

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre
Série

THESE

Présentée pour obtenir le titre de Docteur en Sciences
EN PHYSIQUE

Option
Cristallographie

Intitulée

**Synthèse, caractérisation par diffraction X et
spectroscopie Raman des composés
 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-\delta}$ ($\delta=0, 0.5$)**

PAR

Mohammed Sadok MAHBOUB

Soutenue le : 28/06/2012
Devant la commission d'examen

| | | | |
|-------------|----------------------|--------|----------------------------------|
| Président: | Ali BOULTIF | Prof. | Université Mentouri-Constantine |
| Rapporteur: | Ali BOUDJADA | Prof. | Université Mentouri-Constantine |
| Examineurs: | Touhami LANEZ | Prof. | Centre Universitaire d'El-Oued |
| | Chaouki BOUDAREN | Prof. | Université Mentouri-Constantine |
| | Azzeddine CHELLOUCHE | M.C.A. | Université A. Mira-Bejaia |
| | Tahar BENLECHEHEB | M.C.A. | Centre Universitaire de Khenchla |

الإهداء

Je dédie ce travail à :

أهلتي هاه الأبروتة إل:

À ma mère et mon père

أم و أب صاعيا الله أن يطفلا

À mon épouse Soria

زوتتي صورية

À ma sœur Aïlem et mon frère Nabil

ألتتي ألام وألتتي نيل

À toute ma famille

كل العاتة صغيرها و كبيرها

إل كل من علمني حرفا

إل كل أصقاء الطفولة، الدراسة و العمل

إلى صغيرتي كندة و مئة الله رقية

*À mes deux petites filles **KINDA** et **MINAT ELLAH***

ROKAYA

Table des matières

| | |
|--|----|
| Remerciements | 15 |
| Introduction générale | 19 |
| CHAPITRE 1: De la perovskite vers la brownmillerite | |
| 1- La structure pérovskite..... | 23 |
| 1-1. Généralités | 23 |
| 1-2. Description structurale | 24 |
| 1-3. Facteur de tolérance t | 26 |
| 1-4. Le volume libre spécifique..... | 27 |
| 1-5. L'effet de Jahn- Teller | 29 |
| 1-6. Propriétés physiques et applications possibles des perovskites..... | 30 |
| 1-7. La non-stœchiométrie | 32 |
| 1-8. Perovskite-related..... | 33 |
| 2- La structure Brownmillerite | 39 |
| 2-1. Description structurale | 39 |
| 2-2. Problème d'ambiguïté du vrai groupe d'espace des structures Brownmillerites | 43 |
| 2-3. Facteur de tolérance t..... | 46 |
| 3- La conduction ionique dans les solides | 50 |
| CHAPITRE 2: Le système (Ca, Sr)FeO_{2.5} | |
| 1- La structure de Sr ₂ Fe ₂ O ₅ | 52 |
| 2- La structure de Ca ₂ Fe ₂ O ₅ | 60 |
| 3- Dynamique de réseau des structures (Sr,Ca)FeO _{2.5} | 66 |
| 4- La série des composés Ca _{1-x} Sr _x FeO _{2.5} | 70 |
| CHAPITRE 3: Techniques expérimentales | |
| 1- Diffraction des rayons X sur poudre | 73 |
| 1-1- Appareillage et Conditions d'enregistrement | 73 |

| | |
|--|----|
| 1-2- Affinement des paramètres de maille | 74 |
| 1-3- Affinements de Rietveld | 75 |
| 2- Spectroscopie Raman | 76 |
| 3- La technique MEB/EDS | 79 |
| 4- Spectrométrie Mössbauer (MS) | 80 |

CHAPITRE 4: Synthèse et caractérisation des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($\delta=0$)

PARTIE A

Etude des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x=0.25, 0.3, 0.5, 0.7$ et 0.75) synthétisés par la méthode conventionnelle de la solution solide

| | |
|---|----|
| 1- Synthèse | 86 |
| 2- Diffraction des rayons X..... | 86 |
| 2-1- Diffractogrammes des poudres | 86 |
| 2-2- Affinements par la méthode de Le Bail | 88 |
| 2- 2- 1- $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5+y}$ | 89 |
| 2- 2- 2- $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$ | 90 |
| 2- 2- 3- $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_{2.5+y}$ | 93 |
| 2- 2- 4- $\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{FeO}_{2.5+y}$ | 95 |
| 2- 3- Calcul FWHM | 96 |

PARTIE B

Etude des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x=0.25, 0.3, 0.5, 0.7$ et 0.75) synthétisés par la méthode du four à image

| | |
|---|-----|
| 1- Synthèse | 99 |
| 2- Diffraction des rayons X..... | 101 |
| 2-1- Diffractogrammes des poudres | 101 |
| 2-2- Affinements par la méthode de Le Bail | 102 |
| 2-3- La taille des cristallites | 108 |
| 3- La technique MEB/EDS | 111 |
| 3-1- $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_{2.5+y}$ | 111 |

| | |
|---|-----|
| 3-2- $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5+y}$ | 112 |
| 3-3- $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$ | 113 |
| 3-4- $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_{2.5+y}$ | 114 |
| 3-5- $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{2.5+y}$ | 115 |
| 4- La spectroscopie Raman | 117 |
| 5- La spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe | 120 |

PARTIE C

Traitement thermique des échantillons synthétisés par la méthode du four à image

| | |
|--|-----|
| 1- Traitement thermique | 123 |
| 2- Diffraction des rayons X..... | 124 |
| 2-1- Diffractogrammes des poudres | 124 |
| 2-2- Affinements par la méthode de Le Bail | 124 |

CHAPITRE 5 : Synthèse et caractérisation des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.0}$

($\delta=0.5$)

| | |
|---|-----|
| 1- Synthèse | 132 |
| 2- Diffraction des rayons X..... | 132 |
| 3- Affinement structural | 134 |
| 3-1- Affinements par la méthode de Le Bail | 134 |
| 3-2- Affinements structuraux par la méthode de Rietveld | 137 |
| 4- Description structurale | 142 |

CONCLUSION GENERALE

ANNEXE : Pile à combustible

| | |
|--|-----|
| 1- Introduction | 151 |
| 2- Un peu d'histoire | 153 |
| 3-Types de piles à combustible | 153 |
| 4- Facteurs déterminant des performances des piles à combustible | 155 |
| 5- Rendement | 156 |
| 6- Avantages du SOFC | 156 |

| | |
|---|------------|
| 7- Principe de fonctionnement et éléments du SOFC | 157 |
| 7-1 L'électrolyte | 158 |
| 7-2 L'anode | 160 |
| 7-3 La cathode | 161 |
| Références Bibliographiques | 163 |

Table des illustrations

| | |
|---|----|
| Fig. 1-1 : Description de la pérovskite ABX_3 | 23 |
| Fig. 1-2 : Cristalochimie de substitution multiple des ions dans la perovskite | 24 |
| Fig. 1-3: Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO_3 | 25 |
| Fig. 1-4 : Dans la perovskite cubique ABO_3 , les axes de la maille sont décrits par les deux expressions présentées dans la figure. Dans le cas idéal le rapport entre ces deux expressions doit être égal à 1 | 26 |
| Fig. 1-5 : Le changement du volume libre spécifique et le facteur de tolérance avec les rayons ioniques de l'ion A et B dans les perovskites $A^{III}B^{III}O_3$. Les symboles ouverts montrent $LaMO_3$ et les symboles remplis montrent $NdMO_3$ | 29 |
| Fig. 1-6 : Elongation des octaèdres (Effet de Jahn-Teller) | 30 |
| Fig. 1-7: Structure $AO_*(ABO_3)_n$ de Ruddlesden-Popper | 34 |
| Fig. 1-8 : Illustration des interactions : a- double échange, b- super échange | 35 |
| Fig. 1-9 : Trois différents systèmes d'ordre de substances perovskite-related antiferromagnétique | 36 |
| Fig. 1-10 : Les dérivés de la structure Perovskite | 38 |
| Fig. 1-11: La structure Brownmillerite, modèle polyédrique et arrangement des lacunes dans les couches des tétraèdres | 40 |
| Fig. 1-12 : Représentation Polyédrique des différentes structures perovskite déficitaires en oxygène des composés $A_2B_2O_5$: $LaSrCuGaO_5$, $LaSrCuAlO_5$, $Ca_2Mn_2O_5$ et $La_2Ni_2O_5$ | 42 |
| Fig. 1-13 : Modèles polyédriques des trois arrangements possibles de la structure Brownmillerite | 43 |
| Fig. 1-14 : Figure représentative de type des couches R et L | 44 |
| Fig. 1-15 : Relation entre le facteur t et les tilts octaédriques des Brownmillerites listées dans les tableaux 1-2 et 1-3. Les groupes d'espace des composés sont indiquées par, $Icmm$: ◆, $Ibm2$: ■ et $Pcmn$: △ | 48 |
| Fig. 2-1: Modèles polyédriques des trois composés de la série $Sr_nFe_nO_{3n-1}$ | 53 |

| | |
|---|----|
| Fig. 2-2 : la structure SrFeO ₂ | 54 |
| Fig. 2-3 : Structure de Sr ₂ Fe ₂ O ₅ montrant des couches des octaèdres alternant avec des tétraèdres FeO ₄ | 55 |
| Fig. 2-4 : Image [102] de HREM montrant une intercroissance des structures orthorhombique $\beta=0$ (<i>Pcmb</i>) et monoclinique $\beta=1/2$ (<i>C2/c</i>) | 57 |
| Fig. 2-5 : La structure Ca ₂ Fe ₂ O ₅ | 60 |
| Fig. 2-6 : Changement des paramètres de maille en fonction de la température dans Ca ₂ Fe ₂ O ₅ | 62 |
| Fig. 2-7 : L'évolution du volume et des paramètres de maille de Ca ₂ Fe ₂ O ₅ en fonction de la température | 63 |
| Fig. 2-8 : Variation de la conductivité ionique de l'oxygène du composé Ca ₂ Fe ₂ O ₅ en fonction de la température, comparée avec Ca ₂ AlFeO ₅ , SrFe _{1-x} Al _x O _{3-δ} et La _{0,3} Sr _{0,7} Fe _{0,8} Ga _{0,2} O _{3-δ} | 64 |
| Fig. 2-9 : L'arrangement en zigzag des chaînes tétraédriques (T ₁ et T ₂). Le switching dynamique entre T ₁ et T ₂ peut déclencher la diffusion d'oxygène le long des canaux, ce scénario du désordre dynamique est représenté schématiquement par T ₃ | 67 |
| Fig. 2-10 : (a) GDOS de SrFeO _{2,5} (bleu) et de CaFeO _{2,5} (rouge) obtenus à différentes températures sont verticalement déplacés pour la clarté. Le spectre en orange rapporte le DOS calculé pour CaFeO _{2,5} à 0 K. (b) la dépendance de l'énergie du mode mou calculé au point γ de SrFeO _{2,5} (bleu) et de CaFeO _{2,5} (rouge) en fonction du paramètre de maille b | 68 |
| Fig. 2-11 : Structures schématiques de CaFeO _{2,5} et SrFeO _{2,5} , (a) la description classique de la structure CaFeO _{2,5} (b) la nouvelle description de la structure SrFeO _{2,5} | 69 |
| Fig. 3-1 : Les deux émissions Stokes et anti-Stokes | 77 |
| Fig. 3-2 : Schéma descriptif montrant la formation d'un Spectre Raman | 77 |
| Fig. 3.3 : Déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyperfines dans le cas d'une transition entre les états de spins 3/2 et 1/2: effet sur le spectre Mössbauer | 81 |
| Fig. 4-1 : Diffractogrammes sur poudre des composés Ca _{1-x} Sr _x FeO _{2,5+y} obtenus par la méthode de solution solide | 87 |
| Fig. 4-2 : Zoom des deux raies (020) et (161) | 87 |

| | |
|--|-----|
| Fig. 4-3 : Spectre d'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5+y}$. La mesure est en rouge, l'affinement de Le bail en noir et la différence entre les 2 en bleu. En vert est indiquée la position des raies | 89 |
| Fig. 4-4 : L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$ dans le model biphasique | 91 |
| Fig. 4-5 : L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$ dans le model tri-phasique | 92 |
| Fig. 4-6 : L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_{2.5+y}$ dans le model tri-phasique | 94 |
| Fig. 4-7 : L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé $\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{FeO}_{2.5+y}$ | 95 |
| Fig. 4-8 : La méthode de préparation du barreau utilisé comme une tige d'alimentation pour obtenir les gouttes | 99 |
| Fig. 4-9: (a) Schéma de synthèse utilisant le four à image. (b) Schéma descriptif du four à image | 100 |
| Fig. 4-10 : Formation d'une goutte fondue à une température très élevée (~1600 °C)..... | 100 |
| Fig. 4-11 : Diffractogrammes sur poudre des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+y}$ obtenus par le four à image | 102 |
| Fig. 4-12 : Spectres d'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre des composés (a) $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_{2.5+y}$ (b) $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{FeO}_{2.5+y}$ (c) $\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{FeO}_{2.5+y}$ (d) $\text{Ca}_{0.30}\text{Sr}_{0.70}\text{FeO}_{2.5+y}$ et (e) $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{2.5+y}$ obtenus par four à image avant le traitement thermique. La mesure est en rouge, l'affinement de Le bail en noir et la différence entre les deux en bleu. En vert est indiquée la position des raies | 105 |
| Fig. 4-13 : Evolution (a) des paramètres de maille et (b) du volume en fonction du taux de substitution x dans les compositions $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+y}$ | 106 |
| Fig. 4-14 : Spectre EDS de l'échantillon $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_{2.5+y}$ | 112 |
| Fig. 4-15 : Spectre EDS de l'échantillon $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5+y}$ | 113 |
| Fig. 4-16 : Spectre EDS de l'échantillon $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$ | 114 |

| | |
|--|-----|
| Fig. 4-17 : Spectre EDS de l'échantillon $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_{2.5+y}$ | 115 |
| Fig. 4-18 : Spectre EDS de l'échantillon $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{2.5+y}$ | 116 |
| Fig. 4-19: Spectroscopie Raman sur des échantillons polycristallins obtenus par four à image..... | 118 |
| Fig. 4-20 : Déconvolution de la raie représentant le mouvement des ions Ca^{2+} | 119 |
| Fig. 4-21 : Spectre Mössbauer ^{57}Fe enregistré à 300 K du composé $\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{FeO}_{2.50}$ | 120 |
| Fig. 4-22 : Diffractogrammes sur poudre des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+y}$ après le traitement thermique | 125 |
| Fig. 4-23 : L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre des composés (a) $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_{2.5+y}$ (b) $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{FeO}_{2.5+y}$ (c) $\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{FeO}_{2.5+y}$ (d) $\text{Ca}_{0.30}\text{Sr}_{0.70}\text{FeO}_{2.5+y}$ et (e) $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{2.5+y}$ obtenu par four à image après le traitement thermique. La mesure est en rouge, l'affinement de Le bail en noir et la différence entre les deux en bleu. En vert est indiquée la position des raies | 127 |
| Fig. 4-24 : Evolution (a) des paramètres et (b) du volume des sous mailles de la perovskite en fonction du taux de substitution x dans les compositions $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ | 129 |
| Fig. 5-1 : Diffractogramme de poudre des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_2$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) enregistré sur le diffractomètre Bruker D8 Advance | 133 |
| Fig. 5-2 : L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre des composés (a) $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_2$, (b) $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_2$ et (c) $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_2$. La mesure est en rouge, l'affinement de Le bail en noir et la différence entre les 2 en bleu. En vert est indiquée la position des raies | 136 |
| Fig. 5-3 : Affinement Rietveld ; Diffractogrammes observé et calculé sur poudre, la courbe différence et positions des réflexions de l'échantillon (a) $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_2$ + la phase Fe_2O_3 (b) $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_2$ + la phase Fe_2O_3 (c) $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_2$ + la phase Fe_2O_3 | 140 |
| Fig. 5-4 : Evolution des paramètres et du volume de la maille en fonction du taux de substitution x dans les compositions $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_2$ | 141 |
| Fig. 5-5 : Projection de la structure $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_2$ suivant: (a) l'axe c (b) l'axe a | 143 |
| Fig. 5-6 : Vue en perspective de la structure $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_2$ | 144 |

| | |
|--|-----|
| Fig. A-1: Comparaison entre les procédés direct et thermique de la production d'électricité..... | 152 |
| Fig. A-2 : Schéma descriptif de la pile à combustible du type SOFC | 158 |

Liste des Tableaux

| | |
|--|-----|
| Tab. 1-1 : Propriétés physiques de certains composés présentant la structure de type perovskite | 31 |
| Tab. 1-2 : Comparaison entre certains composés Brownmillerite connus | 46 |
| Tab. 1-3 : Facteur t calculé pour les perovskites, et le tilt octaédrique observé. Lorsque les sites A ou B sont occupés par plus d'un ion, une valeur pondérée est utilisée | 49 |
| Tab. 2-1 : Les positions atomiques dans le composé $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ | 55 |
| Tab. 2-2 : Paramètres de maille et énergie du réseau parfait de $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ | 58 |
| Tab. 2-3 : Energies de migration des oxygènes E_{mig} calculées pour $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ | 59 |
| Tab. 2-4 : Les positions fractionnaires atomiques dans le composé $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ | 61 |
| Tab. 3-1: Quelques domaines d'applications de la spectrométrie Mössbauer | 82 |
| Tab. 4-1: Paramètres de maille du composé $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5+y}$ | 90 |
| Tab. 4-2: Paramètres de maille du composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$ cité par Nemudry et al. | 90 |
| Tab. 4-3 : Récapitulatif de l'affinement du composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$ dans les deux groupes d'espaces | 90 |
| Tab. 4-4 : Paramètres de maille du composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$ synthétisé par la méthode de solution solide conventionnelle | 92 |
| Tab. 4-5: Paramètres de maille du composé $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_{2.5+y}$ synthétisé par la méthode de solution solide conventionnelle | 94 |
| Tab. 4-6: Récapitulatif de l'affinement du composé $\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{FeO}_{2.5+y}$ dans le groupe d'espace <i>Imma</i> | 95 |
| Tab. 4-7 : Valeurs des FWHM correspondantes aux raies plus intenses obtenus à partir du diffractogramme du composé $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{FeO}_{2.5}$ | 96 |
| Tab. 4-8: Valeurs des FWHM correspondantes aux raies plus intenses obtenus à partir du diffractogramme du composé $\text{Ca}_{0.20}\text{Sr}_{0.80}\text{FeO}_{2.5}$ | 97 |
| Tab. 4-9 : Conditions d'enregistrement des diffractogrammes des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+y}$ | 101 |

| | |
|--|-----|
| Tab. 4-10 : Résumé des paramètres de maille des différents composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+y}$ | 106 |
| Tab. 4-11 : Tailles moyennes des cristallites dans les directions choisies en fonction de x .. | 109 |
| Tableau 4-12 : La composition massique du composé $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_{2.5+y}$ par le calcul théorique et l'analyse par l'EDS | 111 |
| Tab. 4-13 : La composition massique du composé $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5+y}$ par le calcul théorique et l'analyse par l'EDS | 112 |
| Tab. 4-14 : La composition massique du composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$ par le calcul théorique et l'analyse par l'EDS | 113 |
| Tab. 4-15 : La composition massique du composé $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_{2.5+y}$ par le calcul théorique et l'analyse par l'EDS | 114 |
| Tab. 4-16 : La composition massique du composé $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{2.5+y}$ par le calcul théorique et l'analyse par l'EDS | 115 |
| Tab. 4-17 : paramètres hyperfins ^{57}Fe dans le composé $\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{FeO}_{2.50}$ à 300 K | 120 |
| Tab. 4-18 : Résumé des conditions d'enregistrement des diffractogrammes des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+y}$ | 124 |
| Tab. 4-19 : Résumé des paramètres de maille des différents composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+y}$ après le traitement thermique | 128 |
| Tab. 4-20 : Taille moyennes des cristallites dans les directions choisies en fonction de x | 130 |
| Tab. 5-1 : Résumé des conditions d'enregistrement des diffractogrammes des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_2$ | 133 |
| Tab. 5-2 : Paramètres de maille des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_2$ extraites par extrapolation des résultats cités par Tassel et al. | 134 |
| Tab. 5-3: Résumé des paramètres de maille des différents composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_2$ | 137 |
| Tab. 5-4 : Résultats de l'affinement Rietveld des données des rayons X sur poudre pour chaque composé $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_2$ | 138 |
| Tab. 5-5 : coordonnées atomiques | 138 |

| | |
|---|-----|
| Tab. 5-6 : Valeurs estimées par DRX des tailles moyennes des cristallites | 141 |
| Tab. A-1 : Principaux types de piles à combustibles | 154 |
| Tab. A-2: Avantages et inconvénients des candidats possibles pour l'électrolyte du SOFC | 160 |

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Cristallographie (Unité de Recherche de Physique, Faculté des Sciences Exactes) à l'Université Mentouri de Constantine dirigé par monsieur le Professeur *Ali BOUDJADA*, ainsi que l'équipe des Matériaux inorganiques : Chimie Douce et Réactivité (MICDR) à l'université de rennes 1 (France).

Je tiens tout d'abord à remercier le Pr. *Ali BOUDJADA* qui m'a brillamment encadré pendant les années de ma préparation de la thèse. Sa rigueur scientifique et sa disponibilité (malgré ses nombreuses fonctions) ainsi que ses qualités humaines n'ont cessé de me motiver pour l'accomplissement de ce travail.

J'ai été très sensible à l'accueil si chaleureux qui m'a été réservé à l'équipe MICDR à l'université de rennes 1. Je remercie d'abord monsieur le Professeur *Werner PAULUS*, responsable de l'équipe, pour ses nombreux conseils et son soutien. Mes remerciements s'adressent aussi aux membres d'équipe et précisément à Dr. *Monica CERETTI*, ingénieur de recherche, Mr. *Serge PAOFAI* ingénieur d'études et Pr. *John GUILLEVIC* pour leurs aides pendant mes séjours successifs.

Je voudrais également exprimer ma gratitude à monsieur *Alain MOREAC* ingénieur de recherche à l'institut de physique de Rennes 1 (*IPR*) pour son aide.

J'exprime toute ma reconnaissance et mon amitié à Mr. *Olivier HERNANDEZ*, Maître de conférences et membre de l'équipe MICDR à l'université de Rennes 1 pour ses conseils et son aide continue.

Mes remerciements les plus vifs vont à :

Monsieur *Ali BOULTIF*, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Monsieur, *Touhami LANEZ* Professeur au centre universitaire d'El-Oued, Monsieur, *Chouki BOUDARENE* Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, Monsieur *Azzeddine CHELLOUCHE* Maître de conférences à l'Université de Abderahmane Mira de Bejaia et Monsieur *Tahar BENLECHEHEB* Maître de conférences au centre universitaire Abbas Laghrour de Khenchla d'avoir accepté de juger ce travail en tant qu'examineurs, je les prie de croire à ma reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont voulu porter à ce travail.

Je voudrais également saluer *Loïc Le DREU* et *Ghani RIHIA* qu'ils m'ont aidé par quelques ficelles concernant les logiciels de diffraction X : Fullprof et MAUD respectivement.

J'adresse aussi un grand merci à monsieur *Jean MEINNEL*, professeur émérites à l'université de Rennes 1 pour l'aide qu'il m'a apporté au début de ma thèse.

Pour finir, je remercie mon épouse *Soria* pour ses explications précises lors des discussions concernant la partie Raman et qui m'a constamment soutenu, vraiment sans elle ce travail n'aurait jamais vu le jour.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Afin de réduire la température de fonctionnement de la pile à combustible du type SOFC, et par conséquent de réduire le coût des piles et garantir une grande fiabilité à long terme, il sera nécessaire de bien comprendre les mécanismes responsables de la haute conductivité de l'oxygène dans l'électrolyte. Le principe de fonctionnement basé sur l'intercalation d'oxygène à température ambiante est connu, mais le mécanisme permettant la diffusion de l'oxygène pose beaucoup d'ambiguïtés.

Les composés ayant une structure de type Brownmillerite, tels que $\text{SrFeO}_{2.5}$ et $\text{SrCoO}_{2.5}$ possèdent une haute mobilité de l'oxygène dès la température ambiante. Ils sont capables d'intercaler l'oxygène déjà à température ambiante pour former les perovskites $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_3$ ^{1,2} dans une réaction redox topotactique réversible³, i.e. par oxydation électrochimique, tandis que l'oxydation du composé $\text{CaFeO}_{2.5}$ qui a une structure homologue n'est permise que dans des conditions extrêmes.

Du point de vue structural, les deux composés $\text{CaFeO}_{2.5}$ et $\text{SrFeO}_{2.5}$ diffèrent dans l'élongation de l'axe *b* qui est l'axe d'empilement des couches octaédriques et tétraédriques (à température ambiante, 14.77 Å pour la phase de Ca et 15.57 Å pour Sr). Des différences structurales résultent également des phénomènes d'ordre-désordre concernant les chaînes tétraédriques de FeO_4 . $\text{CaFeO}_{2.5}$ qui se cristallise dans le groupe d'espace *Pnma*⁴⁻⁸, avec des couches tétraédriques ordonnées, alors qu'elles apparaissent désordonnées pour $\text{SrFeO}_{2.5}$ qui cristallise dans le groupe d'espace *Imma*^{4,9-10} ou *I2mb*¹¹⁻¹².

Pour expliquer cette importante différence de la mobilité de l'oxygène à basse température, Paulus et al.¹³ ont étudié ces deux composés $\text{SrFeO}_{2.5}$ et $\text{CaFeO}_{2.5}$ par l'échange isotopique d'oxygène ainsi que par la diffusion inélastique des neutrons (INS), combinés avec les calculs

ab initio (DFT) basés sur la dynamique moléculaire. Ils ont observé des différences significatives à l'ambiante pour des faibles énergies d'excitation des oxygènes apicaux, située à 7 et 12 meV pour SrFeO_{2.5} et CaFeO_{2.5} respectivement. La position du pic de faible énergie reste presque invariable avec la température pour le composé de Sr mais subit un décalage significatif à 9 meV pour l'homologue Ca à 800°C. Les changements structuraux associés à cette transition de phase dans CaFeO_{2.5} concernent principalement l'augmentation du désordre des chaînes des tétraèdres FeO₄, indiquant que le décalage de 12 à 9 meV implique des modes de réseau, spécifiquement liés aux couches tétraédriques.

Une nouvelle explication est proposée par ces auteurs basée sur la diffusion d'oxygène à basse température assistée par les phonons pour le SrFeO_{3-δ}. Ce phénomène déclenché dynamiquement conduit à une migration facile des ions d'oxygène dans les canaux des lacunes ouverts et vice versa. Cette explication impose une nouvelle description structurale basée sur des couches (FeO₂)_∞ au lieu des octaèdres FeO₆.

D'une autre part, ils ont trouvé dans leurs simulations que la réduction du paramètre **b**, c'est-à-dire allant de SrFeO_{2.5} à CaFeO_{2.5}, va vers une stabilisation de la position d'oxygène apicale est responsable de la migration dans les canaux des lacunes, ce qui empêche naturellement toute mobilité de l'oxygène.

Donc, l'examen des changements structuraux et l'étude de la stabilité du réseau par la réduction des structures intermédiaires Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}, donnera un coup de main pour une bonne compréhension du mécanisme de la diffusion des atomes d'oxygène dans les oxydes solides. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce présent travail.

Cette thèse se compose de cinq chapitres :

Le premier chapitre présente des généralités sur les composés de type perovskite ABO_3 et leurs importants intérêts d'être utilisés dans les piles à combustible. Aussi, il est présenté la nécessité du passage vers les composés de type brownmillerite $ABO_{2.5}$ et le lien entre eux.

Les principaux travaux antérieurs sur les deux composés mère $SrFeO_{2.5}$ et $CaFeO_{2.5}$ feront l'objet du deuxième chapitre, en mettant l'accent sur les résultats en rapport direct avec notre étude dans de cette thèse.

Le troisième chapitre est dédié aux diverses techniques utilisées dans le cadre de notre travail. Il est présenté d'abord le diffractomètre à poudre avec les différents détecteurs placés sur des sources classiques (rayons X), puis la technique d'analyse chimique EDS. Enfin, nous donnerons un bref aperçu sur les deux techniques Raman et Mössbauer.

Le quatrième chapitre sera consacré à la synthèse et l'étude des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ ($0.25 \leq x \leq 0.75$) obtenus par une nouvelle méthode de synthèse appelée "four à image".

La synthèse et la caractérisation structurale détaillée de la nouvelle famille des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.0}$ ($0.25 \leq x \leq 0.75$) fait l'objet du dernier chapitre.

CHAPITRE 1:
DE LA PEROVSKITE
VERS
LA BROWN MILLERITE

1- La structure pérovskite

1-1. Généralités

La structure cristalline de type perovskite est l'une des structures dont les propriétés sont les plus exploitées dans la technologie moderne. Plusieurs d'entre eux mènent à des applications relevant de tous les domaines de la recherche.

Le minéral perovskite a été découvert par le géologue Gustav Rose en 1830 à partir des échantillons obtenus dans les montagnes de l'Oural. Il a pris son nom du minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski^{14,15}. Le terme pérovskite était à l'origine réservé au minérale CaTiO_3 .

Les premières perovskites synthétisées ont été produites par Goldschmidt (1926) de l'Université d'Oslo (Norvège), ce qui a conduit à l'emploi du terme perovskite comme une description d'une classe de composés qui partagent la même formule générale que CaTiO_3 .

La perovskite peut être schématiquement décrite comme ABX_3 . Le cation A et l'anion X forment ensemble une rangée empilée, comportant les rangées AX et X_2 (Fig. 1-1).

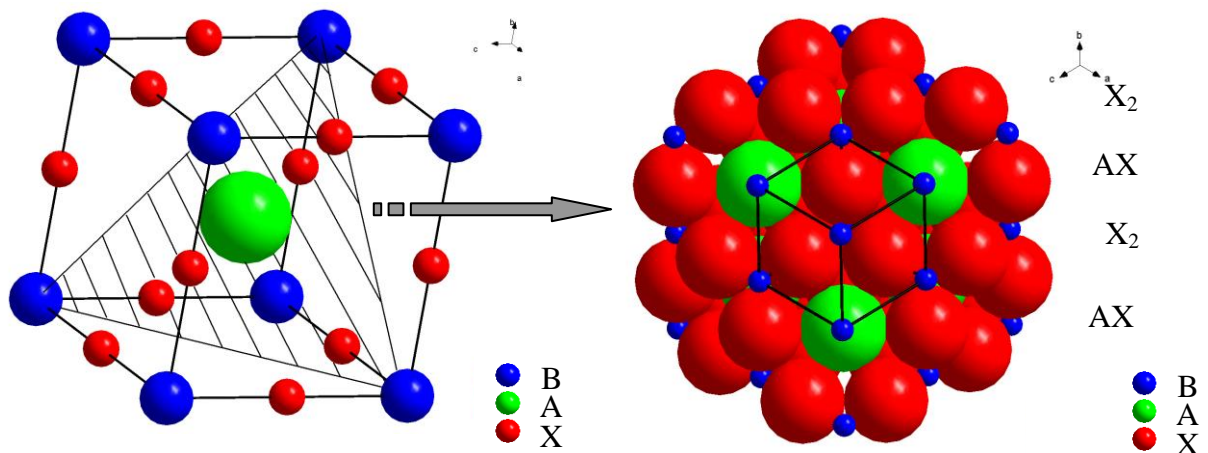


Fig. 1-1 : Description de la pérovskite ABX_3

Les cations B sont situés dans les sites octaédriques créés par les anions X des couches adjacentes. L'anion peut être l'un des ions O^{2-} , S^{2-} , F^- , Cl^- et Br^- , d'où les oxydes sont les plus abondants (Fig. 1-2). Cette famille structurale est importante en termes de diversité de composition et d'abondance. Il est estimé que plus de 50% du volume terrestre est composé de minéraux pérovskites.

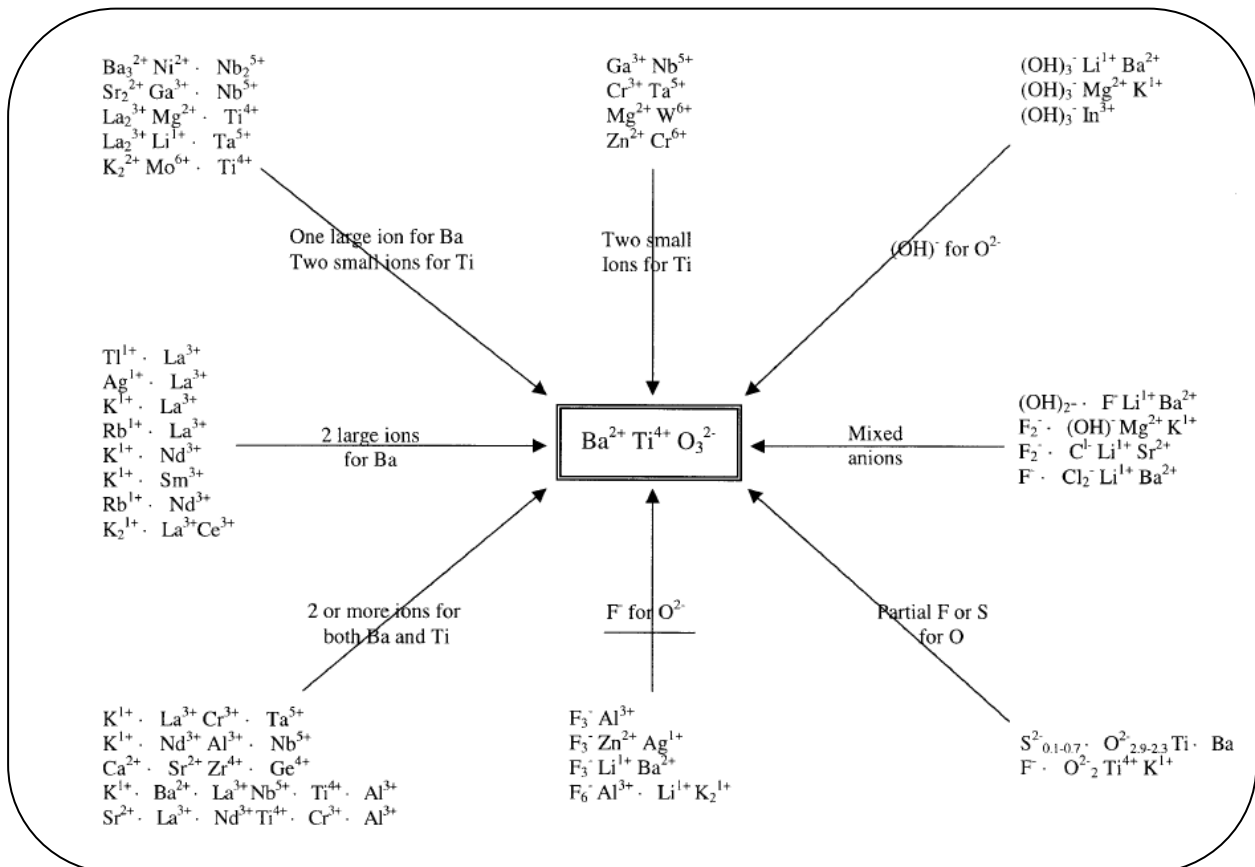


Fig. 1-2 : Cristallographie de substitution multiple des ions dans la perovskite ¹⁶.

1-2. Description structurale

La structure pérovskite ABO_3 est susceptible d'accueillir un grand nombre d'éléments de la classification de Mendeleïev sur les sites A et B dès lors que l'ion A^{m+} est un métal alcalin, alcalino-terreux ou un élément de terres rares, et B^{n+} un cation de la famille des métaux de

transition. Pour former un oxyde de structure pérovskite, un couple (A^{m+} , B^{n+}) donné doit satisfaire à un certain nombre de spécifications. D'une part, la somme des nombres d'oxydation m et n des cations doit être égale à +6 pour que la charge du composé soit globalement nulle, d'autre part, l'encombrement des ions dans la structure nécessite que les rayons ioniques des cations soient en accord avec la géométrie de la maille pérovskite (Fig. 1-3). Le cation de plus petite taille (B^{n+}) est placé au sommet d'un cube dont les anions O^{2-} occupent le centre des arêtes et le cation A^{m+} le centre du cube. Les coordinences des ions O^{2-} et B^{n+} sont de 6 alors que le cation A^{m+} est placé dans la cavité cuboctaédrique en coordination 12.

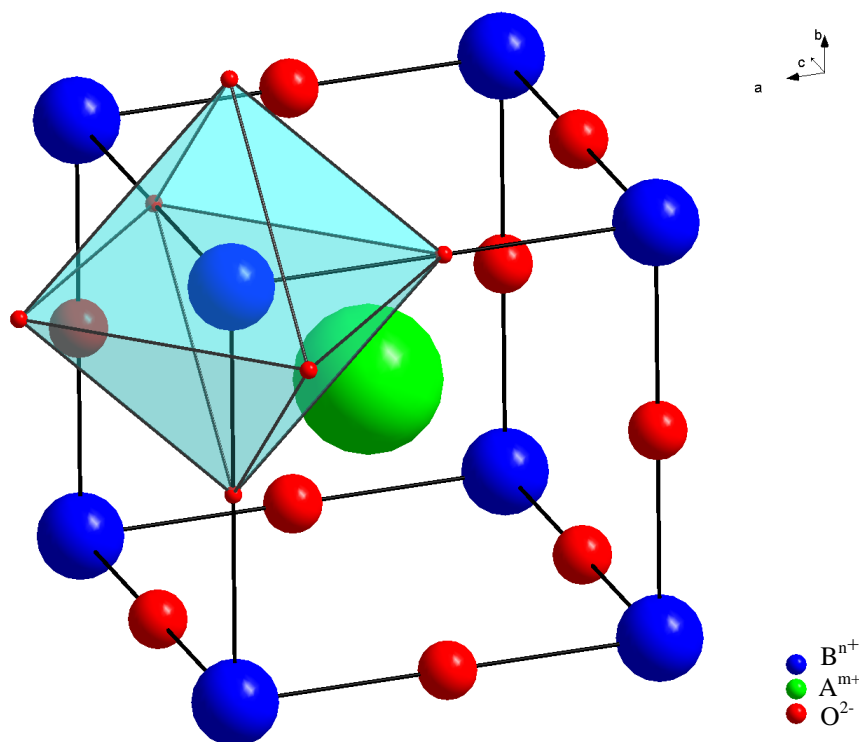


Fig. 1-3: Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO_3 .

1-3. Facteur de tolérance t

Dans le cas de la perovskite idéale, le paramètre de la maille cubique a peut être lié aux rayons ioniques par la relation:

$$a = \sqrt{2}(r_A + r_O) = 2(r_B + r_O)$$

où les rayons r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques des A^{m+} , B^{n+} et O^{2-} respectivement.

Les deux relations sont expliquées sur la figure 1-4. Le rapport des deux expressions est le facteur de tolérance t (ou facteur de Goldschmidt, le fondateur de la science de la chimie des cristaux) pour les perovskites, devrait évidemment être 1 dans le cas idéal¹⁷:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

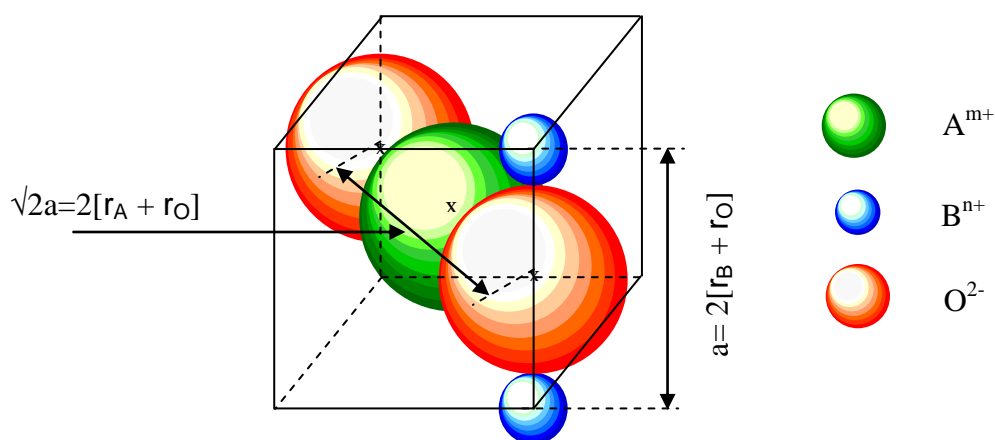


Fig. 1-4 : Dans la perovskite cubique ABO_3 , les axes de la maille sont décrits par les deux expressions présentées dans la figure. Dans le cas idéal le rapport entre ces deux expressions doit être égal à 1.

Dans le cas idéal, la structure pérovskite cristallise dans le système cubique (Fig. 1-3) avec le groupe d'espace Pm-3m, c'est le cas de SrTiO₃¹⁸. Pour cette structure, les ions Sr²⁺ et O²⁻ ont approximativement le même rayon [$r(\text{Sr}^{2+}) = 1.44 \text{ \AA}$, $r(\text{O}^{2-}) = 1.40 \text{ \AA}$], et Ti⁴⁺ s'insère bien dans le site octaédrique ($r(\text{Ti}^{4+}) = 0.61 \text{ \AA}$, $(\sqrt{2}-1)*r(\text{O}^{2-}) = 0.58 \text{ \AA}$)¹⁹. En général, cette maille cubique subit des déformations et une baisse de la symétrie cristalline pour des valeurs inférieures de t , ceci pourrait donner une idée de la formation d'une structure pérovskite de type non-idéal. Pour des valeurs de t comprises entre 1 et 0.8 se forment souvent, les super mailles de symétrie cubique orthorhombique, rhomboédrique et quadratique. Par exemple, le calcul du facteur de tolérance du composé LaFeO₃, qui cristallise dans une structure orthorhombique, donne $t=0.954$, d'où les rayons ioniques de La³⁺ (coordination 12) et Fe³⁺ (coordination 6) sont 1.36 Å et 0.64 Å¹⁹ respectivement. Alors que les valeurs au-dessus de l'unité ($t > 1$) donnent la formation d'une structure de type hexagonale.

Les structures hexagonales des composés pérovskites sont formées à cause de l'insertion d'un ion A plus grand que l'idéal, ou un petit ion B, menant à la contraction des octaèdres BO₆. On peut dire que la structure BaNiO₃, avec $t = 1.10$, est de type hexagonal idéal, avec empilement hexagonal pur *hcp* (Hexagonal Close Packed)²⁰. Les valeurs de t d'un tel composé pérovskite, varie de l'empilement cubique au mélange cubique-hexagonal jusqu'à l'hexagonal, ont été décrits par Katz et Ward.²¹ Parmi les exemples qui décrivent bien le mélange entre cubique et hexagonal on peut citer le BaRuO₃ ($t=1.03$)²²⁻²⁵.

1-4. Le volume libre spécifique

La conductivité ionique dans les oxydes de type pérovskite est discutée aussi avec un autre paramètre qui est : le volume libre. Ce dernier est lié aux rayons ioniques par la relation :

$$V_f = V_{maille} - V_{ions} \dots (1)$$

Dans ce contexte, Sammells et al.²⁶⁻²⁷ ont signalé que l'énergie d'activation de la migration d'anions est devenue plus petite lorsque le volume libre a augmenté. Cela signifie qu'un grand

espace ouvert dans le réseau est souhaitable afin d'obtenir une grande mobilité des ions d'oxygène.

Hayashi et al.²⁸ ont utilisé une autre notion qui est : le volume libre spécifique donné par l'expression ci-dessous :

$$V_{sf} = \frac{V_f}{V_{maille}} = \frac{(V_{maille} - V_{ions})}{V_{maille}} \quad \dots (2)$$

Après une étude approfondie sur les oxydes de type perovskite, ils ont signalé que si le cation du site B devient plus grand (de Al à Lu) en gardant le cation du site A fixe (des lignes continues dans la Fig. 1-5), le volume libre spécifique augmente et le facteur de tolérance diminue. Quand le cation du site A devient plus grand (de Nd à La) en gardant le cation du site B fixe (lignes discontinues dans la Fig. 1-5), le facteur de tolérance augmente et le volume libre spécifique diminue légèrement.

Ils ont trouvé aussi que l'augmentation de la taille des ions dans le site B est efficace pour agrandir le volume de la maille, et l'augmentation de la taille des ions dans le site A est moins efficace pour agrandir le volume de la maille. D'autre part, l'augmentation de la taille des ions conduit à une légère augmentation du volume total des ions constituants, et le volume libre spécifique est déterminé par l'équilibre entre l'augmentation de la maille et le volume ionique total selon l'Eq. (2), quand un grand ion est introduit. Ils ont démontré aussi que le cation du site B le plus approprié pour la série LaBO_3 des perovskites est Ga^{3+} , car LaGaO_3 a un facteur de tolérance près de 0.96, où la conductivité électrique est maximum. C'est la raison pour laquelle LaGaO_3 est la meilleure combinaison de base des composés perovskites $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}$ pour obtenir de grandes conductivités ioniques, et ses dérivés ont été intensivement étudiés²⁹⁻³⁴.

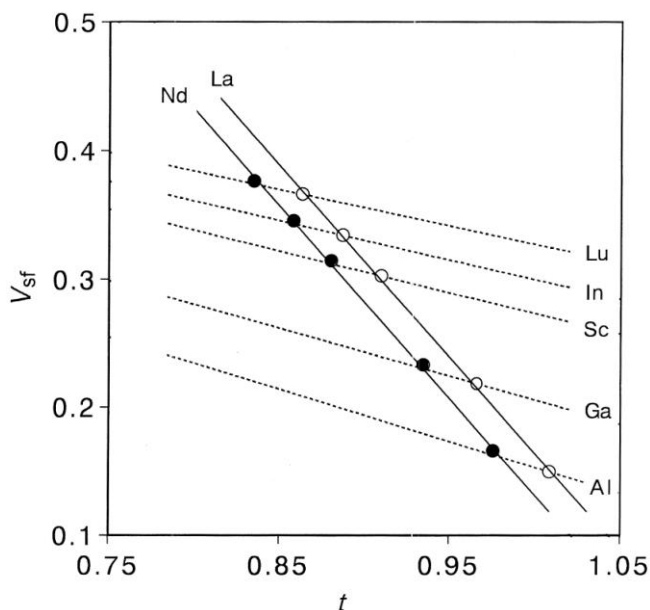


Fig. 1-5 : Le changement du volume libre spécifique et le facteur de tolérance avec les rayons ioniques de l'ion A et B dans les perovskites $A^{III}B^{III}O_3$. Les symboles ouverts montrent LaMO_3 et les symboles remplis montrent NdMO_3 .²⁸

1-5. L'effet de Jahn- Teller

Un autre facteur qui peut mener à l'abaissement de la symétrie à partir du cubique, sont les effets de Jahn- Teller (Fig. 1-6). Les composés impliquant des ions ayant un nombre impair d'électrons dans les orbitales e_g connaîtront cet effet ; ceux-ci incluent les composés perovskites où B est l'un des éléments de haut-spin (Mn^{3+} , Cr^{2+} et Fe^{4+}) ou bas-spin (Ni^{3+} et Cu^{2+}). Par exemple, dans le composé LnMnO_3 ($\text{Ln} = \text{La}$ ³⁵, Pr ou Nd ³⁶), l'ion Mn^{3+} dans la coordination octaédrique provoque l'élongation du polyèdre MnO_6 .

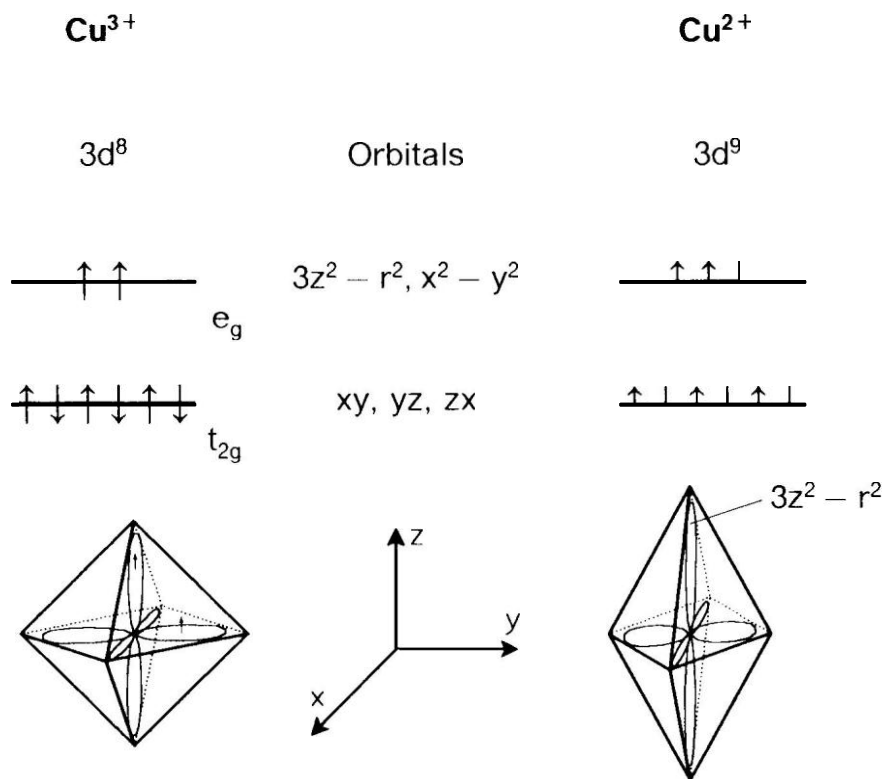


Fig. 1-6 : Elongation des octaèdres (Effet de Jahn-Teller)³⁷.

En plus des dissymétries structurales, les pérovskites peuvent s'éloigner de la structure idéale en présentant des défauts structuraux ioniques et électroniques, ce qui est à l'origine d'un grand nombre de propriétés³⁸⁻³⁹ : la conduction (isolant, conduction ionique, semi-conduction électronique ou supraconduction⁴⁰), la piézo-/ferro-électricité⁴¹, le ferromagnétisme et la magnéto-résistivité⁴², la catalyse de réactions à moyennes et hautes températures⁴³, et la magnéto-résistance colossale (CMR)⁴⁴⁻⁴⁸.

1-6. Propriétés physiques et applications possibles des perovskites

L'importance générale de cette classe de composés est la physico-chimie des octaèdres BO_6 . Dans la majorité des composés, l'ion A ne contribue pas aux états électroniques qui régissent

le transport ou les propriétés magnétiques. Par exemple, les propriétés de conduction peuvent être expliquées en examinant la configuration électronique de l'ion B. Ainsi, SrTiO₃ avec les ions Ti⁴⁺ (d⁰) est un isolant puisqu'il n'a aucun électron dans la bande de conduction, contrairement aux composés LaNiO₃⁴⁹ (Ni³⁺, d⁷) et LaCuO₃⁵⁰ (Cu³⁺, d⁸). Cependant, Sarma et al.⁵¹ ont montré que LnNiO₃ devient moins métalliques en passant de Ln = La à Pr, Nd et Sm, à cause de la contraction de lanthanide qui mène à une plus large bande interdite.

Des matériaux importants de structure perovskite ou perovskite-related, possédant des propriétés intéressantes peuvent être trouvés dans le tableau 1-1.

Tab. 1-1 : Propriétés physiques de certains composés présentant la structure de type perovskite.

| Composition | Propriété physique | Application |
|---|--|--|
| CaTiO ₃ | Diélectricité | Micro-onde |
| BaTiO ₃ | Ferroélectricité | Mémoires d'ordinateur non-volatiles |
| PbZr _{1-x} Ti _x O ₃ | Piézoélectricité | Sondes |
| Ba _{1-x} La _x TiO ₃ | Semi-conducteur | Semiconducteur |
| Y _{0.33} Ba _{0.67} CuO _{3-δ} | Superconducteur | Détecteurs des signaux magnétiques |
| (Ln,Sr)CoO _{3-δ} | Conducteur mixte ionique et électronique | Diffusion de gaz membranes |
| BaInO _{2.5} | Conducteur ionique | Électrolyte en piles à combustible |
| AMnO _{3-δ} | Magnétorésistance géante | Têtes de lecture pour des disques durs |

Parmi les propriétés citées ci-dessus, la conduction ionique d'oxygène est une propriété importante dans des applications telles que les piles à combustible et les membranes à perméabilité d'oxygène. Généralement, les matériaux traditionnellement utilisés pour la conduction rapide de l'oxygène à des températures près de 1000°C sont nécessaires. La

recherche est faite pour obtenir des matériaux qui peuvent être fonctionnels à basses températures, ce qui facilite l'opération des applications.

En 1986, Bednorz et Müller⁵² ont découvert que certains cuprates perovskite-related sont devenus supraconducteurs à des températures plus élevées. Dans le tableau 1-1, $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ est le premier supraconducteur à haute température qui a été découvert. Cette découverte a renforcé la science dans l'ensemble du domaine d'oxydes de type perovskite-related⁵³⁻⁵⁵. Comme on peut le constater, la recherche scientifique s'écarte du type ABO_3 idéal vers leurs dérivés.

1-7. La non-stœchiométrie

Les perovskites ABO_3 peuvent être classifiées, compte tenu des valences des cations, en phases de type « $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_3$ », « $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$ » et « $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_3$ », possédant éventuellement un déficit anionique ou cationique. La non-stœchiométrie dans les oxydes perovskites peut résulter du déficit des cations A partiellement ou complètement, et aussi de l'oxygène déficitaire ou l'oxygène excédentaire.

Les bronzes de tungstène, A_xWO_3 qui constituent une famille importante des oxydes non-stœchiométrique, peuvent être considérés comme perovskite déficitaire en A⁵⁶⁻⁶¹. Parmi les trois différentes structures connues pour les bronzes de tungstène, hexagonal, tétragonal et cubique, seul la cubique est liée à la structure perovskite déficitaire en A.

Un exemple intéressant de la perovskite déficitaire en A est $\text{Cu}_{0.5}\text{TaO}_3$, qui a été signalée en 1967 par deux auteurs différents: Kasper⁶² et Felten⁶³. Tous les deux indexent le diagramme de poudre obtenu aux rayons X dans une maille cubique de 7.52 Å et proposent, pour ce composé, une structure de type perovskite déformée. Propach et Reinen⁶⁴ confirment un peu plus tard les résultats de cette étude ont établi, toujours d'après les données d'un diagramme

de poudre, un modèle de structure décrite dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}$. Longo et Sleight⁶⁵, propose qu'il cristallise dans une structure perovskite pseudo-cubique, sa maille est quadratique avec $a=7.510$ et $c=7.526\text{\AA}$, affiné après par Vincent et al.⁶⁶, dans le groupe d'espace orthorhombique $Pmmm$, dont les paramètres de maille sont: $a=7.5228(9)$, $b=7.5248(9)$ et $c=7.5199(9)$ Å.

ReO_3 peut être considéré comme le cas limite des perovskites, qui ont des positions vacantes sur le site A, et il est le seul de type $\square\text{BO}_3$ ⁶⁷⁻⁶⁹. Il cristallise dans le groupe d'espace cubique $Pm\bar{3}m$, et représente une structure non tordue. Cet oxyde possède un réseau d'octaèdres liés par les sommets.

Autrement, le déficit dans le site B dans les oxydes de type perovskite énergétiquement n'est pas favorable parce que ce site est le cœur de l'édifice structural de la perovskite.

1-8. Perovskite-related

Comme discuté ci-dessus, les matériaux qui dévient de la formule chimique idéale ABO_3 en termes d'insuffisance de cation et d'anion peuvent souvent être considérés comme des composés perovskite-related. L'insuffisance à la position A, B ou même O est discutée ci-dessous. L'empilement mentionné ci-dessus des entités ABO_3 et de AO, comme dans $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, est caractéristique pour une classe connue sous le nom de composés de Ruddlesden-Popper. Ruddlesden et Popper⁷⁰⁻⁷¹ ont conçu une série de composés homologues de la formule générale $\text{AO}^*(\text{ABO}_3)_n$ où $n = 1, 2, 3 \dots \infty$. Ils peuvent donc être décrits comme l'intercroissance d'un motif perovskite avec un motif AO. Ces phases présentent des propriétés qui varient d'un type isolant à, ferroélectriques, conducteur et supraconducteur. Tant que n augmente, les phases ont tendance à être plus perovskite, et finalement atteignent la structure perovskite idéale pour $n=\infty$ (Fig. 1-7).

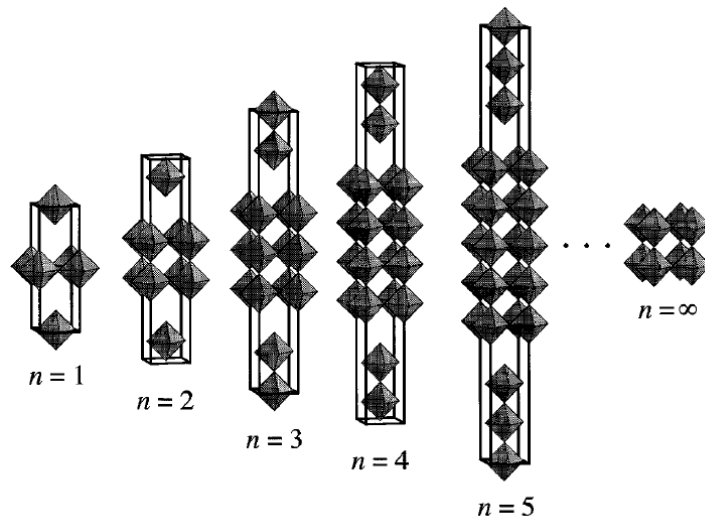


Fig. 1-7: Structure $\text{AO}_2(\text{ABO}_3)_n$ de Ruddlesden-Popper ⁷².

Malgré la nature complexe de l'effet supraconducteur, Attfield ⁷³ a prouvé que le facteur de tolérance t peut également être appliqué lorsque les propriétés sont corrélées dans les matériaux supraconducteurs. En plus de la résistance nulle, l'état supraconducteur comprend également l'effet de diamagnétisme parfait, c'est-à-dire l'effet Meissner, ce qui signifie que le matériau sera repoussé par un champ magnétique. En raison de cette propriété, les supraconducteurs à haute température sont utiles en tant que détecteurs de signaux magnétiques dans des dispositifs supraconducteurs à interférence quantique, le plus important dans l'équipement médical Imagerie par Résonance Magnétique (IRM).

Les propriétés magnétiques fréquemment trouvées dans les matériaux perovskites, autre que le diamagnétisme mentionné ci-dessous dans les cuprates supraconducteurs, sont l'antiferro- et le ferromagnétisme. Dans les perovskites, ces effets ont été expliqués pour être dû aux effets de super- et double échange, respectivement ⁷⁴. Dans l'antiferromagnétiques le système abaisse son énergie via l'alignement antiparallèle des spins. Les électrons célibataires dans la sous couche d de paires d'ions B se couplent par le biais d'une interaction covalente avec des électrons dans les orbitales p de l'ion O^{2-} , voir les figures 1-8a et 1-8b.

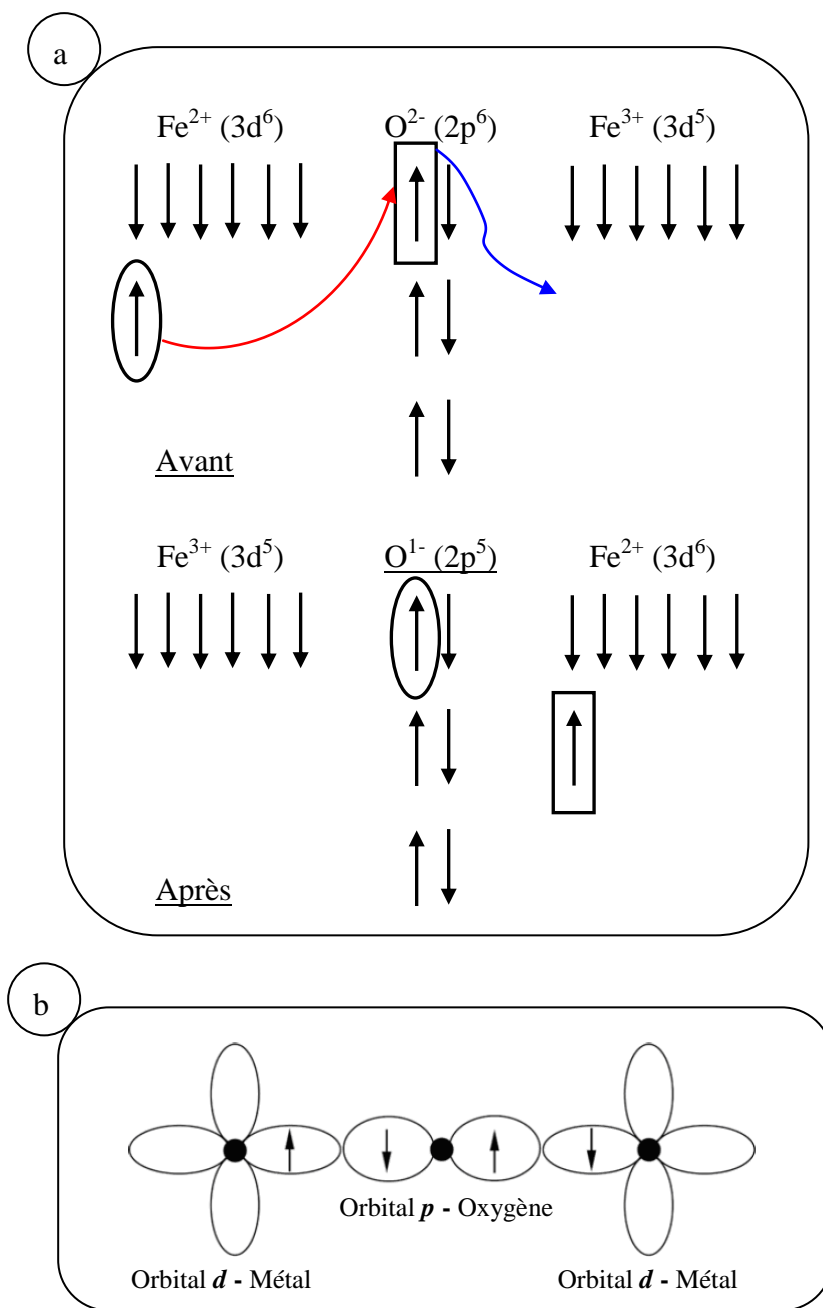


Fig. 1-8 : Illustration des interactions :

a- double échange

b- super échange

Les arrangements antiferromagnétiques possibles pour les perovskites, et les effets de la structure magnétique, ont été discutés par Wollan et Koehler ⁷⁵. En raison de l'alignement antiparallèle, au moins un des axes de Sous-réseau de perovskite sera doublé dans la structure magnétique. Wollan et Koehler ont appelé ces différents arrangements : A-type où les atomes dans des couches adjacentes ont des moments opposés, C-type où les atomes voisins dans les couches ont des spins opposés, et G-type où tous les ions B voisins ont des spins opposés. Les différents arrangements sont montrés dans la figure 1-9.

Le ferromagnétisme dans les composés de valence mixte tels que $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}^{+3}_{1-x}\text{Mn}^{+4}_x\text{O}_3$ est expliqué par un effet appelé double échange. Ainsi que l'électron supplémentaire à Mn^{3+} sera mobile, et quand il est transféré à un ion d'oxygène intervenant, ce dernier transférera à son tour un électron de même spin à un Mn^{4+} voisin. La mobilité de l'électron est indiquée par une augmentation de la conductivité dans le composé de valence mixte et la destruction de la distorsion de Jahn-Teller trouvée dans les octaèdres MnO_6 dans le composé contenant seulement Mn^{3+} . ⁷⁶

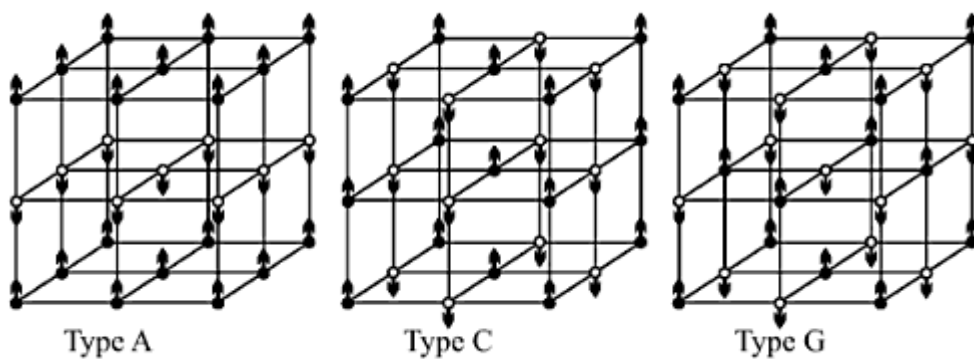


Fig. 1-9 : Trois différents systèmes d'ordre de substances perovskite-related antiferromagnétique ⁷⁷.

Des caractéristiques magnétiques intéressantes ont été observées dans des cobaltates de type perovskite. Par exemple, la différence d'énergie entre les orbitales t_{2g} et e_g des ions de cobalt

en sites octaédriques est petite, et par conséquent les transitions entre les trois différents états possibles de spin, bas spin (LS, $t_{2g}^6 e_g^0$), spin intermédiaire (IS, $t_{2g}^5 e_g^1$) et haut spin (HS, $t_{2g}^4 e_g^2$) peuvent aisément se produire pour l'ion Co^{3+} . Dans $LaCoO_3$, ces transitions ont été utilisées pour expliquer les données de la diffraction de neutrons et la susceptibilité magnétique ⁷⁸. Maignan et al., qui ont étudié la réponse magnétique des oxygènes supplémentaires dans la structure cristalline $Sr_{2/3}Y_{1/3}CoO_{8/3+\delta}$, ont montré que seule l'insertion minimum de $\delta = 0.04$ conduit à une transition induite chimiquement à partir d'un isolant antiferromagnétique à un métal ferromagnétique ⁷⁹. En raison de l'insertion d'oxygène, le réseau de super-échange des ions Co^{3+} sera en partie détruit en faveur des arrangements ferromagnétiques des spins, et de petites îles ferromagnétiques apparaissent, puisque l'excès d'oxygène est distribué d'une façon inhomogène dans toute la structure. Ceux-ci seront trop petits pour être vus par la diffraction des neutrons, mais le ferromagnétisme sera détecté dans des mesures magnétiques. Ce genre de séparation de phase magnétique a été également observé dans les perovskites contenant d'autres types d'ion B, tels que le Mn et Ru, et ont été intensivement examinés par Dagotto et al ⁸⁰⁻⁸¹.

Si la formule d'un composé perovskite diffère de ABO_3 idéale à la position de O, le terme utilisé est les perovskites déficitaires en oxygène. La formation des lacunes (sites vacants) est un résultat de la substitution d'un ion A ou B par un autre avec un état de valence inférieur, c.-à-d. un dopage hétéro-valent, c'est le cas de la série homologue de $SrFeO_{3-\delta}$.

La chimie de ces composés peut être schématiquement décrite par la formule générale $A_nB_nO_{3n-1}$. Les composés déficitaires en oxygène sont importants pour la conductivité due aux ions d'oxygène, puisque le processus du saut des lacunes est le mécanisme qui gouverne cette propriété ⁸²⁻⁸⁴. Le conducteur en ion d'oxygène cité au tableau 1-1 ci-dessus $BaInO_{2.5}$ ⁸⁵ (= $Ba_2In_2O_5$) a le même type d'ordre des lacunes que $SrFeO_{2.5}$. Ces deux composés avec celle de $SrCoO_{2.5}$ représentent un type important de structure trouvé parmi beaucoup de composés

avec la même stœchiométrie $ABO_{2.5}$ ($=A_2B_2O_5$, $n=2$), connus sous le nom de structure Brownmillerite (Fig. 1-10).

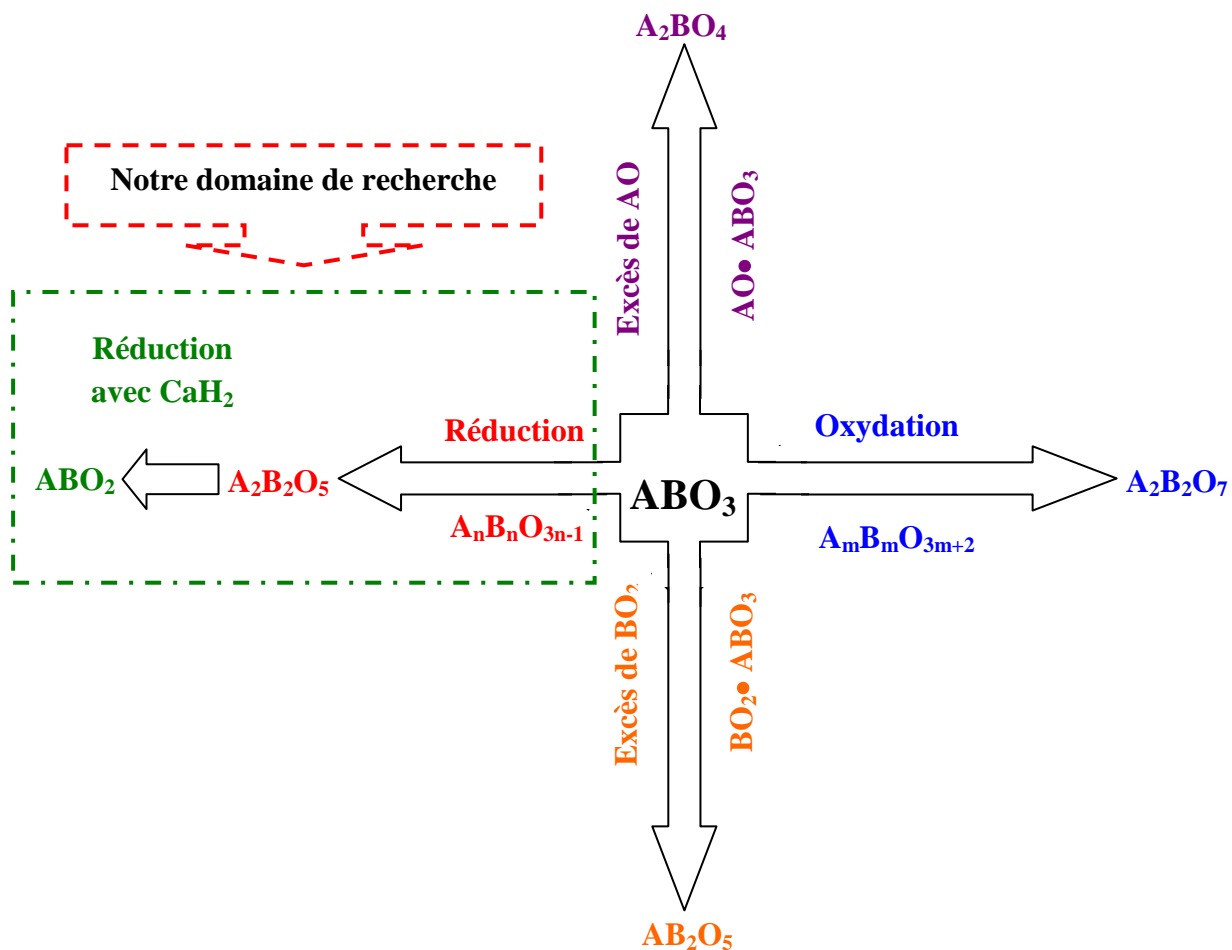


Fig. 1-10 : Les dérivés de la structure Perovskite.

2- La structure Brownmillerite

2-1. Description structurale

Le model structural de Brownmillerite $A_2B_2O_5$ peut dériver de la structure perovskite ABO_3 par la suppression de 1/3 des ions d'oxygène dans chaque couche d'octaèdre (0k0) dans les lignes qui sont parallèles à l'axe c ($c < a < b$)⁸⁶. Ces lacunes qui forment des voies de migration unidimensionnelle pour la diffusion des ions dans les couches tétraédriques, peuvent contribuer de manière significative au transport ionique de l'oxygène et, éventuellement protonique^{27,87}. Les ions d'oxygènes conduisent à des chaînes de tétraèdres en zigzag (voir la figure 1-11), où l'ordre des lacunes dans les couches des tétraèdres est clarifié. Les composés Brownmillerite sont constitués donc d'une alternance de couches d'octaèdres et de tétraèdres, d'où les paramètres de maille de ce type de structure sont liés à ceux de la sous maille perovskite $a \approx c \approx \sqrt{2}.a_p$ et $b \approx 4.a_p$. Par exemple, les structures cristallines $Ca_2Mn_2O_5$ ⁸⁸ et $La_2Ni_2O_5$ ⁸⁹ peuvent être décrites comme ayant des lacunes dans les directions $[001]_p$.

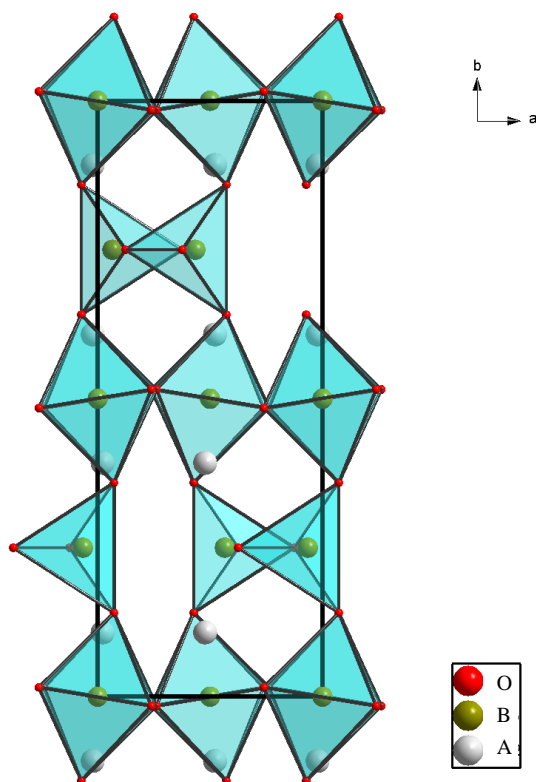


Fig. 1-11: La structure Brownmillerite, modèle polyédrique et arrangement des lacunes dans les couches des tétraèdres.

Cela réduit le nombre de coordination pour tout ou partie des ions B. Dans le cas de $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$, l'ion Mn^{3+} sera situé dans des pyramides à bases carrées MnO_5 , tandis que, dans $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ un arrangement des octaèdres NiO_6 et de carré planaire des entités NiO_4 sera présent. Par exemple, les quatre composés $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ ⁸⁸, $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ ⁸⁹, LaSrCuGaO_5 ⁹⁰ et LaSrCuAlO_5 ⁹¹, qui peuvent tous être représentés par la composition générale $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$, ont fondamentalement différents arrangements des polyèdres BO_x (Fig. 1-12).

Tous les composés Brownmillerite sont allongés le long de l'axe b de la maille. Cet allongement axial mène à deux plus longues et quatre plus courtes distances dans les octaèdres BO_6 et un plus grand angle dans les tétraèdres BO_4 . Ceci peut être expliqué par la relation très proche entre les structures perovskite et Brownmillerite. Lors de la transformation de la structure perovskite à la Brownmillerite, chaque deuxième couche des octaèdres est remplacée par l'un des tétraèdres, et puisque la taille d'un octaèdre est plus grande que la distance entre les oxygènes axiaux d'un tétraèdre, la structure va être étirée. C'est une caractéristique habituelle de Brownmillerites, par exemple dans $Sr_2Fe_2O_5$ ¹⁰ et Sr_2MnGaO_5 ⁹², où les distances axiales sont 2.21 et 2.38 Å respectivement, tandis que les équatoriaux sont de manière significative moins : 1.91 - 1.98 Å.

La présence des cations de Jahn-Teller dans les composés, tels que Sr_2MnGaO_5 , Ca_2MnAlO_5 ⁹² (tous les deux avec d^4 pour l'ion Mn^{3+}), $La_2Co_2O_5$ ⁹³ ($d^{7+} Co^{2+}$) et $LaSrCuGaO_5$ ⁹⁰ ($d^9 Cu^{2+}$) entraîne la stabilisation de la structure. Dans les substances dont un ion de Jahn-Teller actif plus un autre non-actif aux positions de B, il y aura un plus grand degré de séparation des différentes espèces B. Par exemple dans Ca_2MnAlO_5 et $LaSrCuGaO_5$, 100% des ions Al^{3+} ou Ga^{2+} respectivement occupent des positions tétraédriques, alors que dans Ca_2FeAlO_5 et $Ca_2Co_{1.25}Al_{0.75}O_5$ ⁹⁴ les valeurs vont diminuer vers 77 et 76 % respectivement.

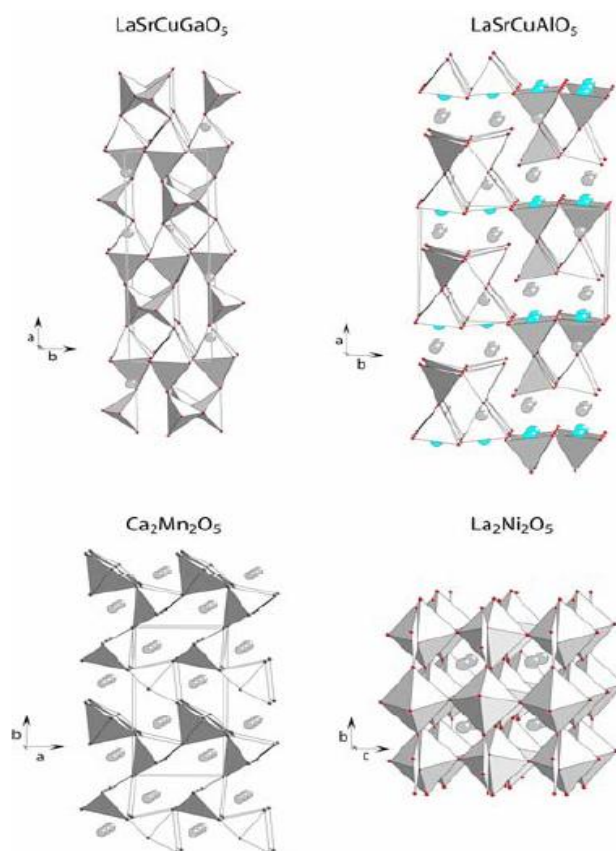


Fig. 1-12 : Représentation Polyédrique des différentes structures perovskite déficitaires en oxygène des composés $A_2B_2O_5$: $LaSrCuGaO_5$, $LaSrCuAlO_5$, $Ca_2Mn_2O_5$ et $La_2Ni_2O_5$ ⁹⁵.

Dans des conditions strictes, la Brownmillerite est le nom du minéral $Ca_2[Fe,Al]_2O_5$ ⁹⁶, qui a été nommé par L. T. Brownmiller. La structure cristalline a été déduite par Bertaut et al. ⁹⁷ et plus tard par Colville et al. ⁹⁸ Dans ces deux recherches, il existe des résultats contradictoires concernant la symétrie, Bertaut et al. ont utilisé le groupe d'espace *Pcmn* pour décrire la structure, tandis que Colville et al. ont utilisé le groupe d'espace non centrosymétrique *Ibm2*, où les deux groupes diffèrent dans l'ordre des chaînes de tétraèdres, alors que les couches de tétraèdres sont liés les uns aux autres par l'axe 2_1 le long de la direction [001] (=la direction [110] dans le réseau perovskite) en *Ibm2*, ils sont liés par un centre d'inversion en *Pcmn*. Cela est montré dans la figure 1-13, où une troisième symétrie possible est ajoutée,

c'est le groupe d'espace *Icmm*. Dans ce dernier groupe de symétrie, les chaînes de tétraèdres seront liées au hasard, soit par l'axe 2_1 ou par un centre d'inversion.

Dans chaque maille il y a une même chance pour décrire la structure dans l'un ou l'autre arrangement. Les composés de formule $A_2B_2O_5$ ont souvent la structure de type Brownmillerite. Comme a été trouvé dans les composés : manganates (Sr_2GaMnO_5 ^{92,99} et Ca_2GaMnO_5 ¹⁰⁰), ferrates ($Ca_2(Fe,Al)_2O_5$ ^{98,101}, Ca_2GaFeO_5 ¹⁰² $Sr_2Fe_2O_5$ ¹⁰ et $Ca_2Fe_2O_5$ ⁴), Cobaltates ($La_2Co_2O_5$ ⁹³, $Sr_2Co_2O_5$ ¹⁰³ et $Ca_2(Co,Al)_2O_5$ ⁹⁴) et cuprates ($LaSrCuGaO_5$ ⁹⁰).

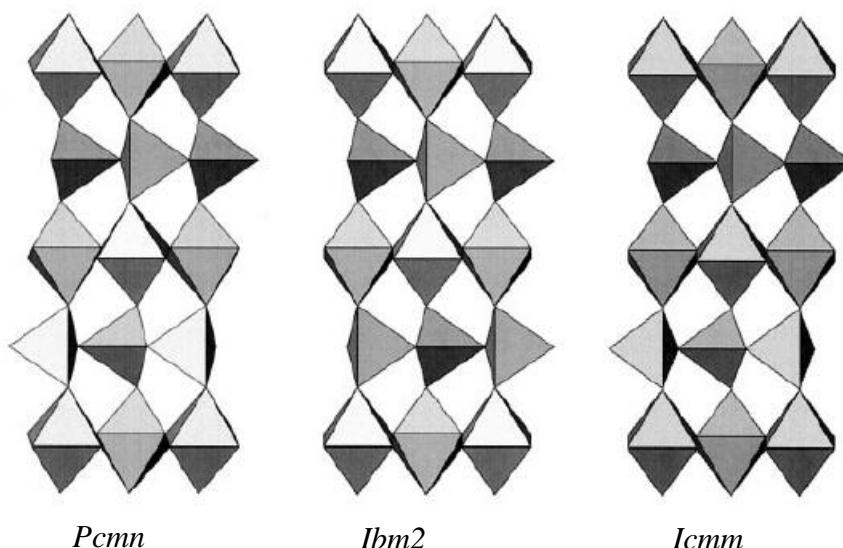


Fig. 1-13 : Modèles polyédriques des trois arrangements possibles de la structure Brownmillerite⁴.

2-2. Problème d'ambiguïté du vrai groupe d'espace des structures Brownmillerites

La décision de résoudre une telle structure Brownmillerite dans l'un ou l'autre groupe d'espace parmi les trois groupes possibles n'est pas facile. Plusieurs travaux ont été effectués pour lever cette ambiguïté. Wright et al. ont étudié les structures cristallines Sr_2MnGaO_5 (*Icmm*) et Ca_2MnAlO_5 (*Ibm2*), et ont proposé que la distance la plus courte entre les couches de tétraèdres dans Ca_2MnAlO_5 comparée à Sr_2MnGaO_5 pourrait être une raison de la basse

symétrie dans le composé qui contient Al^{3+} .⁹² Les auteurs de cet article affirment également que Mn^{3+} occupant les sites tétraédriques conduit à la rupture des chaînes et donc explique le désordre trouvé pour Sr_2MnGaO_5 . Ils ont déduit aussi que le groupe d'espace *Icmm* donne une description améliorée de l'arrangement des chaînes dans Ca_2MnAlO_5 .

D'autre part, Abakumov et al.⁹⁹ dans un autre article ont conclu que $Sr_2MnGaO_{5+\delta}$ cristallise dans le groupe d'espace *Ibm2*, et ils ont récemment proposé que la structure $Ca_2MnGaO_{5+\delta}$ est un résultat des microdomaines de la symétrie *Ima2* qui se produisent dans une matrice *Pnma*, et visualisé en différentes orientations des chaînes Ga-O dans les blocs *Pnma*¹⁰⁰. L'étude très récente de $Sr_2MnGaO_{5+\delta}$ ⁹⁹ montre également un ordre local des tétraèdres des chaînes Ga-O gauche (L) et droite (R) (Fig. 1-14). Ces résultats très intéressants suggèrent que la compréhension de ces différentes symétries, et le rôle des différents cations dans leurs apparences, nécessite de nouvelles investigations des structures de type brownmillerite.

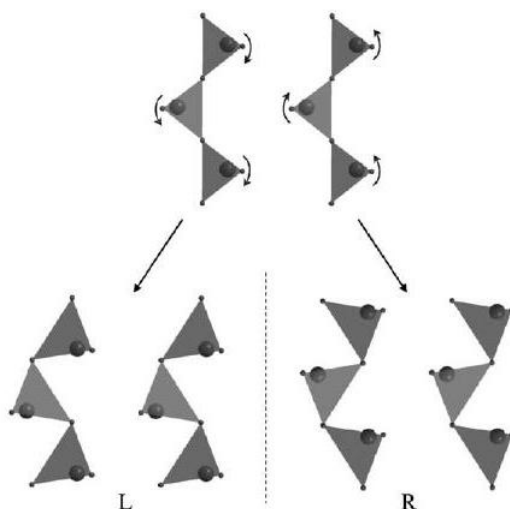


Fig. 1-14 : Figure représentative de type des couches R et L¹⁰⁴.

En revanche, d'après Lambert et al., il est plus probable que la structure de ces oxydes ne soit pas constituée d'une coexistence des domaines de *Ima2* et *Pnma*, mais résulte d'une distribution modulée des chaînes tétraédriques R et L dans la structure, que ce soit commensurable ou incommensurable. De la même façon, la structure brownmillerite de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, montrant une maille P avec un fort caractère pseudo-symétrie I, peut être considéré comme le cas limite de la structure modulée avec une valeur de $\alpha=1$ dans le sous groupe d'espace *Icmm* ($\alpha 00$) $0s0$. Enfin, la symétrie de groupe d'espace *Ic2m* déduite d'une valeur limite $\alpha=0$, permet une structure non modulée à construire, y compris une orientation unique des chaînes tétraédriques (soit L ou R) le long de la direction [100]⁹⁴.

Cela montre la difficulté de tirer des conclusions définitives des groupes d'espace pour les structures brownmillerite, d'autant que les conditions de synthèse sont également censées influencer les propriétés structurales. Les données obtenues à partir des structures Brownmillerites rassemblées de la littérature sont données au tableau 1-2. Comme on peut le constater, les substances contenant le Ca sont principalement résolus dans les groupes d'espaces *Pcmm* ou *Ibm2* tandis que les substances contenant le Sr ont une préférence vers *Icmm*. Une analyse des composés connus de Brownmillerite indique une corrélation entre l'orientation des chaînes tétraédriques et le rayon ionique des ions inclus.

Tab. 1-2 : Comparaison entre certains composés Brownmillerite connus ⁹⁵.

| Composition | Groupe d'espace | <i>a</i> (Å) | <i>b</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | Ref. |
|--|-----------------|--------------|--------------|--------------|---------|
| Ca ₂ Fe _{1.4} Al _{0.6} O ₅ | <i>Ibm2</i> | 5.588 | 14.61 | 5.380 | 98, 101 |
| Ca ₂ Co _{1.25} Al _{0.75} O ₅ | <i>Ibm2</i> | 5.509 | 14.70 | 5.278 | 94 |
| Ca ₂ MnAlO ₅ | <i>Ibm2</i> | 5.463 | 14.95 | 5.231 | 92 |
| Ca ₂ Fe _{1.44} Ga _{0.56} O ₅ | <i>Pcmm</i> | 5.599 | 14.72 | 5.420 | 105 |
| Ca ₂ Fe ₂ O ₅ | <i>Pcmm</i> | 5.594 | 14.83 | 5.431 | 4 |
| Ca ₂ Co _{1.4} Ga _{0.6} O ₅ | <i>Pcmm</i> | 5.528 | 14.88 | 5.302 | 106 |
| Ca ₂ MnGaO ₅ | <i>Pcmm</i> | 5.467 | 15.30 | 5.269 | 100 |
| Sr ₂ Fe ₂ O ₅ | <i>Icmm</i> | 5.672 | 15.59 | 5.527 | 10 |
| Sr ₂ CoFeO ₅ | <i>Icmm</i> | 5.624 | 15.65 | 5.502 | 107 |
| Sr ₂ Co _{1.7} Ga _{0.3} O ₅ | <i>Icmm</i> | 5.613 | 15.73 | 5.456 | 108 |
| Sr ₂ Co _{1.58} Fe _{0.42} O ₅ | <i>Icmm</i> | 5.598 | 15.78 | 5.469 | 109 |
| Sr ₂ MnGaO ₅ | <i>Icmm</i> | 5.489 | 16.23 | 5.355 | 92, 99 |
| Sr ₂ In ₂ O ₅ | <i>Ibm2</i> | 6.049 | 15.84 | 5.810 | 110 |
| Ba ₂ In ₂ O ₅ | <i>Icmm</i> | 6.099 | 16.74 | 5.962 | 85 |
| La ₂ Co ₂ O ₅ | <i>Pcmm</i> | 5.692 | 15.87 | 5.445 | 93 |
| LaSrCuGaO ₅ | <i>Ibm2</i> | 5.510 | 16.51 | 5.369 | 90 |

2-3. Facteur de tolérance *t*

Le facteur de tolérance des perovskites décrit ci-dessous est utilisé parce que c'est une mesure bien connue pour décrire comment les rayons ioniques des ions dans une perovskite et les déformations structurales sont liés. Le facteur *t* des perovskites calculé avec le rayon ionique pondéré de l'ion B occupé par des ions différents, et le tilt des octaèdres autour de l'axe [101] sont présentés au tableau 1-3. On peut voir que les effets de taille s'appliquent également pour les Brownmillerites, une plus petite valeur de *t* donnera un plus grand tilt des octaèdres. Le tilt des octaèdres et la taille des rayons ioniques semblent également être responsables de la symétrie de la structure. Une grande valeur de tilt met la structure à *Pcmm* ou à *Ibm2*. Les

valeurs les plus élevées de l'angle de tilt provoquent la centrosymétrie avec le groupe d'espace *Pcmn*, bien qu'aucune frontière entre *Ibm2* et *Pcmn* ne puisse être définie à partir des données de la littérature. Comme on peut le constater dans le tableau 1-3, il y a un chevauchement en ce qui concerne le groupe d'espace et la valeur de *t*, par exemple $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_5$ ¹⁰⁶ et $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.4}\text{Al}_{0.6}\text{O}_5$ ^{98,101} ont la même valeur de *t* mais différents groupes d'espace, bien que dans la plupart des cas de *Pcmn*, les structures ont des valeurs plus petites du facteur *t* calculé (toujours dans la gamme [0.8-1]).

Lorsqu'on compare les composés contenant A=Ca et B=(Al ou Ga), on peut constater que le grand ion Ga^{3+} (ce qui donne une plus petite valeur de *t*) favorise le *Pcmn*, tandis que le petit ion Al^{3+} (plus grande valeur de *t*) conduit au groupe *Ibm2*. Cela peut se comprendre quand on regarde les distances et les formes des octaèdres BO_6 .

Redhammer et al.¹¹¹ ont montré qu'un changement induit chimiquement de la symétrie *Pcmn* à la symétrie *Ibm2* a été détecté dans la série de la solution solide $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 1.356$) quand $x \leq 0.55$. Cela correspond à une valeur de *t* qui vaut 0.96, qui est en accord avec les autres données obtenues à partir de la littérature.

Un diagramme montrant la relation entre le facteur *t* et le tilt des octaèdres autour de l'axe [101] est montré dans la figure 1-15.

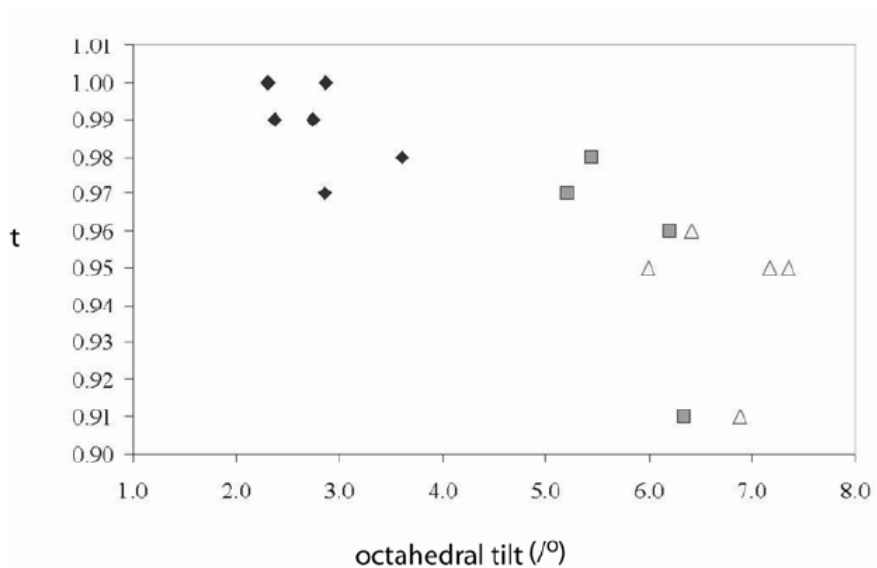


Fig. 1-15 : Relation entre le facteur t et les tilts octaédriques des Brownmillerites listées dans les tableaux 1-2 et 1-3. Les groupes d'espace des composés sont indiquées par,

$$Icmm : \blacklozenge, Ib\bar{m}2 : \blacksquare \text{ et } P\bar{c}m\bar{n} : \triangle^{95}$$

On peut voir que la zone de stabilité pour le groupe d'espace $Icmm$ est bien isolée, alors que les zones pour les deux autres se chevauchent un peu.

Tab. 1-3 : Facteur t calculé pour les perovskites, et le tilt octaédrique observé. Lorsque les sites A ou B sont occupés par plus d'un ion, une valeur pondérée est utilisée ⁹⁵.

| Composition | Groupe d'espace | t | Tilt des octaèdres | Ref. |
|--|-----------------|------|--------------------|---------|
| Ca ₂ Fe _{1.4} Al _{0.6} O ₅ | <i>Ibm2</i> | 0.96 | 6.20 | 98, 101 |
| Ca ₂ Co _{1.25} Al _{0.75} O ₅ | <i>Ibm2</i> | 0.98 | 5.44 | 94 |
| Ca ₂ MnAlO ₅ | <i>Ibm2</i> | 0.97 | 5.21 | 92 |
| Ca ₂ Fe _{1.44} Ga _{0.56} O ₅ | <i>Pcmm</i> | 0.95 | 7.17 | 105 |
| Ca ₂ Fe ₂ O ₅ | <i>Pcmm</i> | 0.95 | 7.35 | 4 |
| Ca ₂ Co _{1.4} Ga _{0.6} O ₅ | <i>Pcmm</i> | 0.96 | 6.41 | 106 |
| Ca ₂ MnGaO ₅ | <i>Pcmm</i> | 0.95 | 5.99 | 100 |
| Sr ₂ Fe ₂ O ₅ | <i>Icmm</i> | 0.98 | 3.61 | 10 |
| Sr ₂ CoFeO ₅ | <i>Icmm</i> | 0.99 | 2.74 | 107 |
| Sr ₂ Co _{1.7} Ga _{0.3} O ₅ | <i>Icmm</i> | 1.00 | 2.31 | 108 |
| Sr ₂ Co _{1.58} Fe _{0.42} O ₅ | <i>Icmm</i> | 1.00 | 2.87 | 109 |
| Sr ₂ MnGaO ₅ | <i>Icmm</i> | 0.99 | 2.37 | 92, 99 |
| Sr ₂ In ₂ O ₅ | <i>Ibm2</i> | 0.91 | 6.34 | 110 |
| Ba ₂ In ₂ O ₅ | <i>Icmm</i> | 0.97 | 2.86 | 85 |
| La ₂ Co ₂ O ₅ | <i>Pcmm</i> | 0.91 | 6.88 | 93 |
| LaSrCuGaO ₅ | <i>Ibm2</i> | 1.00 | 4.90 | 90 |

3- La conduction ionique dans les solides

Parmi les propriétés citées ci-dessus, la conductivité ionique, d'où les conducteurs ioniques dans les oxydes solides fournissaient toujours un domaine d'étude interdisciplinaire fascinant depuis leur découverte par Faraday à l'Institution Royal à Londres il y a 200 ans. Plus récemment, et particulièrement dans les deux décades passées, le rythme de la recherche a été rapide, gouverné par les exigences des nouvelles sources d'énergie propres.

L'intérêt pour ces matériaux consiste en leur développement qui est conduit d'une façon continue en raison de la promesse d'importants dispositifs technologiques tels que la pile à combustible à oxyde solide (SOFC), membranes de séparation de l'oxygène, et membranes pour la conversion du méthane en syngas ¹¹².

CHAPITRE 2:

LE SYSTÈME

(Ca, Sr)FeO_{2.5}

1- La structure de Sr₂Fe₂O₅

Le système SrFeO_{3-δ} a un comportement complexe à basse température, qui n'est pas bien établi. Sa structure cristalline a été étudiée en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène par Takeda et al.¹¹³ et Mizusaki et al.¹¹⁴

Plusieurs structures possèdent des lacunes ordonnées d'oxygène de la formule générale Sr_nFe_nO_{3n-1} (n=2, 4, 8 et ∞). Les rapports de stœchiométriques idéales SrFeO_{2.75} (ou Sr₄Fe₄O₁₁), SrFeO_{2.875} (ou Sr₈Fe₈O₂₃), SrFeO_{2.50} (ou Sr₂Fe₂O₅) et SrFeO₃ semblent toutes avoir des intervalles d'homogénéité mais les limites compositionnelles peuvent être vaguement indiquée par la littérature (Fig. 2-1).

Les composés de type SrFeO_{3-δ} (2,92 ≤ 3-δ ≤ 3.0) qui cristallisent dans le système cubique, semblent être stable à température ambiante.¹¹⁵ Des matériaux monophasiques de structure similaire sont signalés entre SrFeO_{2.83}¹¹⁶ et SrFeO_{2.875}⁹. Une seule phase avec une superstructure orthorhombique de la maille cubique a été signalée pour la gamme de la composition de SrFeO_{2.68}¹¹³ à SrFeO_{2.75}^{9,116}. Dans une étude antérieure sur le système SrFeO_{3-δ}, McChesney et al.¹¹⁷, ont montré qu'une structure est : cubique quand 0 < δ < 0.12, perovskite tordue quadratiquement quand 0.15 < δ < 0.28, et un mélange des phases de perovskite et de brownmillerite pour 0.28 < δ < 0.5.

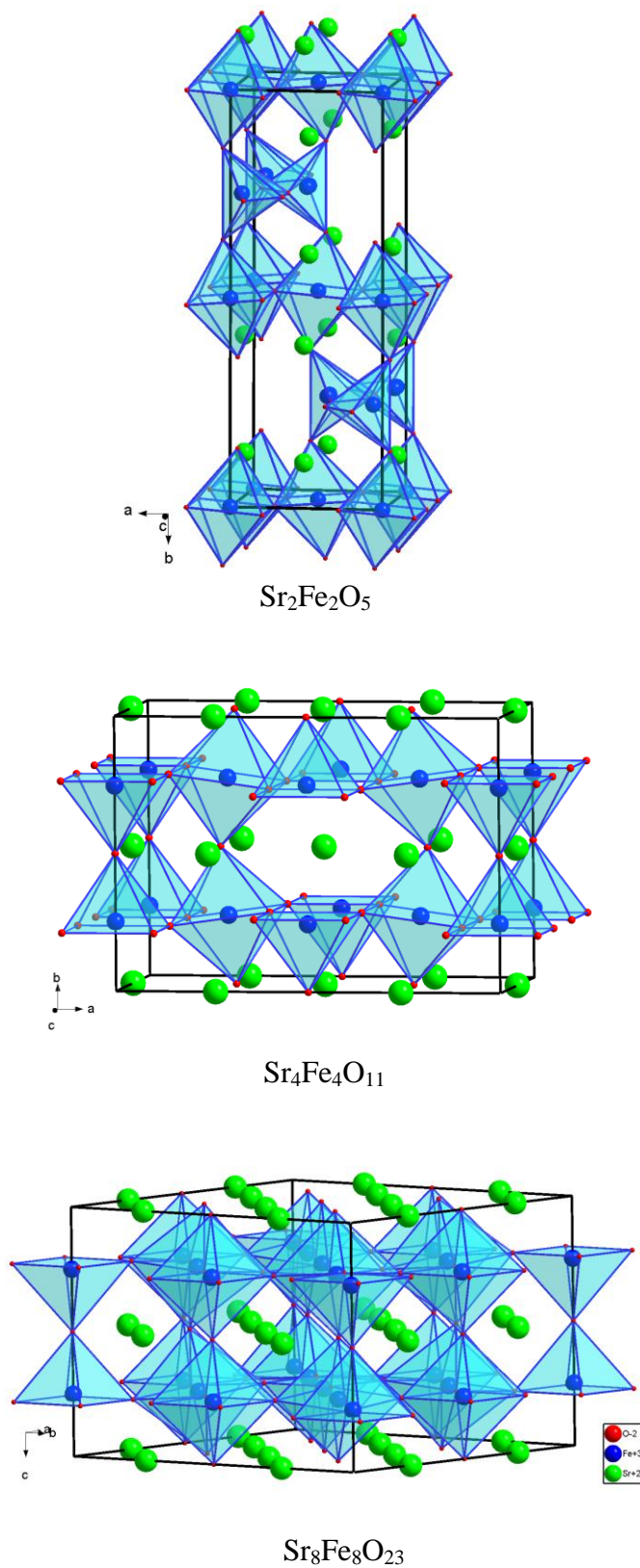


Fig. 2-1: Modèles polyédriques des trois composés de la série $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$.

Une nouvelle structure a été découverte pour la 1^{ère} fois par Tsujimoto et al. ¹¹⁸, c'est la SrFeO₂: une structure composée par des couches infinies des plans carrés FeO₄ (Fig. 2-2).

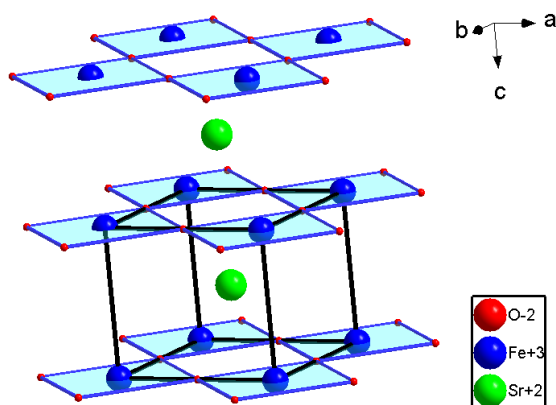


Fig. 2-2 : la structure SrFeO₂.

La structure bien connue de Sr₂Fe₂O₅ appartient aux structures de type Brownmillerite. Il est constitué de couches alternées liées par les sommets des tétraèdres FeO₄ et des octaèdres FeO₆ ^{9,86,117,118}, tandis que SrFeO_{2.75} et SrFeO_{2.875} peuvent être construits par des pyramides carrés FeO₅ et d'octaèdres liés par les sommets ⁹. L'ordre des lacunes d'oxygène crée ainsi des couches d'octaèdres FeO₆ partagés par des sommets (notée O) alternant avec des couches des tétraèdres FeO₄ partagé par des sommets (notée T) empilées dans un ordre ...OTOTOT..., comme indiqué dans la figure 2-3. Dans cette structure (qui prend le nom de la brownmillerite minéral Ca₂FeAlO₅), la moitié des cations de Fe sont dans les sites octaédriques et l'autre moitié dans les sites tétraédriques.

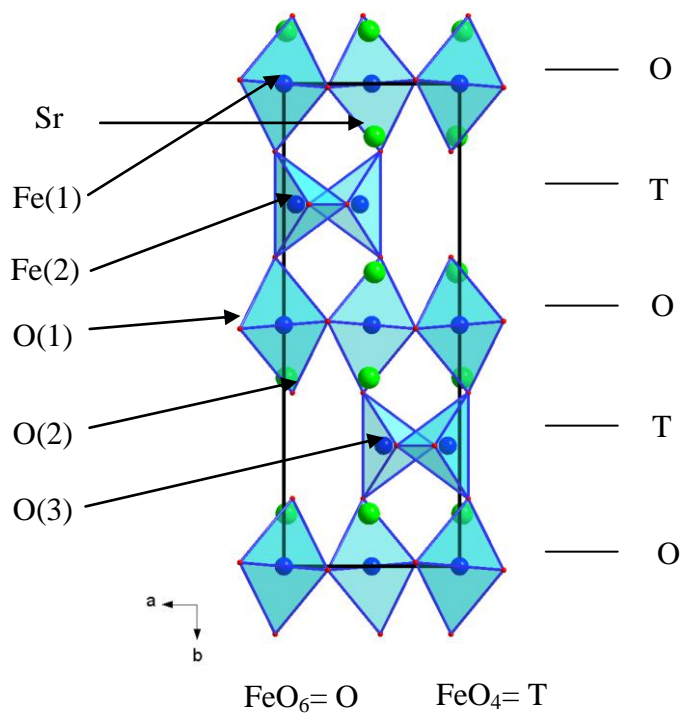


Fig. 2-3 : Structure de Sr₂Fe₂O₅ montrant des couches des octaèdres alternant avec des tétraèdres FeO₄¹¹⁹.

Les positions atomiques de cette structure sont récapitulées dans le tableau 2-1.

Tab. 2-1 : Les positions atomiques dans le composé Sr₂Fe₂O₅.

| Type | Wyck. Pos. | x | y | z | Occ. |
|-------|------------|------------|------------|------------|------|
| Sr | 8h | 0.0159(3) | 0.10933(8) | 0.5 | 0.5 |
| Fe(1) | 4a | 0 | 0 | 0 | 0.25 |
| Fe(2) | 8i | -0.0678(3) | 0.25 | -0.0445(3) | 0.25 |
| O(1) | 8g | 0.25 | -0.0077(1) | 0.25 | 0.5 |
| O(2) | 8h | 0.0490(4) | 0.1402(1) | 0 | 0.5 |
| O(3) | 8i | -0.1421(7) | 0.75 | 0.6245(8) | 0.25 |

Les résultats de la diffraction des neutrons sur poudre et de la diffraction des rayons X sur monocristal, montrent que le Sr₂Fe₂O₅ a une structure soit désordonnée *Imma*^{4,9,10}, ou ordonnée *I2mb*^{11,12} avec un seul type de chaînes tétraédriques. Le désordre dans la structure *Imma* a été attribué à une alternance irrégulière des couches tétraédriques composé de chaînes L et R de sorte que les fragments de la structure *I2mb* se présente localement¹⁰.

La description de la structure Sr₂Fe₂O₅ dans les deux groupes d'espace *Pcmn* et *Ibm2* diffèrent seulement par la symétrie du site octaédrique du cation. On observe donc différentes orientations des tétraèdres le long de l'axe **b**, c.-à-d. un ordre alternatif OTOT' dans *Pcmn* et *Icmm* et un ordre de OTOT dans *Ibm2*, le dernier ayant été observé dans une étude d'un monocristal simple de Sr₂Fe₂O₅.

Des investigations par diffraction électroniques le long des axes de la zone principale ont été réalisées par D'Hondt et al.¹²⁰, (Fig. 2-3). Ils ont signalé qu'il y a deux types de réflexions, des réflexions plus brillantes qui appartiennent à une structure moyenne de type brownmillerite, et une série de réflexions plus faibles (réflexions satellites) visibles sur le cliché de diffraction des électrons suivant la direction [010] situés dans les positions $h0(1\pm\frac{1}{2})$ et exigent le doublement du paramètre *c* pour être indexé. Cependant, les réflexions satellites sont légèrement déplacées le long de l'axe *c** par rapport aux positions idéales $h0(1\pm\frac{1}{2})$ indiquant l'incommensurabilité trouvée sur certains clichés de diffraction des électrons [010].

Dans ce cas là, ils ont indexé les clichés de diffraction des électrons avec quatre indices *hkml* liés par le vecteur de diffraction $g=ha^*+kb^*+lc^*+mq$, où $q = \beta b^* + \gamma c^*$. La valeur de γ varie légèrement pour les différentes cristallites, mais reste très proche de 1/2.

Vu que la valeur de β n'est pas nulle, il n'ont pas accepté le groupe d'espace à (3+1)D, *Imma*(00 γ)s00, qui est déjà utilisé pour modéliser l'ordre de la chaîne tétraédrique dans les brownmillerites^{94,121,122}, mais ils ont utilisé le groupe d'espace monoclinique à (3+1)D, *I2/m*(0 $\beta\gamma$), qui est un sous-groupe de *Imma*(00 γ)s00.

Ils ont supposé que les réflexions satellites sur les clichés de diffraction des électrons de Sr₂Fe₂O₅ résultent d'un arrangement ordonné des chaînes tétraédriques dans les configurations L et R, et ils ont cité deux niveaux d'ordre qui sont:

- (1) L'alternance ordonnée des chaînes L et R dans les couches tétraédriques, associée avec la composante γ du vecteur de la modulation.
- (2) Les couches tétraédriques adjacentes sont déplacées avec respect l'un par rapport à l'autre par des vecteurs $1/2[11\pm 1]$ peut être formé à des séquences d'empilement ordonné associées à la composante β du vecteur de la modulation.

Pour bien examiner en profondeur, l'arrangement des couches tétraédriques dans Sr₂Fe₂O₅, D'Hondt et al.¹²⁰ ont utilisé la microscopie électronique à haute résolution. Ils ont conclu que le Sr₂Fe₂O₅ est composé d'une intercroissance des structures orthorhombique *Pcmb* ($\beta=0$) et monoclinique *C2/c* ($\beta=1/2$), voir Fig. 2-4, qui a été également observé dans la brownmillerite La_{1.5}Sr_{0.5}Mn₂O₅¹⁰⁴.

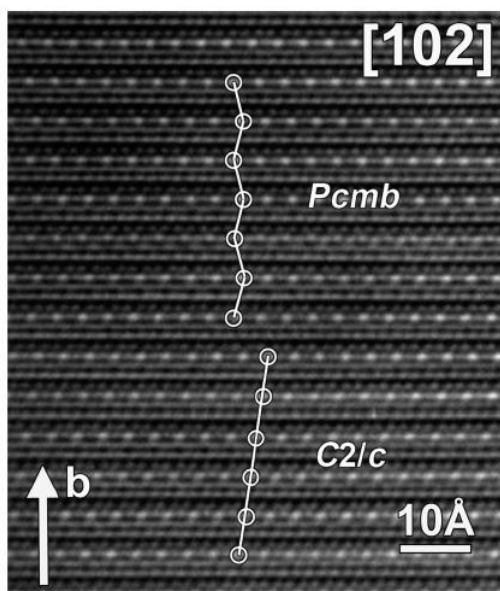


Fig. 2-4 : Image [102] de HREM montrant une intercroissance des structures orthorhombique $\beta=0$ (*Pcmb*) et monoclinique $\beta=1/2$ (*C2/c*)¹²⁰.

D'autre part, aucune augmentation de la conductivité ionique n'est trouvée après une semblable transition de premier ordre dans la structure isomorphe Sr₂Fe₂O₅ à T_t = 700°C, ce qui suggère un arrangement ordonné des lacunes d'oxygène au-dessus de T_t, alors que Ca₂Fe₂O₅ reste stable jusqu'au moins de 1100°C^{123,124}. L'examen de Sr₂Fe₂O₅ par spectroscopie Mössbauer a prouvé que la coordination tétraédrique du Fe persiste même dans le matériau apparent désordonné. Il a été donc proposé que l'ordre se casse en des microdomaines d'une taille non discernable par les mesures de DRX⁸⁶.

Des calculs théoriques sur les paramètres de maille et l'énergie du réseau pour le Sr₂Fe₂O₅ ont été faits par Fisher et al.¹¹⁹ (Tableau 2-2).

Tab. 2-2 : Paramètres de maille et énergie du réseau parfait de Sr₂Fe₂O₅.

| | Simulation ¹¹⁹ | Expérimentale ⁴ |
|------------------------|---------------------------|----------------------------|
| <i>a</i> (Å) | 5.697 | 5.6688 |
| <i>b</i> (Å) | 14.848 | 15.5775 |
| <i>c</i> (Å) | 5.594 | 5.5253 |
| énergie du réseau (eV) | -218.65 | - |

Dans leurs études, ils ont considéré qu'il y a trois voies de migration dans Sr₂Fe₂O₅ : sauts des lacunes entre les sites dans le plan équatorial de la couche octaédrique le long des directions [001], [100] et sauts des interstitiels dans les couches tétraédriques entre les lacunes structurale (Fig. 2-2).

Ils ont aussi calculé les énergies de migration E_{mig} dans les 3 voies (Tableau 2-3). Ils ont signalé que la migration des lacunes d'oxygènes au sein des plans équatoriaux d'octaèdres FeO₆ s'est avéré le mécanisme le plus favorable dans ce matériau, avec des énergies de migration faibles (~0.4eV) le long des directions [001] qui sont compatibles avec les énergies d'activation expérimentales.

Tab. 2-3 : Energies de migration des oxygènes E_{mig} calculées pour Sr₂Fe₂O₅¹¹⁹.

| Défaut | Couche | Direction | E _{mig} (eV) |
|--------------|--------------|-----------|-----------------------|
| Lacune | Octaédrique | [100] | 0.71 |
| Lacune | Octaédrique | [001] | 0.38 |
| Interstitial | Tétraédrique | [001] | 1.43 |

2- La structure de Ca₂Fe₂O₅

La ferrite bicalcite Ca₂Fe₂O₅ est un composé qui appartient aussi à la famille Brownmillerite A₂B₂O₅, sa structure cristalline a été étudiée pour la 1^{ère} fois par Bertaut et al.^{97,125} et confirmé après par Smith et al.¹²⁶, puis affiné par d'autres travaux plus précis^{4,7,127}. Plusieurs recherches ont été consacrées à l'examen des composés Brownmillerite Ca₂Fe₂O₅¹²⁸⁻¹³¹, qui cristallisent dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace *Pcmn* et les paramètres de maille suivants :

$$a=5.5946 \text{ \AA}, b=14.8273 \text{ \AA}, \text{ et } c=5.4307 \text{ \AA}^4.$$

La structure du Ca₂Fe₂O₅ s'obtient de la perovskite cubique par l'élimination d'un tiers des ions d'oxygène dans chaque couche des octaèdres parallèle aux axes [110]_c. Il est construit par des couches alternées suivant l'axe b des tétraèdres FeO₄ et des octaèdres FeO₆ tordus liés par les sommets (Fig. 2-5).

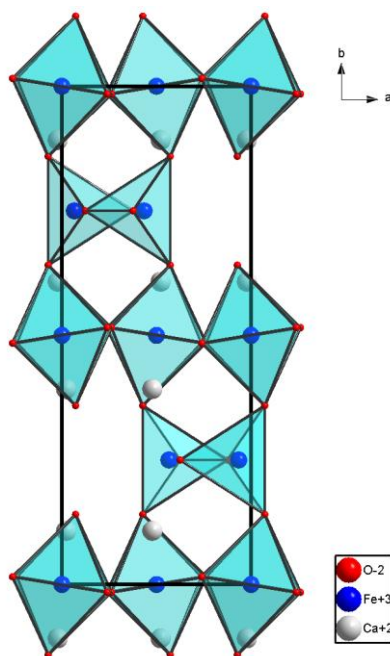


Fig. 2-5 : La structure Ca₂Fe₂O₅.

Les positions atomiques sont données dans le tableau 2-4.

Tab. 2-4 : Les positions fractionnaires atomiques dans le composé Ca₂Fe₂O₅

| Type | Wyck. Pos. | x | y | z | Occ. |
|-------|------------|------------|------------|------------|------|
| Ca | 8d | 0.0221(4) | 0.1078(1) | 0.4826(4) | 1 |
| Fe(1) | 4a | 0 | 0 | 0 | 0.5 |
| Fe(2) | 4c | -0.0656(2) | 0.25 | -0.0543(2) | 0.5 |
| O(1) | 8d | 0.2382(4) | -0.0156(1) | 0.2634(4) | 1 |
| O(2) | 8d | 0.0727(3) | 0.1408(1) | 0.0236(4) | 1 |
| O(3) | 4c | -0.1246(4) | 0.25 | 0.5994(4) | 0.5 |

Quatre autres structures intermédiaires entre CaFeO_{2.5} et CaFeO₃, membres de la famille Ca_nFe_nO_{3n-1} (n=2-∞), ont été synthétisés par Gibb et al.¹³² en utilisant une pression d'oxygène élevée à une température élevée : CaFeO_{2.6} (n=2.5), CaFeO_{2.69} (n=3.5), CaFeO_{2.8} (n=5), et CaFeO_{2.83} (n=6). Ils ont trouvé que leurs paramètres de maille entrent dans la gamme limitée par les paramètres de maille des composés extrêmes CaFeO_{2.5} et CaFeO₃, où le volume de la maille diminue avec l'augmentation de n.

Berastegui et al.⁴ ont trouvé après leur étude structurale sur le composé Ca₂Fe₂O₅ en fonction de la température que les paramètres de maille varient linéairement avec la température tandis qu'une transition de phase structurale de *Pcmn* à *Icmm* a lieu à environ 700°C (Fig. 2-6). Cette transition induit un changement du tilt des octaèdres et des déplacements des ions d'oxygène dans les tétraèdres qui construisent une structure sous forme des couches alternatives.

En outre, le changement continu des paramètres de maille (Fig. 2-6) suggère une transition de phase de second ordre. Ainsi, il est possible qu'à 700°C les deux symétries peuvent être observées. Cependant, les larges réflexions observées à des valeurs de distances

interatomiques d plus élevées (à environ 3.2 et 3.4 Å) pourraient suggérer qu'il y ait un ordre à courte portée des domaines avec un type d'ordre des lacunes d'oxygène qui peut être décrit par $Ibm2$ ¹⁰. On peut noter que les octaèdres dans Sr₂Fe₂O₅ sont plus tordus que dans Ca₂Fe₂O₅, alors que l'inverse est vrai pour les tétraèdres.

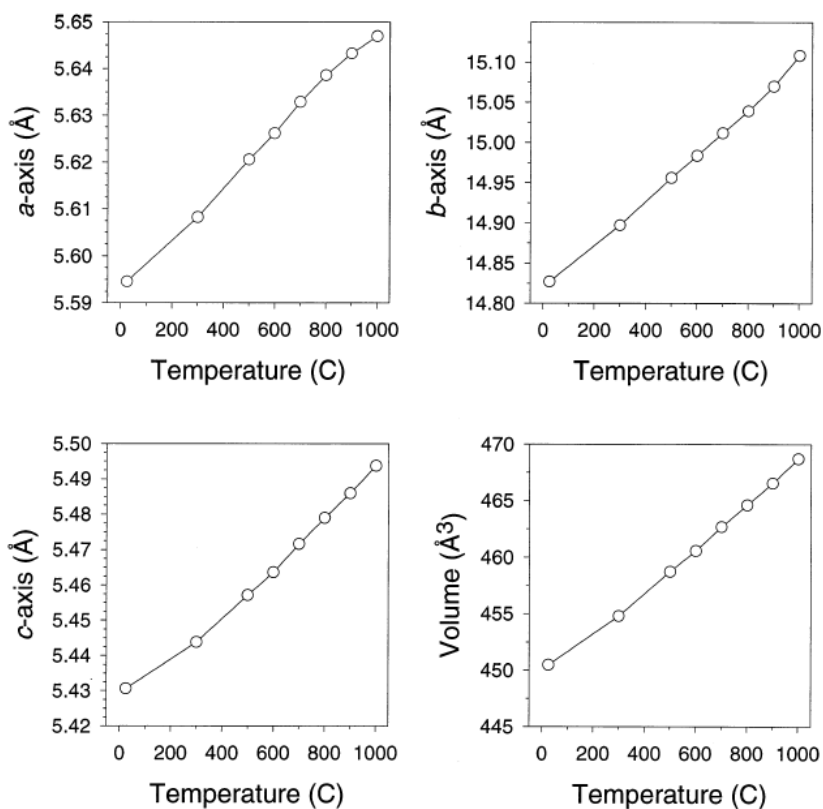


Fig. 2-6 : Changement des paramètres de maille en fonction de la température dans Ca₂Fe₂O₅.⁴

Woermann et al.¹³³ ont observé dans des expériences de l'ATD deux effets thermiques faibles réversibles survenant à 703 et à 963 K, respectivement. Des mesures magnétiques basées sur la spectroscopie Mössbauer ⁵⁷Fe et la diffraction des neutrons a révélé que Ca₂Fe₂O₅ est un antiferromagnétique et que le premier effet thermique correspond à la température de Néel du matériau³². Aucun changement structural additionnel n'a été observé.

Pour la région de la température au-dessus de la deuxième transition, des résultats contradictoires ont été rapportés. Shin et al.¹²⁴ ont proposé que Ca₂Fe₂O₅ cristallise dans le groupe d'espace *Pnma* jusqu'à 1373 K, tandis qu'une autre étude de diffraction des rayons X sur poudre à hautes températures faite par Kahlenberg et al.¹³⁴ a montré une transition de phase à T_c=961 K d'un réseau de type orthorhombique primitif à un autre centré.

Selon Redhammer et al.¹¹¹ qui ont observé cette transformation de phase approximativement à 1000 K, les diffractogrammes à 1073-1173 K ont été affinés avec le groupe d'espace *I2mb*. Notons que la différence de ces modifications polymorphes de Ca₂Fe₂O₅ est due à l'arrangement des couches tétraédriques. Ce résultat est confirmé par Shaula et al.⁶, qui ont constaté que la variation des paramètres de maille et du volume en fonction de la température (Fig. 2-7), indique une non-linéarité à 950-1000 K, confirmant la transition de phase. Dans tout le domaine de la température étudiée, l'expansion de la maille est maximale le long de l'axe *b* perpendiculaire aux couches octaédriques et tétraédriques.

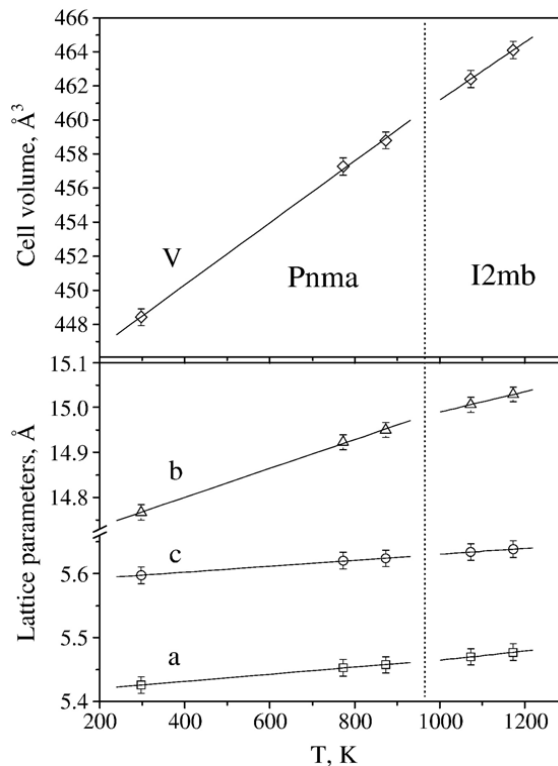


Fig. 2-7 : L'évolution du volume et des paramètres de maille de Ca₂Fe₂O₅ en fonction de la température⁶.

D'autre part, Krüger et al.⁵ ont prouvé que ce changement à haute température est considérablement plus complexe que ce qui a été proposé par Berastegui et al.⁴. Ils ont constaté qu'au-dessus de T_c une structure modulée incommensurable est formée, et ont confirmé que la maille est centrée I, mais seulement environ 50% des raies trouvés dans le diagramme de diffraction peuvent être indexés avec cette maille. Ils ont utilisé le modèle structural à (3+1) dimensions pour décrire l'ordre des chaînes tétraédriques dans les brownmillerites qui a été présenté la première fois par Lambert et al.⁹⁴ pour les phases commensurables du système Ca₂Co_{2-x}Al_xO₅. Ce modèle est maintenant adopté pour Ca₂Fe₂O₅ incommensurable, où ils ont résolu cette structure dans le groupe d'espace : *Imma*(00γ) s00 avec γ= 0.588(2).

Le transport ionique dans les ferrites de calcium est, cependant, 10 à 30 fois moins important comparé aux perovskites cubiques à base de ferrite qui contient une insuffisance de l'oxygène, comme SrFe(Al)O_{3-δ} ou Sr(La)Fe(Ga)O_{3-δ}¹³⁵⁻¹³⁶ (Fig. 2-8).

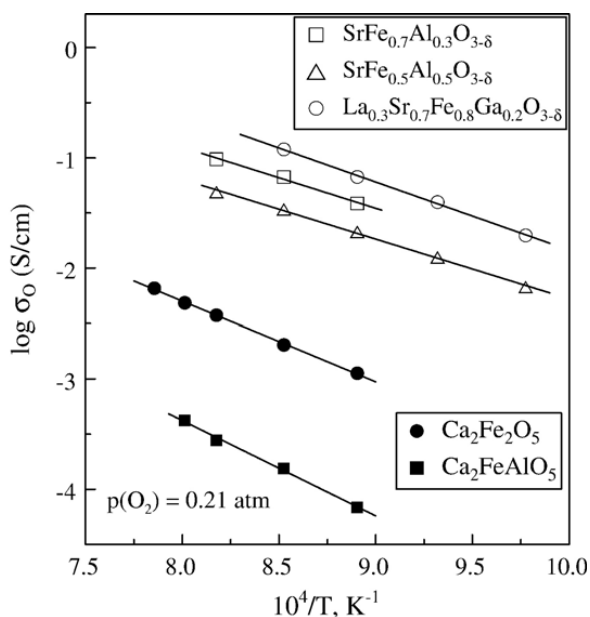


Fig. 2-8 : Variation de la conductivité ionique de l'oxygène du composé Ca₂Fe₂O₅ en fonction de la température, comparée avec Ca₂AlFeO₅⁸², SrFe_{1-x}Al_xO_{3-δ} et La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.8}Ga_{0.2}O_{3-δ}^{136,137}.

Dans la théorie, la diffusion d'ion peut être affectée par un certain nombre de paramètres structuraux, principalement le volume libre spécifique (VSF : specific free volume) -cité dans le chapitre 1- de la maille et la taille des canaux disponibles pour les anions mobiles d'oxygène ^{27,28,138}. La valeur de VSF de Ca₂Fe₂O₅ (0.433) est, en effet, plus haut que celui de Ca₂FeAlO₅ (0.410). Cependant, ces volumes sont plus petits que ceux en grenats de ferrite, où la conduction ionique est 5 à 10 fois plus inférieure ¹³⁹. Par conséquent, le concept du volume libre en tant que facteur déterminant le transport ²⁷⁻²⁸, développé pour les oxydes de type perovskite, peut à peine être appliqué pour la comparaison des phases avec différents types structuraux. Un aperçu plus profond des mécanismes de la conduction ionique peut être fourni analysant les éléments de maille particuliers où la migration d'ion peut avoir lieu.

La stabilité des matériaux à base de ferrite dans des atmosphères contenant le CO₂ et le H₂O peut être améliorée en diminuant le rayon du cation A, par exemple par la substitution du Sr par le Ca, qui donne des produits de réaction moins stable thermodynamiquement ¹⁴⁰.

3- Dynamique de réseau des structures (Sr,Ca)FeO_{2.5}

SrFeO_{2.5} et SrCoO_{2.5} sont capables d'intercaler l'oxygène déjà à température ambiante pour former les perovskites Sr(Fe,Co)O₃^{1,2} dans une réaction redox topotactique réversible³, i.e. par oxydation électrochimique, tandis que l'oxydation du CaFeO_{2.5} n'est permise que dans des conditions extrêmes. Pour expliquer cette importante différence de la mobilité de l'oxygène à basse température, Paulus et al.¹³ ont étudié les deux structures homologues SrFeO_{2.5} et CaFeO_{2.5} par la diffusion inélastique des neutrons (INS), combiné avec ab initio (DFT) des calculs dynamique moléculaire.

Du point de vue structural, les deux composés CaFeO_{2.5} et SrFeO_{2.5} diffèrent dans l'élongation de l'axe *b*, c.-à-d. l'axe d'empilement des couches octaédriques et tétraédriques, qui est, à température ambiante, plus courte de manière significative pour la phase de CaFeO_{2.5} (14.77 contre 15.57 Å pour la phase SrFeO_{2.5}). Des différences structurales résultent également des phénomènes ordre-désordre concernant les chaînes tétraédriques de FeO₄. CaFeO_{2.5} qui cristallise dans le groupe d'espace *Pnma*, avec des couches tétraédriques ordonnées, alors qu'elles sont désordonnées pour SrFeO_{2.5} qui cristallise dans le groupe d'espace *Imma*.

Le régime de désordre est un point crucial vers une compréhension possible de la diffusion de l'oxygène le long des canaux de lacunes à 1D, comme nous pouvons postuler que les chaînes MO₄ dynamiquement désordonnées peuvent se comporter en tant qu'interfaces internes, permettant une variation permanente entre 3.5 et 5.3 Å des distances de l'oxygène de la position apicale et dans les plans des chaînes MO₄ adjacents (Fig. 2-9).

Pour un atome d'oxygène, se déplaçant le long du canal des lacunes, le mode de switching permanent se comporte comme une porte, qui s'ouvre et se ferme avec la fréquence de switching, poussant les atomes d'oxygène à travers ces canaux.

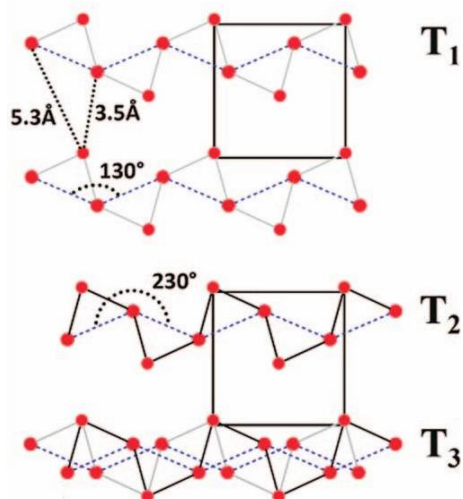


Fig. 2-9 : L'arrangement en zigzag des chaînes tétraédriques (T₁ et T₂). Le switching dynamique entre T₁ et T₂ peut déclencher la diffusion d'oxygène le long des canaux, ce scénario du désordre dynamique est représenté schématiquement par T₃¹³.

En conséquence, le comportement différent d'intercalation de l'oxygène trouvé pour CaFeO_{2.5} et SrFeO_{2.5} à température ambiante devrait être une réponse directe de leur dynamique de réseau différent.

D'après les spectres de l'INS, Paulus et al.¹³ ont observé des différences significatives à l'ambiante pour les faibles énergies d'excitation, située à 7 et 12 meV pour SrFeO_{2.5} et CaFeO_{2.5} respectivement. La position du pic de faible énergie reste presque invariable avec la température pour le composé de Sr mais subit un décalage significatif (en rouge) à 9 meV pour l'homologue Ca à 1073 K (Fig. 2-10a). Les changements structuraux associés à cette transition de phase dans CaFeO_{2.5} concernent principalement l'augmentation du désordre des chaînes des tétraèdres FeO₄, indiquant que le décalage de 12 à 9 meV implique des modes de réseau, spécifiquement liés aux couches tétraédriques.

Les calculs DFT ont confirmé la dynamique de réseau des chaînes tétraédriques dans le composé SrFeO_{2.5}, c.-à-d. un comportement de switching marqué de zigzag vers zagzig sur une échelle de temps de picoseconde à l'ambiante, comme indiqué dans la figure 2-9. Ce switching est fortement amplifié vers les hautes températures. Ce type de dynamique de réseau est totalement absent pour CaFeO_{2.5} à l'ambiante et commence à hautes températures seulement à (1070 K).

La réduction du paramètre *b*, en allant de SrFeO_{2.5} à CaFeO_{2.5} (Fig. 2-10b), va vers une stabilisation de la position d'oxygène apicale responsable de la migration dans les canaux des lacunes, ce qui empêche naturellement toute mobilité de l'oxygène.

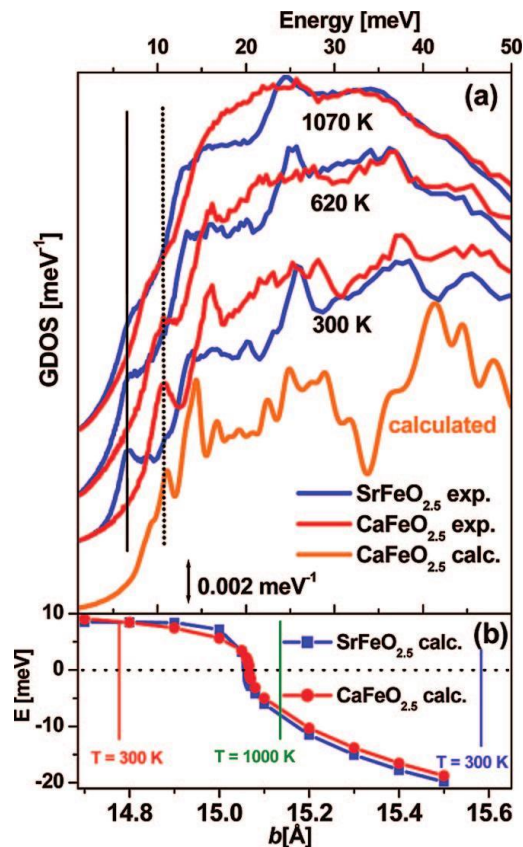


Fig. 2-10 : (a) GDOS de SrFeO_{2.5} (bleu) et de CaFeO_{2.5} (rouge) obtenus à différentes températures sont verticalement déplacés pour la clarté. Le spectre en orange rapporte le DOS calculé pour CaFeO_{2.5} à 0 K. (b) la dépendance de l'énergie du mode mou calculé au point γ de SrFeO_{2.5} (bleu) et de CaFeO_{2.5} (rouge) en fonction du paramètre de maille b ¹³.

Une nouvelle description de la structure SrFeO_{2.5} a été proposée par Paulus et al.¹³, à cause de l'instabilité locale des atomes d'oxygène apicaux, ce qui suggère que sa structure soit mieux décrite comme une séquence des couches infinies (FeO₂)_∞ contenant des unités de plans carrés FeO₄, alternant avec des couches des tétraèdres FeO₄, plutôt que la description classique de couches octaédriques et tétraédriques en alternance (Fig. 2-11a et 2-11b). Du point de vue cristallographie, les atomes d'oxygène apicaux devraient être considérés ainsi comme attachés aux tétraèdres FeO₄ seulement, rapporté aussi pour la nouvelle phase SrFeO₂¹¹⁸.

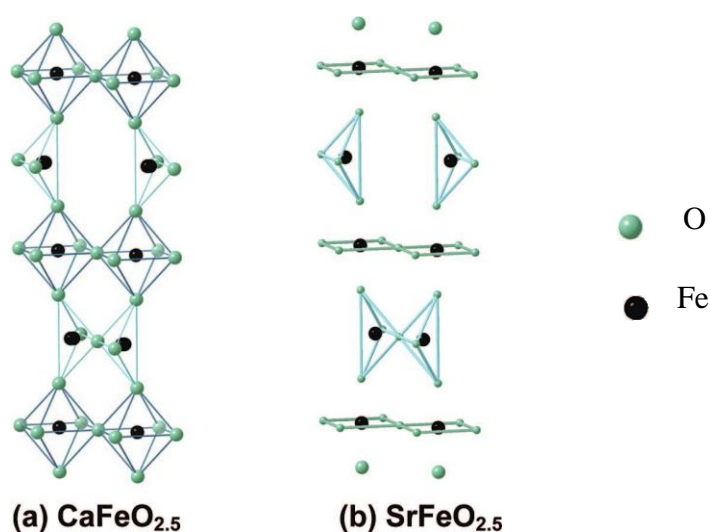


Fig. 2-11 : Structures schématiques de CaFeO_{2.5} et SrFeO_{2.5}.

(a) la description classique de la structure CaFeO_{2.5}.

(b) la nouvelle description de la structure SrFeO_{2.5}.¹³

Ils ont conclu que la diffusion d'oxygène à basse température assistée par les phonons pour le SrFeO_{3-δ} en raison de la diminution des longueurs des liaisons Fe-O-Fe des atomes d'oxygène apicaux dans les octaèdres FeO₆ se fait le long de l'axe d'empilement. Ce phénomène déclenché dynamiquement conduit à une migration facile des ions d'oxygène dans les canaux des lacunes ouverts et vice versa.

4- La série des composés Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}

En effet, l'examen de la dynamique du réseau des structures intermédiaires Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5} est un grand pas vers la bonne compréhension du mécanisme de la diffusion des atomes d'oxygène dans les oxydes solides. Donc, nous avons entrepris la synthèse et l'étude des composés intermédiaires Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5} de point de vue structural et stabilité. Ce travail constituera le but de cette thèse.

Dans leurs études Nemudry et al.¹⁴¹ et pour induire le désordre dans la maille de CaFeO_{2.5}, ont utilisé la substitution isomorphe du Ca par Sr. Ils ont trouvé une « miscibility gap » dans l'intervalle 0.3 < x ≤ 0.7, représenté par deux séries de réflexions dans le diffractogramme de diffraction des rayons X pour x=0.5, ce qui indique l'inhomogénéité du composé, c-à-d une structure biphasique. Donc on est devant un grand défi qui est la synthèse de composés monophasiques des solutions solides Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}.

CHAPITRE 3:

TECHNIQUES
EXPÉRIMENTALES

Dans le but de contrôler et comprendre l'influence de la méthode de synthèse sur la structure cristallographique des composés étudiés au cours de ce travail, différentes analyses ont été effectuées en utilisant des techniques complémentaires présentées dans ce chapitre. Les techniques sont présentées dans l'ordre suivant : la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) couplée au MEB et la spectrométrie Mössbauer.

1- Diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, position des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et la composition qualitative et quantitative (en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues) ¹⁴².

1-1- Appareillage et Conditions d'enregistrement

La DRX constitue une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des composés inorganiques. C'est pour cela, les échantillons synthétisés sont systématiquement caractérisés par la diffraction des rayons X sur poudre. Les diagrammes de diffraction ont été obtenus avec le même diffractomètre Brucker D8 Advance, en configuration Bragg-Brentano, utilisant la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Le diffractomètre est équipé d'un monochromateur arrière en graphite. Trois détecteurs : le Braun PSD, le SOL-X et le Lynx Eye ont été utilisés pour la caractérisation cristallographique tout au long de ce travail. Le premier détecteur a été utilisé dans le cas des composés multiphasiques, le deuxième pour les échantillons synthétisés par four à image et le troisième pour les échantillons $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_2$. Ces deux derniers permettent l'amélioration du rapport (signal/bruit). Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés pour des valeurs en 2θ , dans le domaine angulaire $10-80^\circ$. Le diffractomètre est piloté par un ordinateur et couplé à un système informatique qui permet l'exploitation automatique des résultats.

1-2- Affinement des paramètres de maille

Quelque soit la méthode employée pour déterminer les paramètres de maille, ces derniers seront affinés. Nous avons utilisé par la méthode de Le bail¹⁴³ qui vise à maximiser l'accord entre le spectre calculé à partir des paramètres de maille et du groupe d'espace déterminé, et du spectre expérimental.

La qualité de l'affinement est mesurée par les facteurs d'accord du profil pondéré R_{wp} et du profil R_p :

$$R_{wp} (\%) = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_i w_i \cdot (y_{obs_i} - y_{calc_i})^2}{\sum_i w_i \cdot (y_{obs_i})^2}}$$

$$R_p (\%) = 100 \cdot \frac{\sum_i |y_{obs_i} - y_{calc_i}|}{\sum_i y_{obs_i}}$$

y_{obs_i} et y_{calc_i} étant respectivement les intensités observées et calculées au pas angulaire i , et w_i

le poids attribué à l'intensité au pas angulaire i ;

Le facteur de reliabilité espéré R_{exp} est donné par:

$$R_{expected} (\%) = \left[\frac{N - P}{\sum_i w_i y_{obs_i}^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

où N et P sont respectivement le nombre d'informations utilisées (points de mesure) et le nombre de paramètres affinés.

et le goodness-of-fit χ^2 est donné par : $\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2$

Les paramètres de maille, les fonctions de profil des raies de diffraction et le bruit de fond sont optimisés par rapport au spectre expérimental de manière à minimiser les facteurs d'accord.

1-3- Affinements de Rietveld

La solution de la structure trouvée est affinée en utilisant la méthode de Rietveld ¹⁴⁴. L'affinement Rietveld consiste à maximiser l'accord entre spectres calculés et mesurés comme l'affinement Le bail, mais cette fois-ci, en tenant compte des intensités des réflexions de Bragg.

La qualité de cet affinement structural est basée sur de faibles valeurs des facteurs de reliabilité. A ces critères d'affinement et des paramètres cités au-dessous, on ajoute :

Le facteur de Bragg R_B :
$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_{kobs} - I_{kcalc}|}{\sum_k I_{kobs}}$$

2- Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec une puissante source lumineuse monochromatique de type laser. L'échantillon réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée à l'aide d'un spectromètre adéquat.

Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée. Donc, on peut distinguer deux types de signaux.

Une partie de la lumière est diffusée élastiquement sans changement d'énergie, c'est la diffusion Rayleigh. Une deuxième partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence, c'est la diffusion Raman (diffusion inélastique). Elle représente un nombre très limité (environ 1 photon Raman pour 10^8 photons incidents).

L'échantillon absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). Si la fréquence du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident, il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) : on parle de raie Stokes. Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence supérieure, il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon) : on parle de raie anti-Stokes (Fig. 3-1).

Il est à noter que la position des raies Raman est indépendante de la fréquence et de la puissance du laser choisi. Cependant un laser trop puissant peut entraîner un échauffement local de l'échantillon et être à l'origine d'un déplacement des pics.

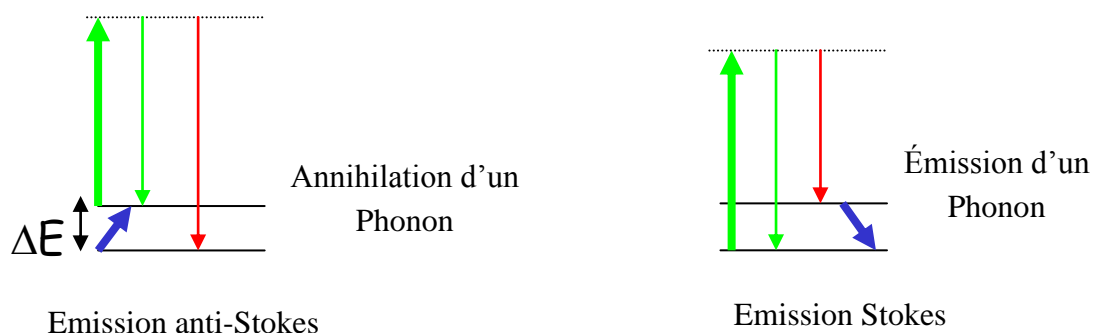


Fig. 3-1 : Les deux émissions Stokes et anti-Stokes.

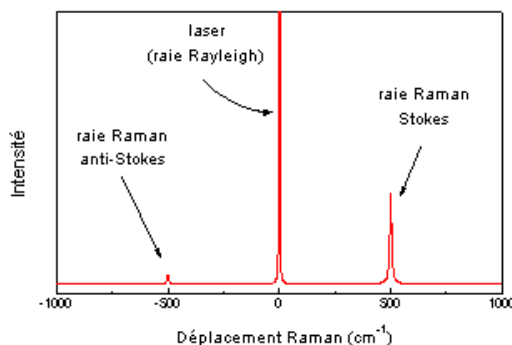


Fig. 3-2 : Schéma descriptif montrant la formation d'un Spectre Raman.

En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'onde $\bar{\nu}$. Cette différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé se présente sous forme d'un spectre dit : Le spectre Raman (Fig. 3-2).

La spectroscopie Raman fournit en effet des informations de natures différentes. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre à courte, qu'à moyenne ou grande distance. Le spectre Raman indique donc aussi bien le type de liaison d'un composé (tel que les niveaux énergétiques de rotation et de vibration) que sa structure cristalline. Ses performances

sont particulièrement remarquables. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases.

Dans le spectre Raman, la fréquence des modes impliquant le déplacement d'un élément est inversement proportionnelle à la racine au carré de la masse de l'élément. Par conséquent, différents composés ont différents spectres de vibration ou différentes "empreintes digitales" spectrales¹⁴⁵.

Les spectres Raman présentés dans cette thèse ont été enregistrés avec un micro-spectromètre de diffusion Raman confocal. La source excitatrice de 1 mm de diamètre et 60 mW de puissance en sortie, est issue d'un laser titane : saphir émettant à 747.802 nm dont l'intensité sur les films est réduite grâce à l'utilisation de filtre. Tous les spectres ont été enregistrés à température ambiante.

3- La technique MEB/EDS

La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) couplée au MEB est une technique d'analyse qui permet de déterminer la composition chimique de la surface examinée via la détection qualitative et quantitative des éléments atomiques présents. Elle est utile pour la caractérisation des matériaux parce qu'elle effectue une microanalyse qualitative et semi-quantitative sur un spécimen à partir d'un grossissement relativement faible (~25X) jusqu'à un grossissement important (~20000X).

L'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) couplée au MEB a été réalisée pour les précurseurs ainsi que les produits finaux en utilisant un microscope électronique à balayage JEOL (JSM-6400) équipé d'un système micro-analytique EDAX (Oxford Link INCA), destiné à l'observation des échantillons secs et conducteurs.

Des spectres de microanalyse X sont obtenus présentant des raies d'intensités différentes caractéristiques des éléments composant l'échantillon, grâce aux rayonnements émis lors de l'interaction entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon.

4- Spectrométrie Mössbauer (MS)

La spectrométrie Mössbauer, ou résonance nucléaire γ , consiste en l'analyse de l'absorption résonnante sans recul des photons γ dans un solide. Cette technique instrumentale est une sonde locale non destructive qui donne des renseignements locaux, en particulier sur l'état de vibration, la densité électronique et le moment magnétique effectif du noyau affecté par la résonance. Ce type de données fournit des renseignements précieux sur l'état de valence et le nombre de coordination des atomes correspondants, et par conséquent, le type des polyèdres (tétraèdre, octaèdre, ...etc) dans le réseau cristallin. La spectrométrie Mössbauer est particulièrement pertinente dans l'étude des composés de fer, mais elle est potentiellement applicable à toute espèce chimique dont le noyau atomique présente un spin non nul.

Dans la matière, un noyau est soumis à un champ électromagnétique créé par son environnement qui perturbe les niveaux d'énergie nucléaire (translation et levée de dégénérescence des niveaux). Ces perturbations, appelées interactions nucléaires hyperfines, sont accessibles par le traitement du spectre de l'intensité transmise en fonction de l'énergie du rayonnement incident.

La variation de l'énergie du rayonnement gamma incident d'énergie E_γ et de largeur énergétique à mi-hauteur Γ est obtenue en déplaçant la source à une vitesse relative v par rapport à l'absorbant si bien que $\Delta E = (v/c)E_\gamma$ (où c est la vitesse de la lumière). Il existe trois types d'interactions hyperfines appelées : déplacement isomérique δ (mm.s^{-1}), déplacement quadripolaire électrique ε (mm.s^{-1}) et champ magnétique effectif H (T) (Fig. 3-3). L'affinement des paramètres δ , ε et H permet d'identifier la configuration électronique et l'environnement des atomes de fer ainsi que la part quantitative de ces espèces^{146,147}.

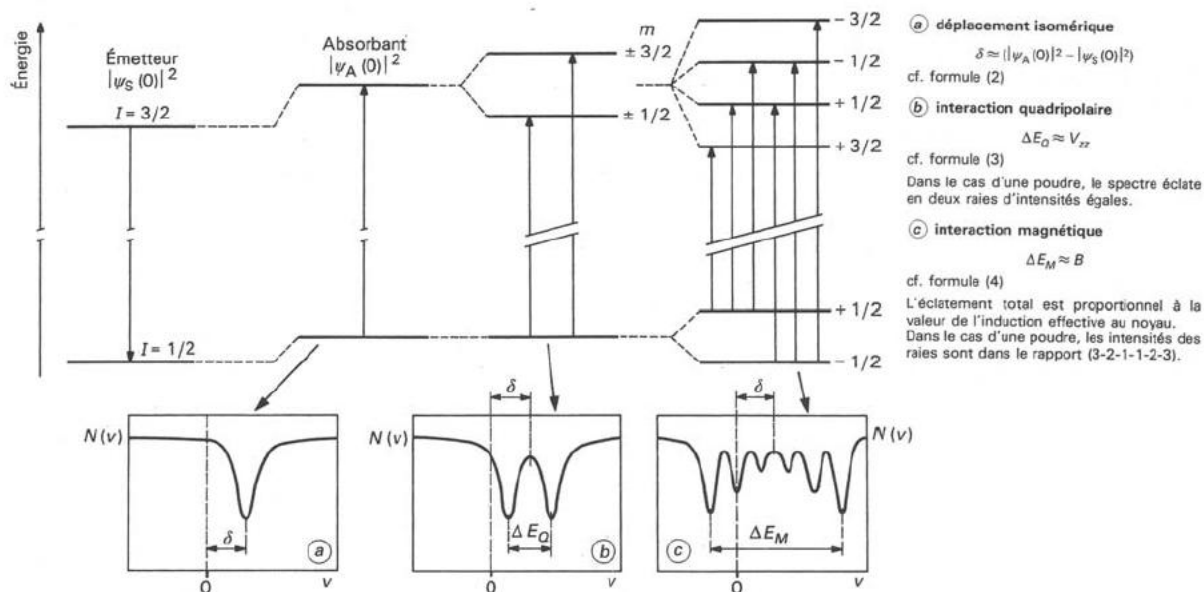


Fig. 3.3 : Déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyperfines dans le cas d'une transition entre les états de spins 3/2 et 1/2: effet sur le spectre Mössbauer ¹⁴⁷.

Le tableau 3-1 donne un aperçu sur les informations obtenues à partir de chaque type de mesure; c'est en même temps une sorte de catalogue des domaines où l'utilisation de la spectrométrie Mössbauer peut conduire à des résultats intéressants.

Tab. 3-1: Quelques domaines d'applications de la spectrométrie Mössbauer ¹⁴⁸.

| Paramètre | Symbole | Informations |
|------------------------|--------------------------------------|---|
| Largeur de raie | Γ | Faibles perturbations locales (écarts à la stœchiométrie; différents types d'environnements locaux; effets de relaxation; désordre local; hétérogénéité de tout ordres...) |
| Déplacement isomérique | δ | Valence Type de liaisons Nature électronique de l'environnement Effet de pression interne Volume atomique |
| Effet quadripolaire | ΔE_Q ou 2ε | Moment quadripolaire du noyau Symétrie de l'environnement Nature et caractérisation des sites Propriétés électroniques Effets d'ordre Association (impuretés, défauts) Rassemblement d'atomes Type de liaisons Taux de transformation |
| Champ interne | H_{eff} | Spin nucléaire Analyse et changement de phase Moments magnétiques locaux Ordre magnétique Super paramagnétisme, effet de granulométrie Portée des interactions magnétiques |

Dans notre travail, l'échantillon $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5}$ sous forme des gouttes a été analysé à l'aide d'un spectromètre Mössbauer en transmission de type HALDER à accélération constante mettant en œuvre une source de ^{57}Fe . Les spectres ont été enregistrés à 293K et affinés à l'aide de fonctions lorentziennes.

CHAPITRE 4 :

SYNTHÈSE ET
CARACTÉRISATION
DES COMPOSÉS

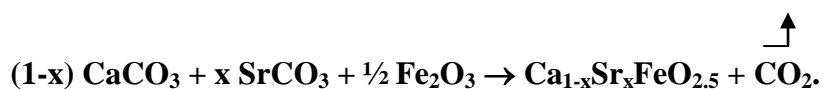


PARTIE A :

**ÉTUDE DES COMPOSÉS $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x=0.25, 0.3, 0.5,$
 0.7 et 0.75) SYNTHÉTISÉS PAR LA MÉTHODE
CONVENTIONNELLE DE LA SOLUTION SOLIDE**

1- Synthèse

Les échantillons en poudre de formule générale $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ ($x=0.3, 0.5, 0.7$ et 0.8) ont été préparés par la méthode de la solution solide. Des quantités stœchiométriques de $CaCO_3$ (Aldrich, 98%), $SrCO_3$ (Aldrich, 99,9% +) et Fe_2O_3 (Aldrich, 99% +) pour chaque composé sont mélangées puis broyées ensemble dans un mortier en agate dans l'acétone. Le mélange est calciné à l'air libre à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12 heures dans le four. La poudre est ensuite broyée et compactée en pastilles. Dans chacune des pastilles de 13 mm de diamètre on met 1 g de ce mélange. Les pastilles sont frittées dans l'air dans un four conventionnel à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures, puis trempées dans l'azote liquide. Cette opération est reprise plusieurs fois. La réaction est décrite par l'équation chimique:



2- Diffraction des rayons X

2-1- Diffractogrammes des poudres

A cause de la grande importance des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ comme clef pour comprendre le mécanisme du transport ionique, on les a synthétisés par la méthode conventionnelle connue sous le nom de « la solution solide ». Les diffractogrammes des rayons X sur poudre des échantillons $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5+y}$ ($x=0.3, 0.5, 0.7$ et 0.8) obtenus par la méthode de solution solide conventionnelle sont présentés sur la Fig. 4-1, où y est un petit surplus d'oxygène qui n'a pas été mesuré.

Un clin d'œil sur le diffractogramme des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5+y}$ montre clairement un dédoublement des raies de diffraction (020) et (161) sous la forme du dos du chameau (Fig. 4-2) dans les composés où $x \in [0.4-0.6]$. Même remarque mais moins claire pour le cas $x=0.7$.

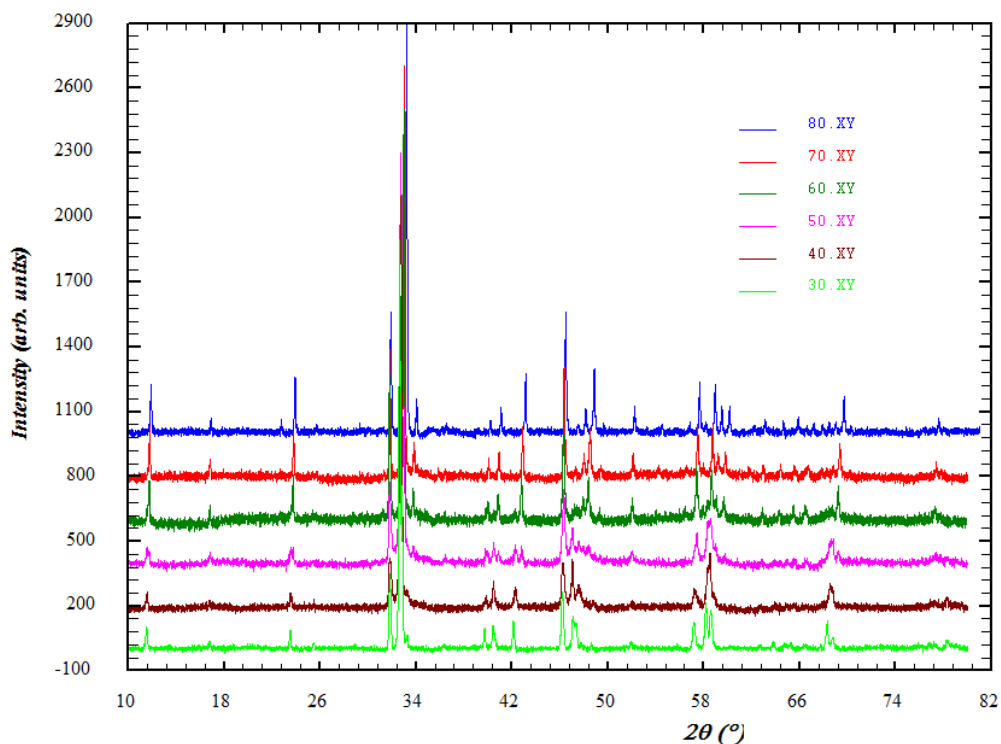


Fig. 4-1 : Diffractogrammes sur poudre des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+y}$ obtenus par la méthode de solution solide.

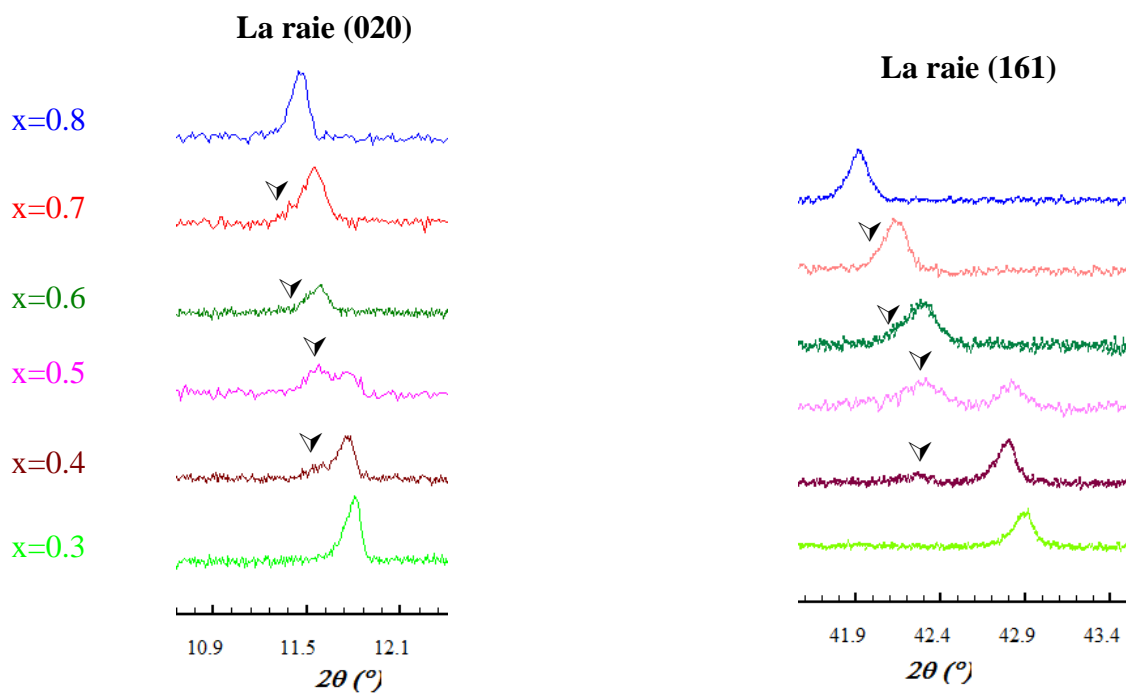


Fig. 4-2 : Zoom des deux raies (020) et (161)

L'exploitation de ces spectres de diffractogrammes obtenus par la diffraction des rayons X permettent de déduire qu'il pourrait y avoir la coexistence de plus d'une phase solide, avec des paramètres de maille a et c quasi-identiques ($a \approx c$), indiquant des composés non homogènes. Donc, on peut conclure que nos échantillons de solutions solides $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5+y}$ sont obtenus sous forme de matériaux non homogènes (plus qu'une phase) dans la gamme $0.3 < x \leq 0.7$, tandis que des matériaux monophasés apparaissent sur le reste de la gamme de composition.

Les spectres de diffraction des RX sur poudre sont analysés en utilisant le programme FULLPROF¹⁴⁹ afin de déterminer les paramètres de la maille.

La comparaison de ces diffractogrammes avec ceux des composés purs $CaFeO_{2.5}$ et $SrFeO_{2.5}$ cités dans la littérature^{4,9}, a montré qu'il y a disparition de l'intensité des réflexions (hkl) de type $h + k + l \neq 2n$ tel que les raies (131), (111) et (153) ; ce qui nous a tenté de les affiner dans les deux groupes d'espace $Imma$ et $I2mb$.

Mais au vu des résultats très semblables dans les limites des erreurs expérimentales entre les deux groupes d'espace $Imma$ et $I2mb$, on a entrepris de travailler avec un seul groupe d'espace $Imma$ en sachant qu'il décrit mieux le désordre.

2-2- Affinements par la méthode de Le Bail

Dans ce qui suit, il est présenté une description des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5+y}$ au cas par cas :

2- 2- 1- $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5+y}$

Comme un point de départ dans l'affinement de Le bail de ce composé nous avons utilisé les paramètres de maille cités par Nemudry et al ¹⁴¹. Les valeurs de ces paramètres sont :

$$a=5.453 \text{ \AA}, b=15.008 \text{ \AA} \text{ et } c=5.620 \text{ \AA}$$

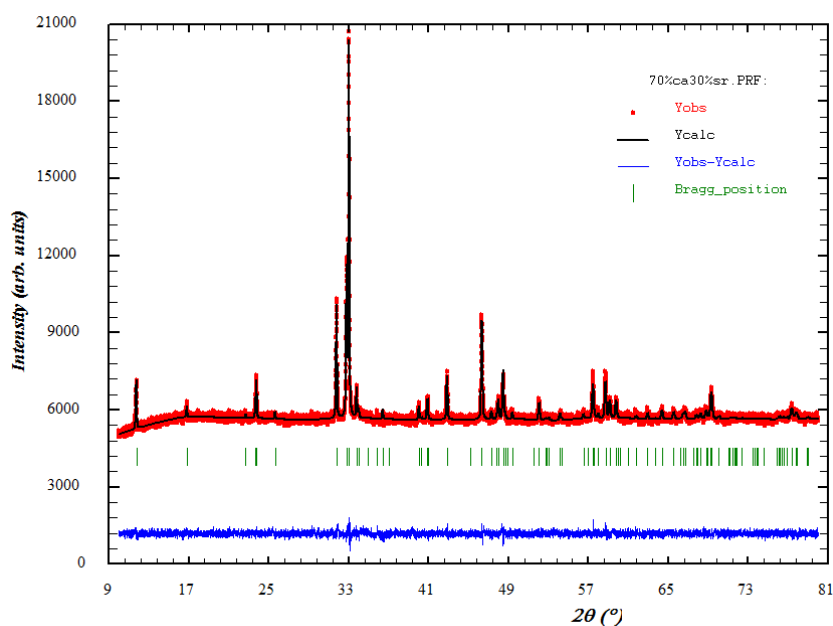


Fig. 4-3 : Spectre d'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5+y}$. La mesure est en rouge, l'affinement de Le bail en noir et la différence entre les 2 en bleu. En vert est indiquée la position des raies.

L'affinement dans le groupe d'espace orthorhombique $Imma$ a donné des valeurs correspondant à une seule phase (voir Tab. 4-1).

Tab. 4-1: Paramètres de maille du composé $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5+y}$.

| Paramètres de maille (Å) | | | χ^2 |
|--------------------------|--------------|-------------|----------|
| <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | |
| 5.45440 (3) | 15.00694 (8) | 5.62053 (4) | 1.38 |

2- 2- 2- $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5+y}$

Pour la maille de départ, nous avons, dans un premier temps, démarré des paramètres de Nemudry et al. ¹⁴¹ regroupés dans le tableau 4-2.

Tab. 4-2: Paramètres de maille du composé $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5+y}$ cité par Nemudry et al. ¹⁴¹

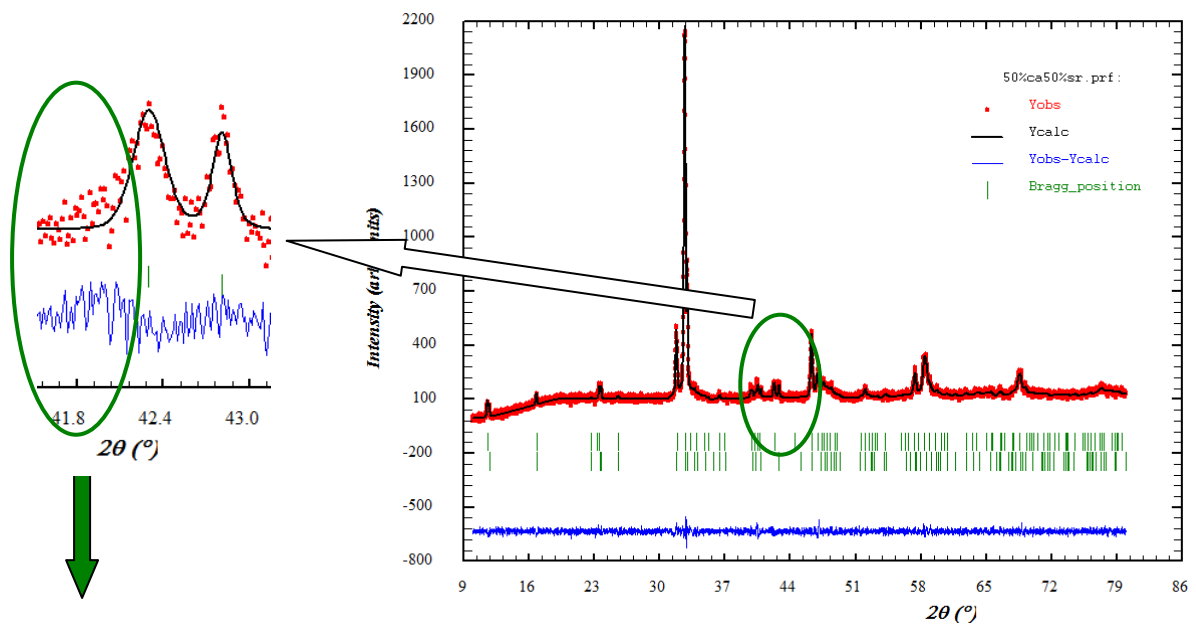
| Phase N° | Paramètres de maille (Å) | | |
|----------|--------------------------|----------|----------|
| | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> |
| 1 | 5.456 | 15.056 | 5.626 |
| 2 | 5.493 | 15.328 | 5.634 |

L'affinement dans le groupe d'espace orthorhombique *Imma* a donné des valeurs correspondant à deux phases (voir Tab. 4-3).

Tab. 4-3 : Récapitulatif de l'affinement du composé $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5+y}$ dans les deux groupes d'espaces.

| Phase N° | Paramètres de maille (Å) | | | χ^2 |
|--------------------|--------------------------|----------|----------|----------|
| | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | |
| 1 (enrichie en Ca) | 5.46293 | 15.03077 | 5.62475 | 1.28 |
| 2 (enrichie en Sr) | 5.46891 | 15.27760 | 5.61288 | |

Après affinement, nous avons remarqué que le paramètre c de la phase enrichie en Ca est supérieure à celui de la phase enrichie en Sr. Autrement, un zoom dans le domaine angulaire $[41.5^\circ - 43.1^\circ (2\theta)]$, montre toutefois que l'affinement n'est pas idéal. En effet, l'épaulement aux pieds des raies correspondant aux raies de diffraction $(161)_1$ et $(161)_2$ n'est pas correctement affiné dans cette hypothèse (Fig. 4-4). Nous avons remarqué qu'il y a une raie de faible intensité à environ $2\theta \approx 41.9^\circ$ qui n'a pas été indexé, ce qui montre que le modèle proposé n'est pas le bon.



Confirmation d'une 3^{ème} phase

Fig. 4-4 : L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5+y}$ dans le model biphasique.

Afin de réajuster notre model, une phase additionnelle a été ajoutée. Dans ce cas là, la recherche d'un autre modèle nous a conduit à proposer une structure tri-phasique.

L'affinement de ce diffractogramme dans le model multiphasique (Fig. 4-5) et dans le groupe d'espace orthorhombique $Imma$ nous a donné des valeurs correspondant aux trois phases (Tab. 4-4). La première phase est enrichie en Ca est $Ca_{0.65}Sr_{0.35}FeO_{2.5+y}$, la deuxième et

la troisième sont enrichies en Sr sont respectivement $Ca_{0.4}Sr_{0.6}FeO_{2.5+y}$ et $Ca_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.5+y}$. La valeur de x (en $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5+y}$) pour chacune des trois phases a été estimée théoriquement. La raie située à $2\theta \approx 41.9^\circ$ est indexée, ce qui prouve l'exactitude de ce modèle.

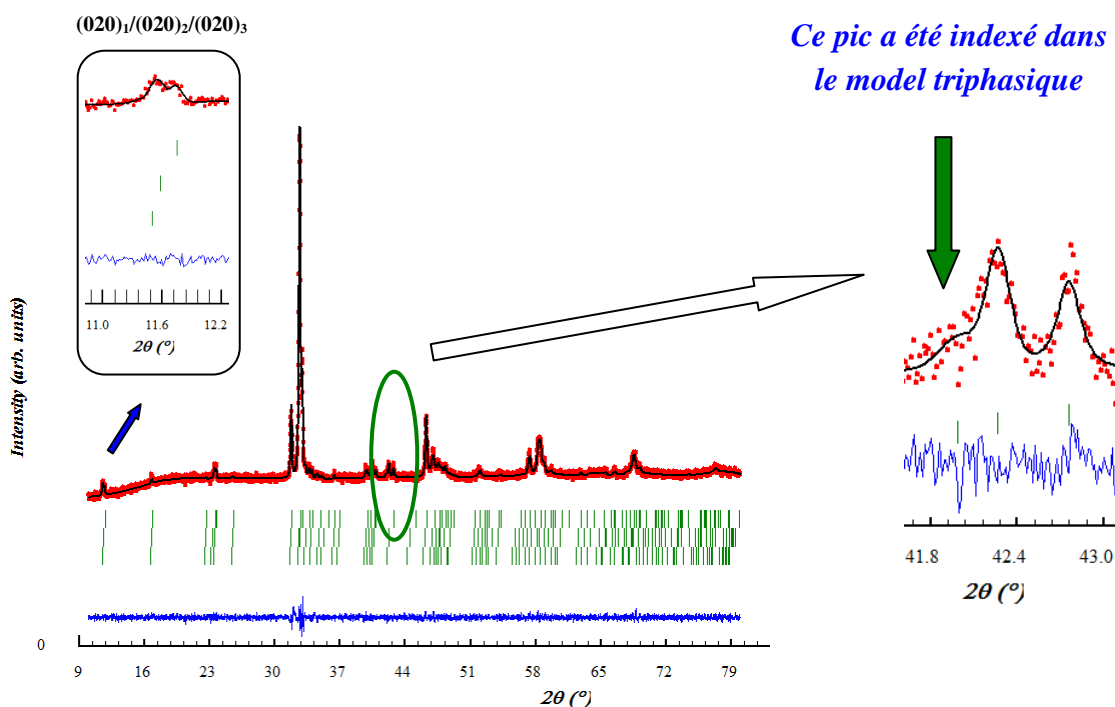


Fig. 4-5 : L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5+y}$ dans le modèle triphasique.

Tab. 4-4 : Paramètres de maille du composé $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5+y}$ synthétisé par la méthode de solution solide conventionnelle.

| Phase N° | Paramètres de maille (Å) | | |
|----------|--------------------------|----------------|--------------|
| | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> |
| 1 | 5.46799 (18) | 15.05175 (62) | 5.62380 (18) |
| 2 | 5.49090 (53) | 15.26665 (126) | 5.63900 (84) |
| 3 | 5.51623 (68) | 15.38207 (186) | 5.65523 (61) |

Ce résultat diffère de celui qui a été mentionné par Nemudry et al. ¹⁴¹, où ils ont trouvé deux ensembles de réflexions avec des paramètres de maille proches de $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5}$ et

$Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$ (Tab. 4-3). C'est ce qu'on appelle en anglais la « **miscibility gap** », i.e. l'obtention d'un composé non homogène dans un intervalle bien défini.

La « **miscibility gap** » est interprétée à partir de la similitude des structures $CaFeO_{2.5}$ et $SrFeO_{2.5}$, dont les différences en volume de la maille et l'affinité de l'oxygène ont provoqué la séparation de phase avec la formation de microdomaines et ont introduit de fortes concentrations de défauts prolongés (parois des domaines, défauts d'empilement ...etc.) traduits par la non homogénéité de ces composés.

2- 2- 3- $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5+y}$

De la même façon, nous avons utilisé les paramètres de maille cités dans la littérature ¹⁴¹ comme un point de départ dans l'affinement de Le bail. Nous avons confronté le même problème concernant l'insuffisance d'affiner le diffractogramme dans le modèle des deux phases.

Afin de réajuster notre model, une phase additionnelle a été ajoutée. Dans ce cas, la recherche d'un autre model nous a conduit à proposer une structure tri-phasique.

L'affinement de ce diffractogramme de diffraction dans le model multiphasique (Fig. 4-6) et dans le groupe d'espace orthorhombique *Imma* nous a donné des valeurs correspondant aux trois phases enrichies en Sr (Tab. 4-5). La première phase est $Ca_{0.40}Sr_{0.60}FeO_{2.5+y}$, la deuxième est $Ca_{0.30}Sr_{0.70}FeO_{2.5+y}$ et la troisième est $Ca_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.5+y}$. La valeur de x (en $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5+y}$) pour chacune des trois phases est estimée théoriquement. La raie située à $2\theta \approx 42.1^\circ$ est indexé, ce qui prouve l'exactitude de ce model.

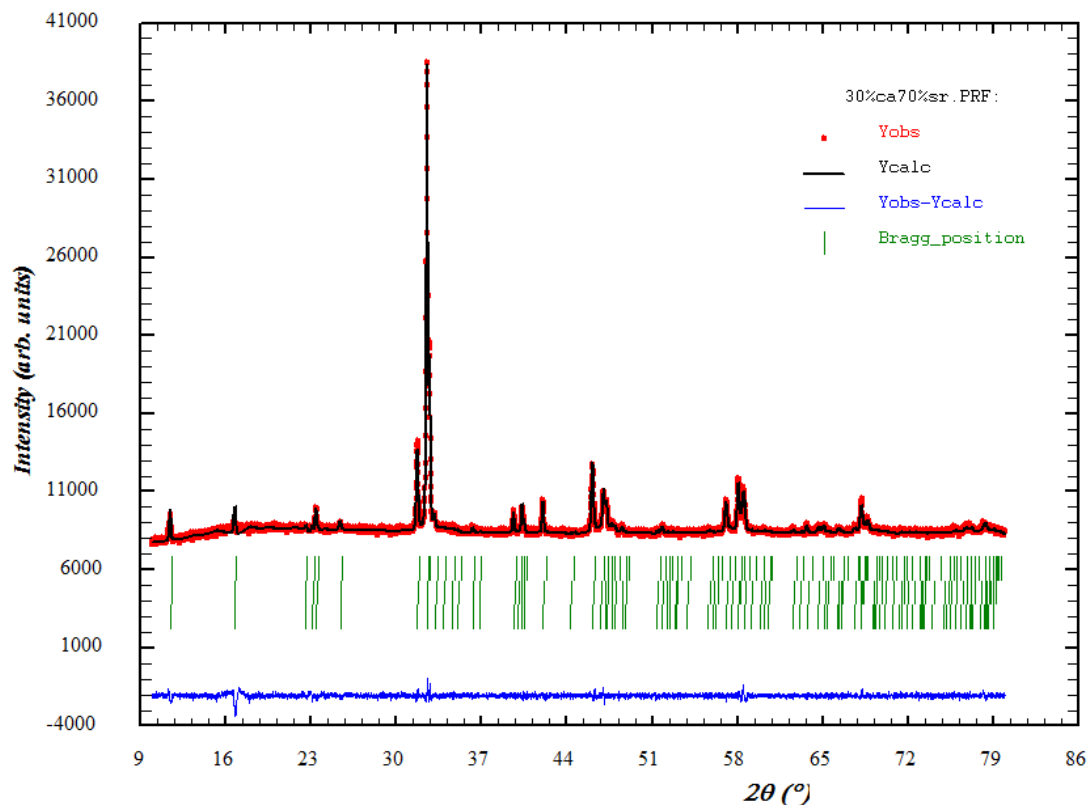


Fig. 4-6 : L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5+y}$ dans le model tri-phasique.

Tab. 4-5: Paramètres de maille du composé $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5+y}$ synthétisé par la méthode de solution solide conventionnelle.

| Phase N° | Paramètres de maille (Å) | | |
|----------|--------------------------|---------------|--------------|
| | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> |
| 1 | 5.47925 (19) | 15.23655 (54) | 5.60206 (33) |
| 2 | 5.49664 (5) | 15.33416 (60) | 5.62051 (13) |
| 3 | 5.49976 (14) | 15.36622 (36) | 5.63298 (8) |

Ce résultat diffère aussi de celui qui a été mentionné par Nemudry et al.¹⁴¹, où ils ont affiné leur diffractogramme dans un model biphasique.

2- 2- 4- $Ca_{0.2}Sr_{0.8}FeO_{2.5+y}$

Nous avons démarré des paramètres de maille cités par Nemudry et al. ¹⁴¹ dans notre affinement en utilisant la méthode Le bail de ce composé (Fig. 4-7). Les valeurs de ces paramètres sont : $a=5.504 \text{ \AA}$, $b=15.456 \text{ \AA}$ et $c=5.646 \text{ \AA}$

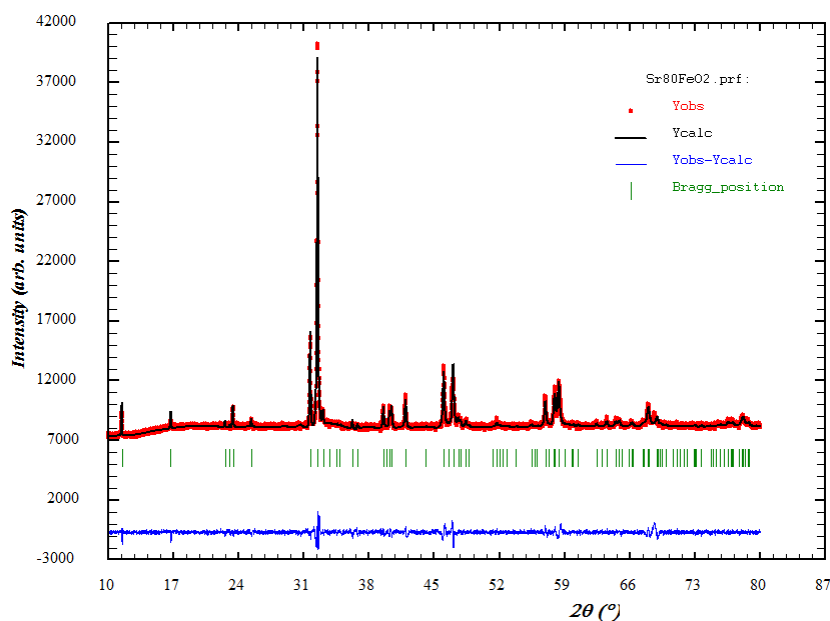


Fig. 4-7 : L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé $Ca_{0.2}Sr_{0.8}FeO_{2.5+y}$

L'affinement dans le groupe d'espace orthorhombique $Imma$ a donné des valeurs qui correspondent à une seule phase (voir Tab. 4-6).

Tab. 4-6: Récapitulatif de l'affinement du composé $Ca_{0.2}Sr_{0.8}FeO_{2.5+y}$ dans le groupe d'espace $Imma$.

| Parameters de maille (Å) | | | χ^2 |
|--------------------------|---------------|--------------|----------|
| <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | |
| 5.50632 (16) | 15.41706 (37) | 5.64108 (14) | 2.98 |

2- 3- Calcul FWHM

Le non dédoublement des raies observées dans les deux composés $x=0.3$ et 0.8 confirme leur homogénéité. Ce résultat est justifié aussi par le succès de leur affinement dans des modèles monophasiques. Pour confirmer ces résultats, une étude des FWHM des raies plus intenses dans les deux composés a été faite.

Les raies de diffraction sont fines, d'où les valeurs de FWHM appartiennent au domaine $[0.11^\circ - 0.18^\circ]$ pour $x=0.3$, et à l'intervalle $[0.09^\circ - 0.25^\circ]$ pour $x=0.8$ (Voir les tableaux 4-7 et 4-8), ce qui indique que les phases sont bien cristallisées.

Tab. 4-7 : Valeurs des FWHM correspondantes à raies plus intenses obtenues à partir du diffractogramme du composé $Ca_{0.70}Sr_{0.30}FeO_{2.5}$

| h | k | l | FWHM | 2theta | rapport I_i/I_{max} |
|-----|-----|-----|------|--------|-----------------------|
| 0 | 2 | 0 | 0.11 | 11.78 | 0.123728 |
| 0 | 0 | 2 | 0.11 | 31.82 | 0.29846 |
| 1 | 4 | 1 | 0.11 | 33.05 | 1 |
| 2 | 0 | 0 | 0.11 | 32.81 | 0.381037 |
| 1 | 6 | 1 | 0.13 | 42.87 | 0.137201 |
| 2 | 0 | 2 | 0.14 | 46.35 | 0.323802 |
| 1 | 4 | 3 | 0.18 | 57.47 | 0.135276 |
| 3 | 4 | 1 | 0.18 | 58.76 | 0.147237 |

Tab. 4-8: Valeurs des FWHM correspondantes à raies plus intenses obtenues à partir du diffractogramme du composé $Ca_{0.20}Sr_{0.80}FeO_{2.5}$

| $h \ k \ l$ | FWHM | 2theta | rapport I_i/I_{max} |
|-------------|------|--------|-----------------------|
| 0 2 0 | 0.09 | 11.47 | 0.09381 |
| 0 0 2 | 0.13 | 31.70 | 0.49567 |
| 1 4 1 | 0.13 | 32.47 | 0.94949 |
| 2 0 0 | 0.13 | 32.49 | 1 |
| 1 6 1 | 0.17 | 41.94 | 0.18167 |
| 2 0 2 | 0.19 | 46.03 | 0.39188 |
| 1 4 3 | 0.24 | 56.95 | 0.23579 |
| 3 4 1 | 0.25 | 57.96 | 0.28112 |

Néanmoins, il est observé un élargissement important des raies de diffraction (020) et (161) avec l'augmentation du taux de strontium dans les composés $x=0.5$ et $x=0.7$ dû à la scission très proche de ces raies. Cet élargissement suggère l'existence d'inhomogénéités dans la distribution des ions du strontium au sein de la structure. En effet, la différence de taille entre les ions calcium et strontium ($r(Ca^{2+})= 1.34 \text{ \AA}$ et $r(Sr^{2+})= 1.44 \text{ \AA}$ ¹⁹), est associée à une ségrégation Sr^{2+}/Ca^{2+} . Cette ségrégation conduit à la formation de microdomaines enrichis soit par Ca ou par Sr avec des paramètres de maille proches. De ce fait, cette ségrégation induit à l'élargissement des raies de diffraction (hkh). Donc, L'insertion du strontium dans le composé mère $CaFeO_{2.5}$ conduit à l'apparition de plusieurs phases.

Pour cette raison et pour résoudre le problème de la non homogénéité nommé « miscibility gap » dans l'intervalle $0.3 < x < 0.7$, nous avons utilisé une nouvelle méthode de synthèse basée sur la technique de la fusion de zone appelée le « *four à image* ». Dans cette méthode on peut atteindre la température de fusion dans l'air, où on assume que la vraie réaction chimique sera au point de fusion.

PARTIE B :

**ÉTUDE DES COMPOSÉS $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x=0.25, 0.3, 0.5,$
 0.7 et 0.75) SYNTHÉTISÉS PAR LA MÉTHODE
DU FOUR À IMAGE**

1- Synthèse

La poudre obtenue par la méthode de solution solide (citée au-dessus) du $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5+y}$ ($x = 0.25, 0.3, 0.5, 0.7$ et 0.75) est utilisée comme un point de départ pour la nouvelle technique de synthèse appelée "méthode du four à image". La poudre est mise dans un tube en latex afin de préparer la tige d'alimentation. Une pression hydraulique de 10 bars est appliquée pour obtenir un barreau solide. Ce dernier est calciné à l'air pendant 12 h à 950 °C (Fig. 4-8). Ensuite, une température d'environ 1600 °C est appliquée au bas de la tige jusqu'à la fusion dans le four à image (Fig. 4-9). La matière fondue tombe en goutte directement dans l'azote liquide (Fig. 4-10).

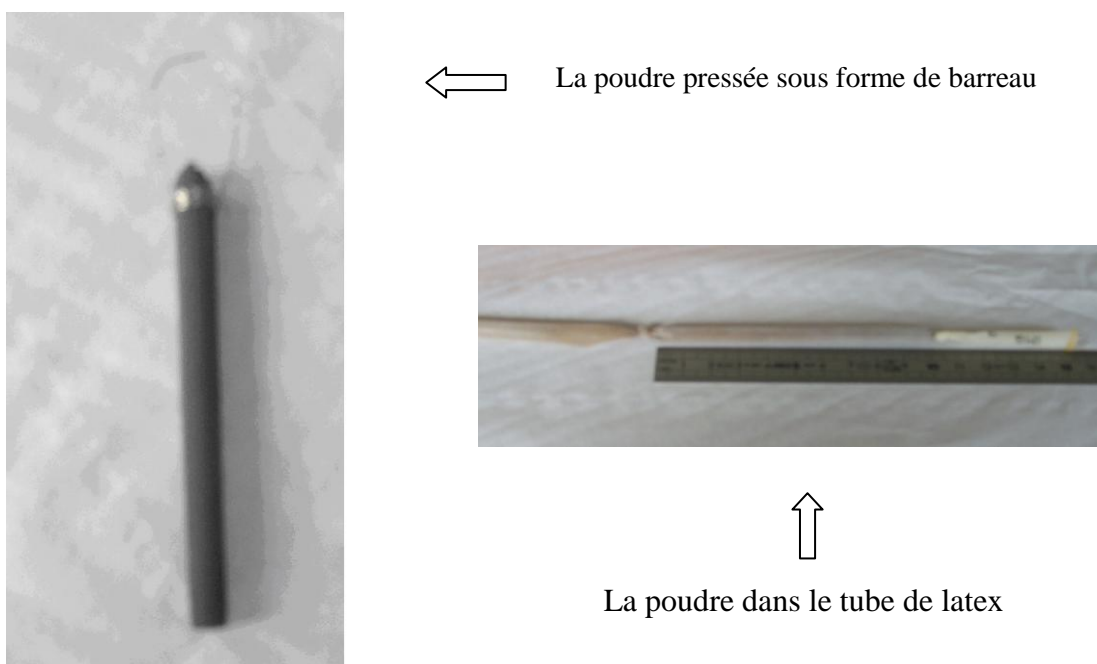


Fig. 4-8 : La méthode de préparation du barreau utilisé comme une tige d'alimentation pour obtenir les gouttes.

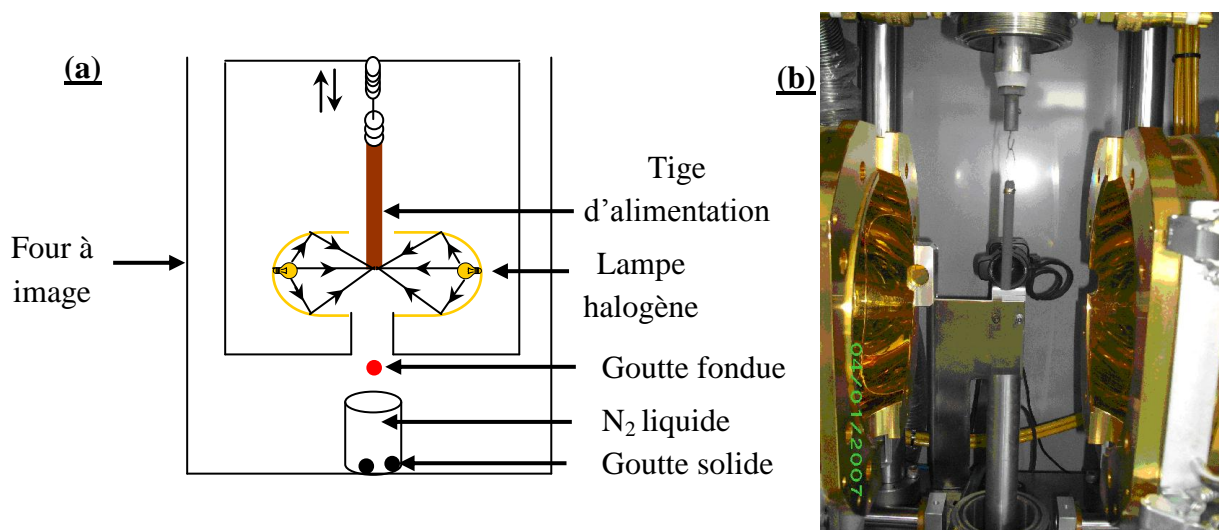


Fig. 4-9: (a) Schéma de synthèse utilisant le four à image. (b) Schéma descriptif du four à image.

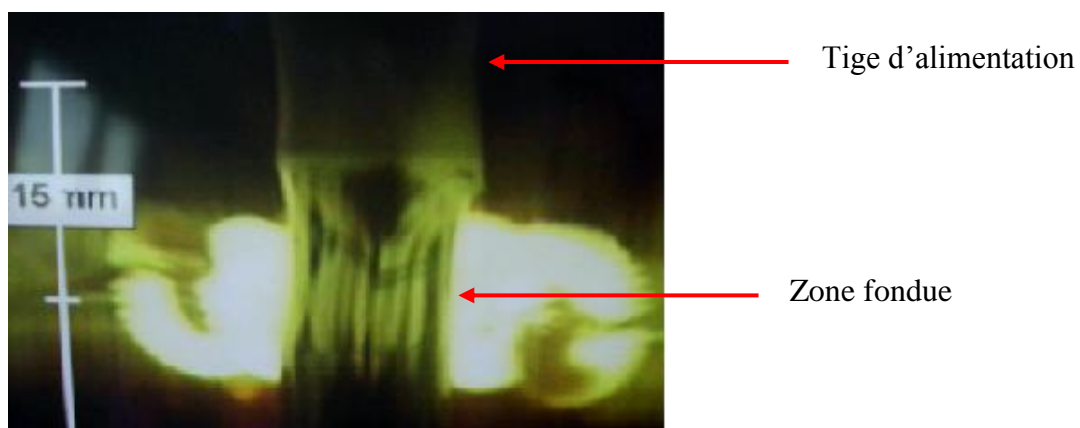


Fig. 4-10 : Formation d'une goutte fondue à une température très élevée (~1600 °C).

2- Diffraction des rayons X

2-1- Diffractogrammes des poudres

La collecte des données est faite à température ambiante sur le diffractomètre de poudre des rayons X Bruker D8 Advance avec une géométrie Bragg-Brentano (θ - θ) en réflexion et un détecteur Sol-X; en plaçant la poudre dans un porte échantillon en plastique. Le domaine angulaire, le pas de mesure ; et le temps d'acquisition des diagrammes sont mentionnés dans le tableau 4-9 ci-dessous.

Tab. 4-9 : Conditions d'enregistrement des diffractogrammes des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5+y}$

| Composé (x=) | Pas (°) | Temps (h) | Intervalle de 2θ (°) |
|--------------|---------|-----------|-----------------------------|
| 0.25 | 0.012 | 23.3h | 10 – 60 |
| 0.30 | 0.010 | 17.6h | 10 – 60 |
| 0.50 | 0.012 | 23.3h | 10 – 60 |
| 0.70 | 0.012 | 23.3h | 10 – 60 |
| 0.75 | 0.012 | 23.2h | 10 – 60 |

Les résultats d'analyse des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5+y}$ ($x = 0.25, 0.3, 0.5, 0.7$ et 0.75) obtenus par la nouvelle méthode de synthèse après broyage, par la diffraction des RX sont donnés sur la Figure 4-11.

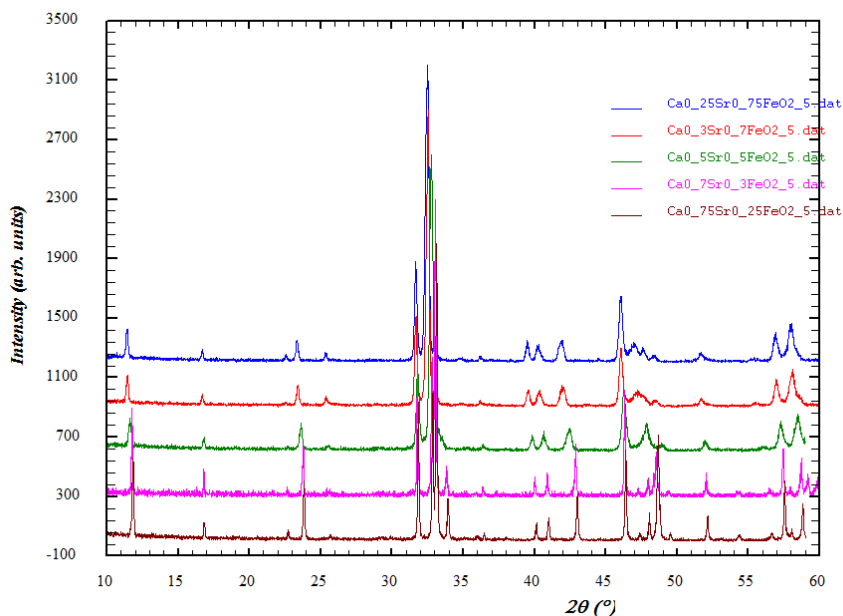
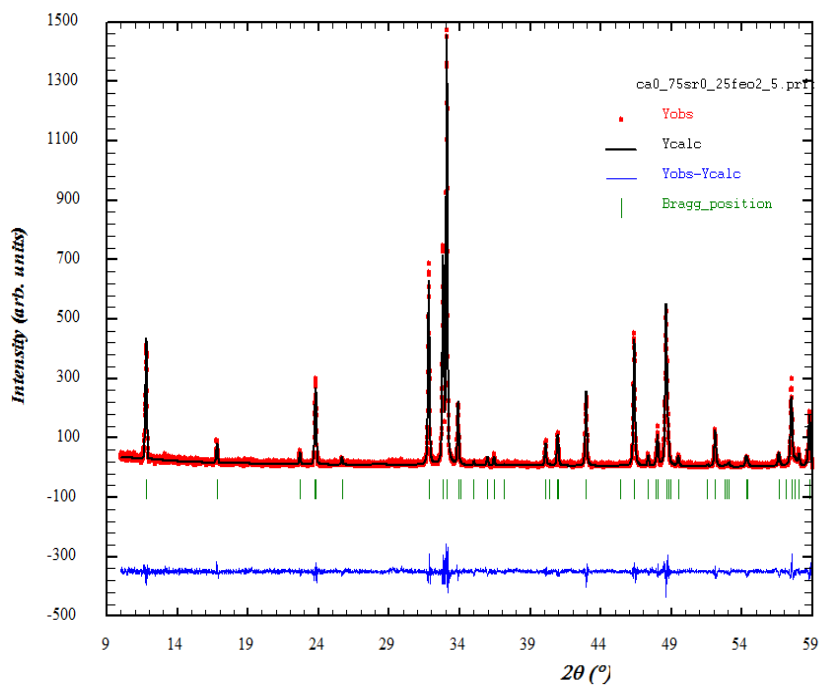


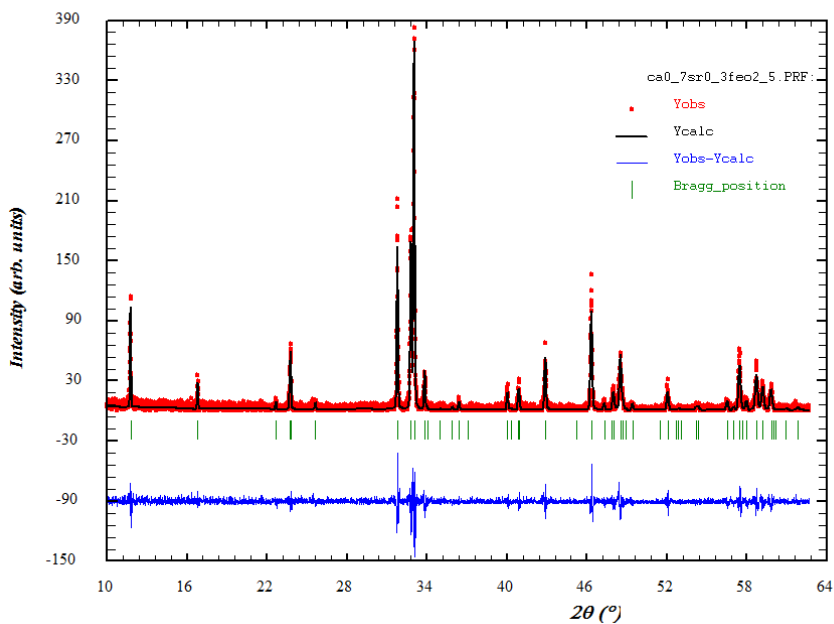
Fig. 4-11 : Diffractogrammes sur poudre des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5+y}$ obtenus par le four à image.

2-2- Affinements par la méthode de Le Bail

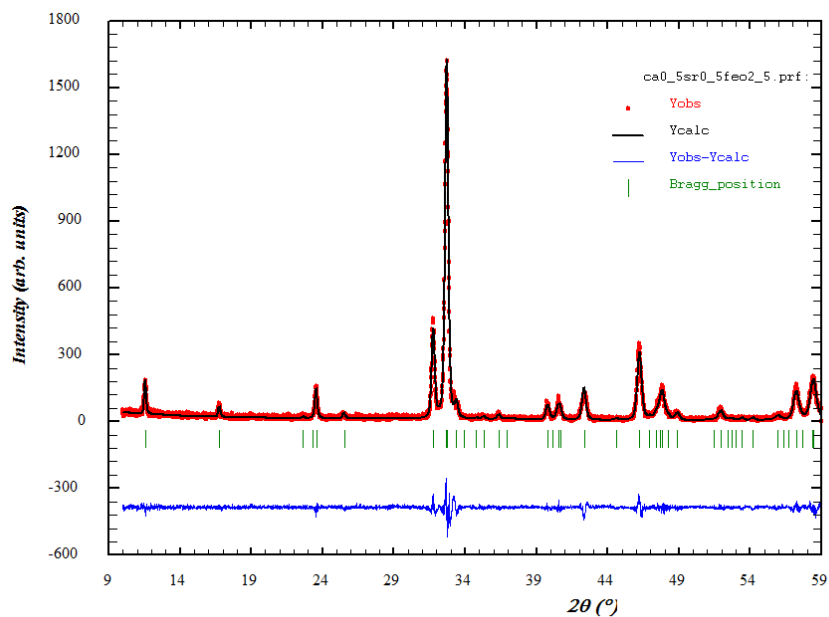
Les diffractogrammes de ces échantillons montrent l'absence du dédoublement des raies, ce qui indique l'homogénéité de ces composés, et nous a conduit à les affiner dans un modèle monophasique dans le groupe d'espace orthorhombique $Imma$ (Fig. 4-12 a, b, c, d et e).



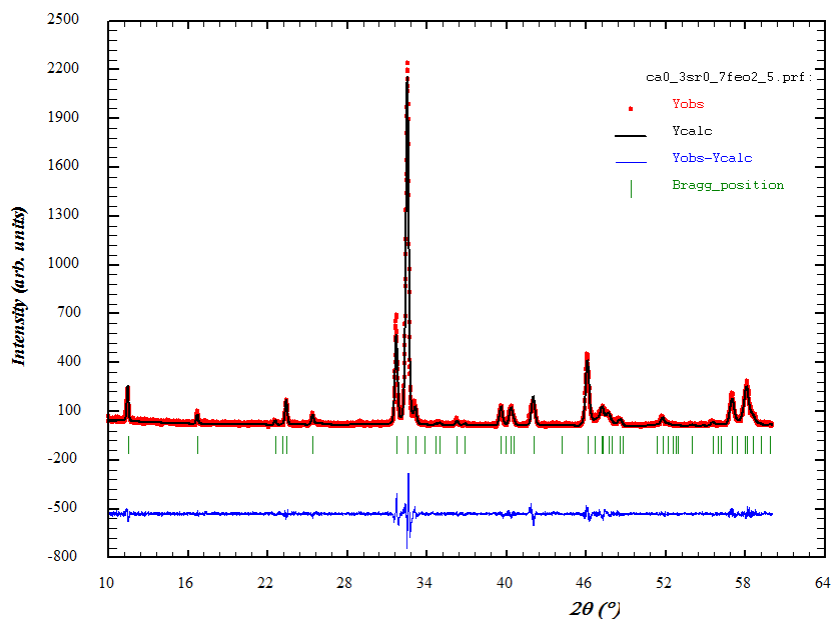
(a) le composé $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_{2.5+y}$.



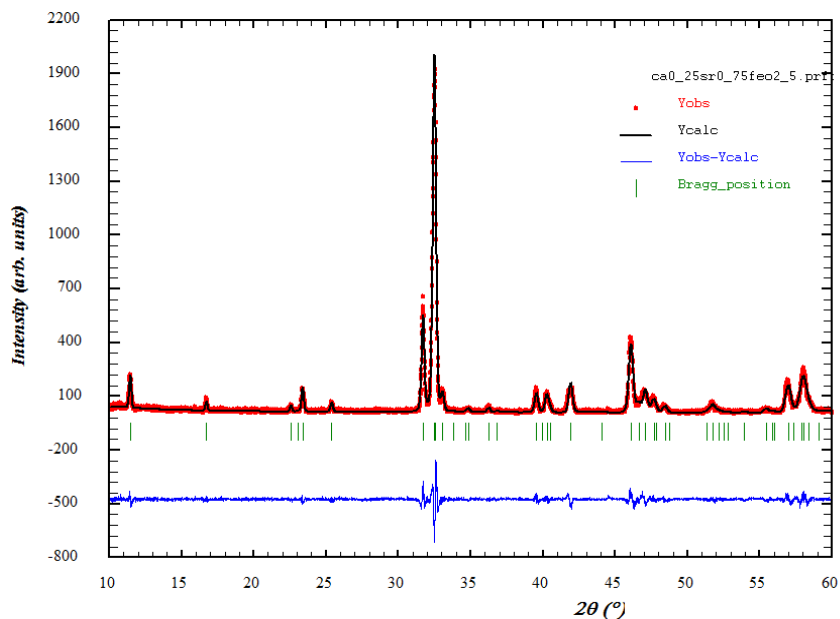
(b) le composé $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5+y}$.



(c) le composé $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5+y}$



(d) le composé $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5+y}$.



(e) le composé $Ca_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.5+y}$

Fig. 4-12 : Spectres d'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre des composés (a) $Ca_{0.75}Sr_{0.25}FeO_{2.5+y}$ (b) $Ca_{0.70}Sr_{0.30}FeO_{2.5+y}$ (c) $Ca_{0.50}Sr_{0.50}FeO_{2.5+y}$ (d) $Ca_{0.30}Sr_{0.70}FeO_{2.5+y}$ et (e) $Ca_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.5+y}$ obtenus par four à image *avant le traitement thermique*. La mesure est en rouge, l'affinement de Le bail en noir et la différence entre les deux en bleu. En vert est indiquée la position des raies.

L'affinement des diffractogrammes obtenus par les RX à partir du groupe d'espace *Imma* a donné les paramètres de maille regroupés dans le tableau 4-10 ci-dessous.

Tab. 4-10 : Résumé des paramètres de maille des différents composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+y}$

| x | Paramètres de maille (Å) | | | Volume (Å ³) |
|------|--------------------------|----------------|---------------|--------------------------|
| | a | b | c | |
| 0.25 | 5.451281 (11) | 14.965975 (28) | 5.619813 (11) | 458.49(3) |
| 0.3 | 5.45525 (22) | 14.99737 (59) | 5.62345 (22) | 460.08(5) |
| 0.5 | 5.47564 (46) | 15.24293 (100) | 5.62569 (25) | 469.55(9) |
| 0.7 | 5.49172 (23) | 15.38658 (84) | 5.64041 (24) | 476.61(7) |
| 0.75 | 5.49228 (39) | 15.43151 (128) | 5.63767 (42) | 477.82(11) |

Nous avons fait l'étude de la variation des paramètres de la maille élémentaire en fonction du taux de substitution x pour les compositions $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+y}$, ainsi que du volume. Les variations des paramètres de maille et de volume en fonction du taux de strontium substitué sont représentées sur la figure 4-13 a et b.

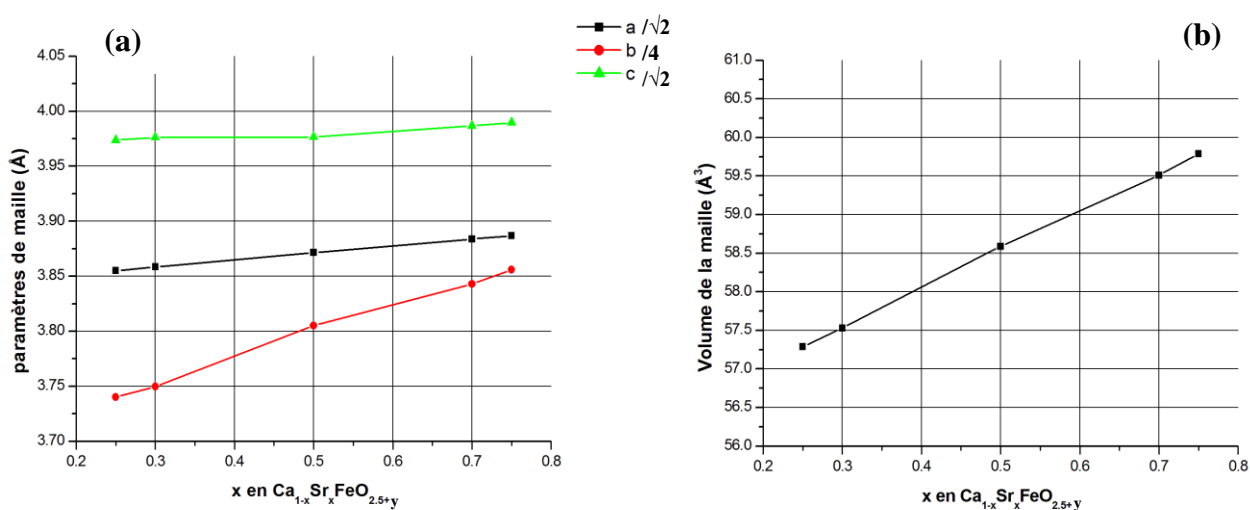


Fig. 4-13 : Evolution (a) des paramètres de maille et (b) du volume en fonction du taux de substitution x dans les compositions $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+y}$.

Toutes les réflexions des échantillons obtenus peuvent être indexées sur la base d'une maille orthorhombique de brownmillerite liée à un sous-réseau perovskite cubique par les expressions suivantes :

$$\begin{aligned}a_b &= \sqrt{2}a_c \\b_b &= 4a_c \\c_b &= \sqrt{2}a_c\end{aligned}$$

où l'indice b signifie : brownmillerite et ;

l'indice c (ou bien per) signifie : cubique (ou perovskite)

Les paramètres de la maille orthorhombique sont associés à la sous maille pérovskite où $a \approx c \approx a_{\text{per}} \sqrt{2}$, $b \approx 4a_{\text{per}}$, typique pour la structure brownmillerite. Le volume de la maille augmente de façon monotone avec la quantité croissante de Sr, en accord avec la grande taille des cations Sr^{+2} en comparaison avec ceux des Ca^{2+} ($r(Sr^{+2}) = 1.44 \text{ \AA}$, $r(Ca^{2+}) = 1.34 \text{ \AA}$ ⁵).

La Figure 4-13a montre l'évolution des données de la diffraction des rayons X. Selon la fig. 4-13a, le Ca remplacé par le Sr mène à un changement continu des paramètres de la maille (les paramètres réduits sont montrés dans la fig. 4-13a) ce qui est caractéristique pour les solutions solides (la règle de Vegard). Pour $x=0.5$ le diffractogramme de diffraction des rayons X montre une seule série de réflexions, ce qui est évident pour la disparition de la "miscibility gap" dans la marge $0.3 < x \leq 0.7$. L'augmentation du pourcentage de Sr dans les échantillons ($x > 0.7$) est accompagné aussi d'une augmentation des paramètres de maille (voir l'exemple de $x=0.75$). Ainsi, les données de rayons X montrent que dans la région avec $0.25 \leq x \leq 0.75$, les solutions solides $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ existent d'une façon continue.

On constate que le volume de la maille cristallographique dépend de la quantité du strontium, ce qui est tout à fait logique puisque les rayons ioniques de Ca^{2+} est plus petits que celui de

Sr^{+2} . Donc, l'augmentation du volume de la maille cristalline est proportionnelle à la teneur en strontium.

2-3- La taille des cristallites

L'identification des phases par la diffraction des rayons X repose principalement sur les positions des raies dans un profil de diffraction et dans une certaine mesure sur les intensités relatives de ces raies. Les formes des raies, cependant, contiennent des informations supplémentaires et souvent précieuses. La forme, en particulier la largeur, de la raie est une mesure de l'amplitude des oscillations thermiques des atomes dans leurs sites du réseau régulier. La diminution de la taille des cristallites peut aussi causer l'élargissement de la raie. L'équation bien connue de Scherrer explique l'élargissement de la raie en termes de divergence du faisceau incident, ce qui permet de satisfaire la condition de Bragg pour les plans de diffraction non-adjacents. Une fois les effets instrumentaux sont exclus, la taille des cristallites est aisément calculée en fonction de la largeur de la raie (spécifiée comme la largeur à mi-hauteur (FWHM) de l'intensité maximale de la raie), sa position et la longueur d'onde des RX utilisée.

Les différentes tailles des cristallites dans les composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5+y}$ sont déterminées à partir de la formule de Scherrer et sont données dans le tableau 4-11 :

$$Taille = \frac{0.9 * \lambda (Cu_{k\alpha 1}) * 180}{Cos (position du pic) * FWHM * \pi}, \text{ où } \lambda(CuK_{\alpha 1}) = 1.54056 \text{ \AA}$$

Les largeurs utilisées à mi-hauteur FWHM des raies sont (020), (002) (200) et (080). Dans nos calculs il est pris en compte l'erreur sur la position des raies et l'élargissement de la raie dû à l'appareillage.

Tab. 4-11 : Tailles moyennes des cristallites dans les directions choisies en fonction de x.

| Composé | (020) | | | (002) | | |
|---------------------------------|---------------|--------------|-----------------------------|---------------|--------------|-----------------------------|
| | 2θ (°) | FWHM net (°) | Taille des cristallites (Å) | 2θ (°) | FWHM net (°) | Taille des cristallites (Å) |
| $Ca_{0.75}Sr_{0.25}FeO_{2.5+y}$ | 11.82 (1) | 0.1174 (69) | 680 (41) | 31.82 (2) | 0.1009 (36) | 819 (29) |
| $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5+y}$ | 11.79 (1) | 0.0662 (69) | 1207 (128) | 31.80 (2) | 0.0932 (36) | 886 (34) |
| $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5+y}$ | 11.60 (1) | 0.1885 (69) | 424 (16) | 31.79 (2) | 0.2167 (36) | 381 (6) |
| $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5+y}$ | 11.49 (1) | 0.1514 (69) | 527 (24) | 31.70 (2) | 0.2333 (36) | 354 (5) |
| $Ca_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.5+y}$ | 11.46 (1) | 0.1816 (69) | 440 (17) | 31.72 (2) | 0.2278 (36) | 363 (6) |

| composé | (200) | | | (080) | | |
|---------------------------------|---------------|--------------|-----------------------------|---------------|--------------|-----------------------------|
| | 2θ (°) | FWHM net (°) | Taille des cristallites (Å) | 2θ (°) | FWHM net (°) | Taille des cristallites (Å) |
| $Ca_{0.75}Sr_{0.25}FeO_{2.5+y}$ | 32.83 (1) | 0.1009 (23) | 821 (19) | 48.63 (1) | 0.1159 (204) | 752 (133) |
| $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5+y}$ | 32.81 (1) | 0.0961 (23) | 861 (21) | 48.52 (1) | 0.1488 (204) | 586 (80) |
| $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5+y}$ | 32.68 (1) | 0.2477 (23) | 334 (3) | 47.69 (1) | 0.4469 (204) | 194 (9) |
| $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5+y}$ | 32.58 (1) | 0.2377 (23) | 348 (3) | 47.22 (1) | 0.3193 (204) | 271 (17) |
| $Ca_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.5+y}$ | 32.58 (1) | 0.2338 (23) | 354 (3) | 47.07 (1) | 0.3614 (204) | 240 (14) |

On peut citer deux constatations concernant la taille des cristallites calculées dans le tableau 4-11 ci-dessus :

- ✓ $x=0.5$ a généralement la plus petite valeur de la taille des cristallites quelque soit la direction et est comprise entre 194 et 424 Å.
- ✓ $x \leq 0.3$ ont toujours les valeurs les plus élevées quelque soit la direction ce qui indique une meilleure cristallisation entre les phases étudiées.

L'évolution des intensités et l'élargissement des réflexions peuvent être attribués à des changements progressifs dans la structure de défauts de la solution solide, ce qui entraîne

finalement une transformation de la phase *Pnma* brownmillerite ($\text{CaFeO}_{2.5}$) à la phase à une maille centrée *I*, où les réflexions $h + k + l \neq 2n$ sont interdites.

3- La technique MEB/EDS

Pour vérifier le succès de cette méthode de synthèse, une analyse dispersive en énergie (EDS) de la poudre des échantillons $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5+y}$ a été utilisée pour caractériser la composition chimique. Une petite quantité de l'échantillon est observée sur un film de carbone à trous supporté par une grille en cuivre.

L'étude de la composition chimique des diverses formulations par analyse chimique quantitative révèle des teneurs massiques en Ca, Sr et en Fe en différentes proportions pour chaque échantillon étudié.

3-1- $Ca_{0.75}Sr_{0.25}FeO_{2.5+y}$

Après le calcul des pourcentages atomiques, on a obtenu la formule $Ca_{0.76}Sr_{0.24}Fe_{1.00}O_{2.5+y}$ basée sur $\Sigma_{Ca+Sr} = 1$, qui est très proche de la formule théorique $Ca_{0.75}Sr_{0.25}FeO_{2.5+y}$.

Les concentrations élémentaires moyennes sur l'ensemble des éléments analysés sont présentées dans le Tableau 4-12.

Tableau 4-12 : La composition massique du composé $Ca_{0.75}Sr_{0.25}FeO_{2.5+y}$ par le calcul théorique et l'analyse par l'EDS.

| Element | Ca | Sr | Fe |
|-------------------------------|-------|-------|-------|
| Composition théorique (%) | 20.34 | 14.82 | 37.78 |
| Composition expérimentale (%) | 21.95 | 15.05 | 40.31 |

Dans la Figure 4-14 sont présentés les résultats de l'analyse EDS, effectuée au MEB.

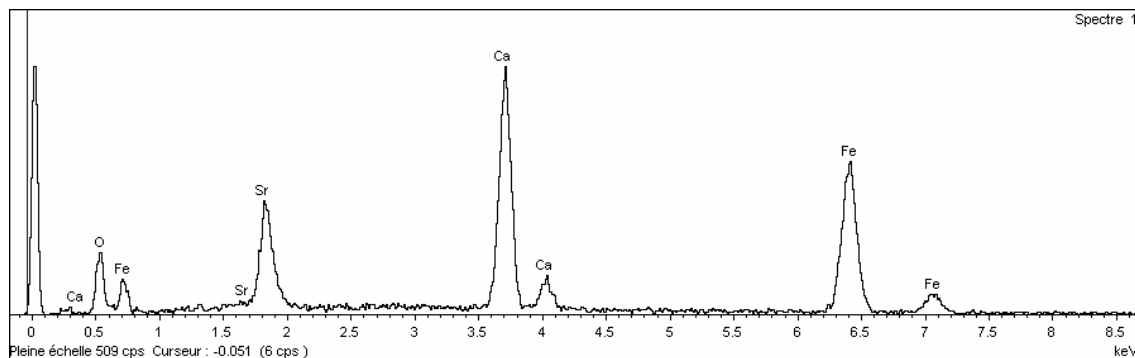


Fig. 4-14 : Spectre EDS de l'échantillon $Ca_{0.75}Sr_{0.25}FeO_{2.5+y}$.

Donc, l'analyse EDS indique un rapport Ca : Sr de 0.75:0.25, qui est conforme avec la stœchiométrie attendue dans l'intervalle des erreurs expérimentales, et a révélé que la distribution des éléments Ca/Sr dans cet échantillon est homogène.

3-2- $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5+y}$

Après le calcul des pourcentages atomiques, on a obtenu la formule $Ca_{0.69}Sr_{0.31}Fe_{0.94}O_{2.5+y}$ basée sur $\sum_{Ca+Sr} = 1$, qui est très proche de la formule théorique $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5+y}$.

Les concentrations élémentaires moyennes sur l'ensemble des éléments analysées sont présentées dans le Tableau 4-13.

Tab. 4-13 : La composition massique du composé $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5+y}$ par le calcul théorique et l'analyse par l'EDS.

| Element | Ca | Sr | Fe |
|-------------------------------|-------|-------|-------|
| Composition théorique (%) | 18.68 | 17.50 | 37.18 |
| Composition expérimentale (%) | 18.78 | 18.83 | 35.94 |

Dans la Figure 4-15 sont présentés les résultats de l'analyse EDS, effectuée au MEB.

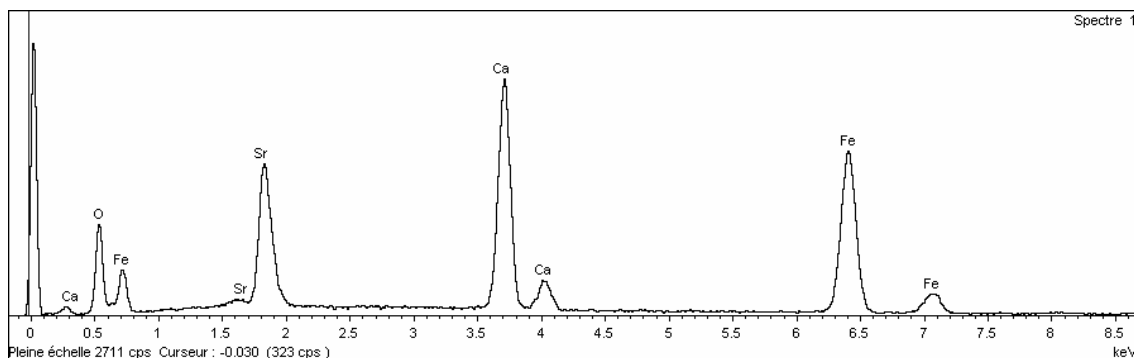


Fig. 4-15 : Spectre EDS de l'échantillon $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5+y}$

Donc, l'analyse EDS indique un rapport Ca : Sr de 0.7:0.3, qui est conforme avec la stœchiométrie attendue dans l'intervalle des erreurs expérimentales, et a révélé que la distribution des éléments Ca/Sr dans cet échantillon est homogène.

3-3- $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5+y}$

Après le calcul des pourcentages atomiques, on a obtenu la formule $Ca_{0.50}Sr_{0.50}Fe_{1.04}O_{2.5+y}$ basée sur $\sum_{Ca+Sr} = 1$, qui est très proche de la formule théorique $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5+y}$.

Les concentrations élémentaires moyennes sur l'ensemble des éléments analysés sont présentées dans le Tableau 4-14.

Tab. 4-14 : La composition massique du composé $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5+y}$ par le calcul théorique et l'analyse par l'EDS.

| Element | Ca | Sr | Fe |
|-------------------------------|-------|-------|-------|
| Composition théorique (%) | 12.55 | 27.43 | 34.97 |
| Composition expérimentale (%) | 12.86 | 28.04 | 36.82 |

Dans la Figure 4-16 sont présentés les résultats de l'analyse EDS, effectuée au MEB.

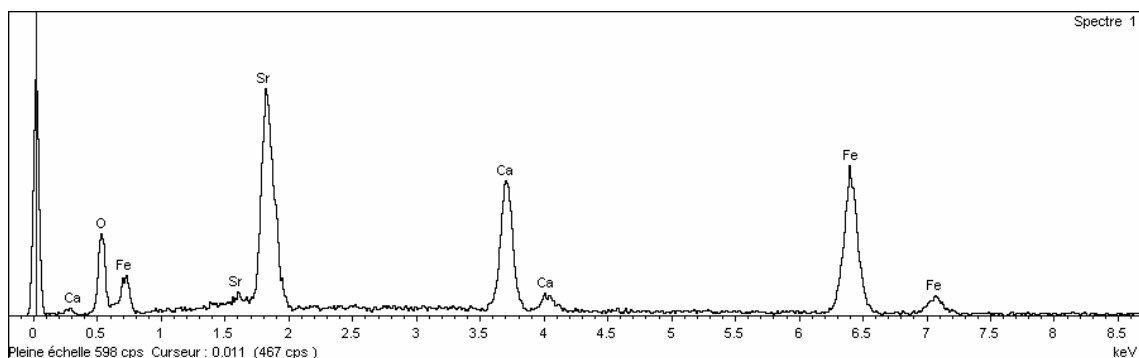


Fig. 4-16 : Spectre EDS de l'échantillon $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5+y}$

Donc, l'analyse EDS indique un rapport Ca : Sr de 0.5:0.5, qui est conforme avec la stœchiométrie attendue dans l'intervalle des erreurs expérimentales, et a révélé que la distribution des éléments Ca/Sr dans cet échantillon est homogène.

3-4- $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5+y}$

Après le calcul des pourcentages atomiques, on a obtenu la formule $Ca_{0.30}Sr_{0.70}Fe_{0.98}O_{2.5+y}$ basée sur $\sum_{Ca+Sr} = 1$, qui est très proche de la formule théorique $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5+y}$.

Les concentrations élémentaires moyennes sur l'ensemble des éléments analysés sont présentées dans le Tableau 4-15.

Tab. 4-15 : La composition massique du composé $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5+y}$ par le calcul théorique et l'analyse par l'EDS.

| Element | Ca | Sr | Fe |
|-------------------------------|------|-------|-------|
| Composition théorique (%) | 7.11 | 36.25 | 33.01 |
| Composition expérimentale (%) | 7.59 | 36.88 | 36.30 |

Dans la Figure 4-17 sont présentés les résultats de l'analyse EDS, effectuée au MEB.

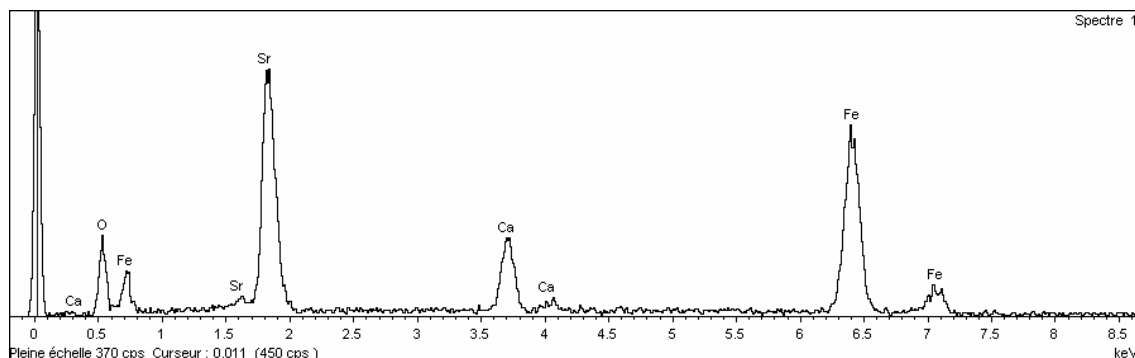


Fig. 4-17 : Spectre EDS de l'échantillon $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5+y}$

Donc, l'analyse EDS indique un rapport Ca : Sr de 0.3:0.7, qui est conforme avec la stœchiométrie attendue dans l'intervalle des erreurs expérimentales, et a révélé que la distribution des éléments Ca/Sr dans cet échantillon est homogène.

3-5- $Ca_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.5+y}$

Après le calcul des pourcentages atomiques, on a obtenu la formule $Ca_{0.23}Sr_{0.77}Fe_{0.99}O_{2.5+y}$ basée sur $\sum_{Ca+Sr} = 1$, qui est très proche de la formule théorique $Ca_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.5+y}$.

Les concentrations élémentaires moyennes sur l'ensemble des éléments analysés sont présentées dans le Tableau 4-16.

Tab. 4-16 : La composition massique du composé $Ca_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.5+y}$ par le calcul théorique et l'analyse par l'EDS.

| Element | Ca | Sr | Fe |
|-------------------------------|------|-------|-------|
| Composition théorique (%) | 5.84 | 38.30 | 32.55 |
| Composition expérimentale (%) | 5.71 | 40.60 | 32.78 |

Dans la Figure 4-18 sont présentés les résultats de l'analyse EDS, effectuée au MEB.

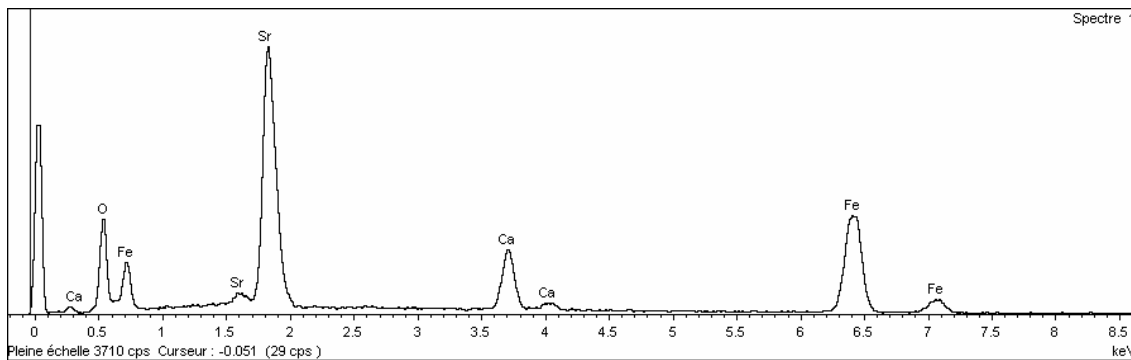


Fig. 4-18 : Spectre EDS de l'échantillon $Ca_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.5+y}$

Donc, l'analyse EDS indique un rapport Ca : Sr de 0.25:0.75, qui est conforme avec la stœchiométrie attendue dans l'intervalle des erreurs expérimentales, et a révélé que la distribution des éléments Ca/Sr dans cet échantillon est homogène.

4- La spectroscopie Raman

Les figures 4-12a, b, c, d et e montrent que cette nouvelle méthode de synthèse donne un meilleur résultat morphologique. La diffraction des rayons X fournit suffisamment d'informations sur l'homogénéité des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5+y}$ mais à un certain niveau ne permet pas de distinguer entre les phases qui se chevauchent. Donc, pour vérifier l'homogénéité d'une phase à une très courte échelle, la spectroscopie Raman a été utilisée pour examiner les échantillons en question.

A cet effet, les composés $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5+y}$, $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5+y}$ et $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5+y}$ ont été utilisés sous forme de gouttes, et le monocristal $CaFeO_{2.5}$ a été utilisé aussi comme référence. Une vibration (spectre Raman) est une empreinte digitale unique pour un matériau donné, à une condition externe donnée.

La figure 4-19 montre les spectres Raman du composé $CaFeO_{2.5}$ et des dérivés $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5+y}$, $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5+y}$ et $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5+y}$ à température ambiante. Le mode de vibration attribué au mouvement des ions $Ca_{1-x}Sr_x$ située à 249 cm^{-1} (Fig. 4-20) dans $CaFeO_{2.5}$ (calculé à 247 cm^{-1} dans $CaFeO_3$ ¹⁴⁵), apparaît à 235 cm^{-1} pour $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5+y}$, à 212 cm^{-1} pour $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5+y}$ et à 197 cm^{-1} pour $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5+y}$, ce qui est en accord avec ce que nous avons dit auparavant. Alors que le mode de vibration associé à l'octaèdre FeO_6 observé à 381 cm^{-1} pour $CaFeO_{2.5}$, est détecté à 373 cm^{-1} pour $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5+y}$, à 371 cm^{-1} pour $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5+y}$ et à 369 cm^{-1} pour $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5+y}$, (trouvé à 380 cm^{-1} dans le composé $La_{0.33}Sr_{0.67}FeO_3$ ¹⁴⁵), qui sont égaux dans l'intervalle des erreurs expérimentales.

L'allure des spectres Raman observés nous a montré un décalage continu vers les basses fréquences du mode correspondant au mouvement des ions ($Ca_{1-x}Sr_x$) avec l'augmentation de la quantité de Sr.

On peut dire que la substitution des atomes de type Ca par des atomes de type Sr dans nos composés mène à la présence d'un désordre statique où les ions ($\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$) occupent le même site cristallographique des ions Ca. Et puisque la masse de l'ion ($\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$) est plus grande que celle de l'ion Ca [$M(\text{Sr}) = 87.62$ et $M(\text{Ca}) = 40.078$ g/mol], on pourrait s'attendre dans un composé homogène qu'un mode impliquant le mouvement de l'ion (Ca/Sr) dans le cas des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+y}$ sera décalé vers les basses fréquences avec l'augmentation de la quantité de x par rapport au mode similaire impliquant le mouvement des ions Ca dans le composé $\text{CaFeO}_{2.5}$.

Donc notre résultat est en bon accord avec la proportionnalité inverse entre la fréquence des modes impliquant le déplacement d'un élément et la racine au carrée de sa masse dans la spectroscopie Raman, ce qui prouve l'homogénéité des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+y}$ à très courte échelle, et confirme aussi les résultats des rayons X.

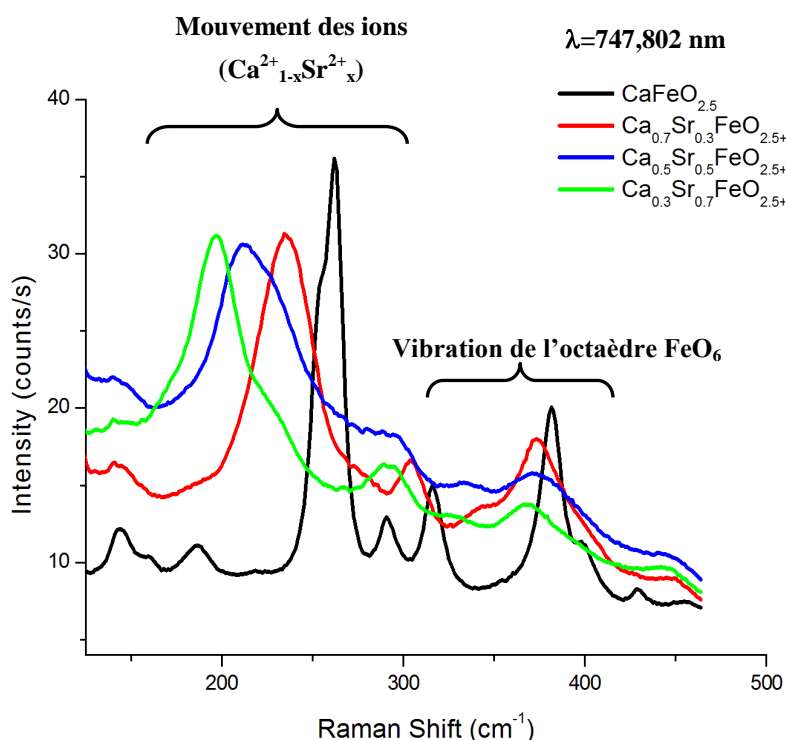


Fig. 4-19: Spectroscopie Raman sur des échantillons polycristallins obtenus par four à image.

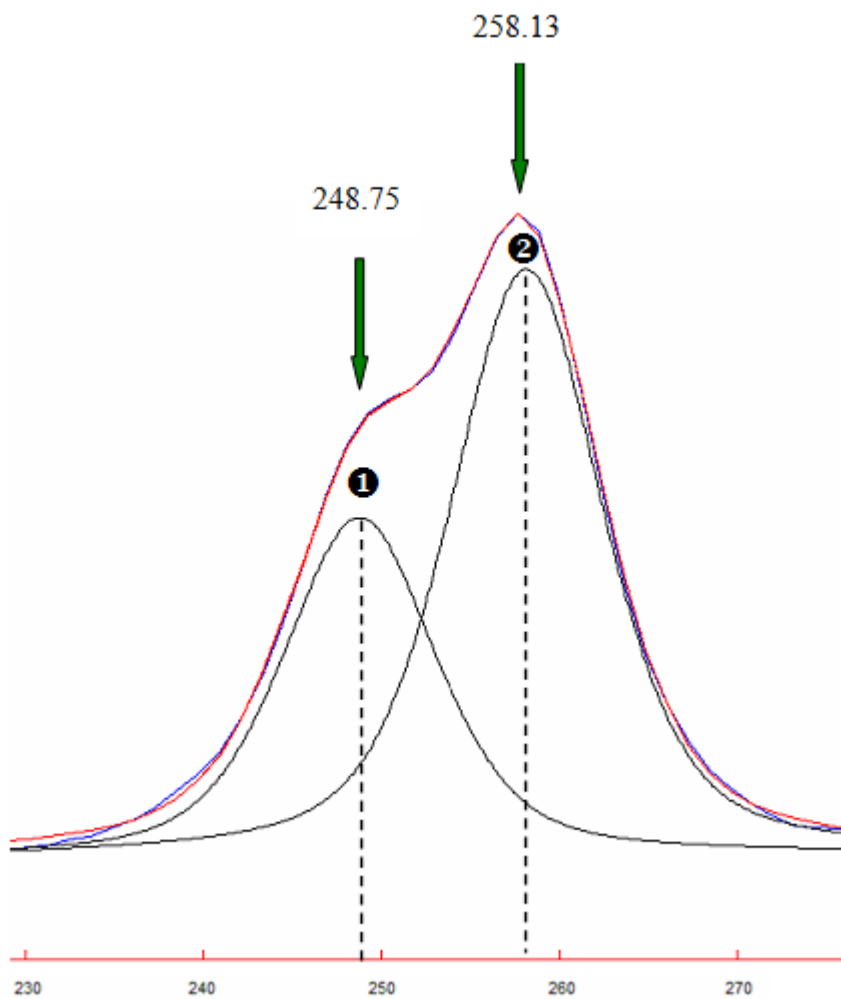


Fig. 4-20 : Déconvolution de la raie représentant le mouvement des ions Ca^{2+} .

5- La spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe

Pour conforter le succès de cette nouvelle méthode de synthèse, on a choisi le composé $\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{FeO}_{2.50}$ qui se trouve dans le périmètre de la zone étudiée [0.3, 0.7] pour l'analyser par spectroscopie Mössbauer. La figure 4-21 montre le spectre obtenu à température ambiante.

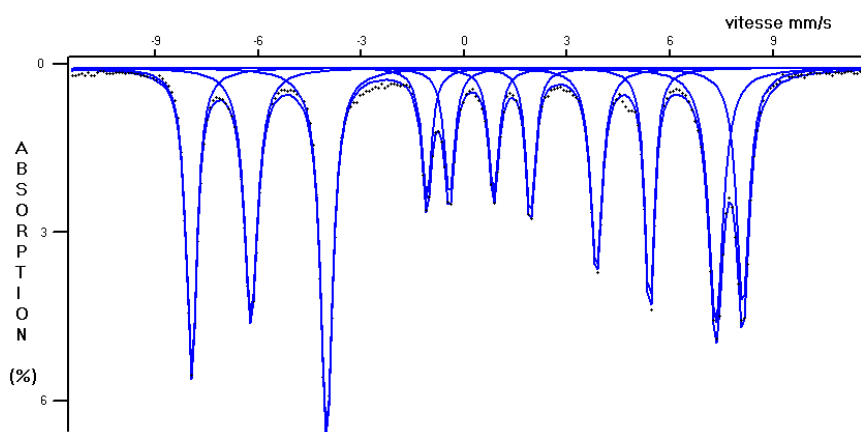


Fig. 4-21 : Spectre Mössbauer ^{57}Fe enregistré à 300 K du composé $\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{FeO}_{2.50}$

Tab. 4-17 : paramètres hyperfins ^{57}Fe dans le composé $\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{FeO}_{2.50}$ à 300 K

| Site | δ (mm/s) | Γ^* (mm/s) | ϵ (mm/s) | H(T) | % |
|------|-----------------|-------------------|-------------------|------|----|
| 1 | 0.36(1) | 0.40 | -0.30 | 49.8 | 48 |
| 2 | 0.18(1) | 0.48 | +0.33 | 41.7 | 52 |

L'allure du spectre peut être décrite par deux sextuplets en accord avec l'existence de deux sites de fer indépendants. Les paramètres hyperfins affinés sur la base de raies à profil Lorentzien sont reportés dans le tableau ci-dessus (Tableau 4-17).

Ces deux sextuplets sont la signature de deux sites de fer trivalent : un site dans un environnement octaédrique (site 1) et un second site dans un environnement tétraédrique (site 2). Leur proportion est proche de 50/50. Les largeurs de raie à mi hauteur (Γ^*) sont vraisemblablement dues au désordre entre les cations Ca^{2+} et Sr^{2+} .

Le site Fe(1), identifié par son δ d'environ 0.36 mm/s, est caractérisé par un champ hyperfin de 49.8 T. Le site Fe(2) identifié par un δ inférieur à celui du site Fe(1), est caractérisé par un champ hyperfin de 41.7 T. Cette différence de comportement est liée aux environnements cristallographiquement différents des sites Fe(1) et Fe(2).

En conclusion, la spectrométrie Mössbauer nous a permis de confirmer le parfait accord de notre échantillon avec la structure de la Brownmillerite.

PARTIE C :

**TRAITEMENT THERMIQUE DES ÉCHANTILLONS
SYNTHÉTISÉS PAR LA MÉTHODE DU
FOUR À IMAGE**

1- Traitement thermique

Le chauffage des métaux en contact avec l'air produit une oxydation liée à la présence de l'oxygène. Pour éviter cette oxydation il faut, soit chauffer sous atmosphère neutre exempte d'air (azote ou argonetc), soit éliminer l'oxygène par pompage de l'air contenu dans un four construit pour être étanche aux introductions de l'air extérieur. Pour éviter totalement l'oxydation, la pression doit être réduite à 10^{-2} bars ; cela s'obtient par pompage avec des pompes à vide.

Le traitement thermique est appliqué pour contrôler la stabilité de ces échantillons. Une stabilité des échantillons signifie qu'aucune séparation de phase n'aura lieu sous l'effet thermique et que le problème de la «*miscibility gap*» n'apparaîtra pas à nouveau et par conséquent, confirmer la validité de cette nouvelle méthode de synthèse pour obtenir des composés homogènes.

Une quantité d'environ 0,5 g des gouttes trempées des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5+y}$ est mise dans un tube de quartz. Le tube est relié à une pompe qui fournit le vide. Cet échantillon est chauffé à $800^{\circ}C$ pendant 12 heures, sous vide moyen (10^{-2} Torr) puis refroidi rapidement à température ambiante sous vide avec une canule d'air.

2- Diffraction des rayons X

2-1- Diffractogrammes des poudres

Les échantillons $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5+y}$ sont analysés à nouveau après broyage par diffraction des rayons X à l'aide du même diffractomètre du laboratoire avec une géométrie Bragg-Brentano (θ - θ) en réflexion; détecteurs: Sol-X; en plaçant la poudre dans un porte échantillon en plastique. L'enregistrement des intensités est réalisé, à température ambiante. Le domaine angulaire, le pas de mesure ; et le temps d'acquisition des diagrammes sont mentionnés dans le tableau 4-18.

Tab. 4-18 : Résumé des conditions d'enregistrement des diffractogrammes

des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5+y}$

| Composé (x=) | Pas (°) | Temps (h) | Intervalle de 2θ (°) |
|--------------|---------|-----------|-----------------------------|
| 0.25 | 0.012 | 19.5 | 10 - 80 |
| 0.3 | 0.012 | 32.6 | 10 - 80 |
| 0.5 | 0.026 | 23.2 | 10 - 80 |
| 0.7 | 0.012 | 24.3 | 10 - 80 |
| 0.75 | 0.024 | 22.7 | 10 - 80 |

2-2- Affinements par la méthode de Le Bail

Les diagrammes de diffraction des rayons X de ces échantillons après traitement thermique sont représentés sur la figure 4-22.

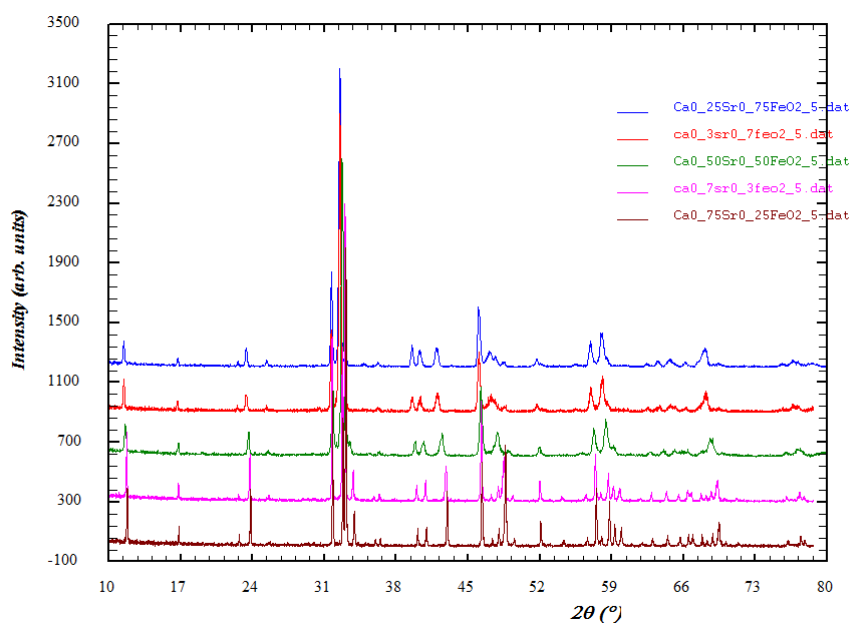
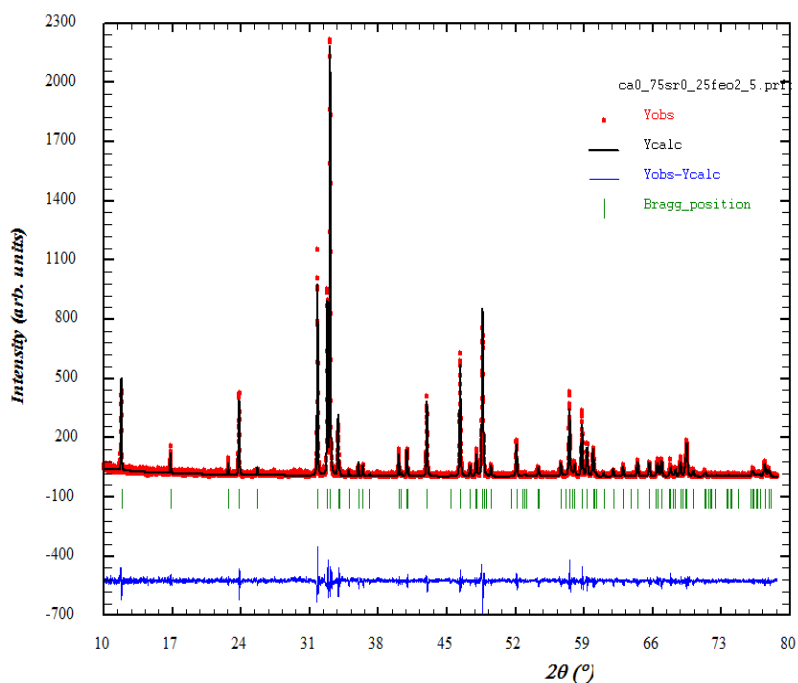
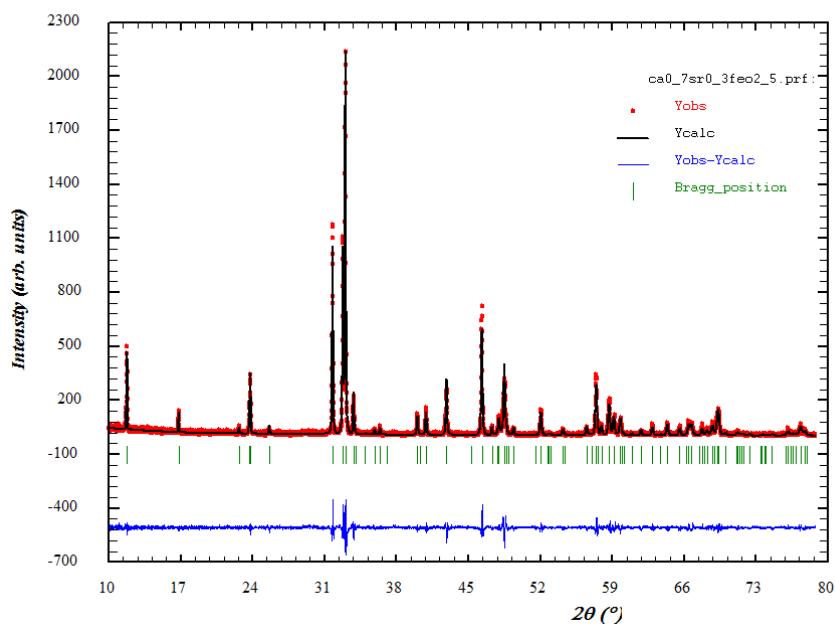


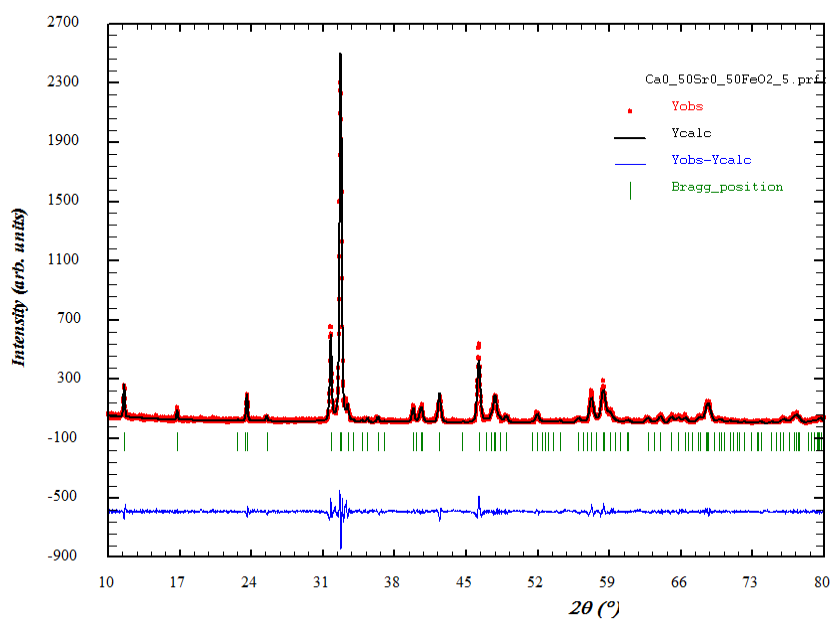
Fig. 4-22 : Diffractogrammes sur poudre des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+y}$ après le traitement thermique



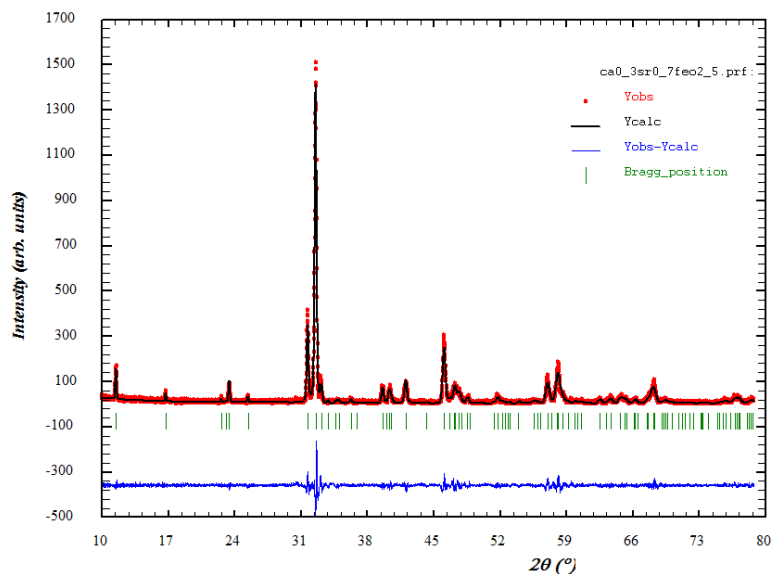
(a) le composé $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_{2.5+y}$.



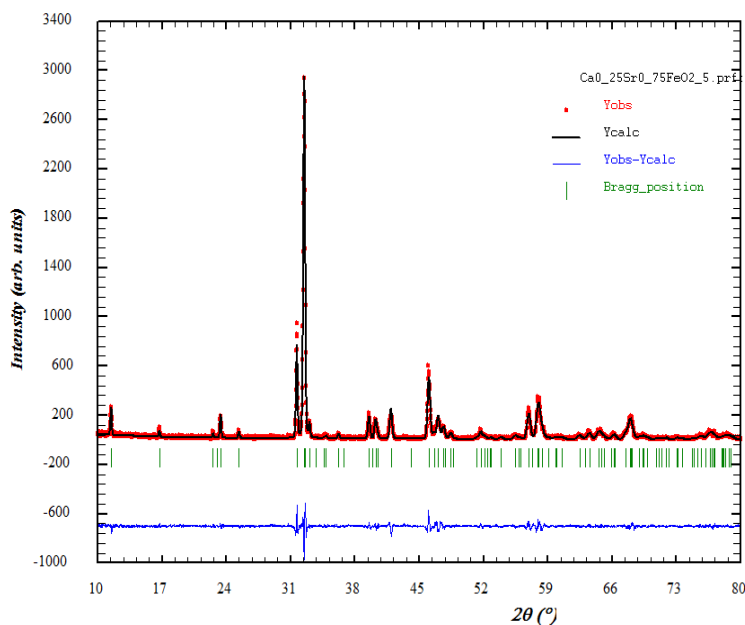
(b) le composé $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5+y}$



(c) le composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$.



(d) le composé $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5+y}$.



(e) le composé $Ca_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.5+y}$

Fig. 4-23 : L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre des composés (a) $Ca_{0.75}Sr_{0.25}FeO_{2.5+y}$ (b) $Ca_{0.70}Sr_{0.30}FeO_{2.5+y}$ (c) $Ca_{0.50}Sr_{0.50}FeO_{2.5+y}$ (d) $Ca_{0.30}Sr_{0.70}FeO_{2.5+y}$ et (e) $Ca_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.5+y}$ obtenu par four à image *après le traitement thermique*. La mesure est en rouge, l'affinement de Le bail en noir et la différence entre les deux en bleu. En vert est indiquée la position des raies.

L'affinement du diagramme de diffraction (Fig. 4-23a, b, c, d et e) dans le groupe d'espace orthorhombique *Imma* a donné les paramètres de maille cités dans le tableau 4-19.

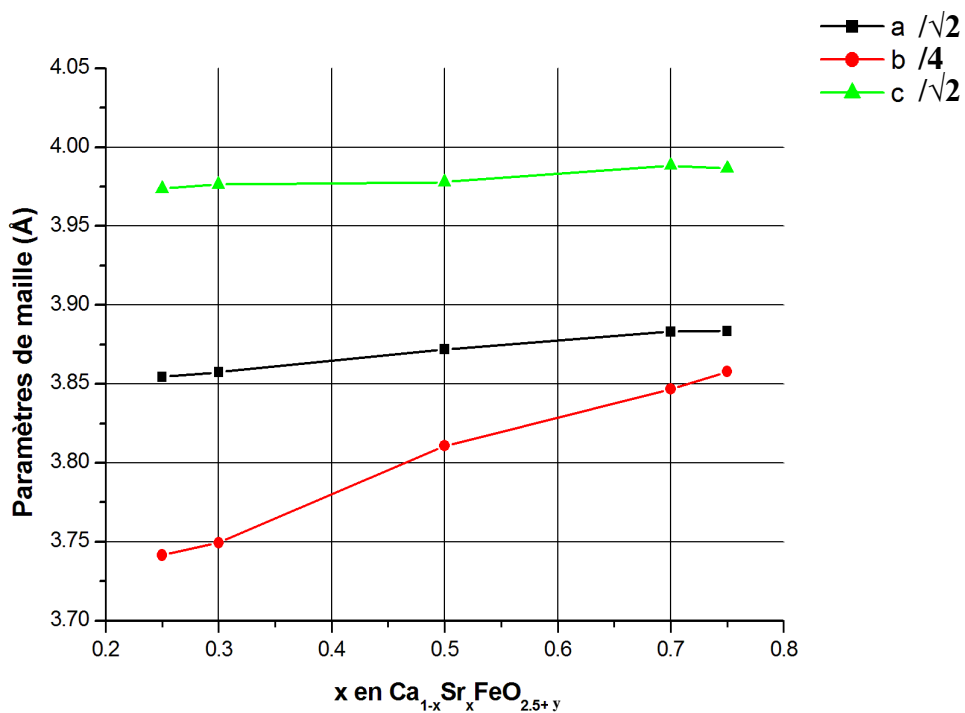
Tab. 4-19 : Résumé des paramètres de maille des différents composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+y}$ après le traitement thermique

| x | paramètres de maille (Å) | | | Volume (Å ³) |
|------|--------------------------|----------------|--------------|--------------------------|
| | a | b | c | |
| 0.25 | 5.45176 (12) | 14.96031 (34) | 5.61959 (12) | 458.33(3) |
| 0.3 | 5.45669 (9) | 14.99904 (23) | 5.62334 (9) | 460.24(2) |
| 0.5 | 5.47520 (43) | 15.22124 (111) | 5.62378 (40) | 468.68(10) |
| 0.7 | 5.49257 (22) | 15.37227 (74) | 5.63807 (22) | 476.04(6) |
| 0.75 | 5.49676 (33) | 15.42366 (105) | 5.64233 (34) | 478.36(9) |

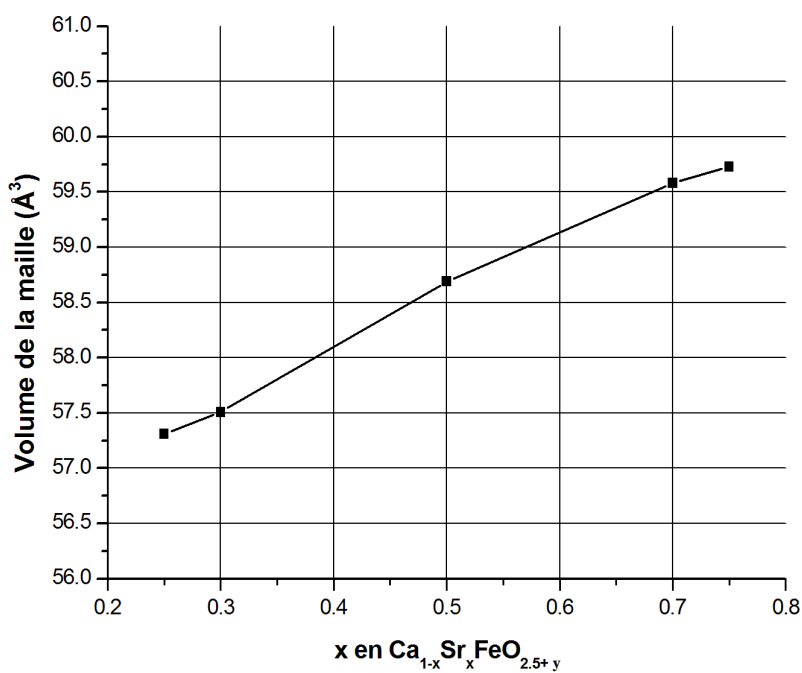
On remarque que les structures restent stables après le traitement thermique, et que le changement touche seulement le paramètre **b**, qui diminue environ de 0.02, 0.015 et 0.01 pour les composés $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5+y}$, $\text{Ca}_{0.30}\text{Sr}_{0.70}\text{FeO}_{2.5+y}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{2.5+y}$ respectivement (Tab. 4-19). Ce qui indique la libération d'un petit excès d'oxygène, parce que ce type de composés a tendance à garder la structure brownmillerite $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ à haute température.

Donc, le traitement thermique n'influe pas sur les composés obtenus par four à image, ce qui implique la non tendance à la ségrégation des domaines. Cela indique que l'homogénéité de ces phases n'est pas perdue

De la même façon, nous avons étudié la variation du volume des paramètres de la maille élémentaire en fonction du taux de substitution *x* pour les compositions $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+y}$. Sur la figure 4-24 a et b sont représentées ces variations en fonction du taux de strontium substitué.



(a)



(b)

Fig. 4-24 : Evolution (a) des paramètres et (b) du volume des sous mailles de la perovskite en fonction du taux de substitution x dans les compositions $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+y}$.

Les matériaux de structure de type Brownmillerite peuvent être affinés dans le groupe d'espace Imma. Après le traitement thermique, les raies de diffraction deviennent plus étroites (Tab. 4-20). Par exemple, après recuit du composé $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5+y}$ nous avons obtenu un matériau bien cristallisé comme le montre la diminution des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction ($FWHM(002) = 0.2167^\circ$ avant le traitement thermique contre 0.1868° après traitement).

Tab. 4-20 : Taille moyennes des cristallites dans les directions choisies en fonction de x.

| composé | (020) | | | (002) | | |
|-------------------------------|------------------------|-----------------------|--|------------------------|-----------------------|--|
| | 2θ ($^\circ$) | FWHM net ($^\circ$) | Taille des cristallites (\AA) | 2θ ($^\circ$) | FWHM net ($^\circ$) | Taille des cristallites (\AA) |
| $Ca_{0.75}Sr_{0.25}FeO_{2.5}$ | 11.82 (1) | 0.0738 (69) | 1082 (102) | 31.82 (2) | 0.0797 (36) | 1036 (47) |
| $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$ | 11.79 (1) | 0.0760 (69) | 1051 (96) | 31.80 (2) | 0.0838 (36) | 986 (42) |
| $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5}$ | 11.62 (1) | 0.1679 (75) | 476 (21) | 31.80 (2) | 0.1868 (41) | 442 (10) |
| $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5}$ | 11.50 (1) | 0.1489 (69) | 536 (25) | 31.71 (2) | 0.2110 (36) | 391 (7) |
| $Ca_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.5}$ | 11.47 (1) | 0.1662 (69) | 480 (20) | 31.69 (2) | 0.2082 (36) | 397 (7) |

| composé | (200) | | | (080) | | |
|-------------------------------|------------------------|-----------------------|--|------------------------|-----------------------|--|
| | 2θ ($^\circ$) | FWHM net ($^\circ$) | Taille des cristallites (\AA) | 2θ ($^\circ$) | FWHM net ($^\circ$) | Taille des cristallites (\AA) |
| $Ca_{0.75}Sr_{0.25}FeO_{2.5}$ | 32.83 (1) | 0.0810 (23) | 1023 (29) | 48.65 (1) | 0.1085 (204) | 803 (151) |
| $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$ | 32.80 (1) | 0.0860 (23) | 963 (26) | 48.52 (1) | 0.1362 (204) | 640 (96) |
| $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5}$ | 32.68 (1) | 0.2314 (23) | 358 (4) | 47.76 (1) | 0.4382 (204) | 198 (10) |
| $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5}$ | 32.58 (1) | 0.2183 (23) | 379 (4) | 47.26 (1) | 0.3659 (204) | 237 (13) |
| $Ca_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{2.5}$ | 32.55 (1) | 0.2140 (23) | 387 (4) | 47.10 (1) | 0.3378 (204) | 257 (16) |

Généralement, l'augmentation de la température conduit à la croissance des cristallites qui est supportée par la contribution de l'énergie thermique. Donc, le traitement thermique est un moyen pour améliorer la qualité de ces échantillons.

CHAPITRE 5 :

SYNTHÈSE ET
CARACTÉRISATION
DES COMPOSÉS
 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.0}$ ($\delta=0.5$)

1- Synthèse

Nous rendrons compte ici sur la synthèse réussie de la solution solide des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_2$ ainsi que leur étude par la diffraction des rayons X (XRD).

La réduction des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_2$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) est effectuée en utilisant le CaH_2 comme agent réducteur, comme décrit pour $SrFeO_2$ ¹¹⁸. On mélange la poudre des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ avec un excès de deux moles de CaH_2 . Les mélanges résultants sont finement broyés dans une boîte à gants remplie d'argon. La poudre est en suite mise dans un tube de Pyrex puis scellée avant d'être introduite dans le four à $280\text{ }^\circ\text{C}$. Le temps nécessaire pour achever la réaction varie de 3 jours à une semaine selon les échantillons. Un plus long temps de réaction est nécessaire pour un plus grand x . A titre d'exemple le $Ca_{0.25}Sr_{0.75}FeO_2$ est synthétisé après une réaction de 3 jours, le composé $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_2$ est obtenu après une réaction de 4 jours, alors que le composé $Ca_{0.75}Sr_{0.25}FeO_2$ a besoin d'une réaction de 6 jours à la même température. Les résidus CaH_2 et CaO sont supprimés de la phase finale de réaction après nettoyage avec une solution de 0.1 M de NH_4Cl + méthanol.

2- Diffraction des rayons X

La collecte des données de la diffraction des rayons X est faite sur le diffractomètre de poudres Bruker D8 Advance avec une géométrie Bragg-Brentano (θ - θ) en réflexion; et un détecteur Lynx Eye, en mettant la poudre dans un porte échantillon en plastique. L'enregistrement a été réalisé à température ambiante. Le domaine angulaire, le pas de mesure ; et le temps d'acquisition des diagrammes sont mentionnées dans le tableau 5-1.

Tab. 5-1 : Résumé des conditions d'enregistrement des diffractogrammes

des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_2$

| Composé (x=) | Pas | Temps | intervalle 2θ |
|--------------|-------|-------|----------------------|
| 0.25 | 0.020 | 9.3 h | 10 - 80 |
| 0.5 | 0.016 | 7.4 h | 10 - 80 |
| 0.75 | 0.018 | 6.4 h | 10 - 80 |

Les produits synthétisés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_2$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) sont analysés après broyage par la diffraction des rayons X sur poudre. La Figure 5-1 montre les diagrammes de diffraction de ces échantillons.

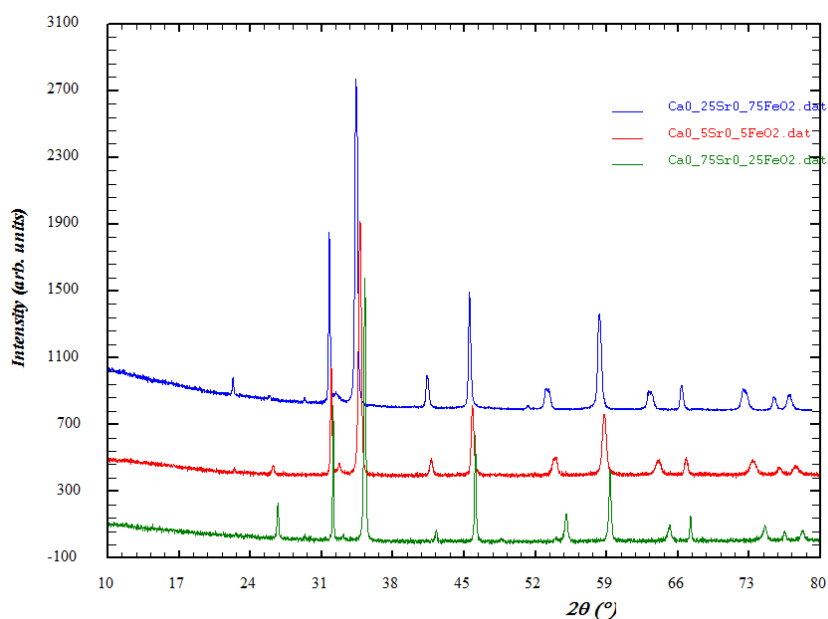


Fig. 5-1 : Diffractogramme de poudre des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_2$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) enregistré sur le diffractomètre Bruker D8 Advance.

3- Affinement structural

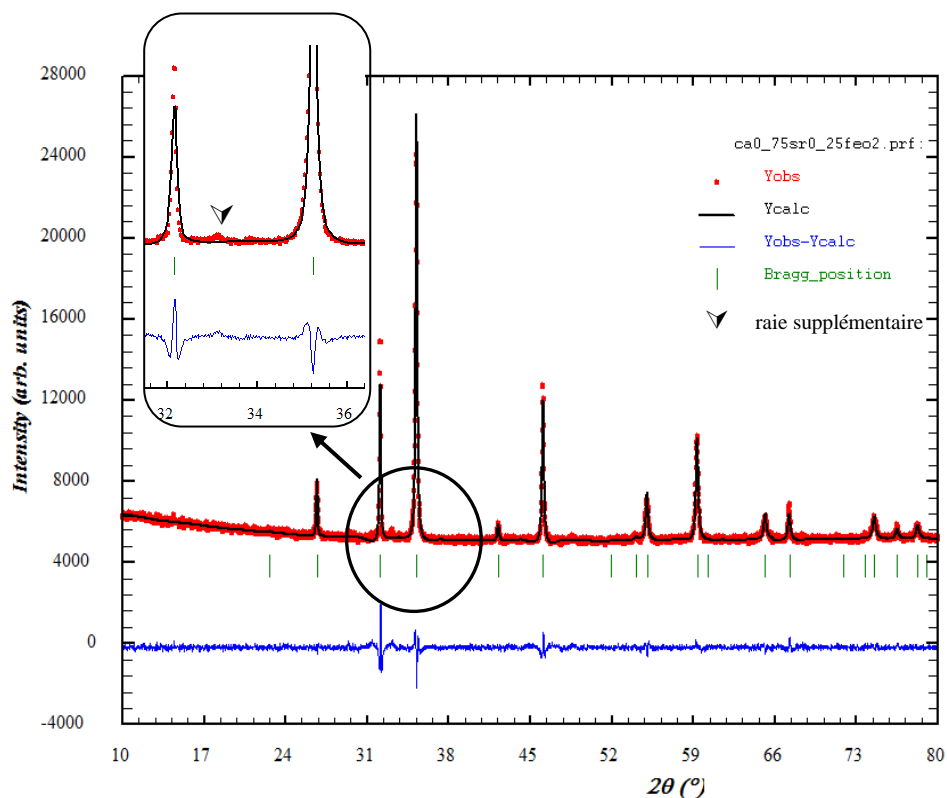
3-1- Affinements par la méthode de Le Bail

Dans un premier temps un affinement de Le Bail des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_2$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) est réalisé à partir des diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur poudre, à l'aide du programme Fullprof¹⁴⁹ et son interface graphique Winplotr¹⁵⁰. Les paramètres de maille de départ sont extraites par extrapolation de la courbe donnée par Tassel et al.¹⁵¹ (voir le tableau 5-2).

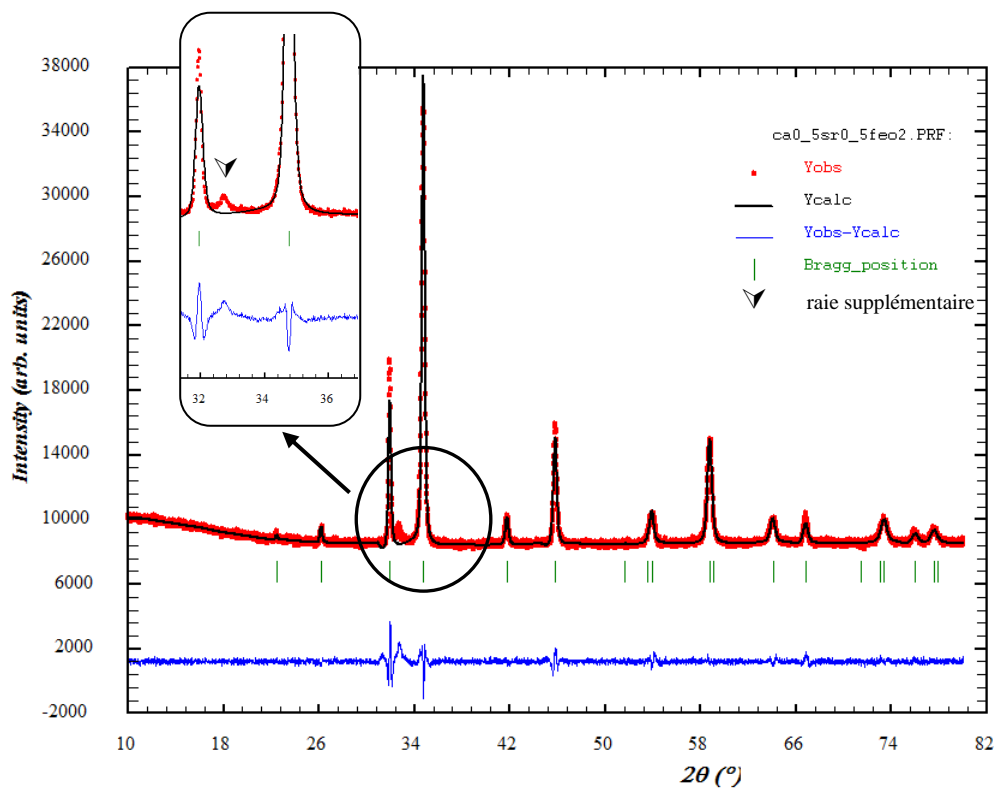
Tab. 5-2 : Paramètres de maille des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_2$ extraites par extrapolation des résultats cités par Tassel et al¹⁵¹.

| x | Paramètres de maille (Å) | | |
|------|--------------------------|----------|----------|
| | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> |
| 0.25 | 3.924 | 3.924 | 3.314 |
| 0.5 | 3.950 | 3.950 | 3.367 |
| 0.75 | 3.970 | 3.970 | 3.420 |

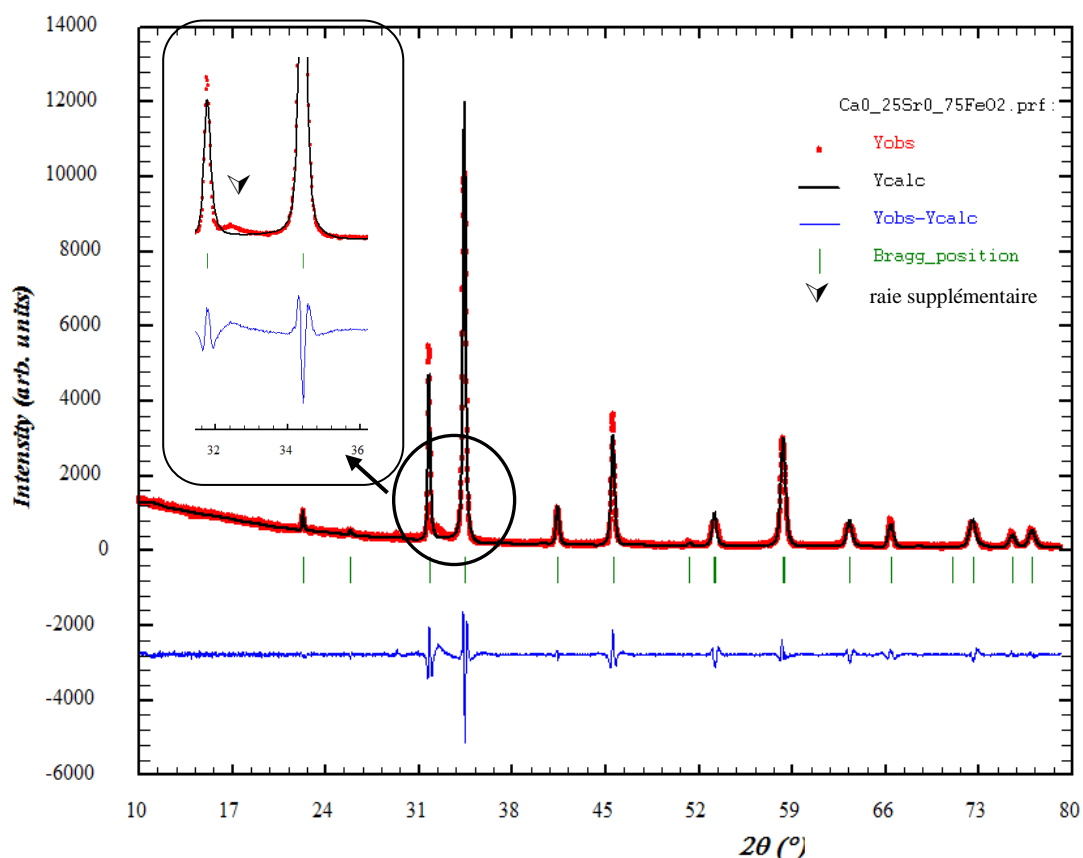
L'affinement des diffractogrammes obtenus est fait à partir du groupe d'espace quadratique $P4/mmm$.



(a) $Ca_{0.75}Sr_{0.25}FeO_2$



(b) $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_2$



(c) $Ca_{0.25}Sr_{0.75}FeO_2$

Fig. 5-2 : L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre des composés (a) $Ca_{0.75}Sr_{0.25}FeO_2$, (b) $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_2$ et (c) $Ca_{0.25}Sr_{0.75}FeO_2$. La mesure est en rouge, l'affinement de Le bail en noir et la différence entre les 2 en bleu. En vert est indiquée la position des raies.

L'affinement converge parfaitement, et l'ajustement des diffractogrammes (Figures 5-2 a, b et c) est donc satisfaisant. Cependant, les diagrammes de poudre XRD des produits avec $0.25 \leq x \leq 0.75$ finaux, sont très semblables à ceux de la structure mère pour $x = 0$ ($SrFeO_2$ ¹¹⁸), et similaires -dans l'intervalle des erreurs expérimentales- aux résultats tirés de la courbe citée par Tassel et al¹⁵¹. Une raie supplémentaire est détectée pour chaque composé $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 vers $2\theta = 33.1^\circ, 2\theta = 32.7^\circ$ et $2\theta = 32.4^\circ$ respectivement, indiquant donc la présence

d'une phase parasite. Cependant, leur très faible intensité renseigne sur leur faible pourcentage par rapport au volume total de l'échantillon.

Nous avons trouvé que cette raie correspond au pic (104) le plus intense de l'oxyde du départ Fe_2O_3 présent à cause d'une petite quantité qui n'a pas réagi, et qui cristallise dans le groupe d'espace rhomboédrique $R-3c(H)$ (Fig. 5-2a, b et c). Nous déduisons que le recuit sous atmosphère réductrice conduit à la croissance de cette phase. Les paramètres de maille affinés sont reportés dans le tableau 5-3.

Tab. 5-3: Résumé des paramètres de maille des différents composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_2$

| x | paramètres de maille (Å) | | | Volume (Å ³) |
|------|--------------------------|--------------|--------------|--------------------------|
| | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | |
| 0.25 | 3.93483 (8) | 3.93483 (8) | 3.33461 (10) | 51.629 (4) |
| 0.50 | 3.95736 (12) | 3.95736 (12) | 3.39838 (17) | 53.221 (6) |
| 0.75 | 3.97936 (12) | 3.97936 (12) | 3.44262 (18) | 54.515 (6) |

3-2- Affinements structuraux par la méthode de Rietveld

La caractérisation structurale des différentes compositions synthétisées est effectuée par la diffraction des rayons X à température ambiante comme ce fut le cas pour les composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$.

A partir du modèle obtenu précédemment, un affinement Rietveld est réalisé avec le logiciel MAUD¹⁵². Les paramètres de l'affinement sont regroupés dans le Tableau 5-4. Les diffractogrammes observés, calculés et leurs différences sont montrés sur la Figure 5-3 et les

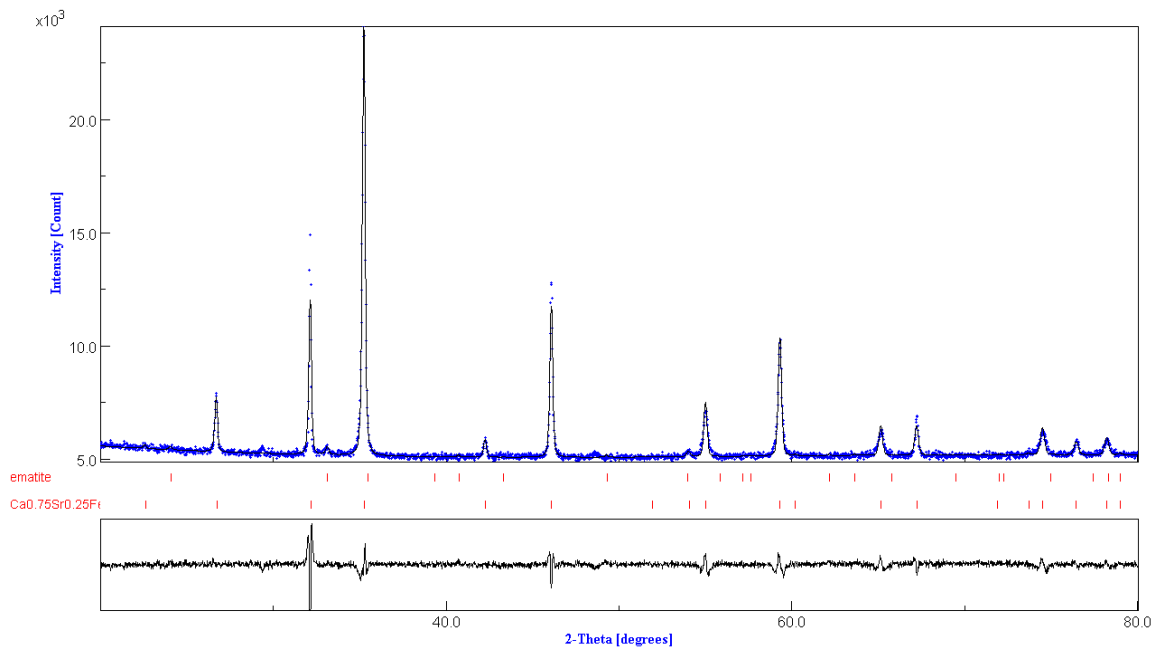
coordonnées atomiques sont reportées dans le Tableau 5-5. L'affinement Rietveld conduit à des facteurs de confiance R_{wp} et R_{Bragg} assez satisfaisant.

Tab. 5-4 : Résultats de l'affinement Rietveld des données des rayons X sur poudre pour chaque composé $Ca_{1-x}Sr_xFeO_2$

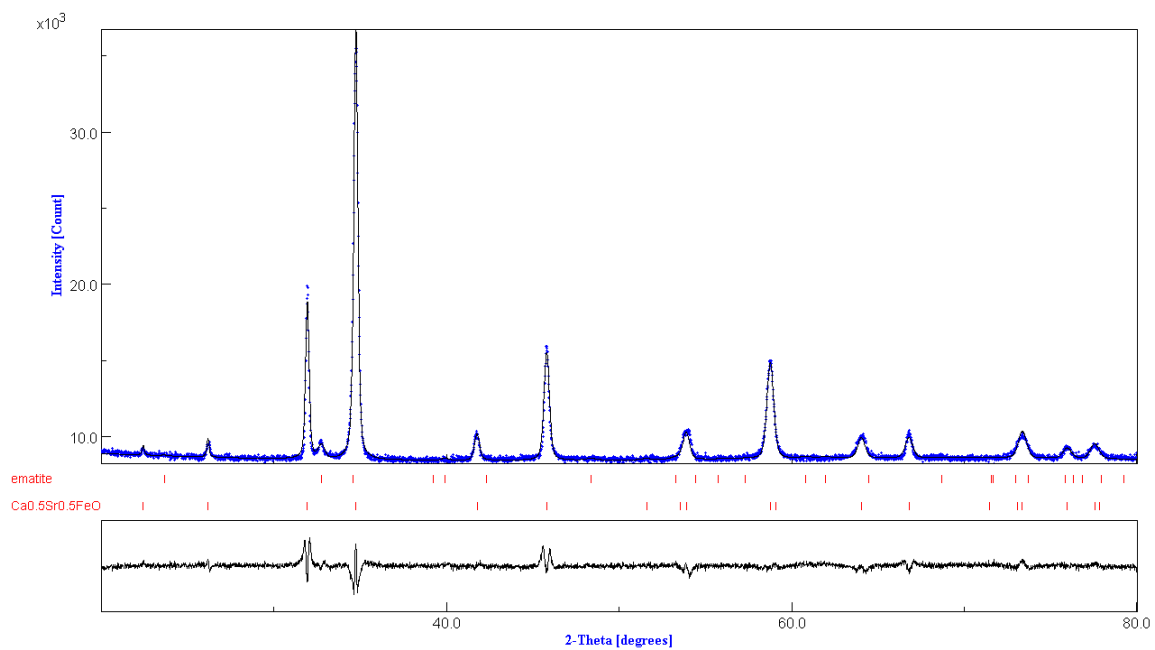
| | 0.25 | 0.50 | 0.75 |
|---|-------------|--------------|--------------|
| a (Å) | 3.93858 (7) | 3.95838 (8) | 3.98298 (10) |
| c (Å) | 3.33817 (8) | 3.39944 (10) | 3.44598 (10) |
| V (Å ³) | 51.78 | 53.27 | 54.67 |
| Occupation du Ca (Sr) | 0.25 (0.75) | 0.50 (0.50) | 0.75 (0.25) |
| $R_{wp}\%$ | 2.60 | 2.06 | 13.99 |
| $R_B\%$ | 1.62 | 1.34 | 9.92 |
| Pourcentage du volume de la trace $Fe_2O_3(\%)$ | 5.58 | 5.88 | 10.08 |

Tab. 5-5 : coordonnées atomiques

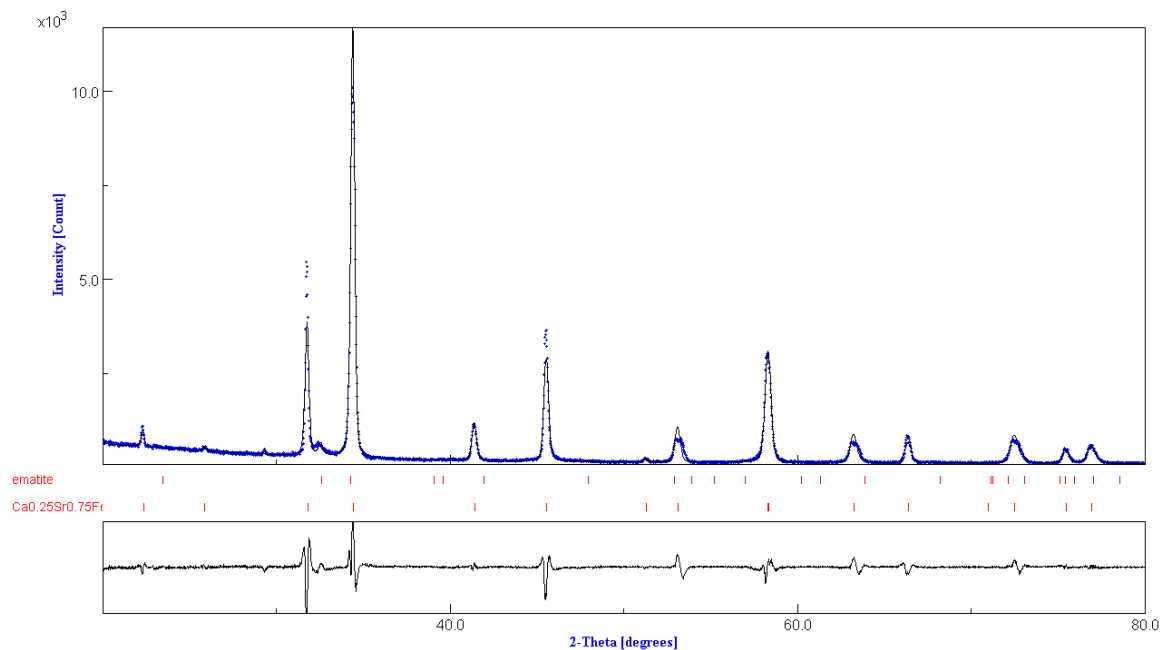
| atome | O | Fe | Ca (Sr) |
|---------------------------|--------|------|-------------|
| Position de wyckoff | $2f$ | $1a$ | $1d$ |
| x | 0.5000 | 0 | 0.5000 |
| y | 0 | 0 | 0.5000 |
| z | 0 | 0 | 0.5000 |
| $Ca_{0.75}Sr_{0.25}FeO_2$ | | | |
| Occupation | 1.0 | 1.0 | 0.75 (0.25) |
| B | 1.47 | 1.22 | 0.85 |
| $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_2$ | | | |
| Occupation | 1.0 | 1.0 | 0.5 (0.5) |
| B | 1.41 | 1.13 | 0.72 |
| $Ca_{0.25}Sr_{0.75}FeO_2$ | | | |
| Occupation | 1.0 | 1.0 | 0.25 (0.75) |
| B | 1.50 | 1.20 | 0.69 |



(a) $Ca_{0.75}Sr_{0.25}FeO_2$



(b) $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_2$



(c) $Ca_{0.25}Sr_{0.75}FeO_2$

Fig. 5-3 : Affinement Rietveld ; Diffractogrammes observé et calculé sur poudre, la courbe différence et positions des réflexions de l'échantillon

- (a) $Ca_{0.75}Sr_{0.25}FeO_2$ + la phase Fe_2O_3 .
- (b) $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_2$ + la phase Fe_2O_3 .
- (c) $Ca_{0.25}Sr_{0.75}FeO_2$ + la phase Fe_2O_3 .

Les paramètres de maille et le volume croient d'une façon continue lorsque le taux de strontium x dans la composition $Ca_{1-x}Sr_xFeO_2$ augmente (Figure 5-4). Ceci s'explique toujours par la différence des rayons ioniques : $r(Ca^{2+}) < r(Sr^{2+})$.

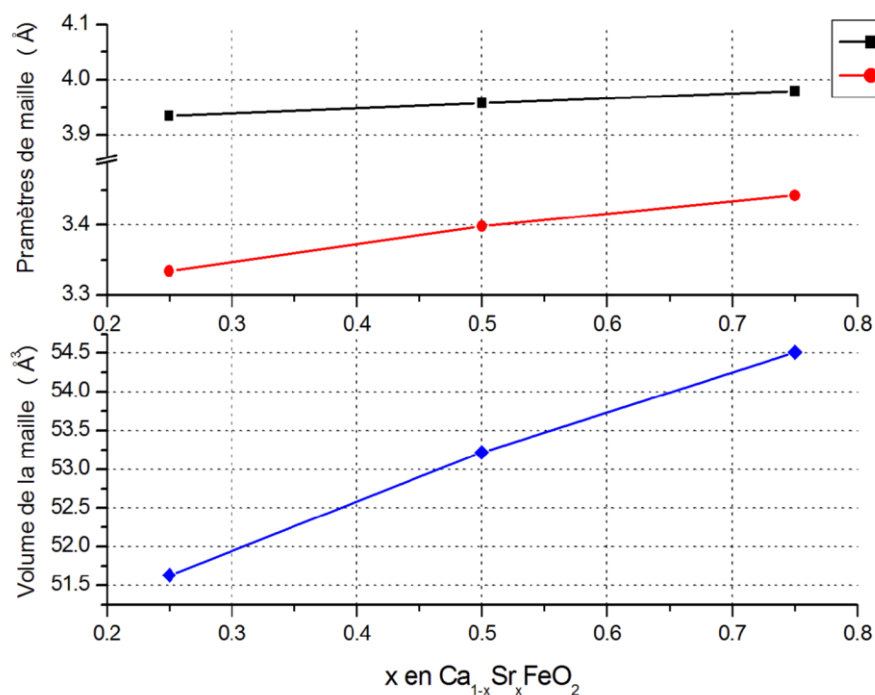


Fig. 5-4 : Evolution des paramètres et du volume de la maille en fonction du taux de substitution x dans les compositions $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_2$.

L'affinement donne alors en plus des données structurales habituelles une estimation de la taille des cristallites. Le tableau 5-6 regroupe l'ensemble des estimations des tailles moyennes des cristallites des différentes compositions affinées par la méthode de Rietveld.

Tab. 5-6 : Valeurs estimées par DRX des tailles moyennes des cristallites.

| x dans $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_2$ | 0.25 | 0.50 | 0.75 |
|---|--------|-------|--------|
| τ (Å) | 2179.0 | 852.6 | 1209.7 |

4- Description structurale

Dans cette structure les atomes Fe sur $1a$ (0, 0, 0) avec leur environnement immédiat constitué par les atomes d'O sur $2f$ (0.5, 0, 0) forment des plans carrés qui se répètent d'une manière infinie sur les deux directions a et b pour former des couches infinies $(FeO_2)_\infty$ (Fig. 5-5a). Ces couches sont séparées par les atomes $A=(Ca_{1-x}Sr_x)$ sur $1d$ (0.5, 0.5, 0.5) (Fig. 5-5b). Donc, la structure se compose d'une séquence d'empilement de ces couches infinies de réseaux carrés FeO_2 dans la direction c (Fig. 5-6). Cette nouvelle architecture observée pour la première fois dans ce type de composés, est déjà connue pour les oxydes de cuivre dans la série $ACuO_2$ (où $A = Sr, Ca$)^{153,154}. Les structures sont dessinées à l'aide du programme de visualisation structurale Diamond 2.1b¹⁵⁵.

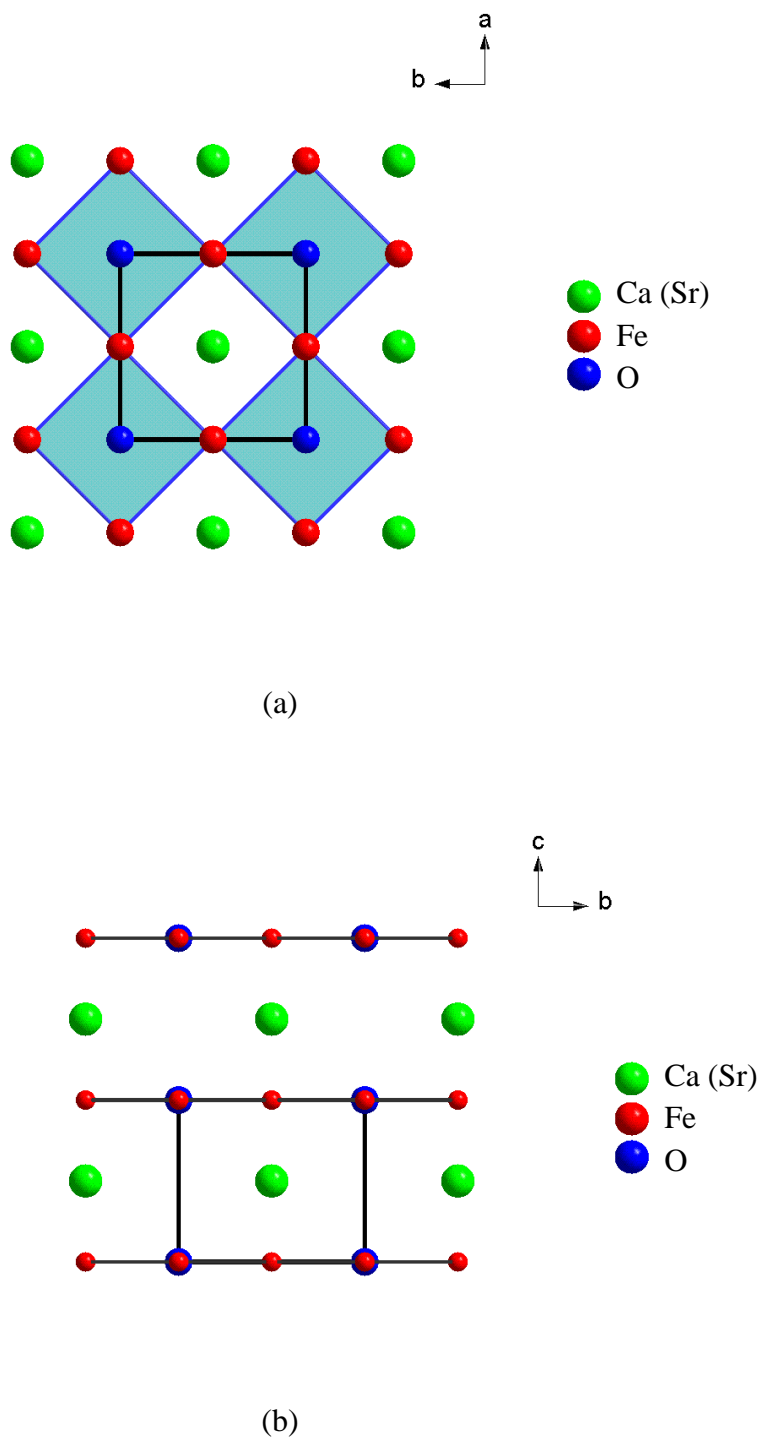


Fig. 5-5 : Projection de la structure $Ca_{1-x}Sr_xFeO_2$ suivant:

(a) l'axe c

(b) l'axe a

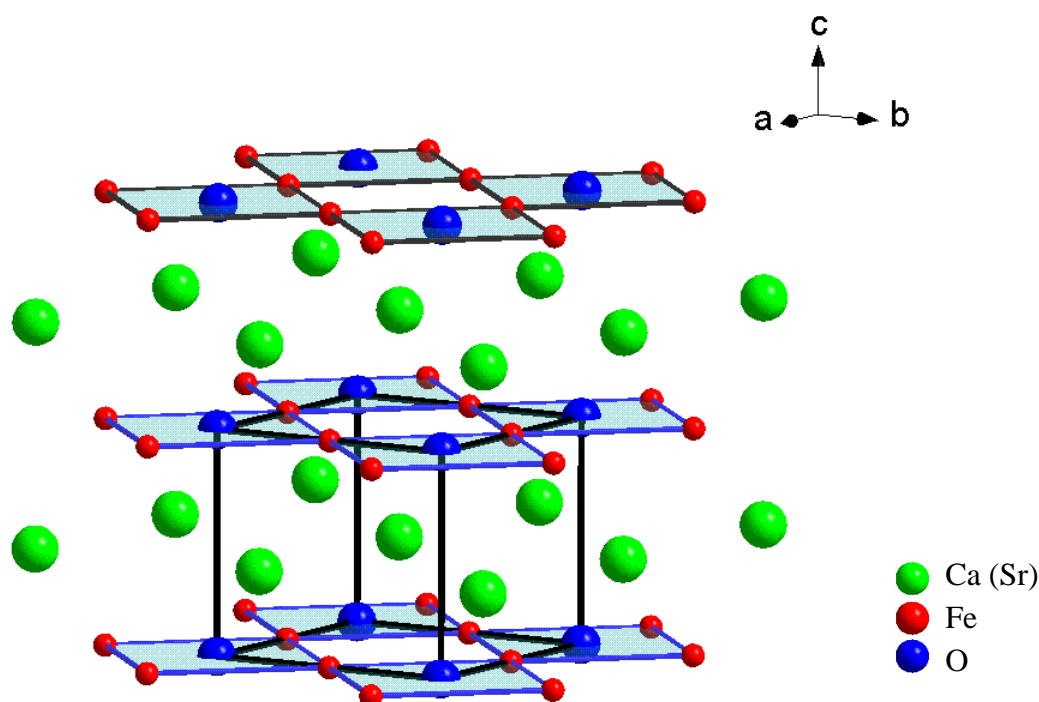


Fig. 5-6 : Vue en perspective de la structure $Ca_{1-x}Sr_xFeO_2$

Nous sommes donc devant des nouveaux composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_2$ portant une coordination inhabituelle dans ce type d'oxydes constituée par des plans carrés autour du fer pour former des couches infinies $(FeO_2)_\infty$ (Fig. 5-6). Ils sont isostructuraux avec le composé supraconducteur non dopé $SrCuO_2$.¹⁵⁶ Cette structure est appelée « *Infinite Layer* » en anglais, abrégé par les lettres IL.

Dans leur étude, Tassel et al.¹⁵¹ ont remarqué que la phase IL persiste jusqu'à 960 K pour $SrFeO_2$ et 630 K au moins pour $CaFeO_2$. Ces températures sont beaucoup plus élevées comparées à la température nécessaire pour la réaction de réduction avec CaH_2 . Cette stabilité pourrait être attribuée à l'hybridation extrêmement forte entre Fe dx^2-y^2 et O p, comme obtenu

par le résultat surprenant du petit déplacement isomérique dans la spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe des composés $SrFeO_2$ et $CaFeO_2$ ¹¹⁸. Donc, la structure IL une fois formée, pourrait être aussi structurellement rigide comme des phases thermodynamiquement stables.

Toutes ces conséquences laissent penser que c'est une caractéristique universelle pour les structures ayant ce type de coordination. Ainsi, en utilisant la réduction par l'hydrure de calcium à d'autres oxydes de fer, nous serons en mesure d'accéder à de nouveaux matériaux avec le même type de coordination qui ont des applications potentielles dans les futurs travaux, même à des températures élevées.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

À fin de mieux comprendre le rôle de l'ordre des tétraèdres sur la réactivité, nous nous étions particulièrement intéressés à la synthèse des solutions solides $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ entre les systèmes : $SrFeO_{2.5}$ (désordonné et réactif) et $CaFeO_{2.5}$ (ordonné et non réactif).

- Ce travail de recherche a eu pour objectif principal la synthèse et l'étude de la solution solide du système $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ par diffraction des rayons-X, la spectroscopie Raman, la spectroscopie Mössbauer et le MEB/EDS sur des échantillons polycristallins, obtenus par trempe de leurs solutions liquides au-dessus de 1600°C.

- Aussi ce travail a permis de développer des études ultérieures pour comprendre les mécanismes réactionnels déterminant la mobilité de l'oxygène qui est indispensable pour faire progresser l'application des piles à combustibles du type SOFC.

Le travail est structuré en trois grandes parties :

i) La synthèse des phases dérivées excédentaires soit en calcium, soit en strontium ($Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$) dans la gamme $0.25 \leq x \leq 0.75$;

ii) L'étude de leurs stabilités structurales ;

iii) L'étude des composés ($Ca_{1-x}Sr_xFeO_2$) réduits par l'agent réducteur CaH_2 .

- Le grand défi dans cette thèse est de résoudre le problème de "miscibility gap" présent dans l'intervalle] 0.3-0.7], car la synthèse classique (solution solide) n'a pas réussie de donner des composés homogènes dans cet intervalle, et plus précisément dans le cœur de cette zone qui est le composé $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5+y}$. C'est pour cette raison, nous avons synthétisé nos échantillons de formule générale $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ ($x=0.25, 0.30, 0.50, 0.70$ et 0.25) par une nouvelle méthode de synthèse dite « four à image » basée sur la technique très connue appelée « fusion de zone ».

- La disparition des raies dédoublées dans les diffractogrammes a facilité leurs affinements dans un model monophasique. L'affinement de Le bail des diffractogrammes de rayons X enregistrés à la température ambiante a montré que ces composés cristallisent dans le

groupe d'espace orthorhombique $Imma$, ce qui indique la présence du désordre dans cette structure.

- Nous avons pris en considération qu'il est probable que la technique d'analyse par diffraction des rayons X atteigne ses limites du fait qu'elle n'a pas pu distinguer des phases superposées. C'est pour cela, une étude locale utilisant l'analyse par spectroscopie Raman nous a permis de montrer clairement que la structure de ces phases est homogène. Ainsi, ce présent travail a montré l'intérêt et l'importance du couplage de deux techniques de caractérisation : la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman pour déterminer l'homogénéité de l'échantillon en question.

- Autrement, la spectroscopie Mössbauer pour le ^{57}Fe a permis, de manière sélective, d'obtenir des informations sur l'environnement chimique (l'état de valence du fer) dans une de ces solutions solides qui est le composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.5}$.

- L'analyse par EDS/MEB nous a permis d'estimer les proportions des éléments Ca, Sr et Fe dans chaque échantillon. Les valeurs expérimentales obtenues par cette technique sont en bon accord avec celles calculées avant les réactions chimiques.

- C'est la première fois que des phases homogènes de type $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+y}$ ($x=0.25, 0.30, 0.50, 0.70$ et 0.75) en poudre sont synthétisées. Par conséquent, le problème de la "miscibility gap" dans ces composés rapporté dans la littérature est résolu par cette nouvelle méthode.

- Nous avons remarqué que le traitement thermique influe sur les structures de ces composés. D'une part par la contraction du paramètre b dans les composés $\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{FeO}_{2.5+y}$, $\text{Ca}_{0.30}\text{Sr}_{0.70}\text{FeO}_{2.5+y}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{2.5+y}$, qui signifie la libération d'un petit excès d'oxygène d'où les petites valeurs de Δb . D'autre part, par l'augmentation de la taille des cristallites ce qui confirme la règle générale de la croissance de cristallites sous l'effet de la contribution d'énergie thermique par l'amélioration de la qualité de ces échantillons.

En effet, ce processus n'a pas provoqué la ségrégation des domaines, ce qui implique leurs stabilités structurales.

Conclusion générale

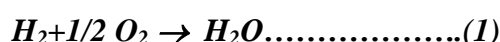
- *Le travail de cette thèse a concerné aussi la synthèse et l'étude cristallographique des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.0}$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75) en fonction du taux de dopage x . La synthèse de ces échantillons a pour but de contrôler la stabilité des échantillons en questions $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ d'une part, par leurs réductions avec l'agent réducteur CaH_2 , et valoriser leurs applications d'une autre part.*
- *L'affinement de Rietveld des diffractogrammes des rayons X enregistrés à température ambiante a montré que la symétrie des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_2$ est quadratique $P4/mmm$. En outre, les paramètres de la maille ont évolué systématiquement avec le taux de strontium.*
- *Grâce à cette technique d'analyse, nous avons détecté une phase parasite qui est peut être dû à la quantité excédentaire de l'un des réactifs initiaux (Fe_2O_3) présente, et on a obtenu une quantification des proportions de cette phase présente dans chaque échantillon.*
- *En conclusion, le travail présenté dans cette thèse ouvre la voie pour utiliser le four à image comme une technique de synthèse puissante pour résoudre le problème de "miscibility gap" dans les autres familles de composés.*
- *D'autres études sont nécessaires pour avoir une réponse sur l'existence d'une valeur critique de x , où on passe de l'ordre au désordre dans les couches FeO_x ($x=4, 6$), et étudier le type du désordre qui est très probablement d'origine dynamique, un critère important qui provoque la grande mobilité de l'oxygène.*

ANNEXE :

PILE À COMBUSTIBLE

1- Introduction

Une pile à combustible est un générateur électrochimique qui réalise de manière continue la transformation de l'énergie chimique à une énergie électrique (Fig. A-1), sans passer par la conversion préalable en énergie thermique, en produisant de l'électricité et de l'eau à partir de l'oxygène et de l'hydrogène. C'est le processus inverse de l'électrolyse de l'eau qui consiste à transformer l'énergie électrique en énergie chimique.



Dans son principe de fonctionnement, une pile à combustible ne diffère aux batteries que par le mode d'emmagasiner du combustible et du comburant (oxygène ou air). Une pile au zinc, par exemple, doit être jetée lorsque le combustible est épuisé. Dans une pile à combustible, il suffit de remplir à nouveau le réservoir de combustible (hydrogène par ex.) et d'alimenter en comburant (oxygène par ex.) pour continuer à obtenir du courant électrique.

Le méthane peut également être envisagé comme combustible, mais les performances des piles directes à méthane sont notablement inférieures à celles des piles à hydrogène. Pour activer le méthane et les composés comportant des liaisons carbone-carbone, il faut des températures de fonctionnement élevées (de l'ordre de 850°C à 1000°C).¹⁵⁷ Il est préférable donc d'utiliser ce type de combustible pour produire de l'hydrogène par réaction avec de la vapeur d'eau dans un convertisseur situé dans la pile.

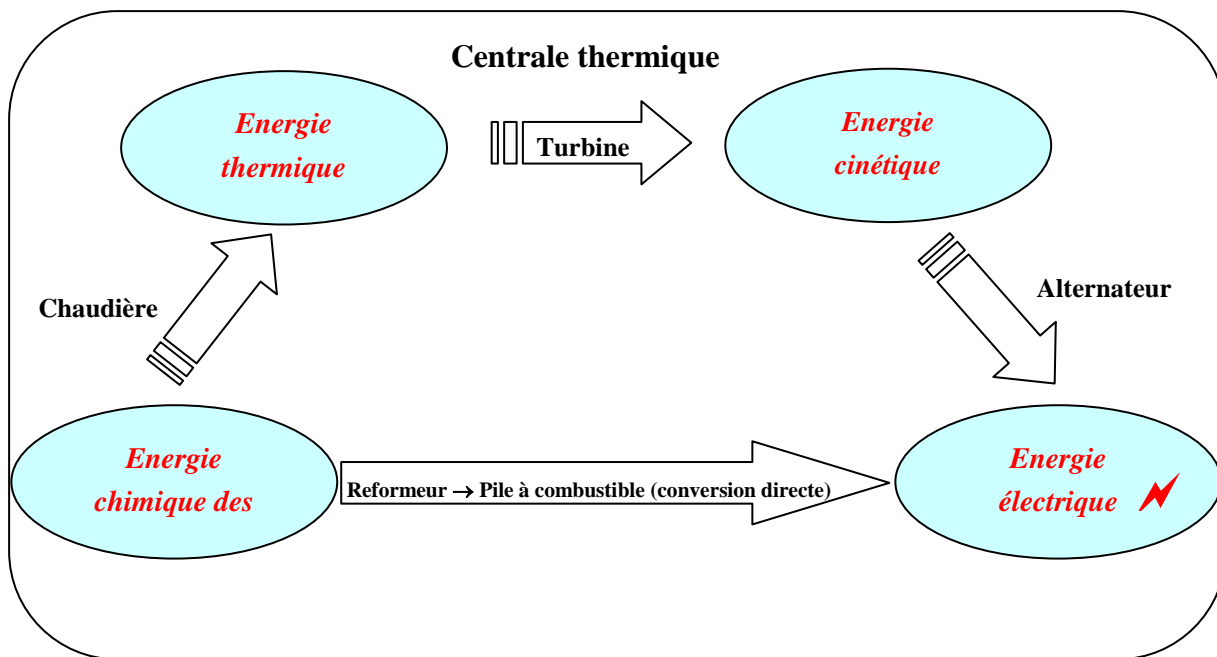
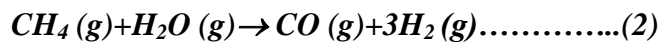
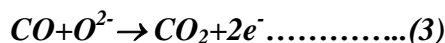


Fig. A-1: Comparaison entre les procédés direct et thermique de la production d’électricité.

Une pile à combustible peut en principe utiliser n’importe quel combustible contenant de l’hydrogène, y compris le méthanol, le gaz naturel, voire même l’essence ou le diesel. L’utilisation de combustibles carbonés dans une pile à combustible requiert généralement le passage par un reformeur pour en extraire l’hydrogène, opération qui libère en même temps des polluants, CO et CO₂ par exemple. Ainsi, le reformage du méthane (CH₄) à la vapeur obéit à la réaction chimique suivante:



On peut éliminer le monoxyde du carbone CO produit, par cette réaction chimique :



Et en produisant un courant électrique à la fois.

2- Un peu d'histoire

Ces processus énergétique sont connus depuis longtemps. L'expérience de l'électrolyse de l'eau fut réalisée pour la première fois par Sir Hemphry Davy en 1806 et ce fut Sir William Grove qui inventa la première pile à combustible 33 ans plus tard. Mais sans débouché industriel, cette invention resta méconnue durant plus d'un siècle ¹⁵⁸. C'est dans les années 30 en Suisse, qu'Emil Baur et H. Preis ¹⁵⁹⁻¹⁶¹ ont expérimenté des piles à combustible à haute température équipées d'un électrolyte à oxyde solide, en utilisant des matériaux tels que le zirconium, l'yttrium, le cérium, le lanthane et le tungstène. Ils se trouvèrent face à des problèmes de conductivité électrique et de réactions chimiques secondaires incontrôlées. Le fonctionnement de la première pile à combustible en céramique à 1000 ° C par Baur et Preis, a été atteint en 1937. Puis dans les années 40, O. K. Davtyan ^{162,163} en Russie a exploré la même voie, en y ajoutant divers additifs, sans plus de succès. Dans les années 50, divers centres de recherche aux Pays-Bas et aux Etats-Unis ont amélioré les connaissances sur la technologie des électrolytes solides. Dans les années 60, des chercheurs de Westinghouse ont réussi à faire fonctionner une cellule utilisant un oxyde de zirconium et un oxyde de calcium (1962) ¹⁶⁴⁻¹⁶⁷. C'est finalement au début des années 80 que les développements ont véritablement débutés.

3-Types de piles à combustible

Il y a plusieurs critères pour classer les piles à combustible, on peut les classer selon leur température de fonctionnement ou en se référant à leur pression de fonctionnement (pression atmosphérique). On peut aussi les distinguer par le type de combustible et/ou le type d'oxydant utilisé : réactifs gazeux (hydrogène, ammoniaque, air, oxygène), combustibles liquides (alcools, hydrazine, hydrocarbures), ou combustibles solides (par exemple, charbon, hydrures). En pratique, les piles à combustibles sont cependant généralement classés uniquement par rapport au type d'électrolyte utilisé : piles à acide phosphorique (Phosphoric

Acid Fuel Cells ou PAFC), piles alcalins (Alkaline Fuel Cells ou AFC), piles à carbonate fondu (Molten Carbonate Fuel Cells ou MCFC), piles à oxyde solide (Solid Oxyde Fuel Cells ou SOFC) et piles à membrane échangeuse de protons (Proton Exchange Membrane Fuel Cells ou PEMFC), appelées aussi piles à électrolyte polymère (Polymer Electrolyte Fuel Cell ou PEFC).

Si l'on s'intéresse à la date possible d'entrée sur le marché, on peut encore regrouper ces différents types de piles en générations successives. Tous ces types de piles à combustibles mentionnées ci-dessus sont récapitulés dans le tableau A-1.

Tab. A-1 : Principaux types de piles à combustibles. ^{157,158}

| Génération | 1ère | | | 2ème | 3ème |
|----------------------|-----------------------------------|---------------------------|---|------------------------------------|--|
| Type | Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC) | Alkaline Fuel Cells (AFC) | Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) | Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC) | Solid Oxyde Fuel Cells (SOFC) |
| Electrolyte | acide phosphorique (liquide) | potasse (liquide) | polymère (solide) | sels fondus (liquide) | céramique (solide) |
| Electrodes | Dopées Pt | Carbone, dopées Pt, Ag | Dopées Pt | nickel | Nickel et céramique oxyde solide |
| Ions actifs | H ⁺ | OH ⁻ | H ⁺ | CO ₃ ²⁻ | O ²⁻ |
| Température (°C) | 160-200 | 60-90 | 80-110 | 600-800 | 500-1000 |
| Efficacité | ~ 40% | ~ 35% | ~ 35% | >50% | >50% |
| Combustible primaire | H ₂ réformé | H ₂ | H ₂ réformé | H ₂ /CO réformé | H ₂ /CO/CH ₄ réformé |
| Gamme de puissance | 200 KW-10 MW | 1-100 KW | 1W-10MW | 500 KW – 10 MW | 100 KW – 10 MW |
| Applications | Stationnaire | Spatial Transport | Portable Transport Stationnaire | Stationnaire | Stationnaire, Transport |

On trouve encore d'autres systèmes de classification dans la littérature. L'électrolyte d'une pile alcaline peut par exemple être sous forme liquide (en solution), on parle alors de système à électrolyte mobile. Si l'électrolyte est absorbé dans un matériau poreux, tel que l'amiante, on qualifie alors le système d'immobile ou de matriciel ¹⁵⁷.

Les piles à combustible dans lesquelles de l'hydrogène gazeux est ionisé à l'anode et participe directement aux réactions donnant naissance au courant électrique sont dites directes. Les piles indirectes sont celles qui font appel à un reformeur externe pour fournir un mélange gazeux riche en hydrogène à partir de divers combustibles.

4- Facteurs déterminant des performances des piles à combustible

Les facteurs à considérer pour obtenir de bonnes performances d'une pile à combustible sont les suivants :

1- Réactivité :

L'activité des électrodes doit être élevée ;

2- Stabilité

Pas de corrosion

Pas de réactions parasites

Pas de modification de l'électrolyte

Pas d'altération des électrodes

L'hydrogène a une énergie potentielle de combustion très importante, presque trois fois supérieure à celle de l'essence ou du diesel, c'est son intérêt majeur. En outre, la pile à combustible ne rejette que de l'eau et par conséquent aucune substance polluante. Autrement, l'hydrogène est un gaz très inflammable qui doit être stocké dans des réservoirs en acier. Pour pallier cet inconvénient, il est préféré de stocker dans le véhicule un composé hydrocarboné à forte teneur en hydrogène à partir duquel on pourrait créer in situ la molécule d'hydrogène à oxyder.

5- Rendement

Le rendement énergétique d'une pile à combustible est le rapport entre l'énergie électrique produite et l'énergie thermique qui sera libérée par la création chimique d'oxydo-reduction. Ce rendement théorique est très élevé, il est par exemple d'environ 90% pour une pile SOFC. Cependant, le rendement électrique réel que l'on obtient en pratique est plus bas, car on doit prendre en considération certains phénomènes comme l'irréversibilité des réactions, les défauts d'alimentation en réactifs des électrodes et les résistances qui s'opposent au passage des charges électriques au sein de l'électrolyte et dans les électrodes.

6- Avantages du SOFC

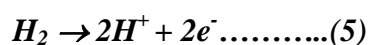
La technologie de la pile de type SOFC a été choisie à cause de plusieurs critères :

- Est actuellement le générateurs d'électricité à pile à combustible le plus efficace en cours de développement dans le monde entier ;
- Est flexible dans le choix des carburants, par exemple, le gaz naturel ;
- Ne contient pas de métaux nobles qui pourrait être posé des problèmes de disponibilité des ressources et de prix de fabrication ;
- Avoir très peu d'émissions, donc pas de danger du monoxyde de carbone dans les gaz d'échappement, lorsque tout le CO produit est converti en CO₂ à haute température de fonctionnement ;
- Avoir une durée de vie potentiel très longue (entre 40 000-80 000 h) ;
- Avoir une large variété de géométries et d'architectures parmi les quelles la technologie tubulaire ¹⁶⁸⁻¹⁶⁹, monolithique ¹⁷⁰ et plane ¹⁷¹.
- Possibilité d'utiliser le monoxyde de carbone CO comme un combustible selon l'équation chimique suivante : $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^- \dots \dots \dots (4)$

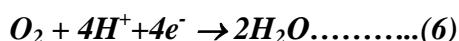
- Le contact entre les deux phases (gaz-solide) permet de réduire la corrosion et élimine tous les problèmes de la gestion de l'électrolyte.

7- Principe de fonctionnement et éléments du SOFC

La cellule élémentaire SOFC est constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte solide. Le combustible, hydrogène en général, est introduit dans le compartiment anodique où il subit une réaction d'oxydation, c'est-à-dire la perte d'électrons :



Les électrons produits passent dans le circuit électrique externe. L'oxygène est introduit dans le compartiment cathodique où il est réduit en ions oxyde O^{2-} grâce aux électrons provenant de l'oxydation. Ces ions oxyde O^{2-} diffusent à travers l'électrolyte conducteur ionique (Fig. A-2).



Lorsque le circuit extérieur de la pile est fermé par une résistance, les électrons sont véhiculés de l'anode à la cathode, créant un courant électrique.

Les matériaux utilisés pour fabriquer les différents composants d'une cellule SOFC doivent posséder des coefficients de dilatation thermique proches afin de préserver une bonne tenue mécanique des interfaces lors des cyclages thermiques de la pile. Une stabilité et compatibilité chimique à la température de fonctionnement sont requises afin d'éviter la formation de phases isolantes. Ils doivent par ailleurs être stables vis-à-vis des gaz utilisés (air et combustible).

Les caractéristiques et propriétés des différents matériaux et composants d'une pile SOFC sont décrits ci-dessous.

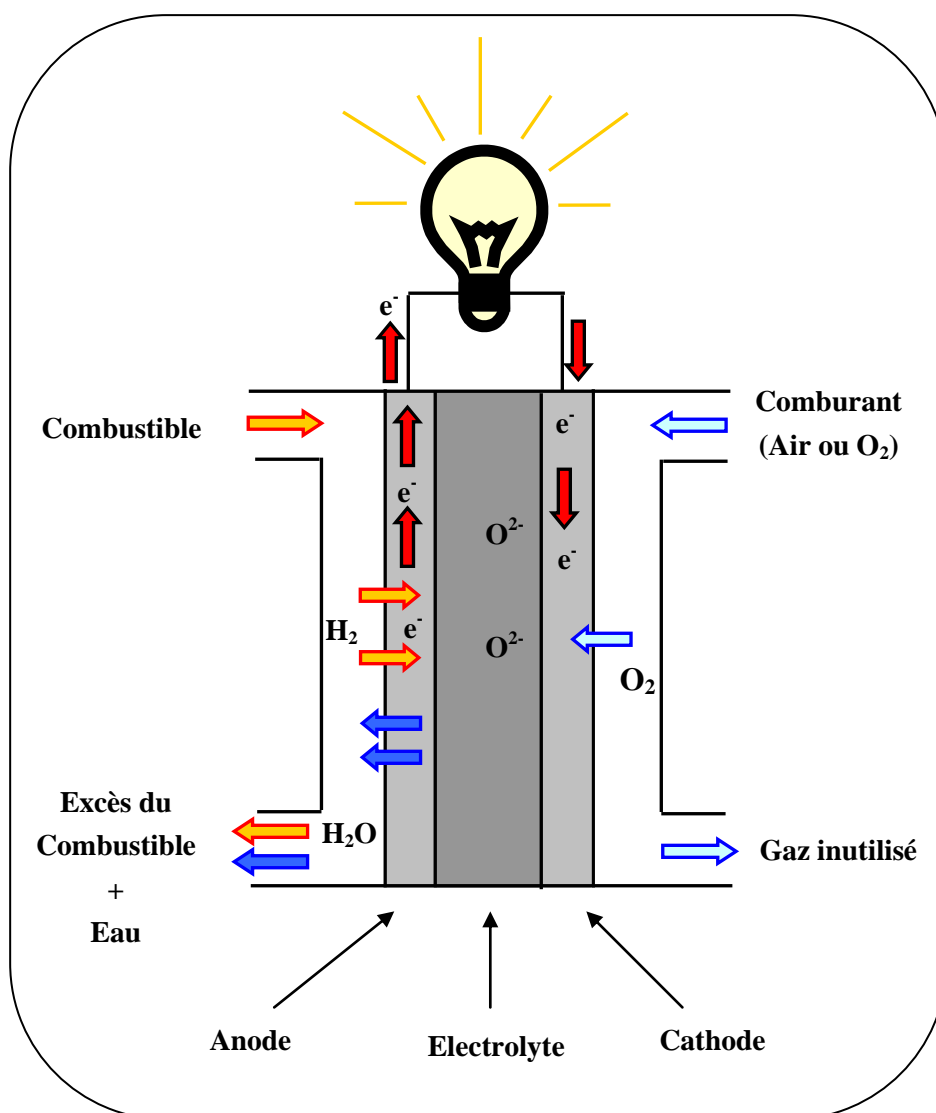


Fig. A-2 : Schéma descriptif de la pile à combustible du type SOFC.

7-1 L'électrolyte

L'électrolyte est un matériau de type oxyde solide possédant une haute conductivité ionique d'oxygène et une faible conductivité électronique; il a une bonne stabilité chimique, et il permet de conduire les ions d'oxygène de la cathode vers l'anode et de bloquer le passage des électrons afin d'éviter les courts-circuits. L'électrolyte doit être stable dans la pression atmosphérique, compatible chimiquement et thermo-mécaniquement avec les autres

composantes de la pile à la température de fonctionnement, et doit aussi être complètement dense afin d'éviter la pénétration du carburant à la cathode. Une grande stabilité dans les deux atmosphères oxydantes et réductrice à la fois, et une compatibilité de sa dilatation thermique avec les autres composantes cellulaires sont exigé aussi comme critère pour des bons électrolytes.

L'électrolyte le plus connu est la Zircone yttrée stabilisée, où les compositions les plus couramment employées sont 8% mole de Y_2O_3 -92% mole de ZrO_2 (appelé 8YSZ) pour sa haute conductivité ionique, ou 3% mole de YSZ (appelé 3YSZ) pour sa résistance mécanique.¹⁷²⁻¹⁷⁵ Cependant, des matériaux à haute conduction d'ions d'oxygène, comme la zircone Scandiée stabilisée (SSZ: Sc_2O_3 stabilisé ZrO_2), le gallate de lanthane ($LaGaO_3$)¹⁷⁶⁻¹⁷⁷, $SrFeO_{2.5}$ ^{13,178}, $SrCoO_{2.5}$ ¹ et d'autres, ont été l'objet de recherches intensives comme électrolytes autre que YSZ au cours des dernières années. Jusqu'à maintenant, le YSZ continue à être l'électrolyte le plus important. Le SSZ et $LaGaO_3$ sont des matériaux prometteurs pour l'application comme électrolytes pour le fonctionnement du SOFC à une température de 750°C et moins. Pour encore une plus basse température, dans la fourchette comprise entre 500 à 600°C, d'autres électrolytes sur la base des oxydes de cérium sont utilisés pour leur conduction ionique suffisante.

Le tableau A-2 donne un aperçu sur les avantages et inconvénients des différents matériaux d'électrolyte.

Tab. A-2: Avantages et inconvénients des candidats possibles pour l'électrolyte du SOFC ¹⁷⁹.

| Type | Avantages | Inconvénients |
|-------------|---|--|
| YSZ | <p>Excellente stabilité en milieu oxydant et en réducteur</p> <p>Excellente stabilité mécanique (en particulier pour les 3YSZ)</p> <p>Plus de 40.000 h de fonctionnement possible des piles à combustible</p> <p>Haute qualité des matières premières disponibles</p> | <p>Faible conductivité ionique (en particulier pour les 3YSZ)</p> <p>Incompatible avec certains matériaux de cathode</p> |
| LSGM | <p>Bonne compatibilité avec les matériaux de cathode</p> | <p>Faible stabilité des Phases, évaporation des Ga-à basse pO₂</p> <p>Incompatible avec NiO</p> <p>La faible stabilité mécanique</p> <p>La non disponibilité et le prix élevé de Ga</p> |
| SSZ | <p>Excellente stabilité en milieu oxydant et en réducteur</p> <p>Une meilleure stabilité à long terme que 8YSZ</p> | <p>La non disponibilité et le prix élevé de Sc</p> |

7-2 L'anode

L'anode est le siège de la réaction d'oxydation du carburant par les ions O²⁻. Les matériaux constituant l'anode doivent être stables en milieu réducteur. L'anode doit avoir une bonne conductivité électronique, ainsi qu'une bonne activité catalytique pour l'oxydation du

combustible. Elle doit avoir une microstructure poreuse pour permettre l'acheminement du gaz jusqu'aux sites de réaction et un coefficient de dilatation thermique proche de celui des autres composants de la pile.

Ce type d'électrode (l'électrode qui se situe à côté du combustible) est généralement composé d'un cermet poreux (un parfait mélange de céramique et de métaux) du nickel et de la zircone (YSZ) souvent désigné comme cermet de Ni/YSZ.^{176,180-190} Le nickel est choisi pour sa forte activité catalytique, conductivité électronique et stabilité dans les conditions de réduction, d'où la conductivité du cermet Ni/YSZ varie entre 500 et 1000 S/cm à 1000°C¹⁹¹.

En outre, d'autres matériaux sont sous étude intensive, les cermets à base de cobalt ont été envisagés.^{192,193} Par rapport au nickel, le cobalt résiste à l'atmosphère réductrice et reste non oxydé.

7-3 La cathode

Le fonctionnement à haute température limite le choix des matériaux appropriés pour SOFC.

Les principales fonctions de la cathode sont :

- 1- Une forte activité électrocatalytique pour la réduction de l'oxygène.
- 2- Pour servir comme un collecteur de courant.

Trois autres exigences du matériel de la cathode sont¹⁹⁴:

- 1- La stabilité dans l'environnement thermique et électrochimique,
- 2- Devrait être peu coûteux,
- 3- Une conductivité électrique élevée ($\geq 100 \text{ S.cm}^{-1}$).

Il faut également noté que la cathode possède une porosité suffisante pour permettre le transport de l'oxygène gazeux vers les sites réactifs.

Les cathodes les plus couramment utilisés dans les SOFC sont des matériaux perovskites poreux, car les Perovskites sont les oxydes ayant la propriété relativement bonne de conduction électronique à haute température en atmosphère oxydant. Et plus précisément les manganites de lanthane dopés au strontium (LSM), les cobaltites de lanthane dopés au strontium (LSC), et récemment les ferrites de lanthane dopé au strontium (LSF) et même le LSCF. Les deux derniers ne sont pas seulement de bons conducteurs électroniques mais aussi de bons conducteurs ioniques.^{176,195-201} Les composés $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ¹⁹⁴ montrent aussi une bonne conductivité ionique et électronique. L'abaissement de la température de fonctionnement du SOFC semble assurer la stabilité de la cathode²⁰².

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [1] R. Le Toquin, W. Paulus, A. Cousson, C. Prestipino and C. Lamberti, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 13161-13172.
- [2] A. Nemudry, P. Weiss, I. Gainutdinov, V. Boldyrev and R. Schöllhorn, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2403.
- [3] R. E. Schaak and T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1455.
- [4] P. Berastegui, S.-G. Eriksson, S. Hull, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 303-314.
- [5] H. Krüger, V. Kahlenberg, *Acta Cryst.* B61 (2005) 656-662.
- [6] A.L. Shaula, Y.V. Pivak, J.C. Waerenborgh, P. Gaczyński, A.A. Yaremchenko, V.V. Kharton, *Solid State Ionics* 177 (2006) 2923-2930.
- [7] J. Berggren, *Acta Chem. Scand.* 25 (1971) 3616-3624.
- [8] T. Takeda, Y. Yamaguchi, S. Tomiyoshi, M. Fukase, M. Sugimoto, H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* 24 (1968) 446-452.
- [9] J. P. Hodges, S. Short, J.D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S.M. Mini, C.W. Kimball, *J. Solid State Chem.* 151 (2000) 190-209.
- [10] C. Greaves, A.J. Jacobson, B.C. Tofield, B.E.F. Fender, *Acta Cryst.* B31 (1975) 641-646.
- [11] M. Schmidt, S.J. Campbell, *J. Solid State Chem.* 156 (1999) 292-304.
- [12] M. Harder, H.Z. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 464 (1980) 169-175.
- [13] W. Paulus, H. Schober, S. Eibl, M. Johnson, T. Berthier, O. Hernandez, M. Ceretti, M. Plazanet, K. Conder, and C. Lamberti, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (47) (2008) 16080-16085.
- [14] R. M. Hazen, *Sci. Am.* 6 (1988) 52.
- [15] R. H. Mitchell, *Perovskites modern and ancient*. ISBN 0-9689411-0-9, (2002) *Almaz Press*.
- [16] R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* 37 (1954) 581.
- [17] V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII*, *Skr. Nor. Vidensk.-Akad.* 1, (1926) 1.

- [18] V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VIII. Skr. Nor. Vidensk.-Akad.* 1, (1927) 1.
- [19] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32, (1976) 751-767.
- [20] J. J. Lander, *Acta Cryst.* 1, (1967) 1948.
- [21] L. Katz and R. Ward, *Inorg. Chem.* 3(2), (1964) 205.
- [22] P. C. Donohue, L. Katz and R. Ward, *Inorg. Chem.* 4, (1965) 306.
- [23] S-T. Hong and A.W. Sleight, *J. solid state chem.* 128 (1997) 251.
- [24] J. T. Rijssenbeek, R. Jin, Yu. Zadorozhny, Y. Liu, B. Batlogg and R. J. Cava, *Phys Rev B*, 59 (1999) 4561.
- [25] C. -Q. Jin, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, Q.Q. Liu, J.G. Zhao, L.X. Yang, Y. Yu, R.C. Yu, T. Katsura, A. Shatskiy and E. Ito, *PNAS*, 105 (20) (2008) 7115.
- [26] R. L. Cook, A.F. Sammells, *Solid State Ionics* 45 (1991) 311.
- [27] A. F. Sammells, R.L. Cook, J.H. White, J.J. Osborne and R.C. MacDuff, *Solid State Ionics* 52 (1992) 111.
- [28] H. Hayashi, H. Inaba, M. Matsuyama, N.G. Lan, M. Dokiya and H. Tagawa, *Solid State Ionics* 122 (1999) 1-15.
- [29] T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 3801.
- [30] T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, *Solid State Ionics* 79 (1995) 147.
- [31] K. Nomura and S. Tanase, *Bull. Osaka Nat. Res. Inst.* 46 (1995) 8.
- [32] K. Nomura and S. Tanase, *Solid State Ionics* 98 (1997) 229.
- [33] K. Huang, M. Feng and J.B. Goodenough, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1100.
- [34] T. Ishihara, H. Furutani, M. Honda and Y. Takita, *The 6th Symposium on Solid Oxide Fuel Cells in Japan, Extended Abstracts*, (1997) p. 81.
- [35] P. Norby, E. Krogh Andersen and N. H. Andersen, *J. Solid State Chem.* 119 (1995) 191.
- [36] S. Quezel-Ambrunaz, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist.* 91 (1968) 339.
- [37] J. G. Bednorz and K.A. Müller, (1987) *Nobel lecture*.
- [38] A. S. Bhalla, R. Guo, and R. Roy, *Materials Research Innovations*, 4, 1 (2000), 3-26.

- [39] N. Ramadass, *Material Science and Engineering*, 36, 2, (1978) 231-239.
- [40] D.M. Smyth, *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mater.* 18, 1-3, (1989) 355-375.
- [41] S. Jiang, D. Zhou, S. Gong and W. Lu, *Sensors and Actuators A: Physical*, 69, 1 (1998) 1-4.
- [42] J. Inoue and S. Maekawa, *Mater. Sci. Eng. B*, 31, 1-2, (1995) 193-197.
- [43] P. J. Gellings and H.J.M. Bouwmeester, *Catal. Today*, 12, (1992) 1-105.
- [44] S. Jin, T.H Tiefel, M.McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, and L.H. Chen, *Science*, 264 (1994) 413.
- [45] R. M. Kusters, J. Singleton, D.A. Keen, R. McGreevy and W. Hayes, *Physical B* 155 (1989) 362.
- [46] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai and Y. Kozono, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 1990.
- [47] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 2331.
- [48] Y. Tokura, A. Urushbara, T. Kimura, Y. Morimoto, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 63 (1994) 3931.
- [49] J. L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal, P. Lacorre and J.B. Torrance, *Phys. Rev. B*, 46(8) (1992) 4414.
- [50] G. Demazeau, C. Parent, M. Pouchard and P. Hagenmüller, *Mat. Res. Bull.* 7 (1972) 913.
- [51] D. D. Sarma, N. Shanthi and P. Mahadevan, *J. Phys. Condens. Matter*, 6 (1994) 10467.
- [52] J. G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Physik B Condensed Matter*, 64(2) (1986) 189.
- [53] W. K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, 58 (1987) 908.
- [54] M. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutom and A. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) L209.
- [55] Z. Z. Sheng and A.M. Hermann, *Nature*, 332 (1988) 138.
- [56] T. Ekström, M. Parmentier, R.J.D. Tilley, *J. Solid State Chem.*, 34 (1980) 397-404.
- [57] T. Ekström, R.J.D. Tilley, *J. Solid State Chem.* 24 (1978) 209-218.

- [58] T. Ekström, R.J.D. Tilley, *J. Solid State Chem.* 19 (1976) 227-233.
- [59] T. Ekström, R.J.D. Tilley, *Mat. Res. Bul.*, 9 (1974) 705-713.
- [60] R. Clarck, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1550.
- [61] M. Sato, B.H. Grier, G.Sirane and T.Akahane, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 6876.
- [62] H. Kasper, *Rev. Chim. Mineral.* 4 (1967) 759.
- [63] E. J. Felten, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29 (1967) 1168 .
- [64] V. Propach et D. Reinen, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 369 (1969) 278.
- [65] J. M. Longo & A.W. Sleight, *Mater. Res. Bull.* 10 (1975) 1273.
- [66] H. Vincent, B. Bochu, J.J. Aubert, J.C. Joubert and M. Marezio, *J. Solid State Chem.*, 24, 3-4, (1978) 245-253.
- [67] F. S. Razavi, Z. Altounian and W.R. Datars, *Solid State Comm.*, 28 (1978) 217.
- [68] J. E. Jørgensen, J.D. Jørgensen, B. Batlogg, J.P. Remeika and J.D. Axe, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 4793.
- [69] J. E. Schirber and B. Morosin, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 1485.
- [70] S. N. Ruddlesden and P. Popper, *Acta. Cryst.* 10 (1957) 538.
- [71] S. N. Ruddlesden and P. Popper, *Acta. Cryst.* 11 (1958) 54.
- [72] D. Schlom, C.D. Theis, M.E. Hawley, *Ceram Transac*, 86 (1998) 41.
- [73] J. P. Attfield, *Int. J. Inorg. Mat.* 3, (2001) 1147.
- [74] P. A. Cox, Transition metal oxides, ISBN 0-19-855570-9, (1992) Clarendon Press, Oxford.
- [75] E. O. Wollan and W.C. Koehler, *Phys. Rev.* 100(2) (1955) 545.
- [76] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, 100 (1955) 564.
- [77] J. Sólyom, Fundamentals of the Physics of Solids: Structure and Dynamics, Springer, (2007) Traduit par Attila Piróth.
- [78] P. G. Radaelli and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 094408.
- [79] A. Maignan, S. Hébert, V. Caignaert, V. Pralong and D. Pelloquin, *J. Solid State Chem*, 178 (2005) 868.
- [80] E. Dagotto, *Science*, 309 (2005) 257.

- [81] A. Moreo, S. Yunoki and E. Dagotto, *Science*, 283 (1999) 2034.
- [82] V. V. Kharton, I.P. Marozau, N.P. Vyshatko, A.L. Shaula, A.P. Viskup, E.N. Naumovich, F.M.B. Marques, *Mat. Res. Bull.* 38 (2003) 773.
- [83] C. A. J. Fisher, M.S. Islam, and R.J. Brook, *J. Solid State Chem.* 128 (1997) 137.
- [84] C. A. J. Fisher, M.S. Islam, *Solid State Ionics* 118 (1999) 355.
- [85] S. A. Speakerman, J.W. Richardson, B.J. Mitchell and S.T. Misture, *Solid State Ionics*, 149 (2002) 247.
- [86] J. -C. Grenier, Ea. Norbert, M. Pouchard, P. Hagemuller, *J. Solid State Chem.* 58 (1985) 243-252.
- [87] V. L. Kozhevnikov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, E.B. Mitberg, K.R. Poeppelmeier, *J. Solid State Chem.* 158 (2000) 320.
- [88] K. R. Poeppelmeier, M.E. Leonowicz and J.M. Longo, *J. Solid State Chem.*, 44 (1982) 89.
- [89] T. Moriga, O. Usaka, T. Imamura, I. Nakabayashi, I. Matsubara, T. Kinouchi, S. Kikkawa and F. Kanamaru, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 67 (1994) 687.
- [90] J. T. Vaughey, J.B. Wiley and K.R. Poeppelmeier, *Z. Anorg. Allg. Chemie*, 598(1) (1991) 327.
- [91] J. B. Wiley, M. Sabat, S.-J. Hwu, K.R. Poeppelmeier, A. Reller and T. Williams, *J. Solid State Chem.* 88(1) (1990) 250.
- [92] A. J. Wright, H.M. Palmer, P. A. Anderson and C. Greaves, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 978.
- [93] O. H. Hansteen, H. Fjellvåg and B.C. Hauback, *J. Sol. Stat. Chem.* 141 (1998) 411.
- [94] S. Lambert, H. Leligny, D. Grebille, D. Pelliquin and B. Raveau, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1818.
- [95] F. Lindberg, Thèse de doctorat (2006) Stockholm University.
- [96] W. O. Hansen, L.T. Brownmiller and R.H. Bogue, *J. American Chem. Soc.* 50 (1928) 396.
- [97] E. F. Bertaut, P. Blum, A. Sagnières, *Acta Cryst.* 12 (1959) 149.

- [98] A. A. Colville and S. Geller, *Acta Cryst. B*, 28 (1972) 3196.
- [99] A. M. Abakumov, M.G. Rozova, B.Ph. Pavlyuk, M.V. Lobanov, E.V. Antipov, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, O.L. Ignatchik, E.A. Ovtchenkov, Yu. A. Kosharov and A.N. Vasil'ev, *J. Solid State Chem.* 160 (2) (2001) 353.
- [100] A. M. Abakumov, M.G. Rozova, B.Ph. Pavlyuk, M.V. Lobanov, E.V. Antipov, O.I. Lebedev, G. van Tendeloo, D.V. Sheptyakov, A.M. Balgurov and F. Bourée, *J. Sol. Stat. Chem.* 158 (2001) 100.
- [101] A. Colville and S. Geller, *Acta Cryst. B* 27 (1971) 2311.
- [102] R. Arpe, Hk. Müller-Buschbaum and R.V. Schenck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 410 (1974) 97.
- [103] T. Takeda, Y. Yamaguchi and H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* 33 (1972) 970.
- [104] P. S. Casey, D. Barker, M. A. Hayward, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 1375.
- [105] V. Kahlenberg and R.X. Fischer, *J. Euro. Mineral.* 12 (2000) 129.
- [106] S. Ya. Istomin, S.V. Abdyusheva, G. Svensson and E.V. Antipov, *J. Solid State Chem.* 177(11) (2004) 4251.
- [107] P. D. Battle, T.C. Gibb and P. Lightfoot, *J. Sol. State Chem.* 76 (1988) 334.
- [108] F. Lindberg, S. Ya. Istomin, P. Berastegui, G. Svensson, S.M. Kazakov and E.V. Antipov, *J. Solid State Chem.*, 173 (2003) 395.
- [109] W. T. A. Harrison, T.H. Lee, Y.L. Yang, D.P. Scarfe, L.-M. Liu and A.J. Jacobson, *Mat. Res. Bull.* 30(5) (1995) 621.
- [110] R. von Schenk and H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allgem. Chemie*, 395 (1973) 280.
- [111] G. J. Redhammer, G. Tippelt, G. Roth and G. Amthauer, *Am. Mineral.* 89 (2-3) (2004) 405.
- [112] V. Caignaert, F. Millange, M. Hervieu, E. Suard and B. Raveau, *Solid State Com.*, 99, (3) (1996) 173.
- [113] Y. Takeda, K. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, N. Nakayama, Y. Bando, *J. Solid State Chem.* 63 (1986) 237.
- [114] J. Mizusaki, M. Okayasu, S. Yamauchi, K. Fueki, *J. Solid State Chem.* 99 (1992) 166.

- [115] S. Nakamura and S. Iida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 (1995) L291.
- [116] K. Fournes, Y. Potin, J.C. Grenier, D. Demazeau and M. Pouchard, *Solid State Commun.*, 62 (1987) 239.
- [117] J. B. MacChesney, R. C. Sherwood, and J.F. Potterq, *J. Chem. Phys.*, 43 (6) (1965) 1907.
- [118] Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter & W. Paulus, *Nature*, 450 (2007) 1062-1065.
- [119] C. A. J. Fisher and M. Saiful Islam, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 3200.
- [120] H. D'Hondt, A.M. Abakumov, J. Hadermann, A.S. Kalyuzhnaya, M.G. Rozova, E.V. Antipov and G. Van Tendeloo, *Chem. Mater.*, 20 (22) (2008) 7188.
- [121] A. M. Abakumov, M. G. Rozova, E. V. Antipov, *Russ. Chem. Rev.*, 3 (2004) 847.
- [122] A. M. Abakumov, A. M. Alekseeva, M. G. Rozova, E. V. Antipov, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, *J. Solid State Chem.* 174 (2003) 319.
- [123] S. Shin, M. Yonemura and H. Ikawa, *Mat. Res. Bull.*, 13 (1978) 1017.
- [124] S. Shin, M. Yonemura and H. Ikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52 (1979) 947.
- [125] E. F. Bertaut, P. Blum, and G. Mangano, *CR Acad. Sci.* 244 (1957) 2944.
- [126] D. K. Smith, *Acta Cryst.* 15 (1962) 1146.
- [127] A. A. Colville, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 26 (1970) 1469.
- [128] J. C. Grenier, G. Shiffmacher, P. Caro, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* 20 (1977) 365.
- [129] N. L. Ross, R. J. Angel, and F. Seifert, *Phys. Earth Planet. Inter.* 129 (2002) 145.
- [130] N. L. Ross, R.J. Angel, J. Kung, and T.D. Chaplin, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 718 (2002) D2.4.
- [131] H. D. Zhou and J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 3679.
- [132] T. C. Gibb, A. J. Herod, D. C. Munro, and N. H. Peng, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 1909.
- [133] W. Woermann, W. Eysel & T. Hahn, Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cem. I (1968) 54.
- [134] V. Kahlenberg, R. X. Fischer, C. Weidenthaler & T. Zeiske, 17th General Meeting of the International Mineralogical Association, (1998) Toronto.

- [135] A.L. Shaula, V.V. Kharton, N.P. Vyshatko, E.V. Tsipis, M.V. Patrakeeve, F.M.B. Marques and J.R. Frade, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 489.
- [136] V. V. Kharton, A.A. Yaremchenko, A.P. Viskup, M.V. Patrakeeve, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, F.M. Figueiredo, A.L. Shaula, E.N. Naumovich and F.M.B. Marques, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) E125.
- [137] V. V. Kharton, A.A. Yaremchenko, M.V. Patrakeeve, E.N. Naumovich and F.M.B. Marques, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 1417.
- [138] J. A. Kilner and R.J. Brook, *Solid State Ionics* 6 (1982) 237.
- [139] V. V. Kharton, A.L. Shaula, E.N. Naumovich, N.P. Vyshatko, I.P. Marozau, A.P. Viskup and F.M.B. Marques, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) J33.
- [140] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, *Solid State Ionics* 52 (1992) 43.
- [141] A. Nemudry, A. Rogatchev, I. Gainutdinov and R. Schöllhorn, *J. Solid State Electrochem.* 5 (2001) 450-458.
- [142] C. B. Jurca, Thèse de doctorat (2004) Université de Paris XI- France.
- [143] A. Le Bail, H. Duroy & J.L. Fourquet, *Mat. Res. Bull.* 23 (1988) 447-452.
- [144] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 2 (1969) 65.
- [145] S. Ghosh, N. Kamaraju, M. Seto, A. Fujimori, Y. Takeda, S. Ishiwata, S. Kawasaki, M. Azuma, M. Takano, A.K. Sood, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 245110-245116.
- [146] G. Etchegoyen, Thèse de doctorat (2005) Université de Limoges - France.
- [147] J. -P. Eymery, and J. Teillet, Spectrométrie Mössbauer, *Traité Analyse chimique et Caractérisation, Technique de l'Ingénieur*, P2600 - 1 à P2600 - 19.
- [148] C. Janot, *Pure & Appl. Chem.*, 48 (1976) 53-64.
- [149] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* 192 (1993) 55-69.
- [150] T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: A Windows tool for Powder Diffraction Pattern Analysis *Materials Science Forum* vols. 378-381 (2001) 118-123.
- [151] C. Tassel, T. Watanabe, Y. Tsujimoto, N. Hayashi, A. Kitada, Y. Sumida, T. Yamamoto, H. Kageyama, M. Takano, and K. Yoshimura, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (12), (2008) 3764-3765.

- [152] L. Lutterotti, M. Bortolotti, G. Ischia, I. Lonardelli and H.-R. Wenk, "Rietveld texture analysis from diffraction images", *Z. Kristallogr., Suppl.* 26, (2007) 125-130.
- [153] T. Siegrist, S. M. Zahurak, D. W. Murphy & R. S. Roth, *Nature* 334, (1988) 231-232.
- [154] M. Takano, Y. Takeda, H. Okada, M. Miyamoto, & T. Kusaka, *Physica C* 159, (1989) 375-378.
- [155] W. Pennington, *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 1028-1029.
- [156] C.L. Teske, H. Z. Mueller-Buschbaum, *Anorg. Allg. Chem.* 379 (1970) 234-241.
- [157] G. Sarlos, P-A. Haldi, P. Verstraete and R. Walther, Systèmes énergétiques: Offre et demande d'énergie : méthodes d'analyse, *PPUR presses polytechniques*, (2003) 874 pages.
- [158] B. Wiesenfeld, L'énergie en 2050: Nouveaux défis et faux espoirs, *EDP Sciences Editions*, (2006) 221 pages.
- [159] E. Baur and H. Preis, *Z. Electrochem.*, 43 (1937) 727.
- [160] E. Baur and H. Preis, *Z. Electrochem.*, 44 (1938) 695.
- [161] E. Baur, *Bull. Schweiz. Electrochem. Verein*, 30 (1939) 478.
- [162] O.K. Davtyan, *Bull. Acad. Sci. USSR Class Sci. Technol.* 1 (1946) 107-114.
- [163] O.K. Davtyan, *Bull. Acad. Sci. USSR Class Sci. Technol.* 2 (1946) 215-218.
- [164] F.T. Bacon, *BEAMA J.* 6 (1954) 61.
- [165] F.T. Bacon, *Electrochem. Acta*, 14, (1969) 569.
- [166] F.T. Bacon, in *Fuel Cells* (G.T. Young, ed.) Reinhold, New York, (1960) pp. 51-77.
- [167] A.M. Adams, F. T. Bacon and R. H. Waston, in ed. *Fuel Cells* (W. Mitchell, Jr., ed.) (Academic Press, New York, 1963), pp. 130-192.
- [168] F.J. Rohr, in *Proc. Worksho on High Temperature Solid Oxide Fuel Cells* (H.S. Isaacs, S.Srinivasan and I.L. Harry, eds.) (1977) p. 122.
- [169] W.G. Parker, in *Proc. 25th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf.*, Vol. 3 (P.A. Nelson, W.W. Schertz and R.H. Till, eds.) American Institute of Chemical Engineers, New York, (1990) p. 213.

- [170] N. Q. Minh, C.R. Home, F.S. Liu, D.M. Moffatt, P.R. Staszak, T.L. Stillwagon, in Proc. 25th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf., Vol. 3 -P.A. Nelson, W.W. Schertz and R.H. Till, eds.- American Institute of Chemical Engineers, New York, (1990) p. 230.
- [171] M. Dokiya, N. Sakai, T. Kawada, I. Yokoawa, T. Iwata and M. Mori, in Proc. First Int. Symp. On Solid Oxide Fuel Cells -S.C. Singhal, eds.- Electrochemical Society Inc. (1989) p. 325.
- [172] J. J. Helble, *J. Aerosol. Sci.* 29 (1998) 721.
- [173] S. C. Singhal, *Solid State Ionics* 152 (2002) 405.
- [174] N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 563.
- [175] S. P. S. Badwal, *Solid State Ionics* 52 (1992) 23.
- [176] H. Kawamoto, *science & technology trends*, 26 (2008) 52.
- [177] H. Kawamoto, *J. Soc. Mater. Sci. , Japan*, 50, (5) (2001) 550.
- [178] W. Paulus, R. Le Toquin, T. Berthier, O. Hernandez, M. Ceretti, A. Cousson, C. Prestipino, C. Lamberti, S. Eibl, H. Schober, M. Johnson, T. Hansen, *ILL, SCIENTIFIC HIGHLIGHTS, Chemistry*, (2006) 34-35.
- [179] A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Journal of Power Sources* 127 (2004) 273-283.
- [180] A. Ringuede, J.A. Labrincha and J.R. Frad, *Solid State Ionics*, 141 (2001) 549.
- [181] M. Marinsck, K. Zupan and J. Maaek, *J. Power Sources*, 106 (2002) 178.
- [182] D. Simwonis, F. Tietz, D. Stoeber, *Solid State Ionics* 132 (2000) 241-251.
- [183] C.-H. Lee, H.-Y. Lee, S.M. Oh, *Solid State Ionics* 98 (1997) 39-48.
- [184] A.V. Virkar, J.C. Chen, C.W. Tanner, J.-W. Kim, *Solid State Ionics* 131 (2000) 189-198.
- [185] B. de Boer, M. Gonzalez, H.J.M. Bouwmeester, H. Verweij, *Solid State Ionics* 127 (2000) 269-276.
- [186] H. Koide, Y. Someya, T. Yoshida, T. Maruyama, *Solid State Ionics* 132 (2000) 253-260.
- [187] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori, T. Iwata, *Solid State Ionics* 40/41 (1990) 402-406.

- [188] H. Itoh, T. Yamamoto, M. Mori, T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, *J. Electrochem. Soc.* 144 (2) (1997) 641-646.
- [189] T. Iwata, *J. Electrochem. Soc.* 143 (5) (1996) 1521-525.
- [190] C. Iwasawa, M. Nagata, S. Yamaoka, 5th International Symposium on SOFC in Aachen, Germany, (1997) pp. 626.
- [191] S.P.S. Badwal and K. Foger, *Materials Forum: Materials for solid oxide fuel cells*, 21 (1997) 187-224.
- [192] M.A. Laguna-Bercero, A. Larrea, J.I. Pena, R.I. Merino, V.M. Orera, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 1455.
- [193] A. Benyoucef, D. Klein, C. Coddet, B. Benyoucef, *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008) 2202.
- [194] E. Boehm, J.-M. Bassat, M.C. Steil, P. Dordor, F. Mauvy, J.-C. Grenier, *Solid State Sciences* 5 (2003) 973-981.
- [195] T. Kenjo and M. Nishiya, *Solid State Ionics* 57 (1992) 295.
- [196] M.J.L. Østergård, C. Clausen, C. Bagger and M. Mogensen, *Electrochim. Acta.* 40 (1995) 1971.
- [197] T. Fukui, S. Ohara, M. Naito and K. Nogi, *J. Nanoparticule Res.*, 3 (2001) 171.
- [198] S.J. Skinner, *Int. J. Inorg. Mat.* 3 (2001) 113.
- [199] F. Prado, N. Grunbaum, A. Caneiro, A. Manthiram, *Solid State Ionics* 167 (2004) 147-154.
- [200] Y. Teraoka, H.M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe, *Chem. Lett.* (1985) 1743.
- [201] Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe, *Mater. Res. Bull.* 23 (1988) 51.
- [202] M. Kuzenecov, H. Greiner, M. Wohlfart, K. Ecler and P. Otschik, In: A.J. McEvoy (Ed.), *Proceedings of the 4th European Solid-Oxide Fuel Cell Forum*; Lucerne, Switzerland, (2000) p. 261.