2%)	(72%)	(13%)	(53%)	(2.8%)	(9%)
0.5	636K	1.20 10^3		1.74 10^{-3}		4.67 10^{-5}	1.03 10^{-3}
(PbBrCl)				W		0.12	
		(2.1%)		(12.1%)		(12%)	(5%)
						(35%)	
0.64	586K	6.85 10^3	1.91 10^{-10}	9.32 10^{-5}	5.93 10^3	1.67 10^{-5}	6.5 10^{-5}
				0.65		0.39	
		(3.1%)	(103%)	(45%)	(63%)	(12.5%)	(12.8%)
				(28%)		(7.7%)	
	636K	1.5 10^3	1.53 10^{-10}	4.89 10^{-4}	3.12 10^3	3.61 10^{-5}	4.94 10^{-4}
				0.56		0.21	
		(45%)	(124%)	(38%)	(1.5%)	(13%)	(5.8%)
				(26%)		(17.4%)	
1.0	636K	4.12 10^3	8.27 10^{-11}	6.2 10^{-4}		9.51 10^{-5}	2.87 10^{-4}
				0.36		0.29	
		(3.1%)	(231%)	(32.8%)		(9%)	(28.2%)
				(44.3%)		(14.4%)	

Valeur des éléments du schéma électrique équivalent (axes c et b)

Table IV-6

axe c x	R_b	C_g	Q	R	W	C
0 514K ($PbBr_2$)	$1.86\ 10^3$ (4.6%)	$3.12\ 10^{-10}$ (16.2%)	$5.78\ 10^{-5}$ 0.71 (41 %) (9.5%)	$1.11\ 10^3$ (28%)	$9.84\ 10^{-5}$ (10.5%)	$8.25\ 10^{-5}$ (21.56%)
0.5 655K (PbClBr)	$2.83\ 10^3$ (1.3%)	$2.21\ 10^{-10}$ (8.6%)	$3.71\ 10^{-4}$ 0.51 (15%) (11.2%)		$6.79\ 10^{-5}$ 0.20 (6.1%) (31%) (Q)	$4.56\ 10^{-4}$ (24.4%)
1 696K ($PbCl_2$)	$1.4\ 10^3$ (1.76%)		$4.29\ 10^{-4}$ 0.89 (1.14%) (0.48%)	$3.51\ 10^4$ (1.02%)	261 (21%)	$1.92\ 10^{-4}$ 0.67 (90%) (29.4%)
axe b 0.75 630K	$2.25\ 10^3$ (0.71%)		(W) $6.50\ 10^{-4}$ (15%)	651 (17.2%)	(Q) $1.51\ 10^{-4}$ $9.61\ 10^3$ (10.65%) (4.15%)	$8.43\ 10^{-4}$ (6.46%)

R, Q_1 } représente la contribution de l'électrode aux plus hautes fréquences (droite inclinée à environ 45°).

Q_2, C } représente le demi-cercle de taille importante aux basses fréquences.

Pour Q_1, les valeurs de α_1 sont, toutes, proches de 0.5, ce qui permet d'assimiler Q_1 à une impédance de Warburg. Quant à Q_2, les valeurs de α_2 étant toujours inférieures à 0.5, elle peut être assimilée à une résistance dépendant de la fréquence.

La figure IV-22 représente les diagrammes d'impédance et d'admittance, expérimentaux et calculés, pour la composition $PbCl_{1.36}Br_{0.64}$ (axe a) à 636K.

IV-6 CONCLUSION

A partir des expériences effectuées et des procédures d'analyse des résultats utilisées, nous concluons que le demi-cercle "hautes fréquences" est représentatif des propriétés volumiques du cristal.

Son angle de décentrage est faible, quelle que soit la composition étudiée, ce qui signifie que les fluctuations locales de composition sont très réduites. La variation de la pulsation caractéristique en fonction de la température suit la même loi que la conductivité, et donne une valeur identique de l'énergie d'activation.

La capacité géométrique du système électrolyte-électrode ne dépend ni de la température ni de la fréquence. Nous en déduisons la constante diélectrique statique réelle du cristal, indépendante de la fréquence, dans un domaine de quelques MHz. La variation de la constante diélectrique en fonction de la composition reflète le désordre croissant introduit, dans chaque demi-domaine de composition, par les atomes "partenaires", considérés comme défauts de structure.

Dans le cas des cellules à électrodes de graphite, la réponse "hautes fréquences" est totalement découplée de la réponse "basses fréquences", que nous attribuons à l'interface électrolyte-électrode. L'analyse de cette réponse "basses fréquences" conduit à un même schéma électrique équivalent, qui donne une valeur de la résistance volumique compatible avec la valeur donnée par la réponse "hautes fréquences".

Par contre, dans le cas des cellules à électrodes d'argent, la réponse de l'électrolyte correspond à une distorsion aux basses fréquences du demi-cercle représentatif des propriétés volumiques. La résistance d'électrode est faible devant la résistance volumique, ce qui indique une réaction de transfert de charge très rapide.

C'est pourquoi la détermination de la conductivité des halogénures mixtes de plomb, présentée dans le chapitre V, sera effectuée uniquement à partir de cellules à électrodes de graphite.

CHAPITRE V

Conduction ionique des halogénures mixtes de Plomb(115)

Dans ce chapitre, nous étudions d'abord la variation avec la température de la conductivité ionique des halogénures mixtes de plomb obtenue d'après la méthode exposée au chapitre IV. Cette méthode ne nous renseigne cependant pas sur la nature (brome ou chlore) des ions mobiles. Aussi avons nous tenté de déterminer, dans des composés de concentration faible, le nombre de transport de chaque type d'anions.

Nous analysons ensuite en détail la dépendance avec la structure et la concentration des enthalpies de migration et formation de défauts des halogénures mixtes de plomb dans toute la gamme de composition ($0 \leqslant x \leqslant 1$).

V-1 RELATION ENTRE LA CONCENTRATION DE DEFAUTS, LA TEMPERATURE, ET LA CONDUCTIVITE IONIQUE

V-1-1 Calcul du nombre de porteurs de charge en fonction de la température

Nous avons déjà présenté ce calcul au chapitre I pour les halogénures "purs" $PbCl_2$ et $PbBr_2$. Nous supposons que dans les cristaux mixtes existeront aussi seulement des défauts de type Schottky.

Dans le cas des cristaux mixtes $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$, nous avons 2x ions chlore pour 2(1-x) ions brome, avec $0 \leqslant x \leqslant 1$.

Nous considèrerons qu'un cristal parfait a N sites

plomb, 2Nx sites chlore et 2N(1-x) sites brome.

Un nombre $n \ll N$ d'ions plomb, 2nx d'ions chlore et 2n(1-x) d'ions brome ont quitté leur site pour se placer en surface. Nous supposerons que nous sommes en présence de n "trios" de défauts de Schottky, correspondant à n lacunes d'ions plomb, 2nx lacunes d'ions chlore, et 2n(1-x) lacunes d'ions brome.

De même que dans le cas de $PbCl_2$ et $PbBr_2$, à chacun de ces "trios" sont associées une enthalpie de formation moyenne ΔH_f (l'énergie de création d'une lacune V_{Br} est différente de l'énergie de création d'une lacune V_{Cl}) et une entropie de vibration ΔS_v. La variation d'entropie configurationnelle ΔS_c associée à la distribution de lacunes sur les sites permis est :

$$\Delta S_c = k \, \mathrm{Ln} \frac{W}{W_p}$$

k = cte de Boltzmann

W_p = 1 (probabilité d'occupation des ions dans le cristal parfait.

La probabilité W de placer simultanément N ions plomb et n lacunes d'ions plomb sur (N+n) sites du réseau, 2Nx ions chlore et 2nx lacunes d'ions chlore sur (2N+2n) x sites chlore, 2N(1-x) ions brome et 2n(1-x) lacunes d'ions brome sur (2N+2n) (1-x) sites brome est égale à :

$$W = \frac{(N+n)!}{N!n!} \cdot \frac{(2N+2n)x!}{2Nx!\,2nx!} \cdot \frac{(2N+2n)(1-x)!}{2(1-x)!\,2n(1-x)!}$$

En utilisant la formule de Stirling, puisque N est très grand, nous obtenons :

$$\ln W = 3n \ln \frac{N+n}{n} + 3N \ln \frac{N+n}{N}$$

La variation ΔG de l'enthalpie libre du cristal parfait au cristal après formation des lacunes est égale à :

$$\Delta G = n\Delta H_f - nT\Delta S_v - T\Delta S_c$$

d'où :

$$\Delta G = n\Delta H_f - nT\Delta S_v + kT\left[3n \ln \frac{n}{N+n} + 3N \ln \frac{N}{N+n}\right]$$

Pour la concentration à l'équilibre, nous avons

$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_P = 0$, ce qui donne :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_P = 0 = \Delta H_f - T\Delta S_v + 3kT \frac{\partial}{\partial n}\left[n \ln \frac{n}{N+n} + N \ln \frac{N}{N+n}\right]$$

c'est-à-dire :

$$\Delta H_f - T\Delta S_v + 3kT\left[\ln\frac{n}{N+n} + \frac{2N}{N+n}\right] = 0$$

et, en considérant $n \ll N$, nous obtenons :

$$\Delta H_f - T\Delta S_v + 3kT\ln\frac{n}{N} + 6kT = 0$$

Le nombre de porteurs de charges obéit donc à la loi :

$$n = Ne^{-2}\, e^{\Delta S_v/3k}\, e^{-\Delta H_f/3kT}$$

Nous constatons que le nombre de "trios" de défauts créés à la température T est indépendant de la composition x du cristal mixte, et suit la même loi que les composés de base $PbCl_2$ et $PbBr_2$.

V-1-2 Dépendance de la conductivité avec la température

Si la substitution des ions mobiles par des ions de taille plus grande ou plus faible peut affecter la conductivité (101-106), nous pouvons considérer que c'est toujours le même type de défauts (Schottky) qui existe dans le cristal mixte. Les paramètres de la maille élémentaire des solutions solides ont des dimensions comprises entre

celles des paramètres de maille de $PbCl_2$ et $PbBr_2$.
La structure des cristaux est donc, aussi, compacte, ce qui exclut l'existence d'ions interstitiels.

Cette hypothèse est confortée par le fait que toutes les courbes d'Arrhénius ($\log \sigma T = f(1/T)$) des solutions solides étudiées, quels que soient la composition ou l'axe selon lequel la conductivité est mesurée, présentent deux parties linéaires, résultat semblable à ceux de $PbCl_2$ et $PbBr_2$

Nous distinguons ainsi deux régions :

- <u>à basse température, la région extrinsèque</u>, où la conductivité dépend de la concentration des lacunes d'anions capables de se mouvoir. Dans cette région, σ s'exprime par:

$$\sigma = \frac{A}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)$$

$$\text{avec } A = Yg\nu_o d^2 e^2 \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right)$$

- <u>à haute température, la région intrinsèque</u>, où la conductivité est déterminée principalement par la concentration de lacunes générées thermiquement (voir chapitre I paragraphe I-3-1) :

$$\sigma = \frac{B}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{3kT}\right)$$

V-2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

V-2-1 Mesures des nombres de transport

Les nombres de transport anioniques, t_{Cl^-} et t_{Br^-} ont été mesurés sur deux cristaux par la méthode de C. Tubandt (1917) (97), plus récemment F. Bénière (1970) (98,99). Nous avons utilisé les cellules de mesure suivantes (4) :

$$\overset{\oplus}{Pt} \,\big|\, Y_1\ Y_2\ Y_3\ Z_1\ Z_2\ Z_3\ Y_4\ Y_5\ Y_6 \,\big|\, \overset{\ominus}{Pt}$$

où Y_i sont des monocristaux de PbX_2 (X= Cl ou Br) et Z_i des monocristaux de $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$.

Tous les monocristaux utilisés ont été clivés perpendiculairement à l'axe b, et polis soigneusement lorsque nécessaire. En effet, les faces des cristaux mixtes obtenues après clivage ne sont pas toujours planes, mais présentent des ondulations d'autant plus importantes que le rapport Cl/Br est voisin de 1.

L'empilement des neuf cristaux a été introduit dans un four régulé en température, similaire à ceux employés pour les mesures de réponse en courant alternatif. Nous avons imposé à la cellule un courant continu constant de l'ordre de 0.5 mA.

Afin de pouvoir mesurer des variations de masse significatives, la quantité de courant ayant circulé doit

être de l'ordre de 10C. Dans ces conditions, la formation de dendrites de plomb est minimisée.

V-2-2 Mesures de conductivité

Le dispositif de mesures électriques a été décrit dans le chapitre III. La conductivité a été mesurée suivant les trois axes cristallins.

Nous nous sommes attachés à avoir des échantillons de faible épaisseur, afin de diminuer la valeur du coefficient géométrique, et donc la valeur de la résistance de l'échantillon, de manière à la maintenir inférieure, à basse température, à l'impédance d'entrée des appareils utilisés.

Toutes les mesures ont été faites à température croissante, de la température ambiante à environ 20 à 30°C en-dessous de la température de fusion.

Les surfaces du cristal ont été recouvertes de laque de graphite (Aquadag) ou, pour quelques essais, de laque d'argent(Degussa).

La reproductibilité des résultats a été vérifiée en répétant les mesures sur plusieurs cycles thermiques et sur plusieurs échantillons différents d'une même composition (figure V-1).

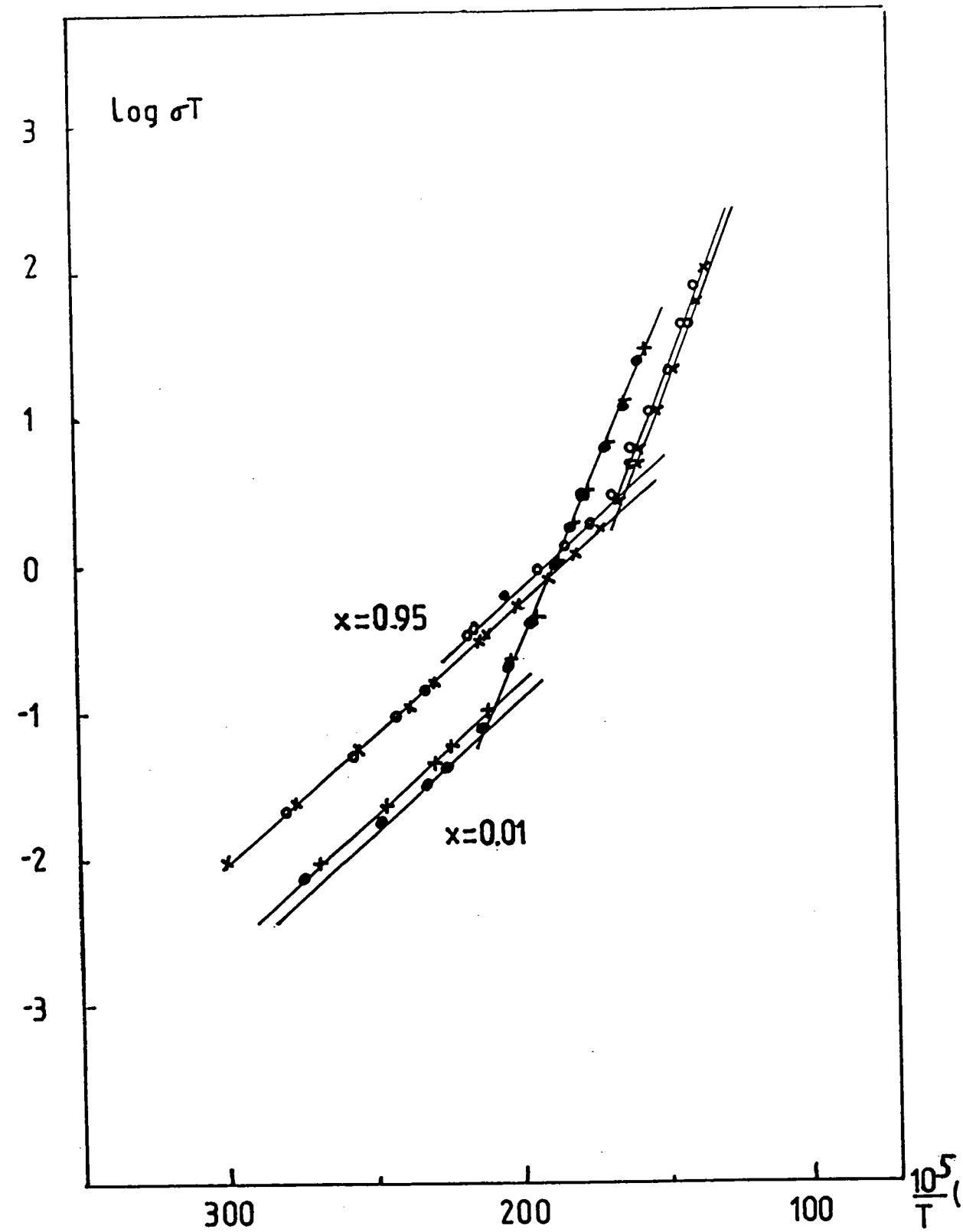


Figure V-1

Courbe log (σT) = f(1/T) pour plusieurs échantillons de même composition

conductivité mesurée suivant l'axe b :

Les mesures ont été effectuées sous atmosphère d'azote purifiée et sèche à l'aide d'un pont de capacitance automatique (Général Radio 1673 A) relié à une unité de contrôle digital (type 1672 A). La fréquence employée, 1kHz, correspond à une fréquence de l'intersection "basses fréquences" avec l'axe des réels du cercle I, ce qui veut dire que nous avons bien mesuré la conductance volumique du matériau (cf chapitre précédent). Les échantillons étudiés étaient de quinze compositions différentes, de x=0 à x=1 compris. La différence de potentiel appliquée était égale à 3V. Schoonman (5) a vérifié que, pour $PbBr_2$, la conductivité mesurée à une fréquence de 1kHz était indépendante de la d.d.p de 0 à 45 V.

conductivité mesurée suivant les axes a et c :

La résistance volumique du matériau a été déterminée uniquement d'après les diagrammes d'impédance complexe présentés au chapitre précédent. La d.d.p aux bornes de la cellule était de l'ordre de 20mV, valeur qui ne provoque pas de décomposition de l'échantillon. Chaque courbe est tracée à partir d'environ 25 points. Un temps d'attente nécessaire pour atteindre l'équilibre thermique a été observé entre deux mesures.

V-3 RESULTATS EXPERIMENTAUX

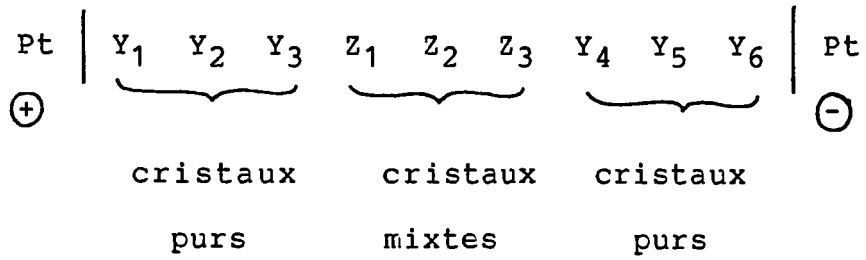
V-3-1 Mesure des nombres de transport

Les électrodes Y_i (i=1 à 6), appelées électrodes de garde, sont des monocristaux du composé de base PbX_2 (X=Cl, Br). Puisque $PbCl_2$ et $PbBr_2$ sont des conducteurs purement anioniques (t_x=1) nous supposons donc qu'il n'existe pas non plus dans les composés mixtes de contribution électronique. Lors du passage du courant continu, les seuls ions mobiles sont les anions Cl^- et Br^- ; la somme de leurs nombres de transport est égale à l'unité :

$$t_{Cl} + t_{Br} = 1$$

Nous considèrerons que les deux cristaux Y_3 et Z_1 forment une unité de mesure.

Dans notre première expérience, les électrodes de garde étaient composées de $PbCl_2$, et le cristal mixte était $PbCl_{0,02}Br_{1,98}$ (x=0,01). Une masse d'ions chlore égale à la masse atomique A_{Cl} quitte Y_3 pour Y_2 à chaque passage d'une charge de 1 Faraday. La charge sera transportée à l'autre interface entre les cristaux Z_1 et Z_2 par les ions Cl^- et Br^-.



Y_3 a donc perdu la masse $A_{Cl}Q/F$ où A_{Cl} est la masse atomique de $PbCl_2$, Q est la charge totale passée à travers la cellule, et F la constante de Faraday. De Z_1 passe dans Y_3 la quantité $t_{Cl}A_{Cl}Q/F$.

Z_1 a reçu une masse égale à $(t_{Cl}A_{Cl} + t_{Br}A_{Br})Q/F$

Y_3 : $$-A_{Cl}Q/F + t_{Cl}A_{Cl}Q/F$$

Z_1 : $$-t_{Cl}A_{Cl}Q/F + t_{Cl}A_{Cl}Q/F + t_{Br}A_{Br}Q/F$$

La variation de la masse de l'unité (Y_3,Z_1) est donc égale à :

$$\Delta M(Y_3,Z_1)=(t_{Cl}A_{Cl}+t_{Br}A_{Br}-A_{Cl})Q/F$$

ou, avec $t_{Cl} = 1 - t_{Br}$,

$$\Delta M(Y_3,Z_1)=t_{Br}(A_{Br}-A_{Cl})Q/F$$

Par hypothèse, nous avons considéré que les ions brome, de taille beaucoup plus importante que celle des ions chlore, ne pouvaient pénétrer dans le chlorure de plomb, via les lacunes d'anion Cl^-. Ainsi nous devrions observer une variation de masse positive pour l'unité de mesure (Y_3,Z_1). Par contre, l'unité de mesure (Z_3,Y_4) devrait observer une diminution de masse correspondante, tandis que les cristaux Y_2,Z_2 et Y_5 ne devraient pas avoir de variation de masse.

La variation de masse de Z_3 sera égale à :

$$\Delta M(Z_3)=(A_{Cl}-t_{Br}(A_{Cl}+A_{Br}))Q/F$$

A une température constante de 550K, une charge totale de 12C a traversé la cellule. Nous n'avons jamais pu séparer les cristaux Y_3 et Z_1 (formation d'une couche de cristal mixte ?).

Nous avons obtenu :

$$\Delta M(Y_3,Z_1) = 0{,}0046 \pm 0.0004 \text{ g}$$

Ce qui donne, en utilisant l'équation (V-1), un nombre de transport pour le brome égal à :

$$t_{Br} = 0{,}83 \pm 0{,}07$$

Br^- se déplace plus difficilement que Cl^-.

D'autre part, la variation de masse de Z_3 est :

$$\Delta M(Z_3) = -0{,}0050 \text{ g} \pm 0{,}0002 \text{ g}$$

et, avec l'équation (V-2), on obtient pour t_{Br} la valeur de 0,7. En comparant avec la valeur (1-x)=0.99, nous en concluons que les anions Br^- se déplacent plus difficilement que les anions Cl^-.

La deuxième cellule employée était composée d'électrodes de garde en $PbBr_2$, le cristal mixte étant $PbCl_{1,98}Br_{0,02}$ (x=0,99). La formation de dendrites de plomb dans la plupart des cristaux, et la fissuration de beaucoup d'entre eux a rendu cette mesure très difficile. Seule l'estimation de la variation de masse de Z_1 a été possible.

Si nous considérons comme hypothèse que les ions Cl^- ne peuvent pas pénétrer du cristal mixte dans Y_3 composé de $PbBr_2$ pur, mais que dans le cristal mixte les deux sortes d'ions sont mobiles la variation de masse de Z_1 est égale à:

$$\Delta M(Z_1)=(t_{Br}A_{Br} + t_{Cl}A_{Cl} - t_{Br}A_{Br})Q/F$$

c'est-à-dire :

$$\Delta M(Z_1) = t_{Cl}A_{Cl}Q/F$$

Pour une valeur de $\Delta M(Z_1)$ égale à 0,0033 g, avec une charge totale passée à travers la cellule de 9,2C à une température de 552K, nous obtenons un nombre de transport pour le chlore : $t_{Cl} = 1.0$

Dans des solutions diluées en brome, les ions brome sont virtuellement immobiles, tandis que dans des solutions diluées en chlore, les ions chlore participent à la conduction.

La validité de ces mesures repose sur la sélectivité des bromure de plomb et chlorure de plomb, le premier n'acceptant que des ions brome, et les seconds que des ions chlore. Ces hypothèses demanderaient à être étayées par des mesures complémentaires, impossibles à réaliser, car nous n'avons pas de cristaux mixtes, de composition différente de celles déjà étudiées, de taille suffisante.

V-3-2 Etude de la conduction ionique

La conductivité σ se déduit aisément d'une mesure de résistance (ou de conductance) par la formule :

$$\sigma = \frac{1}{R}\,\frac{l}{S} = G\,\frac{l}{S}$$

l : épaisseur de l'échantillon

S : section de l'échantillon

R : résistance volumique

G : conductance volumique

Le facteur l/S est appelé facteur géométrique de l'échantillon. Nous voyons que, pour une conductivité donnée, la résistance volumique d'un échantillon est directement proportionnelle au facteur géométrique. Dans nos expériences, nous avons vérifié que, pour une composition donnée, des échantillons de facteurs géométriques différents donnent une même valeur de la conductivité (figure V-2).

Dans la suite de ce travail, le produit σT sera toujours représenté en coordonnées d'Arrhénius : log (σT) en fonction de 1/T. Quelle que soit la composition de l'échantillon, ou l'axe choisi, nous observons toujours deux domaines de conduction. La température qui les sépare dépend sensiblement de la composition : les compositions riches en bromure de plomb atteignent à plus basse température le

domaine intrinsèque.

Comme pour les halogénures de base, la pente dans le domaine extrinsèque reste inférieure à celle dans le domaine intrinsèque.

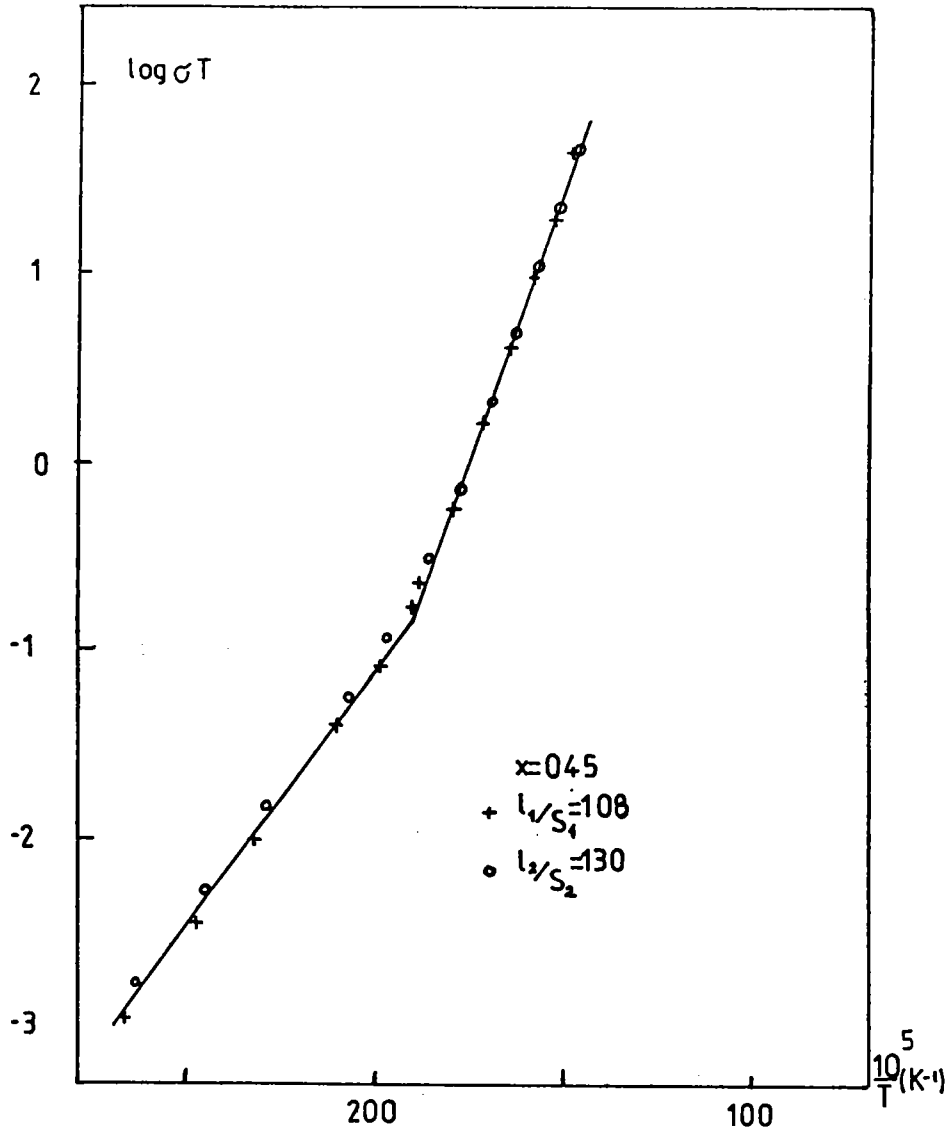


Figure V-2

Courbe représentative de la conductivité du composé $PbCl_{0.9}Br_{1.1}$ pour différents facteurs géométriques

V-3-2-1 Etude de la conductivité suivant l'axe b

Les études sur la conductivité des matériaux de base ont porté essentiellement sur la conductivité selon l'axe b. Aussi notre première étude a concerné cet axe. L'obtention des échantillons est facilitée, car l'axe b est perpendiculaire au seul plan de clivage du matériau.

La figure V-3-a présente la conductivité ionique de cristaux dont la composition est comprise entre $PbBr_2$ (x=0) et PbBrCl (x=0.5). On observe que, dans la zone extrinsèque, la pente augmente avec la teneur en $PbCl_2$.

La figure V-3-b montre la conductivité ionique de cristaux dont la composition va de $PbCl_2$ (x=1) à PbBrCl (x=0.5). Dans la zone extrinsèque, on remarque aussi que la pente augmente avec la concentration en $PbBr_2$.

Dans les deux figures a et b, la courbe représentant la conductivité de PbClBr se détache fortement de celles correspondant à d'autres compositions.

Plus le composé est riche en $PbCl_2$, plus le passage entre la zone extrinsèque à la zone intrinsèque se rapproche de la température de fusion. Dans le domaine réduit de température où tous les composés ont une conductivité de régime intrinsèque, on observe $\sigma(PbBr_2) > \sigma(PbCl_2) > \sigma(PbBrCl)$ avec $\sigma(PbCl_2)$ très légèrement supérieure à σ(PbBrCl). Pour certains composés (x=0.85,0.75) il a été difficile d'obtenir une plage de mesure suffisante afin de pouvoir en déduire

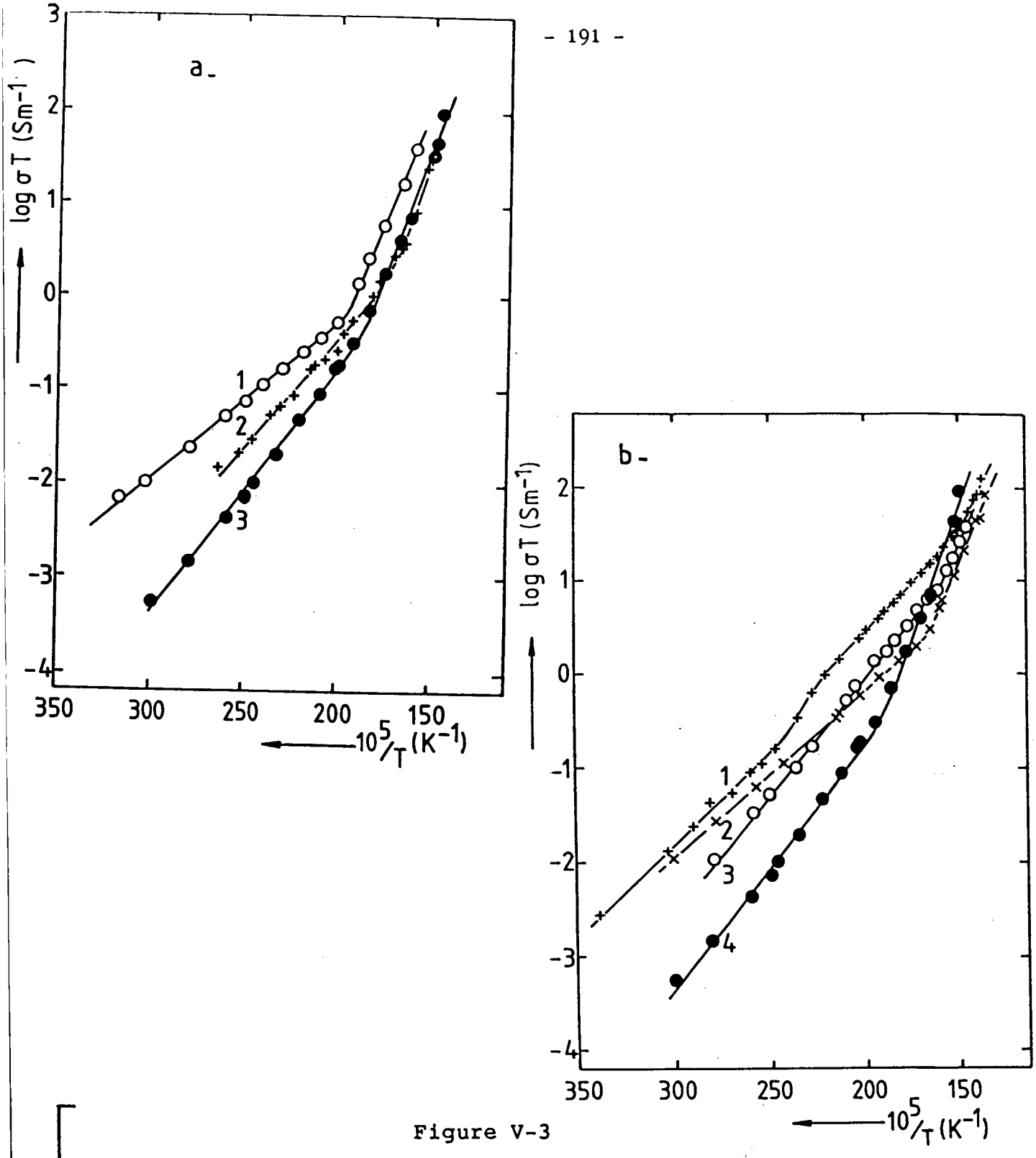


Figure V-3

Courbes représentatives de la conductivité ionique d'halogénures mixtes de plomb

a- x=0 (1), x=0.3 (2), x=0.5 (3)

b- x=0.75 (1), x=0.95 (2), x=0.64 (3), x=0.5 (4)

avec assez de précision la pente. Notons que tous les échantillons correspondant à la composition x=0.75 présentent une discontinuité dans la partie extrinsèque, mais les deux parties encadrant cette discontinuité ont même pente : il n'y aura pas d'ambiguïté pour la détermination de l'enthalpie de migration ΔH_m. Il est vraisemblable de penser que les impuretés à l'origine de la conduction dans le domaine extrinsèque sont des traces de PbO. Nous avons reporté pour comparaison une courbe de conductivité d'un monocristal de $PbBr_2$ dopé par TlBr(5) (figure V-4), créant ainsi des lacunes de brome.

L'analyse de la composition joue un très grand rôle dans nos résultats. La comparaison (figure V-5) des courbes correspondant aux compositions de mélange avant cristallisation x=0.45 et x=0.55 pourrait inciter à penser que nous avons une même composition. En fait, pour une composition d'un bain liquide de x=0.45, le monocristal obtenu a une composition x=0.446, et pour une composition de départ de x=0.55, la composition du cristal est x=0.555. Pour des compositions proches de la composition équimolaire mais situées de part et d'autre de celle-ci, nous obtenons donc des résultats pratiquement identiques.

A partir des courbes représentant log σT en fonction de 1/T, nous avons reporté les variations isothermes de la conductivité(figure V-6).

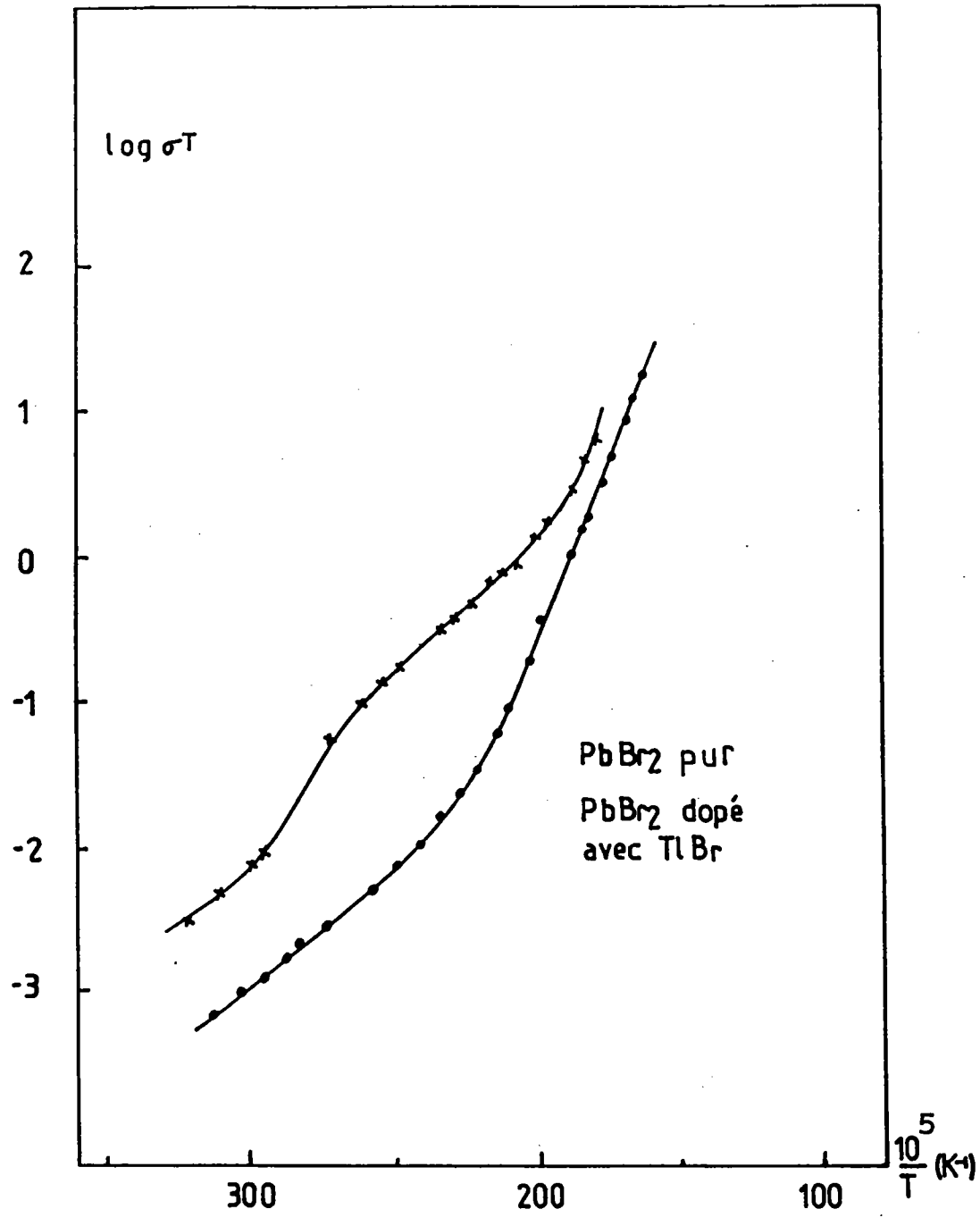


Figure V-4

Comparaison de la conductivité d'un monocristal de $PbBr_2$ avec la conductivité de $PbBr_2$ dopé avec TlBr

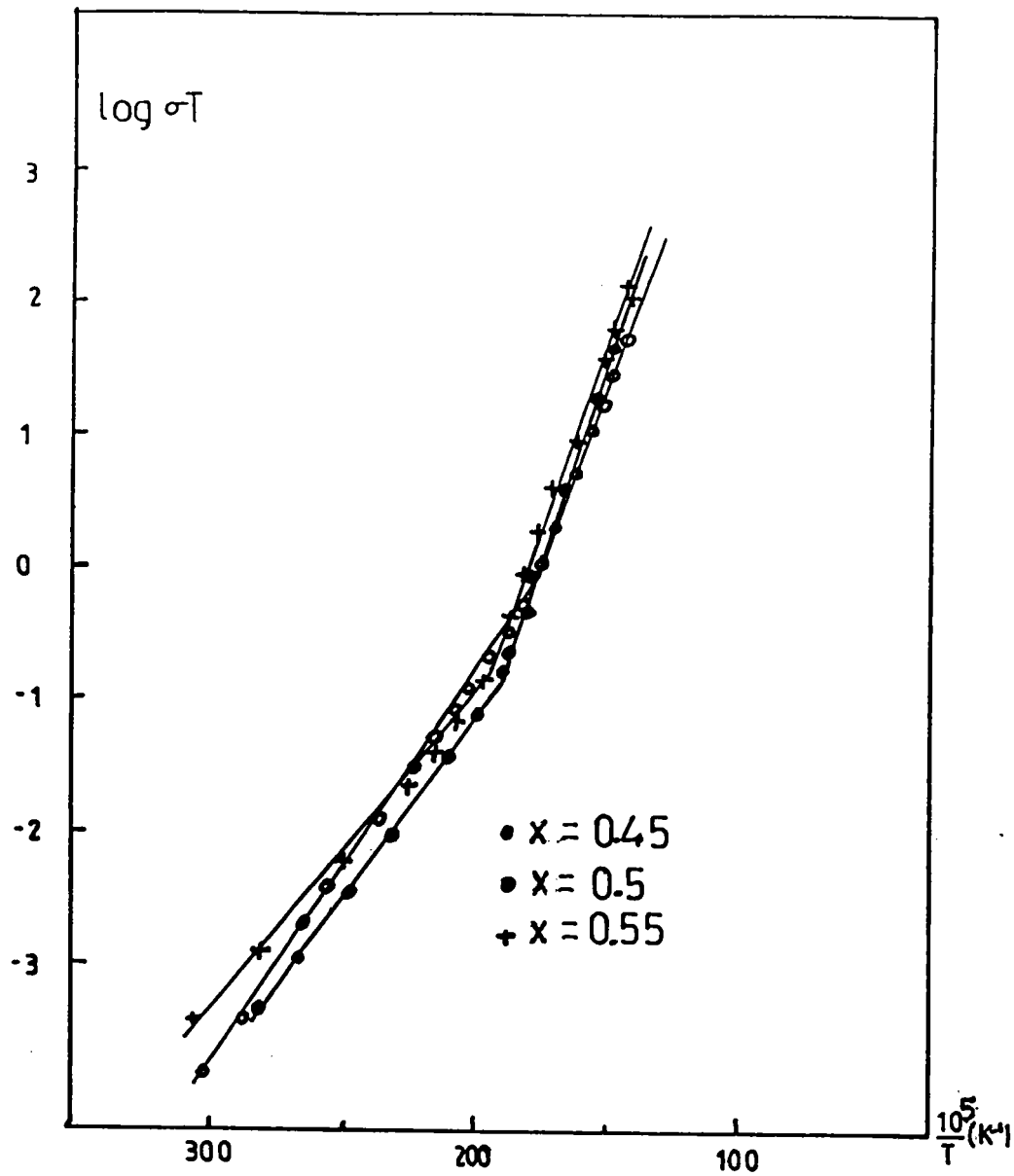


Figure V-5

Courbe représentative de la conductivité des solutions solidescorrespondant auxcompositions :x=0.45, 0.50, 0.55

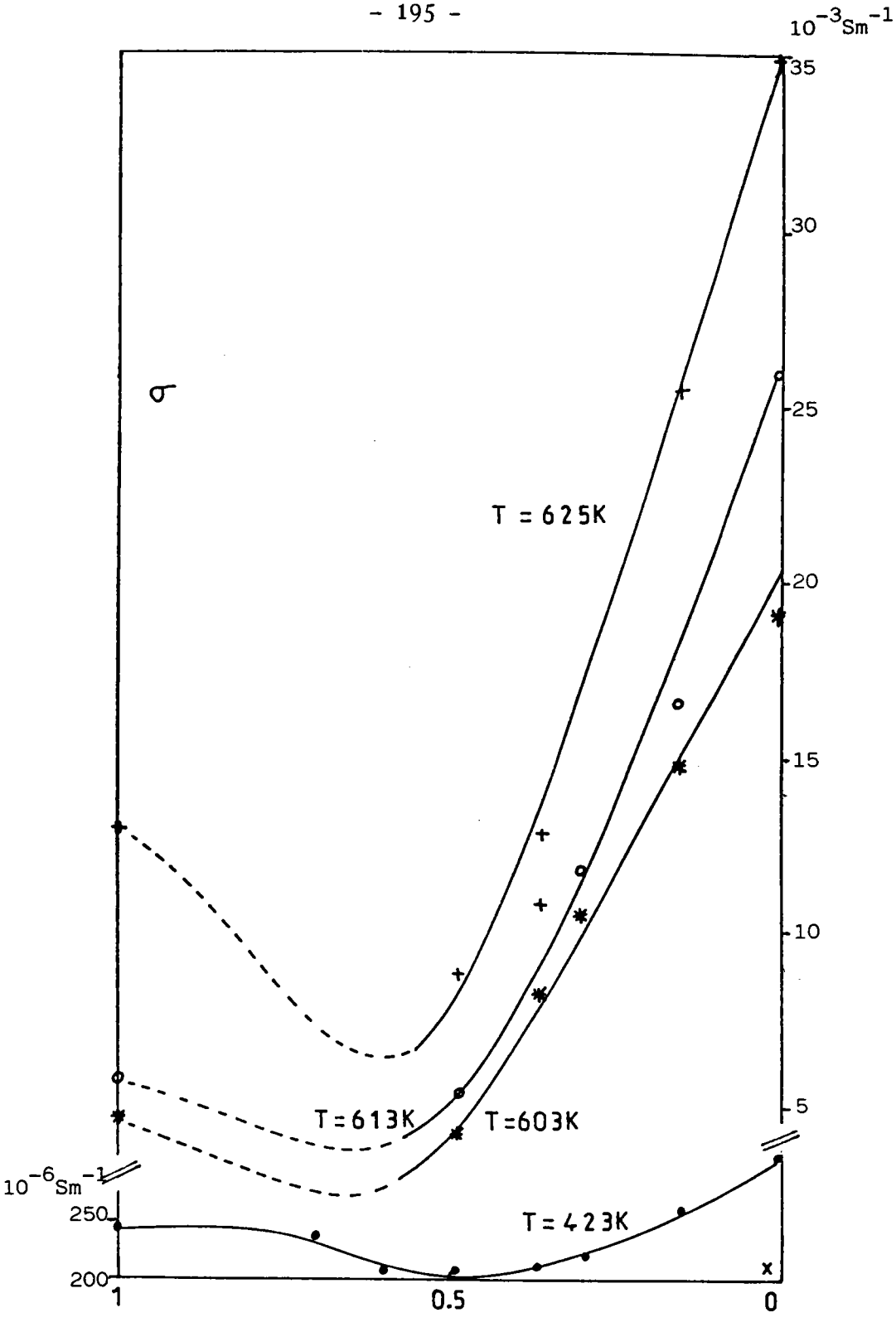


Figure V-6

Isotherme de conductivité (axe b)

La table V-1 résume ces valeurs. On constate que pour les compositions comprises entre PbClBr (x=0.5) et $PbBr_2$ (x=0), la conductivité augmente avec la concentration en $PbBr_2$. Pour les compositions comprises entre PbClBr et $PbCl_2$ (x=1), la grande dispersion des valeurs (due à ce que la température correspondant au passage entre la zone extrinsèque et la zone intrinsèque varie notablement) ne permet pas de dégager une loi de variation. Ceci provient d'une beaucoup plus grande importance de la zone extrinsèque par rapport à la zone intrinsèque (x=0.25;x=0.15), donc à l'existence d'une concentration de défauts à température ambiante plus importante.

T(K)	x: 1	0.64	0.56	0.49	0.36	0.30	0.15	0
423	245	236	28	42	55	121	173	332
603	4464			4166	8312	10464	44780	19041
613	5656			5402	10778	11818	16313	25855
625	12709			8793	12709	12709	25358	35004

Table V-1

Valeurs de la conductivité en fonction de la composition et de la température (10^{-6}S/m)

(A noter que la valeur de la conductivité montre que les solutions solides, tout comme $PbCl_2$ et $PbBr_2$, ne sont pas de bons conducteurs ioniques)

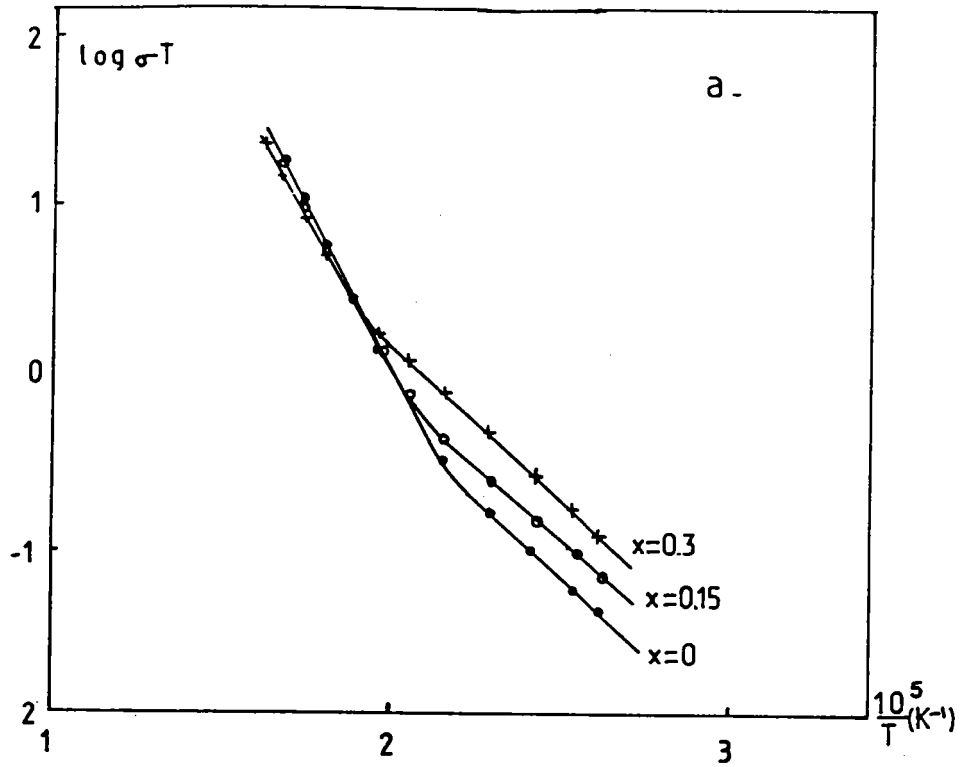
La figure V-6 montre la seule isotherme complète de conductivité (T=150°c) que nous avons obtenue pour toute l'étendue de composition $0 \leqslant x \leqslant 1$. Elle correspond à des mesures faites en zone extrinsèque pour tous les échantillons.

Les isothermes correspondant à la zone intrinsèque ne représentent que la partie de composition riche en $PbBr_2$.

Nous pouvons cependant en déduire que la conductivité tend à diminuer quand le rapport Cl/Br tend vers 1.

V-3-2-2 Etude de la conductivité suivant les axes a et c

Tous les échantillons étudiés étaient de forme parallélépipédique. Les courbes d'Arrhénius présentent aussi deux parties linéaires,avec une partie intrinsèque plus importante pour les matériaux ordonnés ($PbCl_2$, PbClBr, $PbBr_2$). Comme pour la conductivité étudiée suivant l'axe b, nous observons $\sigma(PbBr_2) > \sigma(PbCl_2) > \sigma(PbBrCl)$, dans le domaine de température réduit où tous les composés ont une conductivité de type intrinsèque. Les courbes de conductivité des composés mixtes riches en $PbCl_2$, tout comme les mesures selon l'axe b, mettent en évidence une conductivité extrinsèque prédominante, le passage à la zone intrinsèque se faisant à une température proche du point de fusion. Les courbes de conductivité pour les compositions riches en brome, concernant aussi bien l'axe a que l'axe c, présentent des pentes pratiquement identiques (figure V-7).



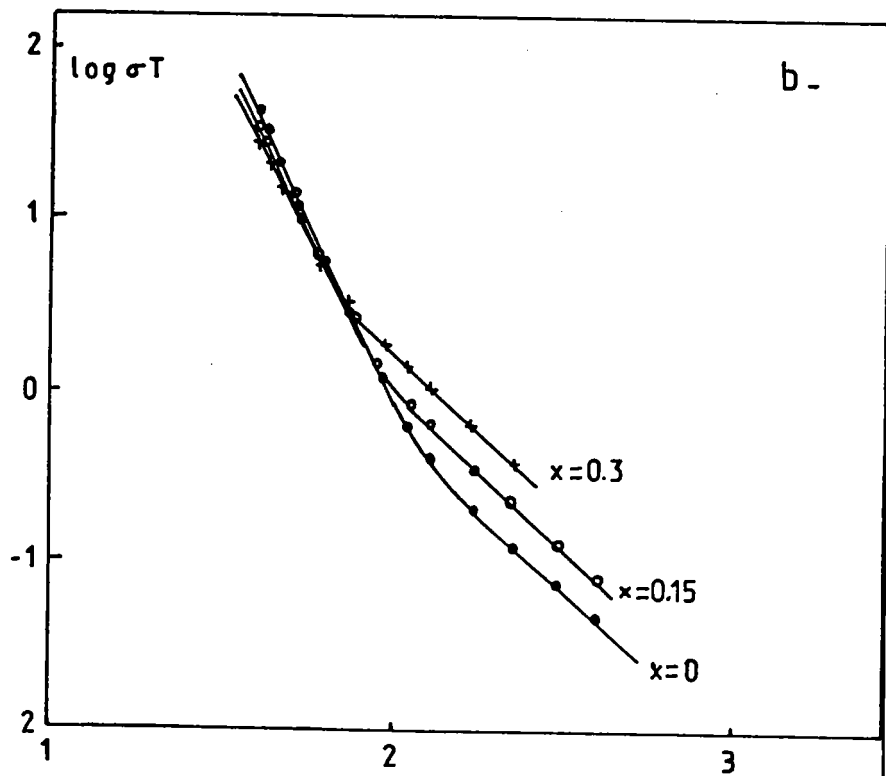


Figure V-7

Courbes représentatives de la conductivité de composés riches en brome

a- axe a

b- axe c

Les parties linéaires correspondant au régime extrinsèque sont pratiquement parallèles, pour donner des parties intrinsèque presque confondues.

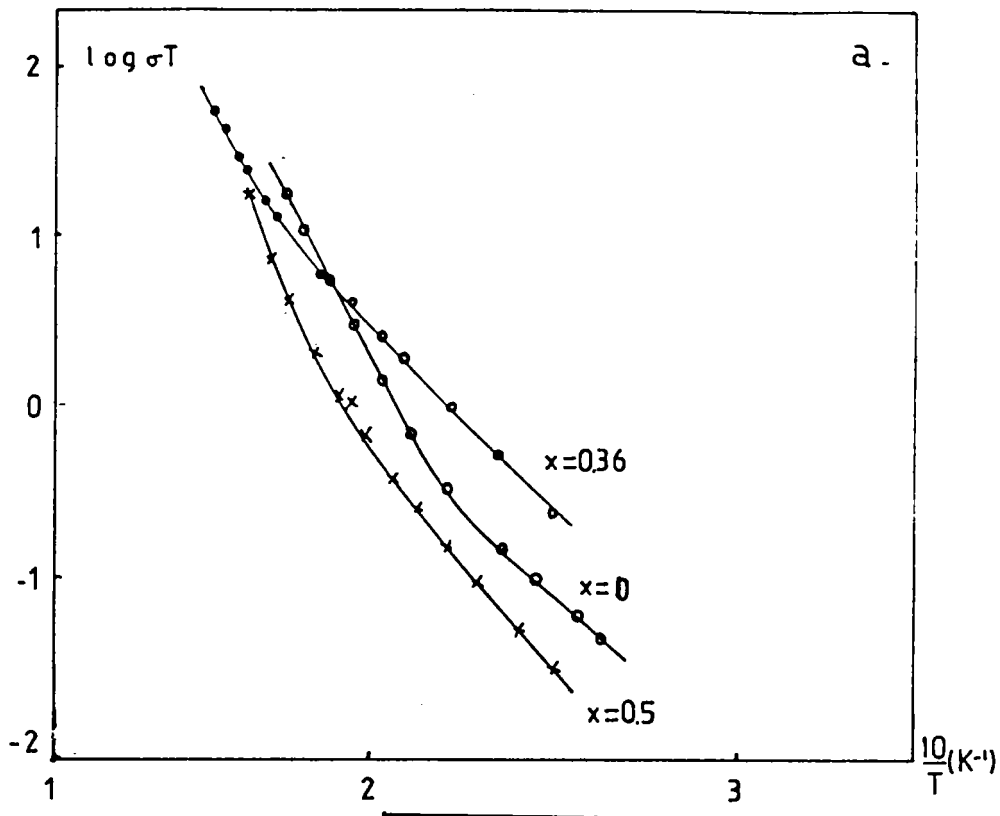
A partir de la composition x = 0.64 jusqu'à x=0.50, on observe une évolution semblable à celle déjà décrite pour la conductivité suivant l'axe b. La température correspondant au passage de la partie extrinsèque à la partie intrinsèque décroît avec la concentration x (figure V-8).

Pour les compositions se situant de x=0.5 à x=1, nous observons aussi la même évolution que lors de l'étude de la conductivité suivant l'axe b. La température séparant les domaines extrinsèque et intrinsèque n'a pas une évolution aussi nette que pour les composés riches en brome ; ceci est dû à une augmentation de la conductivité dans la zone extrinsèque dont nous avons déjà parlé. Nous notons un accroissement de la pente en zone extrinsèque quand x croît de 0.5 à 1 (figure V-9).

V-4 INTERPRETATION

V-4-1 Evaluation des enthalpies de migration et de formation de défauts

Des mesures de conductivité, nous pouvons déduire les valeurs de l'enthalpie de migration des lacunes anioniques (zone extrinsèque) et de l'enthalpie de formation d'un "trio" de lacunes de Schottky (zone intrinsèque).



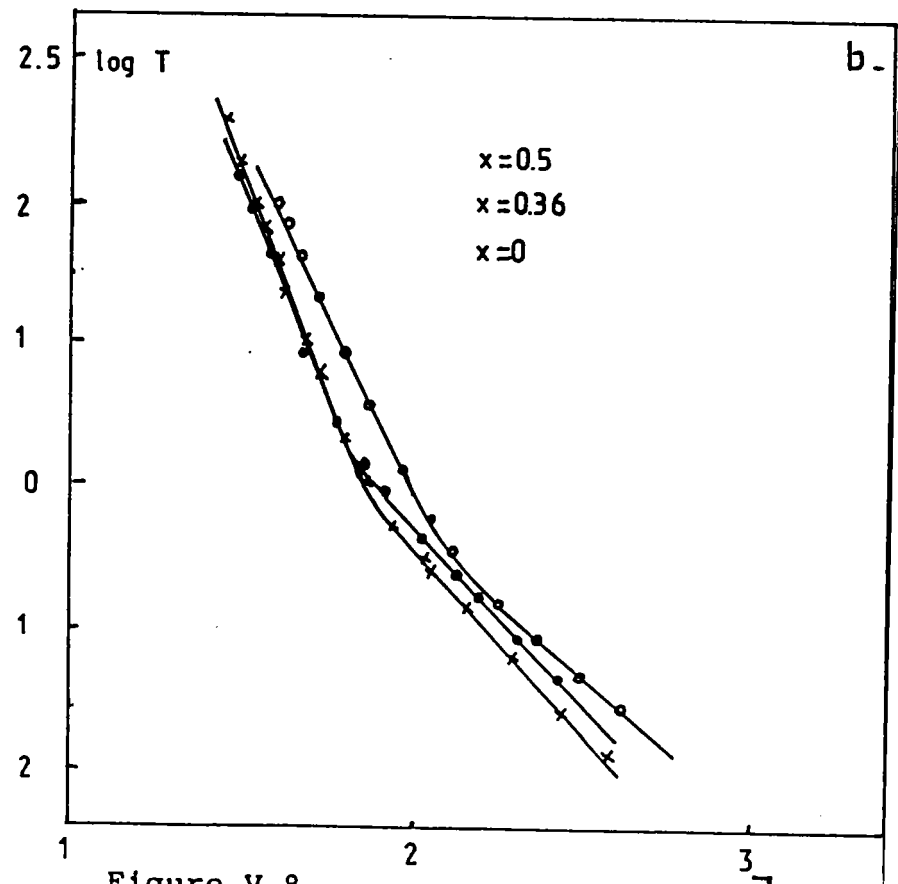
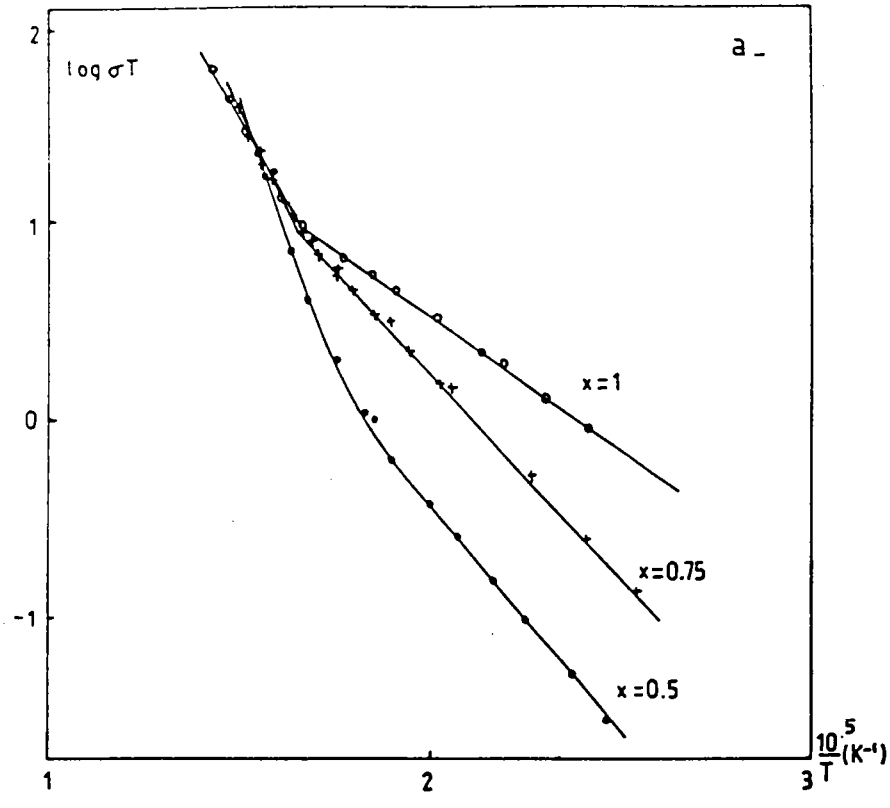


Figure V-8

Courbes représentatives de la conductivité des composés riches en brome

a- axe a

b- axe c



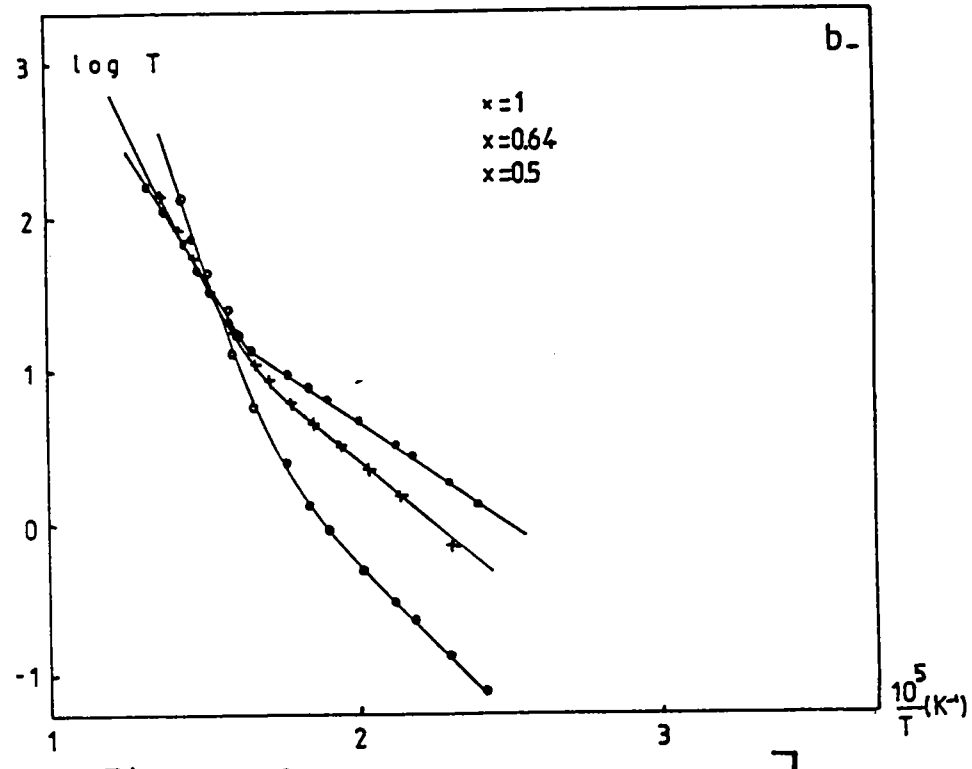


Figure V-9

Courbes représentatives de la conductivité des composés riches en chlore

a- axe a

b- axe c

Nous avons vu (cf. paragraphe V-1-2) que, en zone extrinsèque, la conductivité s'exprime par :

$$\sigma = \frac{A}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)$$

La pente des droites représentatives des variations de T en coordonnées d'Arrhénius permet la détermination de H_m.

En zone intrinsèque, la conductivité est fonction des deux enthalpies :

$$\sigma = \frac{B}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{3kT}\right)$$

La connaissance de ΔH_m nous permet d'évaluer ΔH_f.

Le calcul des pentes en zones extrinsèque et intrinsèque a été fait en utilisant la méthode des moindres carrés.

Nous présentons sur les tables V-2 et V-3 les valeurs trouvées pour ΔH_m et ΔH_f correspondant à différentes compositions et aux trois axes a,b,c. Deux à quatre essais ont été effectués pour chaque composition, ce qui correspond environ à 45 expériences pour la conductivité suivant l'axe b, 40 suivant les axes a et c.

	ΔH_m(eV)			ΔH_f(eV)		
x	a	b	c	a	b	c
0 ($PbBr_2$)	0.35	0.30	0.34	1.22	1.44	1.39
0.165		0.40			1.43	
0.185	0.34		0.35	1.20		1.37
0.30		0.45			1.30	
0.272	0.36		0.35	1.20		1.14
0.385		0.52			1.41	
0.388	0.40		0.42	1.78		1.59
0.515	0.49	0.56	0.48	1.79	1.85	1.90
0.67		0.47			1.31	
0.576	0.41		0.34	1.20		1.51
0.76		0.45			1.41	
0.74	0.39		0.38	1.30		1.20
0.85		0.40			1.50	
0.866	0.34		0.31	1.80		1.38
1.00 ($PbCl_2$)	0.27	0.35	0.26	1.42	1.56	1.31

Table V-2

Enthalpies de migration et de formation de défauts des solutions solides $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$, en fonction de la composition, suivant les trois axes cristallographiques.

x	H_m(eV)	H_f(eV)
1($PbCl_2$)	0.35	1.56
0.99	0.34	1.54
0.95	0.38	1.52
0.85	0.40	1.50
0.76	0.45	1.41
0.67	0.47	1.31
0.555	0.49	1.9
0.535	0.56	1.64
0.515	0.56	1.85
0.445	0.52	1.80
0.385	0.52	1.41
0.30	0.45	1.30
0.165	0.40	1.43
0.05	0.36	1.41
0.015	0.35	1.46
0 ($PbBr_2$)	0.30	1.44

Table V-3

Enthalpies de migration et de formation de défauts des solutions solides $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$ selon l'axe b, en fonction de la composition x.

V-4-2 Etude de l'enthalpie de migration

Pour chaque axe, nous reportons sur une même figure la variation de l'enthalpie de migration ΔH_m en fonction de la composition x ainsi que la variation en fonction de x du paramètre de maille concerné et du volume V de la maille élémentaire.

V-4-2-1 Etude selon l'axe a

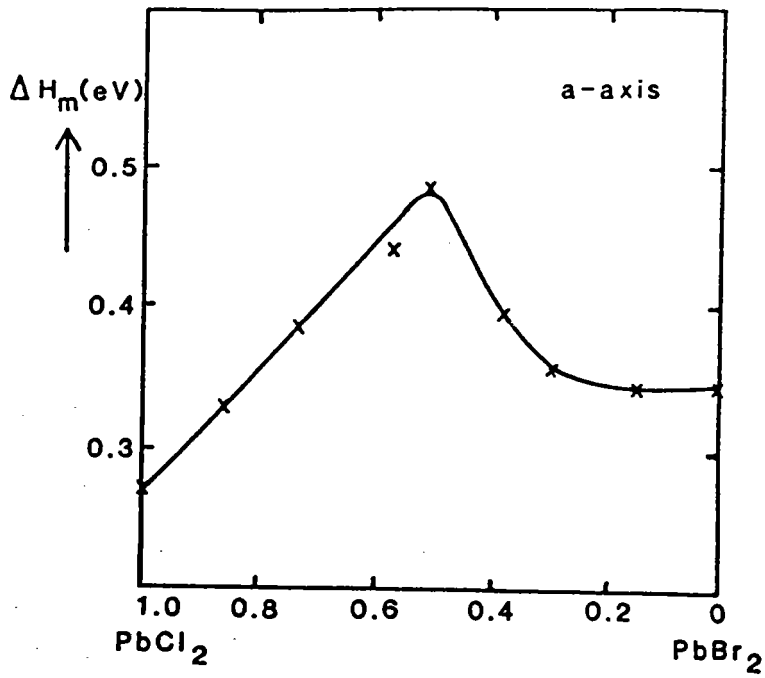
Nous constatons (figure V-10) que l'enthalpie de migration des vacances d'anion ΔH_m reste pratiquement constante pour $0 \leqslant x \leqslant 0.30$, puis croît linéairement jusqu'à x=0.5. Ensuite elle décroît quasi linéairement de x=0.5 à x=1.

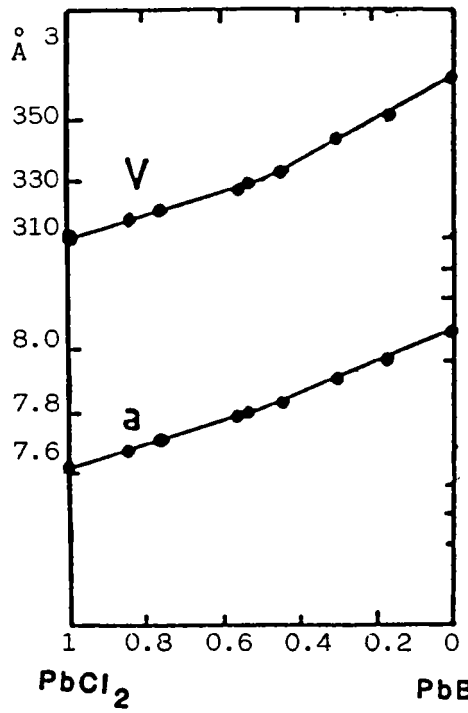
Le paramètre de maille a ne présente qu'un très faible changement de pente pour x=0.5 entre deux parties linéaires.

a- domaine de composition $0 \leqslant x \leqslant 0.5$

Les sites(2) sont entièrement occupés par des ions brome tandis que, suivant la composition x, certains sites(1) sont occupés par des ions chlore, et les autres par des ions brome.

Si l'on recherche sur le schéma représentant la cellule élémentaire (figure V-10) les sauts possibles, nous voyons que des chemins de conduction privilégiée existent ; ils ne mettent en cause que des sites(2), c'est-à-dire des





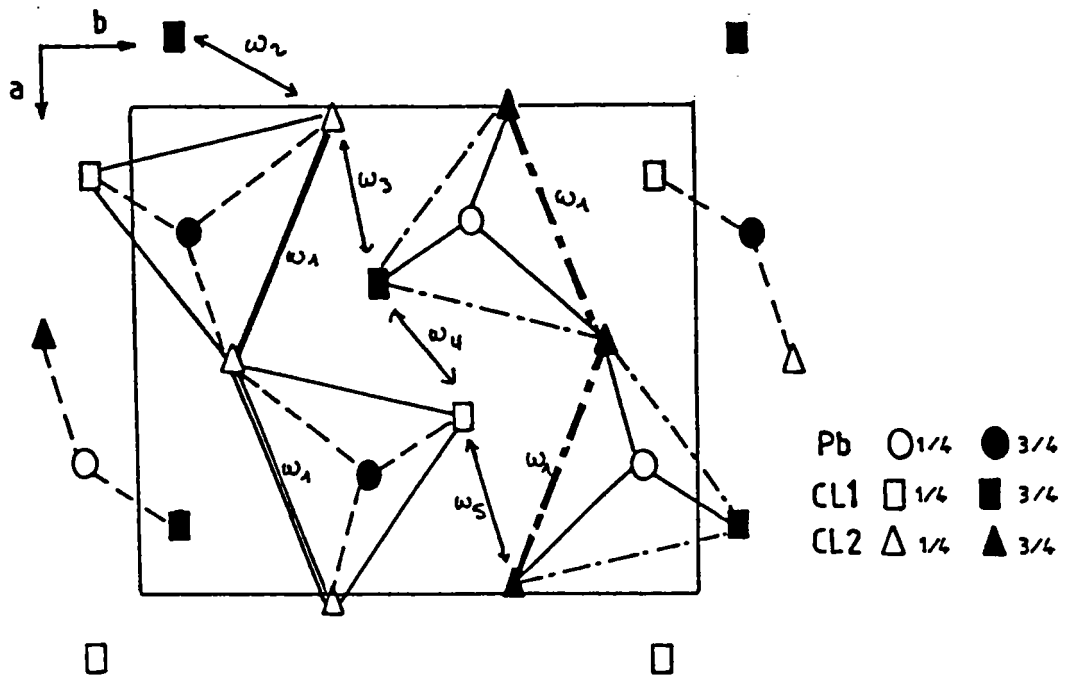


Figure V-10

Enthalpie de migration, paramètre et volume de maille concernant l'axe a et cellule élémentaire

sites entièrement occupés par les ions brome dans ce domaine de composition. Puisqu'il y a occupation totale de ces sites, ce chemin de conduction ne doit pas être perturbé, et donc **l'enthalpie de migration des lacunes doit rester constante.** C'est ce que nous observons pour une composition allant de x=0 à x=0.30. Ce chemin de conduction se situe le long du feuillet en zig-zag décrit précédemment(chapitre I).

Alors que ce phénomène devrait se vérifier jusqu'à x=0.5 (les distances site(2)-site(2) sont quasi-constantes de x=0 à x=0.5) nous observons une augmentation de ΔH_m à partir de x=0.36 jusqu'à x=0.5, ce qui veut dire que la conduction diminue. L'augmentation de ΔH_m de x=0.36 à x=0.50 est de l'ordre de 0.15 V, alors que la valeur moyenne de ΔH_m dans le domaine de composition ($0 \leqslant x \leqslant 0.36$) où elle reste constante vaut approximativement 0.35 eV. Cette augmentation est loin d'être négligeable. Elle ne peut être seulement expliquée par la diminution de la largeur du chemin de conduction (quand x augmente, les paramètres de maille et le volume de la maille élémentaire diminuent).

Nous en déduisons que, s'il existe un chemin de conduction privilégiée, mettant en cause uniquement les sites(2), il existe également des chemins de conduction plus complexes, composés de sauts de site(1) à site(2) et vice-versa, qui sont perturbés par l'occupation simultanée des sites(1) par des ions des deux sortes. Non seulement les dimensions de la maille diminuent quand x croît jusqu'à

x=0.5, ce qui gêne les sauts des ions brome, mais l'introduction d'ions chlore, de taille plus petite, peut entraîner des distorsions du réseau, et donc une diminution de la conductivité : ΔH_m s'éloigne de la valeur correspondant à la valeur de $PbBr_2$ pur.

b- domaine de composition $0.5 \leqslant x \leqslant 1$

Dans ce domaine les sites(2), occupés entièrement par les ions brome pour x=0.5, seront occupés de plus en plus par des ions chlore lorsque x évolue vers la valeur 1. Les ions chlore, de taille plus petite, peuvent participer plus activement à la conduction tandis que tous les chemins de conduction (chemin sites(2) $\rightleftharpoons$ sites(2) et chemins sites (1) $\rightleftharpoons$ sites(2)) seront plus ou moins gênés par la présence des deux sortes d'ions. Mais lorsque la composition des cristaux s'éloigne de x=0.5 (PbClBr) vers x=1 ($PbCl_2$) , le réseau devient de moins en moins structuralement perturbé; Aussi la valeur de l'enthalpie de migration diminuera jusqu'à la valeur de $PbCl_2$ pur.

V-4-2-2 Etude selon l'axe c

a- domaine de composition $0 \leqslant x \leqslant 0.5$

La variation selon l'axe c de l'enthalpie de migration en fonction de la composition est identique à la variation de l'enthalpie de migration selon l'axe a, c'est-à-dire

valeur constante dans le domaine de composition $0 \leqslant x \leqslant 0.36$, augmentation de x=0.36 à x=0.5, puis diminution quasi linéaire de x=0.5 à x=0.1 (figure V-11).

Le paramètre de maille c accuse un changement de pente un peu plus prononcé que le paramètre de maille a.

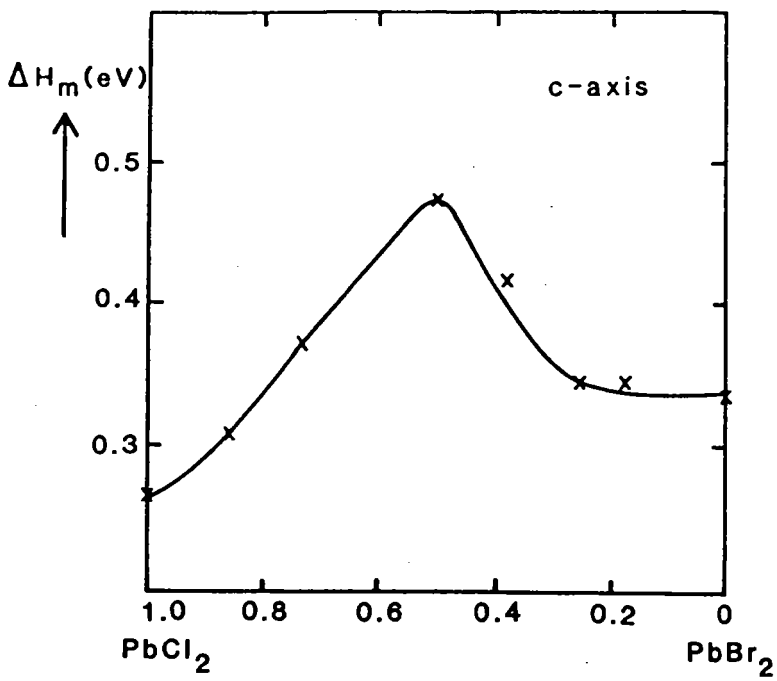
De même que pour l'axe a, nous pouvons mettre en évidence un chemin de conduction privilégiée, composé de sauts de sites(2) à sites(2), dont la direction est contenue dans le plan des prismes que nous avons décrit au chapitre I (par. I-5) et dont la longueur est voisine de c/2 (c paramètre de la maille élémentaire).

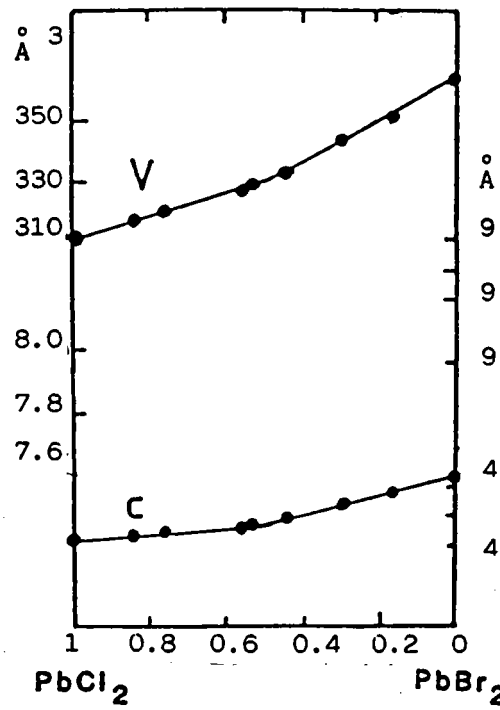
Nous devons aussi admettre l'existence de chemins de conduction dus à des sauts de site(1) à site(2), et de site(2) à site(1), perturbés par l'occupation des sites(1) par les deux sortes d'ions.

b- domaine de composition $0.5 \leqslant x \leqslant 1$

La décroissance linéaire de ΔH_m de x=0.5 à x=1 s'explique également par l'occupation de plus en plus fréquente des sites(2) par des ions chlore, ce qui rend la conduction plus aisée, tandis que le réseau est de moins en moins structuralement perturbé.

Ainsi selon les deux axes a et c nous avons la même variation de l'enthalpie de migration des lacunes. Ceci veut dire que les mêmes mécanismes de conduction (chemin de





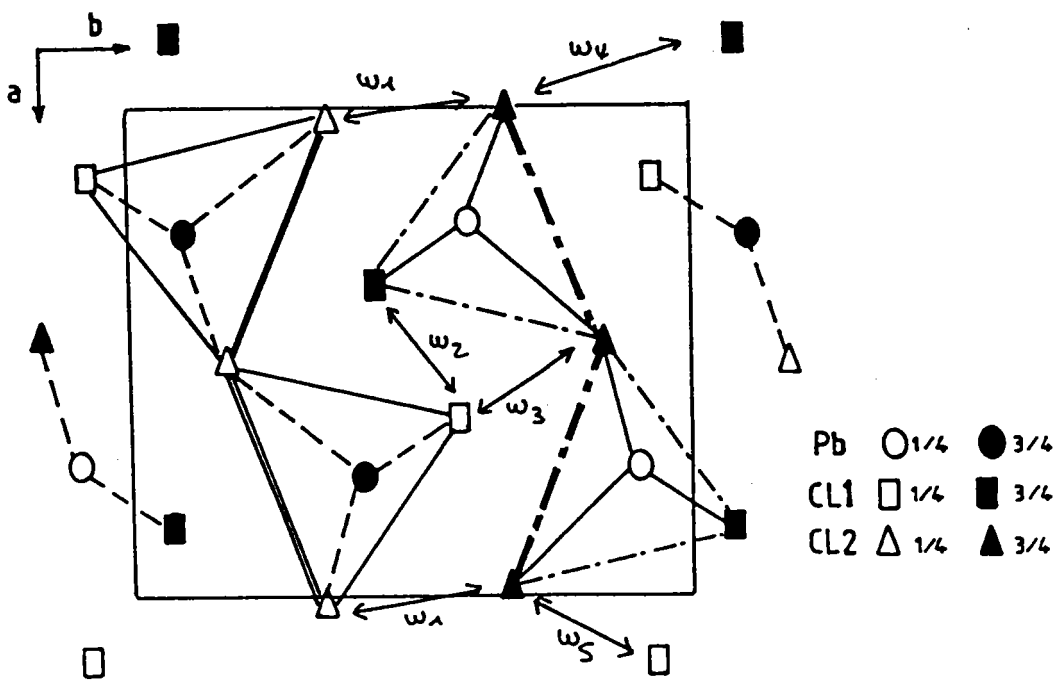


Figure V-11

Enthalpie de migration, paramètre et volume de maille concernant l'axe c et cellule élémentaire

conduction priviliégié site(2)$\rightleftarrows$site(2) et chemins de conduction site(1)$\rightleftarrows$site(2) existent, bien que les sauts à envisager dans ces deux cas soient différents. Notons cependant que la longueur des sauts site(2)$\rightleftarrows$site(2) et site (1)$\rightleftarrows$ site(2) sont respectivement du même ordre de grandeur, quel que soit l'axe envisagé.

V-4-2-3 Conductivité selon l'axe b

La variation de l'enthalpie de migration selon l'axe b est différente de ce que nous avons vu concernant les axes a et c (figure V-12).

Contrairement à l'axe a, l'axe b présente, en fonction de la concentration, la plus forte discontinuité. L'enthalpie de migration de lacunes ne présente pas de palier constant pour un domaine de composition donné. Ses valeurs les plus faibles correspondent aux composés de base (x=0 et x=1). A partir de ces valeurs, ΔH_m croît vers une valeur maximale correspondant au composé équimolaire (x=0.5).

Si nous considérons la cellule élémentaire (figure V.12), nous voyons que les seuls sauts possibles sont des sauts de site(1) à site(2) et vice-versa.

a- domaine de composition $0.5 \leqslant x \leqslant 1$

Dans ce domaine allant de $PbCl_2$ (x=1) à PbClBr (x=0.5) les sites(1) sont entièrement occupés par les ions chlore, tandis que les ions brome, qui vont préférentiellement sur les sites(2), se trouvent dans des cavités de dimensions inférieures à celles offertes par le composé de base $PbBr_2$. Ces ions auront donc tendance à être bloqués sur leur site, et donc à moins participer à la conduction, de même les ions chlore peuvent être freinés par des distorsions du réseau dues à la présence des deux sortes d'ions dans le site(2). Ceci entraîne l'augmentation de la valeur de l'enthalpie de migration.

b- domaine de composition $0 \leqslant x \leqslant 0.5$

Dans ce domaine de composition, les ions brome ayant occupé tous les sites(2) (ce qui est fait pour x=0.5) vont ensuite se placer sur les sites(1).

Ces ions, situés dans des cavités de dimensions restreintes pour eux, seront plus ou moins bloqués sur leur site. L'enthalpie de migration diminue quand la composition se rapproche de x=1, car les paramètres de maille et le volume de la cellule élémentaire augmentent, le réseau est de moins en moins structuralement perturbé. Ceci favorise ainsi les possibilités de saut des ions brome, d'autant plus que les distorsions de réseau ont tendance à diminuer.

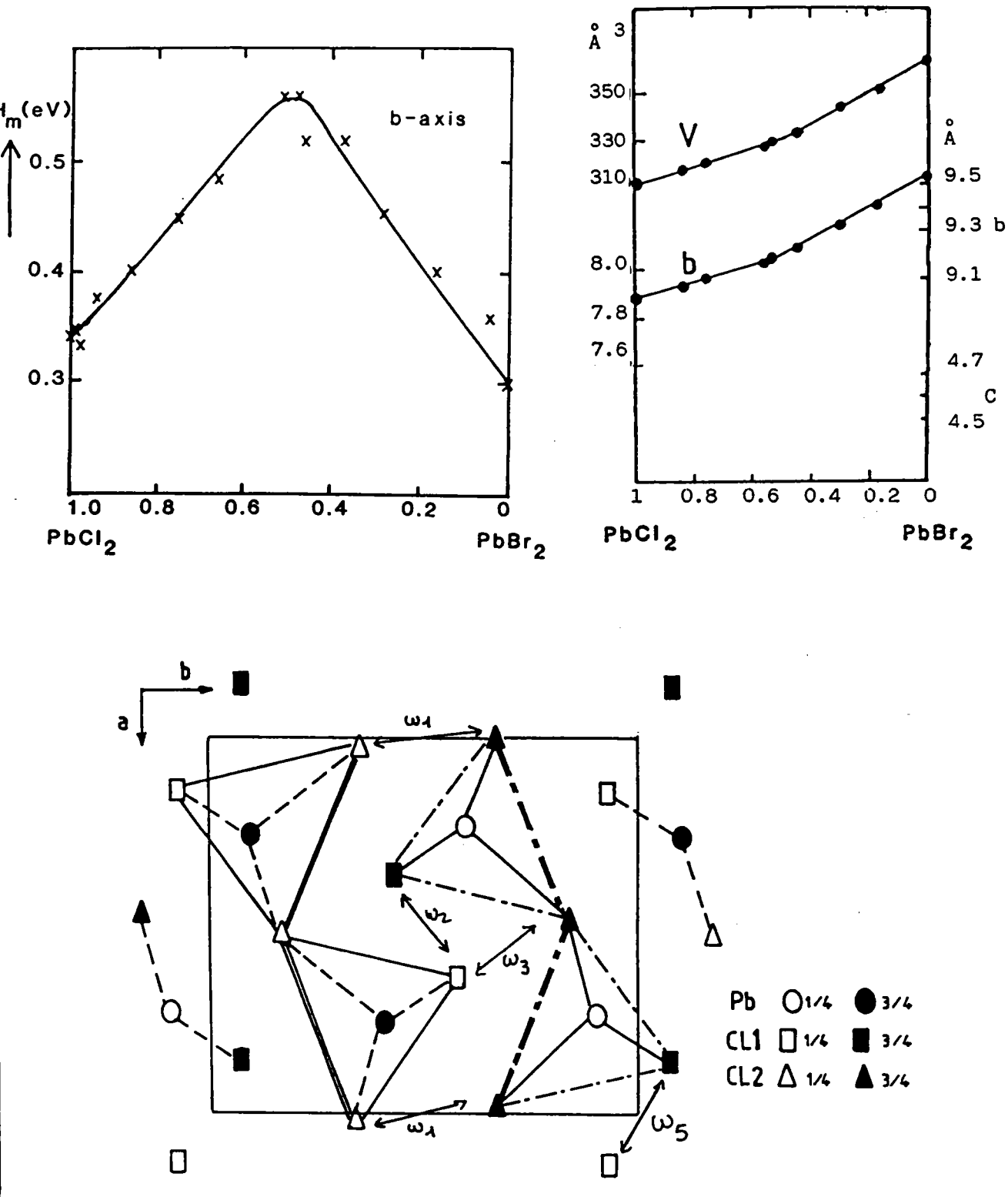


Figure V-12

thalpie de migration, paramètre et volume de maille concernant l'axe b et cellule élémentaire

V-4-3 Etude de l'enthalpie de formation de défauts

L'analyse de la figure V-13 montre que la variation de l'enthalpie de formation des défauts de Schottky est identique pour les trois axes, aux erreurs expérimentales près.

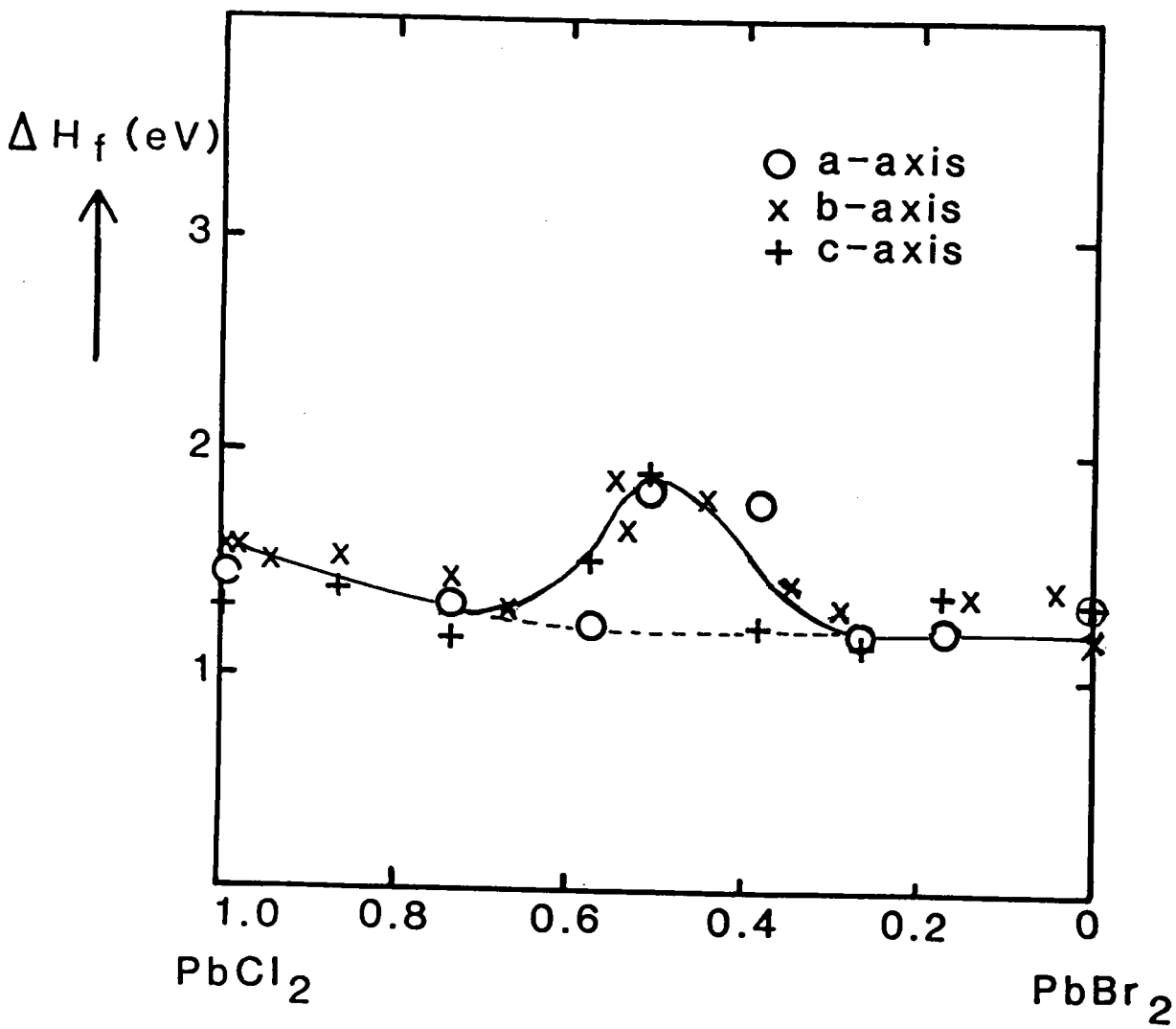


Figure V-13

Enthalpie de formation de défauts de Schottky en fonction de la concentration des halogénures mixtes de plomb

Ce résultat correspond au fait que l'énergie thermique nécessaire pour créer un "trio" de défauts de Schottky ne dépend évidemment pas de l'orientation selon laquelle on mesure la conductivité.

On observe une augmentation non négligeable de ΔH_f ($\Delta H_f(PbClBr)/\Delta H_f(PbCl_2) \sim 1.2$) dans la région de la composition équimolaire ($0.36 \leqslant x \leqslant 0.64$).

V-5 DISCUSSION

L'étude systématique de la conductivité des solutions solides $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$ nous a montré que, dans la région intrinsèque, et dans la plage réduite de composition où la comparaison est possible, la conductivité décroît continûment des corps de base vers la composition équimolaire, avec une très faible variation cependant de $PbCl_2$ à PbClBr.

Généralement, les solutions solides mixtes à défauts de Frenkel ou de Schottky présentent d'importantes augmentations de conductivité, qui suivent sensiblement une loi quadratique de la forme $\sigma = \sigma_o(1+x^2)$ (x= concentration en dopant homovalent). C'est le cas de KCl_xBr_{1-x} (101), AgX_xI_{1-x} (X=Cl,Br) (102,103), composés où l'on substitue l'anion, non responsable de la conductivité. Des effets similaires ont été observés dans les systèmes KCl-RbCl (104), CsBr-TlBr (105), CsTl-TlCl (106).

Ce fait, observé fréquemment, est en contradiction avec nos propres observations sur les solutions mixtes $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$.

Nous devons tenir compte du fait que dans ces solutions il existe deux sites anioniques non équivalents, occupés chacun préférentiellement par un seul type d'anion.

Dans les divers composés cités précédemment, les enthalpies de migration de lacunes sont habituellement indépendantes de la concentration en dopant homovalent. Or, dans les halogénures mixtes de plomb, l'enthalpie de migration de lacunes anioniques croît à partir des composés de base avec la concentration en dopant homovalent ; Br^- et Cl^- possèdant la même charge, la substitution ne devrait avoir aucun effet. L'augmentation de ΔH_m ne peut donc être expliquée par un mécanisme classique de compensation de charge. Cependant, à ce stade, nous ne savons pas si ce sont les densités de défauts qui sont affectées, ou bien leurs mobilités.

La mobilité des lacunes d'anions dans $PbCl_2$ et $PbBr_2$ est approximativement : $\mu(V^{\bullet}_{Br}) \approx 10\mu(V^{\bullet}_{Cl})$ (4,7), de la température ambiante à environ 630K, alors que, dans la région intrinsèque $\sigma(PbBr_2) > \sigma(PbCl_2)$ du même ordre de grandeur que $\sigma(PbClBr)$, avec $\sigma(PbBr_2) \approx 10\sigma(PbCl_2)$; ceci suggère que les densités de défauts sont approximativement identiques dans les matériaux de base purs.

En supposant que les densités de défauts dans les

cristaux mixtes sont proches de celles des composés de base, nous en déduisons que les mobilités de défauts sont diminuées dans les cristaux mixtes, à structure perturbée, ce que reflète l'augmentation de l'enthalpie de migration ΔH_m.

Nous avons constaté que la variation de l'enthalpie de formation de défauts de Schottky était indépendante de l'axe selon lequel la conductivité était mesurée. Cette variation présente un maximum appréciable dans la région de la composition équimolaire ($0.36 \leqslant x \leqslant 0.64$), alors que le diagramme de phase du système $PbCl_2$-$PbBr_2$ est quasi-linéaire (6, chapitre II). D'ordinaire, les électrolytes solides à défauts de Schottky présentent une relation empirique linéaire entre l'enthalpie de formation de défauts et la température de fusion (5) :

$$\Delta H_m \text{ (eV)} = 2.14\ 10^{-3}\ T_{fusion} \text{ (K)}$$

Dans notre travail, un tel accord n'est observé que pour les composés proches de $PbCl_2$ ou $PbBr_2$ (c'est-à-dire pour $0.76 \leqslant x \leqslant 1$ et $0 \leqslant x \leqslant 0.30$). La présence du maximum peut être liée au fait que PbClBr est un corps parfaitement ordonné, avec tous les ions chlore en site(1) et les ions brome en site(2). Dans le cas d'un corps parfaitement ordonné, tel que PbClBr, les énergies de cohésion du réseau sont plus importantes, il faut donc fournir une énergie plus importante pour rompre les liaisons interatomiques. De part

et d'autre de la composition équimolaire, l'introduction, sur un seul des sites, d'ions "partenaires" entraîne un désordre structural, d'où des distorsions de réseau et une large répartition des énergies de liaison. Ceci entraîne donc une diminution de l'énergie moyenne nécessaire à former un "trio de lacunes".

Néanmoins, cette explication est basée sur l'hypothèse selon laquelle l'énergie de cohésion de PbClBr est supérieure à celle de $PbCl_2$ cu $PbBr_2$. Evidemment cette hypothèse reste à vérifier. On remarquera cependant que le maximum de l'entropie de fusion observé pour cette composition est cohérent avec cette observation.

CONCLUSION

Nous avons obtenu une série de quinze solutions solides $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$ ($0 \leqslant x \leqslant 1$) à l'état monocristallin, de très bonne qualité, leur composition s'avère très proche du mélange des corps de base avant fusion.

La cristallogénèse mise au point dans ce travail est nouvelle et n'a jamais été décrite auparavant. Ceci nous a permis d'obtenir des monocristaux cptiquement transparents, sans inclusion de particules de plomb, avec de bonnes propriétés de clivage.

L'étude par diffraction de rayons X confirme que les solutions ont même structure cristalline ($Pnam\text{-}D_{2h}^{16}$) que les corps de base $PbCl_2$ et $PbBr_2$. La variation des paramètres de maille et du volume de la maille élémentaire, en fonction de la composition, présente deux parties linéaires, où le changement de pente correspond à la composition équimolaire (x=0.5). L'étude de la structure de cinq valeurs-clé (x=0, 0.25, 0.5, 0.75,1) montre qu'il y a une occupation préférentielle des sites-halogènes :

- de x=0 à x=0.5, les sites(2) sont tous occupés par les ions brome, tandis que, sur les sites(1) les ions brome sont remplacés par des ions chlore, dans un rapport corres-

pondant à la composition de la solution solide étudiée.

- pour x=0.5, les sites(1) sont tous occupés par des ions chlore, les sites(2) par des ions brome.

- de x=0.5 à x=1, les sites(1) sont entièrement occupés par les ions chlore, et les sites(2) par des ions chlore et brome.

La variation des plus courtes distances interatomiques reflète l'occupation préférentielle des sites halogènes, tandis que la détermination du déplacement moyen isotrope des atomes montre que la substitution ne semble pas avoir d'effet notable, à température ambiante, sur les amplitudes moyennes de vibration thermique des atomes.

L'étroitesse des pics représentatifs de la chaleur spécifique apparente nous permet de réfuter l'hypothèse de transition diffuse émise pour $PbCl_2$. Nous pouvons aussi affirmer qu'il n'existe aucun désordre quasi-liquide du sous-réseau anionique près de la fusion, tandis que la répartition des ions chlore et brome sur le site halogène concerné se fait d'une manière aléatoire. La variation de l'enthalpie de fusion avec la composition indique que l'énergie de liaison dépend, pour l'essentiel, des liaisons impliquant les sites(1).

L'étude par spectrométrie Raman confirme que les points de repère structuraux sont les composés parfaitement ordonnés : $PbCl_2$, PbClBr, $PbBr_2$; l'utilisation de la théorie des groupes nous permet d'affirmer que tous les

atomes participent en principe, bien qu'inégalement, à toutes les vibrations. L'étude de la variation de la position des raies Raman en fonction de la composition montre que le système mixte se comporte d'une manière complexe, monomode et/ou bimode en termes de dynamique des cristaux mixtes. La comparaison avec la variation des distances interatomiques nous permet d'identifier le ou les ions majoritairement responsables de la vibration. Le comportement de la largeur à mi-hauteur des raies de diffusion Raman en fonction de la concentration montre que le maximum de désordre structural se produit pour x=0.25 ou x=0.75, c'est-à-dire quand un des sites est occupé pour moitié par chaque sorte d'anion. Ce désordre croissant introduit par les atomes "partenaires" dans le cristal mixte provoque des relaxations, voire des déformations locales, qui affectent les liaisons atomiques, en perturbant considérablement les nuages électroniques. Nous pouvons noter son influence sur les propriétés diélectriques du cristal notamment par sa contribution à la constante diélectrique dans le domaine de fréquence correspondant aux phénomènes de relaxation de défauts.

L'emploi de la méthode d'analyse de l'impédance ou de l'admittance complexe pour un signal alternatif de faible amplitude , sur un large spectre de fréquences (13 MHz-0.01Hz), a permis de séparer les propriétés volumiques du cristal des phénomènes dus à l'interface électrolyte-

électrode, et de sélectionner la nature de l'électrode adéquate (graphite). L'étude "hautes fréquences" nous permet de déduire, sans ambiguïté, la valeur de la conductivité ionique et de la constante diélectrique en fonction de la concentration et de la température. L'étude "basses fréquences"des impédance et admittance complexes nous donne une représentation unique du schéma électrique équivalent des cellules C|cristal|C, pour toutes les compositions et axes cristallographiques étudiés, avec une excellente corrélation entre le modèle et les résultats expérimentaux.

La variation des enthalpies de migration des défauts en fonction de la concentration pour les trois axes cristallographiques montre que, s'i existe des chemins de conduction privilégiés composés uniquement de sites(2), suivant les axes cristallographiques a et c, la conduction dépend aussi de sauts sites(1) $\rightleftarrows$ sites(2). Ces derniers sont seuls responsables de la conduction suivant l'axe cristallographique b. **L'occupation préférentielle des sites halogènes perturbe ces sauts, en introduisant des distorsions locales de réseau, qui bloquent des ions (surtout des ions brome) sur leur site, provoquant une diminution de conductivité.**

L'enthalpie de formation de défauts est indépendante de la direction cristallographique. Elle présente un maximum pour la composition équimolaire PbClBr, qui est le corps le plus ordonné de la série de sclutions solides, y compris les

corps de base $PbCl_2$ et $PbBr_2$. Ceci veut dire que PbClBr possède une énergie de cohésion supérieure à celle des corps de base $PbCl_2$ et $PbBr_2$, hypothèse étayée par la variation de l'entropie de fusion en fonction de la composition. Cependant, cette hypothèse doit être vérifiée par les calculs d'énergie de cohésion et de minimum d'énergie de liaison électronique en fonction de la concentration. Ce type de calcul nécessite d'autres données expérimentales obtenues, en particulier, par des études spectroscopiques en fonction de la concentration, qui nous renseigneront sur la structure de bandes électroniques et les états localisés.

L'étude méthodologique que nous avons conduite, et qui met en jeu des moyens expérimentaux "légers" nous a permis d'établir les relations entre la conductivité ionique et son mécanisme avec les paramètres structuraux et dynamiques, tandis que l'étude de la substitution de l'ion mobile par un autre de taille et de nature différentes permet de comprendre le mécanisme de déplacement des ions et peut s'appliquer au cas d'autres types d'électrolytes solides.

BIBLIOGRAPHIE

(1) K.J. de Vries, thèse, Utrecht (1965)

(2) W. Seith, Z. Physik **56** (1929) 802 ; 57 (1929) 869

(3) Z. Gyulai, Z. Physik **67** (1931) 812

(4) G. Simkovitch, J. Chem. Phys. Solids **24** (1963) 213

(5) J. Schoonman, thèse, Utrecht (1971)

(6) J.F. Verwey, J. Schoonman, Physica **35** (1967) 386

(7) J. Schoonman, J.F. Verwey, Physica **39** (1968) 244

(8) C. Tubandt, S. Eggert, Z. Anorg. Chem. **110** (1920) 196
C. Tubandt, H. Reinhold, G. Liebold, Z. Anorg. Chem. **197** (1931) 225

(9) W. Schottky, Z. Phys. Chem. Abt. **1329** (1935) 335

(10) F.A. Kröger, "TheChemistry of Imperfect Crystals", North Holland Publ. Co, Amsterdam (1964)

(11) K.J. de Vries, J.H. Van Santen, Physica **29** (1963) 482

(12) A. Smakula, MIT Technical Report n°**6** (1965)

(13) R.H. Fowler, E.A. Guggenheim, "Statistical thermodynamics" Cambridge (1949) chapter 7

(14) R.A. Swalin, "Thermodynamics of Solids" (Wiley and Sons) (1961)

(15) K. Rao, W.B. Westphal, Progress Rept n°**33** July (1963) Lab. of Insulation Res. MIT

(16) J.F. Juliao, C.H. Weis, Rev. Bras. Fis. **3** (1973) 17

(17) R.W. Bonne, thèse, Utrecht (1977)

(18) H. Hoshino, M. Yamazaki, Y.Nakamura, M. Shimoji, J. Phys. Soc. Japan **26** (1969) 1422

(19) J. Schoonman, J. Solid State Chem. **4** (1972) 466

(20) K.J. de Vries, J.H. Van Santen, Physica **30** (1964) 2051

(21) J. Oberschmidt, D. Lazarus, Phys. Rev. **B 21** n°12 (1980) 5813

(22) G.M. Schwab, G. Eulitz, Z. Phys. Chem. **55** (1967) 179

(23) H. Braekken, Z. Krist. **83** (1932) 22

(24) K. Sahl, J. Zeman, Naturwiss **48** (1961) 641

(25) R.L. Sass, E.G. Bracket, T.E. Brackett, J.Phys.Chem.**67** (1963) 2863

(26) M. Straumanis, J. Sauka, Z. Physik. Chem. **B51** (1942) 219

(27) H.E. Swanson, R.K. Fuyat, NBS Circular **539**, vol.II (1953) 45

(28) W. Nieuwenkamp, J.M. Bijvoet, Z. Krist. **84** (1932) 49

(29) R.W.G. Wyckoff, "Crystal Structures" vol.1, Wiley, New-York (1963)

(30) G. Calingaert, F.W. Lamb, F. Meyer, J. Amer. Chem. Soc. **71** (1949) 370

(31) J. Goodyear, S.A.D. Ali, W.J. Duffin, Acta Cryst. **B25** (1969) 796

(32) J. Flahaut, F. Thévet, Journal of Solid State Chemistry **32** (1980) 365

(33) N. Walker, D .Stuart, Acta Cryst. **A39** (1983) 158

(34) A.K. Pansare, A.V. Patankar, Pramana **vol.2 n°5** (1974) 282

(35) W.E. Van Den Brom, J. Schoonman, J.H. De Wit, J. Solid State Chem. **4** (1972) 475

(36) F.E.A. Melo, K.W. Garret, J. Mendes-Filho, J.E. Moreira, Solid. State Commun. **31** (1979) 29

(37) H. Hoshino, S. Yokose, M. Shimoji, J. Solid State Chem. **7** (1973) 1

(38) J. Schoonman, J. Solid State Chem. **4** (1972) 466

(39) L.A. Isupova, E.V. Sobolev, Zh. Strukt. Khim. **9** (1968) 324

(40) G.A. Ozin, Can. J. Chem. **48** (1970) 2931

(41) B. Willemsen, J. Inorg. Nucl. Chem. **33** (1971) 3963

(42) A. Sadoc, R. Guillo, C.R. Acad. Sc. Paris **273** (1971) 203

(43) J. Mendes-Filho, F.E. Melo, J.E. Moreira, J. Raman Spect. **8** (1979) 199

(44) F.E.A. Melo, J. Mendes-Filho, J.E. Moreira, V. Lemos, F. Cerdeira, J. Raman Spect. **15** (1984) 128

(45) B. Willemsen, J. Solid State Chemistry **3** (1971) 567

(46) J.F. Verwey, J. Schoonman, Physica **5** (1967) 386

(47) J.L. Pouchou, F. Pichoir, La Recherche aérospatiale **3** (1984) 167

(48) S.A. Hodorowitz, E.K. Hodorowicz, H.A. Eick, J. Solid State Chem. **48** (1983) 351

(49) L.H. Brixner, H.Y. Chen, C.M. Foris, Journal of Solid State Chemistry **40** (1981) 336

(50) G.M. Sheldrick, Programs for crystal structure determination University of Cambridge, Cambridge (1976)

(51) E. Calvet, H. Prat, microcalorimétrie. Applications physico-chimiques et biologiques(1956) Masson et Cie

(52) Ch. Cunat, J. Charles, Journées métallurgiques d'Automne (1980)

(53) JANAF, Thermochemical tables, Michigan U.S.Department ofcommerce,National Bureau of Standards,Institute for applied technology (1971) suppléments (1974,75) Washington, D.C., U.S.

(54) H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, Physical Chemistry X (1970) Academic Press,New-York,London

(55) G. Lucazeau, Apport de la spectrométrie Raman dans l'étude de la mobilité ionique dans les solides (1987)

(56) G. Mariotto, G.C. Farrington, E. Cazzanelli, Riso Sympcsium (1985)

(57) O.V. Kovalev, Irreductible representation of the space groups (Gordon and Breach ed.)

(58) J. Vamvakas, rapport stage D.E.A., Université de Metz, (1980)

(59) S. Jebbari, rapport stage D.E.A., Université de Metz, (1984)

(60) C. Carabatos, Théorie des groupes, Cours de D.E.A., Université de Metz

(61) Y.S. Chen, W. Schockley, G.L. Pearson, Phys.Rev. **151** (1966) 648

(62) L. Genzel, T.P. Martin, C.H. Perry, Phys.Stat.Sol.(b) **62** (1974) 83

(63) W. Bauhofer, L. Genzel, Phys. Stat. Sol. (b) **62** (1974) 361

(64) W. Bauhofer, L. Genzel, C.H. Perry, I.R. Jahn, Phys. Stat. Sol. (b) **63** (1974) 385

(65) W. Bauhofer, L. Genzel, I.R. Jahn, Phys. Stat. Sol. (b) **63** (1974) 465

(66) E. Jahne, Phys. Stat. Sol. (b) **74** (1976) 275

(67) E. Jahne, Phys. Stat. Sol. (b) **75** (1976) 221

(68) L. Genzel, W. Bauhofer, Z. Physik **B25** (1976) 13

(69) M.V. Perfilev, S.F. Palguev, S.V. Karpachev, Elektroklimiya **1** (1965) 90

(70) J.E. Bauerle, J. Phys. Solids **30** (1969) 2657

(71) R.D. Armstrong, M.F. Bell, A.A. Metcalfe Electrochemistry **6** (1978) 99

(72) M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, Electroanalytical Chemistry,**4** (1970) 1, Allen J.Bard ed.,Marcel Dekka Inc. New-York

(73) I. Epelboin, M. Keddam, J. Electrochem. Soc. **117** (1970) 1052

(74) I. Epelboin, M. Keddam, J.C. Lestrade, Faraday discuss. Chem. Soc. **56** (1973) 265

(75) E.J.L. Schouler, Solid State Protonic Conductors III J.B. Goodenough, J. Jensen, A. Potiered., Odense University Press (1985) 16

(76) D.R. Franceschetti, Physics of electrochemical systems, Conférences, Université d'Utrecht (1982)

(77) J.R. Macdonald, Electrode Processes Solid State Ionics, M. Kleitz and J. Dupuy ed. (1976) 149

(78) G. Jaffé, Ann. Physik **16** (1933) 217

(79) G. Jaffé, Phys. Review **85** (1952) 354

(80) J.R. Macdonald, J. Appl. Phys. **34** (1963) 358

(81) H. Chang, G. Jaffé, J. Chem. Phys. **20** (1952) 1071

(82) J.R. Macdonald, J. Chem. Phys. **58** (1973) 4982

(83) J. Frenkel, "Kinetic theory of liquids", Oxford University Press, New-York (1946) 36

(84) K.L. Kliener, J.S. Koehler, Phys. Rev. **140** (1965) A1226

(85) L.M. Slifkin, J. de Physique 34 (1973) Cg-247

(86) J.R. Macdonald, J. Appl. Phys. **45** (1974) 73

(87) D. Ravaine, thèse d'Etat, Université de Grenoble (1976)

(88) A.K. Jonscher, J. Mat. Sc. **13** (1978) 553

(89) D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, J. Electroanal. Chem. **101** (1979) 307

(90) J. Schoonman, L.J. Stil, J.R. Macdonald, D.R. Franceschetti, Solid State Ionics **3/4** (1981) 365

(91) D.R. Franceschetti, J. Schoonman, J.R. Macdonald, Solid State Ionics **5** (1981) 617

(92) A.K. Jonscher, Phys. Stat. Solid.(a) **32** (1975) 665

(93) A.K. Jonscher, Nature **267** (1977) 673

(94) E.J.L. Schouler, Thèse d'Etat, Université de Grenoble (1979)

(95) Marquardt, J. Soc. Industr. Applied Math. **11** (1963) 431

(96) N.F. Mott, R.W. Gurney, "Electronic processes in ionic crystals", Dover publications, New-York

(97) C. Tubandt, H. Reinhold, G. Leibold, Z. Anorg. Allgem. Chem. **197** (1931) 225

(98) F. Benière, "Physics of electrolytes", ed. J. Hladik, Acad. Press. (1972) 299

(99) F. Benière, M. Benière, M. Chemla, J. Phys. Chem. Solids **31** (1970) 1205

(100) A. Halff, Thèse, Université d'Utrecht (1978)

(101) H. Schulze, Ph.D.These, Université de Göttingen (1952)

(102) L.S. Cain, L.M. Slifkin, J.Phys.Chem.Solids **41** (1980) 173

(103) K. Shaki, J.B. Wagner Jr., J. Phys. Chem. Solids **43** (1982) 713

(104) J.B. Holt, H.G. Sockel, H. Schmazried, J. Amer. Ceram. Soc. **52** (1969) 375

(105) A. Schiraldi, E. Pezzati, G. Chiodelli, Z. Phys. Chem. (NF) **110** (1978) 1

(106) A. Schiraldi, E. Pezzati, Z. Phys. Chem. (NF) **113** (1978) 179

(107) M. Lumbreras, J. Protas, S. Jebbari, G.J. Dirksen, J. Schoonman, Solid State Ionics **16** (1985) 195

(108) M. Lumbreras, F.A. Kuhnast, J. Hertz, S. Jebbari, C. Carabatos-Nédelec, Solid State Ionics, à paraître

(109) M. Lumbreras, J. Protas, S. Jebbari, G.J. Dirksen, J. Schoonman, Solid State Ionics, **18/19** (1986) 1176

(110) M. Lumbreras, J. Protas, S. Jebbari, G.J. Dirksen, J. Schoonman, Solid State Ionics **20** (1986) 295

(111) M. Lumbreras, C. Carabatos-Nédelec, 18ème Symposium Européen sur les propriétés dynamiques des solides et l'optique non linéaire, Ventron, France

(112) M. Lumbreras, C. Carabatos-Nédelec, J. Raman Spect., sous presse

(113) M. Lumbreras, J. Schoonman, E.J.L. Schouler, Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. **15** (1987) 211

(114) M. Lumbreras, J. Schram,J. Schoonman, E.J.L. Schouler, Solid State Ionics, sous presse