

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

**Université de Jijel
Faculté des sciences exactes et informatique
Département de chimie**

THÈSE

**Présentée pour obtenir le grade de
Docteur en sciences**

**Discipline : Chimie
Spécialité : Chimie des Matériaux**

par

Ammar Khaled

**Elaboration, caractérisation et études des propriétés physicochimiques
d'oxydes mixtes ternaires de type Lanthanide- métal de transition-
oxygène $\text{La}_x\text{M}_y\text{O}_z$.**

Soutenue le **09 /03/ 2014**, devant la commission d'examen :

Dr. N. Brihi	Professeur	Président	Université de Jijel
Dr. S. Khelili	Professeur	Directeur de these	Université de Jijel
Dr. J. J. Pireaux	Professeur	Co-directeur de thèse	Université de Namur (Belgique)
Dr. A. Benabes	Professeur	Examineur	Université de Bouira
Dr. Ferhati	Professeur	Examineur	Université de Batna

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'université de Jijel en collaboration avec le laboratoire interdisciplinaire de spectroscopie électronique (LISE) de Namur en Belgique. La prise en charge a été financée par Le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Algérienne (MESRS). Je remercie ces deux organismes pour leur soutien logistique apporté et qui ma permis de réaliser ce travail.

Je remercie sincèrement Monsieur le professeur KHÉLILI SMAÏL, directeur de thèse, de m'avoir confié un sujet de recherche aussi passionnant. Sa disponibilité et ses idées lumineuses m'ont permis d'apprendre énormément à ses côtés. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de la préparation de cette thèse de doctorat. Je lui serais reconnaissant pour la grande passion de recherche qu'il m'a communiquée. Par la suite, son attention et ses conseils m'ont toujours été précieux.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur JEAN-JACQUES PIREAUX, directeur du laboratoire LISE de Namur (en Belgique) d'avoir consenti à co-diriger cette thèse, je le remercie également pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, je le remercie abondamment pour ses qualités scientifiques et humaines, ses conseils et son aide efficace.

Monsieur le Professeur BAO-LIAN SU, directeur de l'unité de chimie des nanomatériaux, est remercié de m'avoir permis de réaliser quelques analyses de DSC et de BET.

Je remercie également Monsieur le Professeur BENABBES ABD ERRAHIM Professeur à l'université de Bouïra de m'avoir aidé à la

réalisation de certaines analyses de diffraction de rayon X (DRX) et d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Que Monsieur BRIHI NOUREDDINE Professeur à l'université de Jijel, trouve ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Qu'il soit assuré de ma reconnaissance pour le temps qu'il a consacré pour la lecture de cette thèse.

Que Monsieur FERHAT AZEDINE Professeur à l'université de Batna reçois ici l'expression de ma sincère sympathie pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie aussi Monsieur MOSBAH FERKHI pour son aide apporté en matière des analyses et interprétation des spectres de l'impédance.

Tous les membres de laboratoire LISE sont remerciés beaucoup pour leurs modestes et leurs soutiens.

Je voudrais remercier aussi toutes les personnes qui m'ont aidé dans ce travail, plus particulièrement l'ensemble des enseignants du département de chimie de l'université de Jijel ainsi que l'ensemble des techniciens (nes) et ingénieurs des laboratoires de la pédagogie.

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	---

Parti I : Revue bibliographique

Chapitre I : Etudes bibliographiques

I. Présentation.....	4
II. Les principales familles de conducteurs par ion O^{2-}	5
III. Le composé $La_2Mo_2O_9$	5
III. 1. La structure β - $La_2Mo_2O_9$ et origine de transport.....	6
III. 2 La structure α - $La_2Mo_2O_9$	9
III. 3. Effet du dopage sur les propriétés de $La_2Mo_2O_9$	10
III. 3. 1. Substitution dans le site lanthane par Bi^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} et Eu^{3+}	11
III. 3. 2. Substitution par les cations des éléments alcalins Na^+ , K^+ et Rb^+	12
III. 3. 3. Substitution par les cations Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	12
<i>Substitution par Ca^{+2}</i> :.....	12
<i>Substitution par Ba^{+2}</i> :.....	13
<i>Substitution par Sr^{+2}</i> :.....	14
III. 3. 4. Substitution dans le site de molybdène.....	15
III. 3. 5. Substitution dans le site de l'oxygène.....	16
Références.....	17

Chapitre II : Méthodes de préparation

I. Généralités sur les méthodes de synthèse des solides.....	21
II. Méthode solide.....	21
III. Méthode de pulvérisation.....	23
IV. Méthode de lyophilisation.....	23
V. Méthode des précurseurs et de co-précipitation.....	23
VI. Méthode sol-gel.....	24
VII. Synthèse par micro-ondes.....	25
VIII. La voie hydrothermique.....	26
References.....	27

Chapitre III : Méthodes de caractérisation

I. L'analyse thermique.....	28
I. 1. L'analyse thermique différentielle (ATD).....	28
I. 2. La calorimétrie différentielle à balayage DSC.....	29
I. 3. Principe de l'ATD et DSC.....	29
II. Diffraction des rayons X.....	30
II. 1. Les cristallites.....	31
II. 3. Diffraction des rayons X dans les solides.....	31
II. 4. Diffractomètres de poudres.....	33
II. 4. 1. Identification des phases.....	34
II. 4. 2. Méthodes d'identification de phases.....	34

II. 4. 3. Méthode manuelle	35
II. 4. 4. Méthode automatique	35
III. Caractérisation par spectroscopie d'infrarouge (FTIR)	35
IV. Méthode de B. E. T pour le calcul des aires spécifiques	38
III. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	40
III. 1. Historique	40
III. 2. Principe	41
III. 3. Instrumentation	47
III. 3. 1. Sources des rayons X	48
III. 3. 2. Tube à rayons X non monochromatiques	50
III. 3. 3. Source de raie X monochromatique	51
III. 3. 4. Analyseur d'électrons	53
III. 3. 5. Système de vide pour les analyses par XPS	55
III. 4. Energie de liaison et le déplacement chimique	57
III. 4. 1. Théorème de Koopmans	58
III. 4. 2. Effets de l'état initial	58
III. 4. 3. Effets de l'état final	60
III. 4. 4. Effet de charge	61
III. 5. Sélection et préparation de l'échantillon pour analyse	62
III. 6. Les spectres XPS	63
III. 6. 1. Le spectre général	63
III. 6. 2. Structures multiples des pics XPS	63
III. 6. 3. Intensité des pics XPS	66
III. 6. 4. Multiplets de spin	66
III. 6. 5. Largeurs de raies	67
III. 7. Traitement des données XPS	68
III. 7. 1. Détermination de la ligne de base	69
III. 7. 2. Décomposition spectrale	69
III. 7. 3. Quantification	70
VI. Spectroscopie d'impédance électrique	72
VI. 1. Principe de la SIE	72
References	77

Parti II : Travaux réalisés

Chapitre IV : Elaboration et techniques de caractérisation

I. Synthèse par la méthode de co-précipitation	81
II. Caractérisation des échantillons	82
II. 1. Analyse thermique	82
II. 2. Analyse par spectroscopie infrarouge	82
II. 3. Diffraction des rayons X	83
II. 4. La morphologie	84
III. Mesures de surface spécifique	84
IV. Analyse par spectroscopie de photoélectron XPS	85
V. Caractérisation par spectroscopie d'impédance (SI)	86
References	88

Chapitre V : Analyse thermique, IR, MEB et DRX

I. Préparation et caractérisation de l'oxyde de molybdate de lanthane	89
I. 1. Analyse thermique	89
I. 2. Etude par spectroscopie d'infrarouge	91
I. 3. Imagerie par le MEB	92
I. 4. Diffraction des rayons X	92
I. 5. Conclusion	96
II. Caractérisation des matériaux LAMOX	96
II. 1. Analyse thermique	97
II. 2. Etude par spectroscopie d'infrarouge	90
II. 3. Imagerie par le MEB	100
II. 4. Les mesures du B. E. T	102
II. 5. Diffraction des rayons X	103
II. 5. 1. Identification des phases	103
II. 5. 2. Tailles des cristallites	105
II. 5. 3. les paramètres de maille	106
II. 6. Conclusion	109
Références	110

Chapitre VI: Caractérisation par la spectroscopie de photoélectron (XPS) et spectroscopie d'impédance (SI)

I. Les spectres généraux	111
II. Analyse de surface des matériaux	112
II. 1. Le système LMO	112
II. 1. 2. La région du carbone C 1s	114
II. 1. 3. La région de l'oxygène O 1s	115
II. 2. Les systèmes dopés par le calcium LCM et le baryum LBM	116
II. 2. 1. La région du carbone C 1s	118
II. 2. 2. Analyse des énergies de liaison	120
II. 2. 3. La région La 3 d	123
II. 2. 4. La région Mo 3d du Molybdène	127
II. 2. 5. La région de Ba 3d et Ca 2p	127
II. 2. 6. La région de l'oxygène O 1s	128
III. Caractérisation par spectroscopie d'impédance (SI)	132
II. 2. 7. Conclusion	136
Références	138
Conclusion général	140
Annexe	143

Symboles et abréviations

Classement par ordre alphabétique

ASTM	American Society for Testing and Materials
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG ou (TG)	Analyse Thermo Gravimétrique
BET	Brunauer, Emmet et Teller (la surface spécifique)
D	le dopant Ca ou Ba
DRX	Diffraction des Rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry ou calorimétrie à balayage différentiel
ΔE_j	Energie due au couplage spin-orbite
E_c	Energie cinétique
E_l	Energie de liaison
eV	Electron volt
FTIR	Infrarouge à transformé de fourrier
FWHM	Full Width at Half Maximum (la largeur à mi-hauteur)
JCPDS	Joint Comittee on Powder Diffraction Standards
I	Intensité
I_M	Intensité du pic principal
I_S	Intensité du pic satellite
LAMOX	La famille des composés issus du composé parent $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$
LBM	$(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Mo}_2\text{O}_9$
LCM	$(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Mo}_2\text{O}_9$
LMO	Le composé parent : $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
ξ_{nl}	constante de couplage spin-orbite
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell ou pile à combustible à oxyde solide
σ	La conductivité totale
x	La composition ou le taux de dopage
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (spectroscopie de photoélectron)
YSZ	zircone stabilisé à l'yttrium $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$

Quelques autres symboles sont définis dans le texte

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, le domaine des énergies renouvelables et propres a connu un progrès considérable, tant en terme de performances des dispositifs de production de l'énergie qu'en terme de réduction de rejet des gaz nocifs ou à effet de serre. L'installation des éoliennes, des panneaux solaires pour la production de l'électricité et la conception des piles à combustible ont marqué leur importance au point de vue scientifique, technologique, économique et environnementale en particulier.

Parmi ces nouvelles technologies propres et efficaces, les piles à combustible sont les plus prometteuses grâce à leurs avantages environnementaux et leur rendement électrique et énergétique élevés. Les piles à combustible produisent de l'énergie électrique par un processus électrochimique dans lequel l'hydrogène (ou un hydrocarbure) et l'oxygène réagissent à l'interface anode-électrolyte pour former de l'eau (ou CO_2 et l'eau) et la chaleur.

Dans les piles à combustible, la conductivité élevée nécessaire pour des applications se produit habituellement à température élevée, et la recherche d'oxydes conducteurs pouvant réduire la température de fonctionnement de tels dispositifs joue un rôle central dans ce domaine de recherche. Une pile à combustible à oxyde solide (SOFC-*Solid Oxide Fuel Cell*) est un générateur d'électricité qui transforme l'énergie chimique d'un combustible en énergie électrique. Les systèmes actuels fonctionnent à haute température (~ 1000 °C), et utilisent la zircone stabilisée (YSZ pour Ytria-Stabilized Zirconia) comme électrolyte.

Récemment, la découverte de la conductivité ionique élevée d'une nouvelle famille d'oxydes basée sur le molybdate de lanthane dont le composé parent est $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, connu par l'acronyme 'LAMOX', a donné un nouveau et important coup de pouce à la recherche dans ce domaine. Son application dans le domaine de l'électrochimie, particulièrement dans les piles à combustible comme solution électrolyte solide conductrice des ions oxygène, a fait l'objet d'une centaine de publications durant la dernière décennie. En plus de la conductivité ionique, le LAMOX trouve d'autres applications dans la conception des sondes et des pompes à oxygène.

Depuis sa première découverte par Phillip Lacorre (en 2000) en tant que nouveau conducteur ionique rapide, les recherches sont dirigées vers les méthodes de préparation, de structures stable et conductrice, dans les conditions de fonctionnement et l'augmentation des performances électrochimiques. Ainsi, il est trouvé que les méthodes de préparation influencent directement sur la structure et la conduction ionique de LAMOX.

La microstructure joue un rôle important dans les propriétés du transport du matériau. En fait, la porosité et la faible connexion entre les grains ont un effet négatif sur les propriétés de transport. En outre, les matériaux de petite taille de grains sont thermodynamiquement plus stables que ceux de grande taille. Donc, l'optimisation de la microstructure est essentielle pour avoir une bonne propriété mécanique et électrochimique.

La surface des matériaux engendre bon nombre de leurs propriétés, car c'est le lieu par lequel un matériau interagit avec son environnement : elle peut donc être considérée comme la porte principale à franchir pour savoir les propriétés de l'intérieur. Malgré ceci les études intéressées par la surface des LAMOXs sont complètement inexistantes. Probablement, parce que les propriétés de transport dans les matériaux inorganiques solides sont en relation étroite et cohérente avec leurs structures. Pour cela, la majorité des travaux réalisés jusqu'à présent s'intéressent beaucoup plus de l'étude des propriétés structurales et de transport. Pour cela nous avons donné, dans cette thèse, une grande importance à l'étude de surface des LAMOXs que nous avons synthétisés, notamment par XPS.

Il est connu depuis longtemps que la méthode solide (ou la méthode céramique) est la plus utilisée pour la synthèse des matériaux inorganiques; c'est une méthode simple et directe par laquelle les précurseurs sont broyés et recuits à haute température pour plusieurs fois. Elle est coûteuse et le plus souvent n'est pas appropriée pour avoir des matériaux à grains nanométriques, denses et homogènes; critères indispensables pour les bonnes propriétés de transport et catalytiques.

La méthode de chimie douce parfois appelée aussi la méthode humide, semble être une bonne voie pour la préparation de ces matériaux. Dans ces dernières années, différentes techniques de cette méthode ont été développées pour la synthèse des poudres à l'échelle nanométriques avec de bonnes caractéristiques physicochimiques. La méthode sol-gel et la méthode de co-précipitation font partie de la grande classe de la méthode humide; elles peuvent répondre aux caractéristiques souhaitées pour les matériaux inorganiques.

Dans ce contexte, nous avons choisi une méthode très proche de la méthode de co-précipitation, en utilisant un minimum de réactifs, pour la préparation de l'oxyde mixte de molybdate et de lanthane $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et par la suite nous avons procédé à la substitution partielle de lanthane par deux métaux alcalinoterreux de rayons ioniques bien différents, à savoir le calcium (Ca) et le baryum (Ba).

Pour la caractérisation, nous avons utilisé l'analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD/ATG) pour étudier l'effet thermique sur nos échantillons puis, nous avons minutieusement identifié les phases en présence par diffraction des rayons x (DRX). L'imagerie de la morphologie

des matériaux synthétisés a été étudiée par le microscope électronique à balayage (MEB), par la suite nous avons déterminé les surfaces spécifiques par la méthode de BET. Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, une grande importance est donnée à l'analyse de surface par la spectroscopie de photoélectron (XPS), par laquelle nous avons donné une image claire sur l'état de surface, c'est-à-dire; les états d'oxydation des cations impliqués dans le matériau et leurs liaisons avec les anions d'oxygène. Finalement, nous avons réalisé quelques tests de transport ionique par la spectroscopie d'impédance.

Sur la base de ces techniques d'analyse utilisées, ce travail est divisé en deux grandes parties et six chapitres. La première partie est de type bibliographique; renferme trois chapitres. Le premier est consacré à l'étude de la famille LAMOX; structure et substitution et fera une revue sur les travaux réalisés sur la famille des LAMOX. Le second chapitre présente les différentes méthodes utilisées dans la préparation des composés LAMOX alors que le troisième chapitre concerne les méthodes de caractérisation et décrit d'une manière exhaustive la spectroscopie de photoélectron (XPS). La deuxième partie concerne les travaux réalisés et elle renferme aussi trois chapitres; chapitre quatre, cinq et six. Le quatrième chapitre sera consacré à l'élaboration des matériaux LAMOX et les techniques de caractérisation utilisées. Le cinquième chapitre concerne la discussion des résultats de l'analyse par les techniques de l'infrarouge (IR), le MEB et DRX. Le sixième chapitre est consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenus par la spectroscopie XPS et spectroscopie d'impédance (SI). En fin, une conclusion générale résume un bilan de ce travail, tente de montrer l'importance de l'étude de surface du LAMOX et sa relation avec les propriétés globales du système.

Partie I : Revue bibliographique

Chapitre I :

Etudes bibliographiques

I. Présentation

Les oxydes mixtes de lanthane sont très nombreux et trouvent leurs applications dans différents domaines de la chimie et de la physique. La majorité des oxydes mixtes de lanthane et métaux de transition forment essentiellement une structure dite pérovskite de formule générale ABO_3 dont A est le lanthane et B est le métal de transition. Ils trouvent des applications dans le domaine de l'électrochimie, comme électrode pour piles à combustibles, et dans la catalyse hétérogène pour l'oxydation des molécules organiques volatiles et la conversion de CO au CO_2 . Les métaux de transition couramment utilisés, qui peuvent former notamment une structure pérovskite avec le lanthane sont : Fe, Ni, Co, Ti et Mn.

A titre d'exemple, on cite quelques matériaux pérovskites dans lesquelles le lanthane est impliqué :

- Les oxydes mixtes de lanthane et de fer ou de cobalt ($La_{1-x}Sr_xMO_{3-y}$ avec M est Fe ou Co) ont été utilisés pour la combustion catalytique du méthane [1]. En effet, le dopage par le strontium fait augmenter la surface spécifique et par conséquent l'activité catalytique a aussi augmenté. Un comportement catalytique similaire a été observé avec l'oxyde mixte de lanthane et le manganèse ($La_{1-x}Ca_xMnO_{3-y}$) [2]; la substitution par le calcium, quant à elle, augmente d'une manière significative le taux de conversion du méthane.
- La préparation de l'oxyde mixte de lanthane et de fer $LaFeO_3$ et ses dérivés $La_{1-c}FeO_{3-1.5c}$, par décomposition thermique du nitrate de lanthane et de fer, a montré une sélectivité totale envers le dioxyde de carbone dans la combustion du méthane [3]. Le même matériau $LaFeO_3$ dopé d'une part par le cérium ($La_{1-y}Ce_yFeO_3$) et d'une part par le strontium ($La_{1-x}Sr_xFeO_3$), a aussi montré une bonne activité catalytique pour la combustion du méthane [4]. Par la suite, les solides doublement substitués $La_{1-x-y}Sr_xCe_yFeO_3$ montrent une plus grande activité catalytique par rapport à l'activité des deux autres séries, qui est liée à l'action synergique bifonctionnelle des phases cristallines CeO_2 et $SrFeO_{3-x}$ dans les solides. Le dopage par le magnésium à la place de fer dans le matériau $LaFe_{1-x}Mg_xO_3$ a donné une conversion totale du méthane et du CO [5].

L'application des pérovskites ne se trouve pas uniquement dans le domaine de la catalyse, d'autres exemples qui concernent le domaine d'électrochimie seront présentés dans le contexte suivant.

Si le métal de transition combiné avec le lanthane en quantité équimolaire est le molybdène Mo, le composé qui se forme est bien l'oxyde mixte de molybdate de lanthane $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ qui est le composé parent de la famille LAMOX. La famille LAMOX comporte tous les composés dérivés de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ substitué par un ou plus d'un élément à la place de lanthane ou du molybdène. Ils trouvent peu d'applications dans la catalyse hétérogène, mais leurs applications les plus intéressantes se trouvent dans les piles à combustibles à oxyde solide (ou *Solid Oxide Fuel Cells* dont l'acronyme est SOFC). Ce sont des conducteurs rapide par ion oxyde. La conductivité ionique de la famille LAMOX sera discutée dans les chapitres qui suivent.

En fait, la famille de LAMOX appartient au groupe des conducteurs anioniques. Le courant induit par ce type de composés résulte du mouvement des ions oxyde à travers le réseau cristallin du composé. Ce mouvement provient du saut, thermiquement activé, des ions oxygène de site en site. Le crystal doit donc contenir des sites non occupés (ou lacunes) équivalents à ceux qu'occupent les ions oxydes [6]. Et lorsque les matériaux n'en contiennent pas (ou pas assez), on procède à la substitution partielle d'un des éléments du composé pour en introduire. C'est le cas de la zircone, qui n'est pas conducteur ionique par nature, mais le devient une fois substitué par exemple par de l'yttrium pour obtenir l'électrolyte YSZ ou zircone stabilisé à l'yttrium $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$.

II. Les principales familles de conducteurs par ion O^{2-}

La plupart des matériaux conducteurs par ion oxyde appartiennent à six grandes familles structurales :

- Type fluorine: $(\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ ou $\text{CaO}, \text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ln}_2\text{O}_3)$ [7]
- Type pyrochlore $(\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, \text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)$ [8]
- Type pérovskite et structures dérivées (LSGM, Brownmillérites) [9-18]
- Phases d'Aurivillius $(\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}, \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}, \text{BiMeVO}_x)$ [19,20]
- Type apatite $(\text{Ln}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27})$ [21,22]
- Type scheelite (AMoO_4) [23]

Nous montrons par la suite une brève description de chaque type de structure.

III. Le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

La première synthèse de l'oxyde de molybdate de lanthane ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) remonte à l'année 1969 – 1970, indépendamment par F. P. Alekseev *et al.*[24] et J. P. Fournier *et al.* [25]. C'est l'équipe du Laboratoire des Fluorures de l'université de Maine en France, sous le patronage du Pr. Phillip Laccorre qui est particulièrement intéressé par ce matériau. En 1997 Ph. Laccorre et R. Retoux le synthétisent directement par un broyage énergétique planétaire (*High Energy Ball Milling*) suivant la stœchiométrie : $\text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{MoO}_3$ [26]. Mais c'est en 2000 que Laccorre *et al.*

mirent en évidence son exceptionnelle conductivité anionique atteignant $8.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [27].

A température ambiante, le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ se trouve sous la forme cristalline α monoclinique (ou cubique légèrement déformé). Il subit une transition de phase à environ 580°C passant à la forme cristalline cubique β accompagnée d'un saut de conductivité de presque 2 ordres de magnitude [27]. La conductivité de la forme β est supérieure à celle des zircons stabilisées à l'yttrium et des cérines substituées au gadolinium [28]. La haute conductivité de la forme β l'a rendu prometteuse comme une solution électrolyte solide dans les piles à combustible (SOFC). Elle a incité aussi à considérer les possibilités d'application en tant que membrane de séparation d'oxygène [29]. Dans le domaine de la catalyse hétérogène, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est aussi prometteur. Ainsi, partant du fait que les catalyseurs à base de molybdate sont connus pour leur aptitude à catalyser des réactions d'oxydation d'hydrocarbures en aldéhydes, ce matériau a été utilisé par Kuang *et al.* pour catalyser l'oxydation du toluène en benzaldéhyde [30,31]. Ces expériences ont révélé une activité maximale pour un rapport molaire $\text{La}/(\text{La}+\text{Mo}) = 0,2$ et que la diminution de la taille des particules du catalyseur à l'échelle nanométrique a amélioré la sélectivité.

III. 1. La structure β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et origine de transport

Elle s'appelle aussi structure cristalline de la forme haute température ; elle se forme comme nous l'avons mentionné précédemment après le chauffage de la forme α (de basse température) vers 580°C . La structure de la forme β a été déterminée par diffraction des rayons X et diffraction des neutrons par P. Laccore *et al.* : le groupe d'espace est $P2_13$. Elle a été trouvée semblable à la structure de $\beta\text{-SnWO}_4$ avec des atomes d'oxygène supplémentaires dans des sites statistiques [32]. Les autres atomes d'oxygène et tous les cations occupent le même type de positions dans les deux composés.

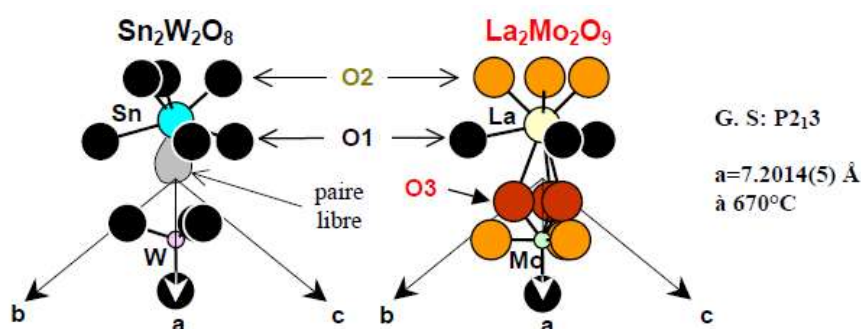


Figure I.7: Une comparaison de structure entre la phase $\beta\text{-SnWO}_4$ et la phase $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Ce modèle est bien détaillé dans les deux thèses de l'Université de Maine, par Samuel Georges [22] et Ania Selmi [33].

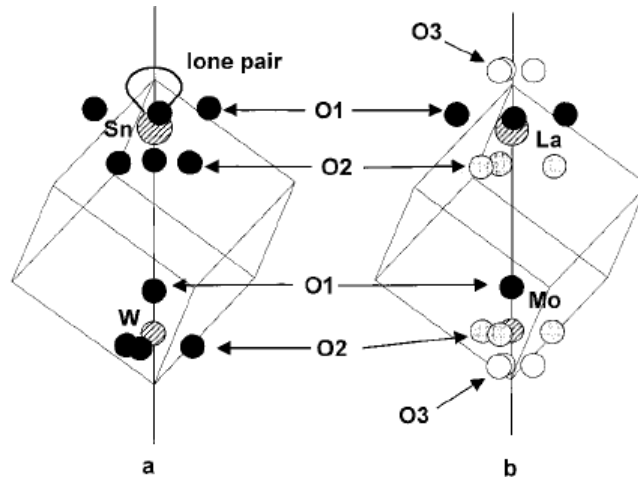


Figure I.8: Analogie structurale de β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et β - SnWO_4 ; model proposé par F. Goutenoire et al. où l'on peut voir l'environnement cationique dans les deux phases. L'environnement de La est limité par les oxygènes voisins les plus proches. Les cercles gris et ouverts sont des sites partiellement occupés [34].

L'analogie de structure entre β - SnWO_4 et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (Figure I. 8), laisse P. Laccore à proposer un nouveau concept cristalochimique pour la recherche de nouvelles familles de conducteurs anioniques [32]. C'est le concept LPS (Lone Pair Substitution). Il s'explique par le fait que la paire libre d'électrons ($5s^2$) de Sn^{2+} dans β - SnWO_4 occupe classiquement un volume similaire à celui qu'occupe un ion O^{2-} . Ainsi, β - SnWO_4 peut être reformulé comme SnWO_4E ou $\text{Sn}_2\text{W}_2\text{O}_8\text{E}_2$ (E est une paire électronique libre). Dans le composé de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, le lanthane qui ne possède pas une paire électronique, peut remplacer l'étain et sa paire électronique (et par comparaison, le molybdène peut aussi remplacer le tungstène). La formule de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ainsi, peut s'écrire comme $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8+\square}$ (\square est une lacune d'oxygène). Les deux paires libres sont donc remplacées par un ion oxyde et une lacune par laquelle cet ion peut migrer, ce qui explique la conduction par les ions O^{2-} dans $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Le concept LPS permet de faire la proposition d'étendre cette possibilité formelle de substitution d'éléments à paire d'électrons libre à d'autres oxydes afin de les rendre conducteurs anioniques.

Dans tous les cas, l'environnement formé par le lanthane et les anions de l'oxygène est un octaèdre alors que celui du molybdène est un tétraèdre (figure I.9)[35].

En réalité, l'organisation des ligands autour des cations dans la forme β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ n'est pas facile à décrire. Une étude structurale approfondie par diffraction des neutrons, menée par C. Tealdi et al. [36] a montré que le lanthane est entouré par 15 atomes d'oxygène étiquetés comme O1, O2 et O3. Les trois oxygènes O1 sont placés presque dans le plan équatorial; au-dessous de ces derniers, trois O2 (tous dans le même plan) peuvent être trouvés à une distance environ de $2,7\text{\AA}$ et au loin, à une distance d'environ $2,85\text{\AA}$, trois O3 sont situés. Au-dessus du plan équatorial, trois ions O2 et trois ions O3 sont plus près du cation ($\sim 2.5 - 2.6\text{\AA}$) et sont à des positions alternées formant

quelque chose comme un cercle caractérisé par des distances courtes d'O-O comme le montre la figure I.10.

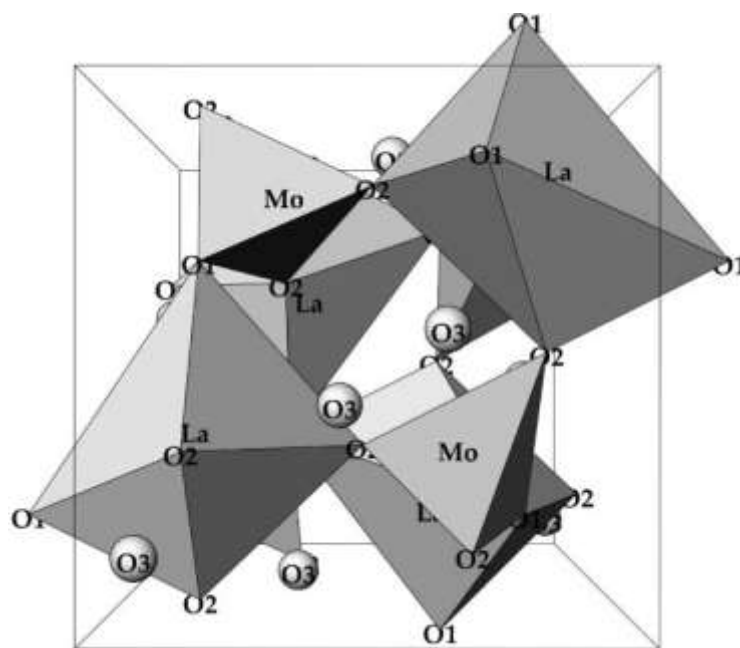


Figure I. 9: La structure cristalline de la forme β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ projeté suivant l'axe c . Les octaèdres représentent l'environnement de coordination pour des ions de La tandis que les tétraèdres sont relatifs aux ions de Mo [35].

Le molybdène de son côté est entouré par sept ions d'oxygène (dont la distance est $\sim 1,7 - 1,9 \text{ \AA}$); trois O2 dans le plan équatorial, un O1 placé dans une position apicale au dessous de ce plan, alors que les trois O3 sont situés au dessus du plan équatorial.

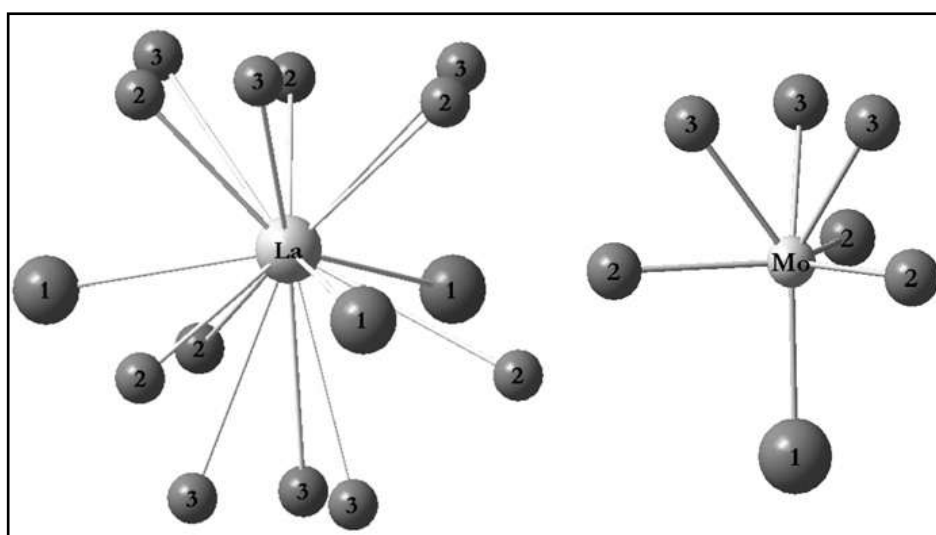


Figure I.10 : Coordination des ions d'oxygène autour des cations dans la forme β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [36].

Cette représentation ne prend pas en considération les facteurs thermiques, ce qui, particulièrement pour l'O2 et l'O3, tend à être fortement anisotrope. De plus, il faudrait remarquer que les O2 et les O3 sont partiellement occupés.

Selon les différences entre les rayons ioniques des deux cations ($\text{Mo}^{6+} = 0.73 \text{ \AA}$; $\text{La}^{3+} = 1.36 \text{ \AA}$), le polyèdre du Mo est généralement plus petit que le polyèdre du La. Ceci est démontré par les valeurs des distances moyennes cation-oxygène, indiqué comme $\langle \text{La-O} \rangle$ et $\langle \text{Mo-O} \rangle$ respectivement. Il est trouvé que la distance moyenne $\langle \text{La-O} \rangle$ augmente linéairement avec un coefficient de dilatation thermique supérieur à celui de la distance moyenne $\langle \text{Mo-O} \rangle$ dans un intervalle de température entre 0 et 750°C.

Ces données sur l'environnement des cations dans la structure, peuvent nous aider à donner une image très claire, par le biais de l'XPS, sur l'état de la surface des LAMOXs.

III. 2 La structure α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

L'étude de la structure du monocristal α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ réalisée par I. R. Evans *et al.* [37], a montré que cette forme est indexée comme une maille monoclinique avec les paramètres $a = 14.325(3) \text{ \AA}$, $b = 21.482(4) \text{ \AA}$, $c = 28.585(6) \text{ \AA}$, et $\beta = 90.40(3)^\circ$. Le groupe d'espace est $P2_1$ et la distorsion $< 0.5^\circ$ par rapport à celle de la forme β . Elle présente une surstructure $2 \times 3 \times 4$ par rapport à la maille de la phase cubique β .

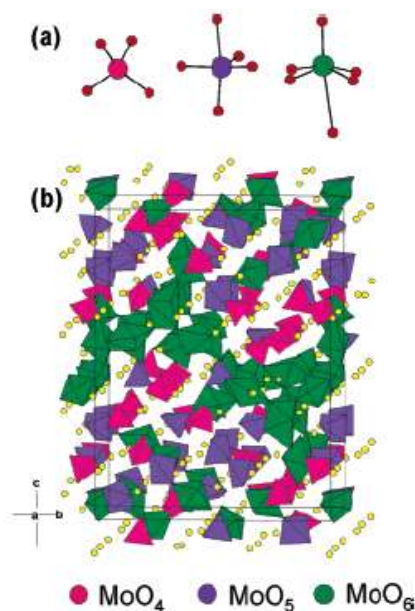


Figure I.11: Représentation structurale de la forme α d'après la référence [37]. (a) trois géométries de coordination pour Mo observées dans α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$; (b) représentation polyédrique de la structure: tétraèdre en rose, bipyramides à base triangulaire en bleu, octaèdres en vert ; les sphères jaunes représentent les atomes de La.

La maille de la forme α se compose de 312 atomes cristallographiquement indépendants (48 La, 48 Mo et 216 O). Elle constitue la 2^{ème} structure la plus grande résolue sur monocristal dans la base de données ICSD mise à jour en 2004 (le premier et le troisième contenant respectivement 441 et 105 atomes uniques) [38]. La complexité de la structure est d'ailleurs plus proche de celle d'une petite protéine que de celle d'un matériau inorganique classique. Le matériau contient un mélange de Mo en coordinences 4, 5 et 6 dont les polyèdres de coordination sont représentés dans la Figure I. 11.

Evans *et al.* pensent que cette variation de coordinence du molybdène joue un rôle prépondérant dans la production de chemins de conduction de faible énergie. Par ailleurs, l'arrangement de base des cations dans la structure de α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est, comme pour la forme β , similaire à celui de β - SnWO_4 et les différences résident principalement dans le sous réseau formé par les ions oxygène [37], confirmant que la forme α est une variante ordonnée de la forme β désordonnée.

La Figure I. 12 montre la coordination des ions de l'oxygène du site B dans les trois phases β - SnWO_4 , β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, qui peuvent être écrites sous la forme $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($\delta = 0$ ou 1 respectivement).

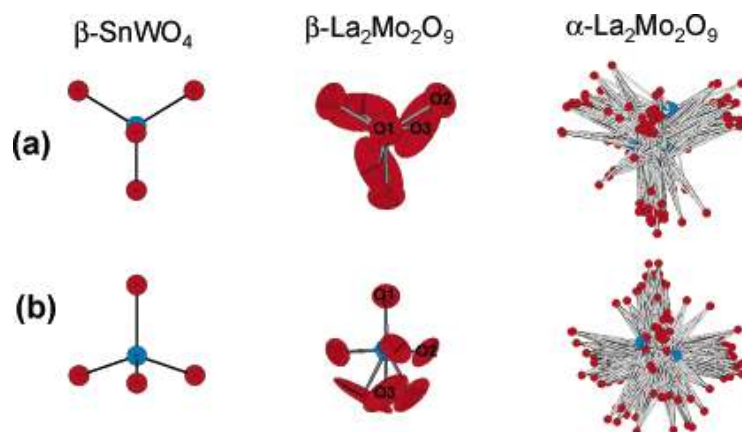


Figure I. 12: Comparaison du polyèdre de coordination du site B (dans $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{8+\delta}$) des structures β - SnWO_4 , β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [37].

On peut voir qu'il existe une corrélation entre la distribution des oxygènes de la forme β désordonnée et la distribution des oxygènes dans la forme α .

III. 3. Effet du dopage sur les propriétés de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Comme nous l'avons souligné auparavant, le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pur subit un changement de phase de premier ordre autour de 580° , passant de la forme α monoclinique de basse température à la forme β cubique de haute température [31]. Au cours de ce changement, la conductivité ionique est alors augmentée brusquement par presque deux ordres de grandeur. La phase β puisse être

conservée pour une longue période sous forme monocristal, parce que, une stabilité suffisante de phase est une condition préalable pour l'utilisation des solutions électrolytes. De plus, les ions Mo^{6+} dans $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pourraient être désoxydés sous conditions d'atmosphère réduite d'hydrogène ou à basse pression d'oxygène, ce qui mène à une augmentation de la conduction électronique au détriment de la conductivité ionique [39]. Ceci est grandement néfaste à l'application comme solution électrolyte pour les piles à combustibles SOFC. En outre, une stabilité suffisante de phase est la condition préalable pour les applications d'électrolyte. La réduction des ions de molybdène particulièrement à la surface a été élucidée par Tsu-Yung Jin *et al* [40] lors du dopage de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, par l'élément Dysprosium (Dy) dans les sites de lanthane et le Tungstène (W) dans les sites de Mo. La substitution de La par Dy a empêché la transition de phase et a augmenté la conductivité ionique à haute température.

Dans ce contexte, les recherches se sont intensifiées dans les dernières années pour préserver la phase β à basse température, par une substitution partielle adéquate des cations de La et de Mo de la phase α . Ainsi, les cations Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} , Y^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} et Er^{3+} ont été utilisés pour le dopage à la place des cations de Lanthane [35, 41–56] et les cation de V^{5+} , W^{6+} , Cr^{6+} et Fe^{3+} ont été utilisés pour le dopage à la place de molybdène [43, 57-67]. D'une façon générale, ces cations ont pu empêcher la transition de phase et stabiliser la phase β , mais, ils ne sont pas tous capable d'augmenter la conductivité ionique. Par exemple, les substitutions de cations de Mo par Nb^{5+} ou les anions de l'oxygène O^{2-} par F^- ont été rapportées pour améliorer davantage la conductivité ionique mieux que celle de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, mais ils ne sont pas capables de stabiliser la phase β [64,68-70].

D'autre part, si la substitution se fait avec des cations de même nombre d'oxydation que celui de La ou du Mo, la substitution s'appelle *isovalente*, alors que si le nombre d'oxydation est différent, la substitution dans ce cas s'appelle *aliovalente*.

III. 3. 1. Substitution dans le site lanthane par Bi^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} et Eu^{3+}

L'objectif du dopage est ici de supprimer la transition de phase et stabiliser la forme β ; il implique une augmentation significative de la conductivité à température intermédiaire (entre 450 et 600°C environ). Pour cela, les essais sont effectués sur des séries de concentration en dopants pour savoir le taux maximum de dopage et le minimum pour stabiliser la forme β à température ambiante.

Avec les cations Nd^{3+} , Gd^{3+} , Bi^{3+} et Y^{3+} , le lanthane peut être substitué jusqu'à des taux respectifs de 50%, 25%, 15% et 10% [48,60]. Les cations substitués étant de taille inférieure à celle

de La^{3+} , on pourrait s'attendre à une diminution de la conductivité, du fait de la plus difficile migration des ions dans un volume de maille réduit. Les pourcentages rapportés dans la littérature pour lesquels la forme β est stabilisée sont $\geq 5\%$ en dopants Y et Bi, et $\geq 10\%$ en dopant Gd, alors que le néodyme (Nd) ne permet pas la stabilisation de la forme β à température ambiante.

Pour le reste des cations le taux de substitution n'est pas mentionné dans la littérature mais les pourcentages pour lesquels la forme β stabilise sont : 10% pour les cations de Er^{3+} , Yb^{3+} et Dy^{3+} , $\geq 10\%$ pour le cation de Sm^{3+} . Le pourcentage des cations Ce^{3+} et Eu^{3+} n'est pas mentionné.

III. 3. 2. Substitution par les cations des éléments alcalins Na^+ , K^+ et Rb^+

La limite de substitution par ces cations n'est pas mentionnée, mais les pourcentages qui stabilisent la forme β sont respectivement 5% et $\geq 2.5\%$ pour les deux cations Rb^+ et K^+ . Pour le cation Na^+ , le pourcentage n'est pas mentionné [35,71].

III. 3. 3. Substitution par les cations Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

Les substitutions aliovalentes dans les sites de La^{3+} ou de Mo^{6+} sont sensées supprimer la transition de phase et donc augmenter la conductivité ionique en augmentant la concentration des défauts de structure. Pour cela, Ca^{2+} est sensé d'après son rayon ionique plus petit pour être meilleur substituant que les autres alcalino-terreux Sr^{2+} ou Ba^{2+} , avec $r_{\text{Ca}^{+2}} = 118 \text{ pm}$ lorsqu'il est neuf fois coordonné. Ca^{2+} possède un rayon ionique proche de celui de La^{3+} ($r_{\text{La}^{+3}} = 121.6 \text{ pm}$ alors que $r_{\text{Sr}^{+2}} = 131 \text{ pm}$ et $r_{\text{Ba}^{+2}} = 147 \text{ pm}$ lorsqu'ils sont neuf fois coordonné) [72]. Le dopage par ces trois éléments est résumé dans le Tableau I, mais, nous allons discuter avec un peu de détails dans les paragraphes suivants, la substitution de site de La^{3+} par ces trois cations.

Substitution par Ca^{+2}

Le premier qui a étudié la substitution partielle de La par le calcium est X.P. Wang *et al.* [41] pour une série du dopant qui variant entre 0 et 15% de Ca^{2+} . A 10%, l'étude par DRX a montré l'apparition de petits pics de diffraction à $2\theta = 28.3, 33.8, 46.3, 48.5, 53.0$ et 57.1° , indiquant certainement la présence de phase secondaire. Par la suite, la présence de cette phase n'a pas affecté les propriétés de transport et les autres propriétés étudiées.

La variation du paramètre de maille en fonction du taux de dopage en calcium selon le travail de Wang est représentée dans la Figure I. 13a. Avec l'augmentation du taux du dopant, le paramètre de maille diminue en un premier temps, arrivant à un minimum de 0.7131 nm correspondant à 5% de la quantité de Ca. Puis, il augmente et se stabilise finalement à une valeur de 0.7155 nm . Cette variation est attribuée à la contribution de la substitution de La par Ca d'une part

et l'introduction de lacunes extrinsèques dans le réseau cristallin. Dans la première étape, il y a un rétrécissement et dans la deuxième il ya une extension de la maille. X.P. Wang *et al.* ont conclu que, la suppression complète de phase α/β peut se produire à 15 % en calcium.

Dans l'intervalle du dopage qui variant entre 1% et 15% (tous les 1% de 1 à 5%), R. Subastri *et al.* [42], ont trouvé un pourcentage de 4% comme limite de substitution et stabilisateur de la forme β à température ambiante. Au-delà de cette limite, une deuxième phase, qu'elle attribue à CaMoO_4 , apparaît.

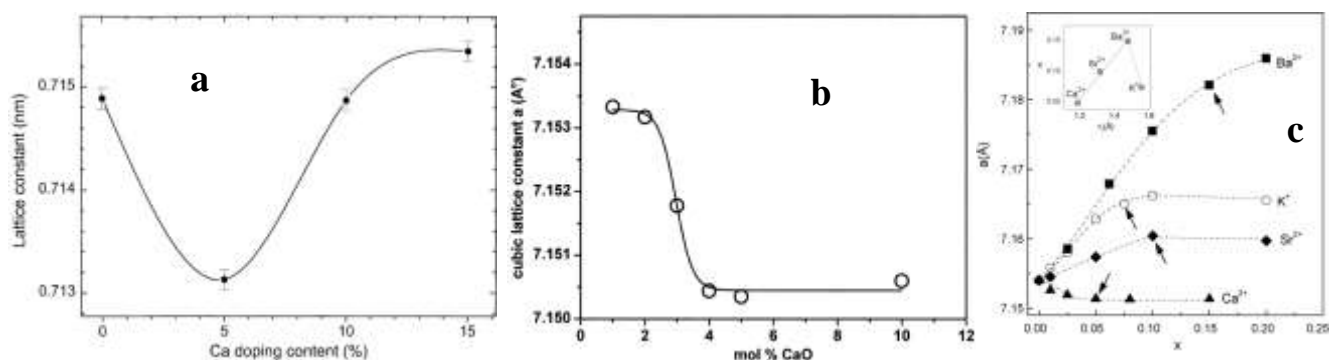


Figure I 13. Evolution du paramètre de maille en fonction du taux de dopage en calcium (a [44] et b [42]), et en fonction de Ca, Sr, K et Ba dans la figure c [44].

D. Marrero-López et al. [44] ont étudié la substitution du La par Ca donnant le système $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_9-\delta$ où $\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ et K^+ , pour Ca^{2+} , $x = 1, 2.5, 5, 8, 15$ %. La limite de substitution était $x = 5$ % alors que la phase β se réalise à 1 % de la quantité du calcium. La variation du paramètre de maille en fonction du taux de dopage est bien illustrée dans la figure I. 12c. Des pics qui caractérisent la phase secondaire CaMoO_4 sont observés sur le diffractogramme pour $x > 5$ %.

Les allures de paramètre de maille en fonction du taux de dopage diffèrent d'une étude à l'autre. Nous croyons que la méthode de préparation influe non seulement sur la microstructure mais aussi sur presque toutes les propriétés du matériau y compris la variation de ce paramètre de maille.

Substitution par Ba^{+2} :

Les premiers qui ont tenté de substituer le lanthane par le baryum dans le système $(\text{La}_{2-x}\text{A}_x)\text{Mo}_2\text{O}_9$ où $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{K}$ et Bi sont Goutenoire *et al.* en 2001 [43]. Ils ont substitué le lanthane par 10% de Ba et 5% de Sr par voie conventionnelle. Ils ont d'autre part observé que ces compositions permettent de stabiliser la forme β à température ambiante en supprimant la transition de phase α/β . Les autres études sont bien résumées dans le tableau I. A remarquer, que la plus part des études ont utilisé la méthode solide pour la préparation des échantillons. Par conséquent, la

limite maximale de solubilité est de 9 % dans l'étude de B. Yan *et al.* [45]. C'est un autre argument pour dire que la méthode de préparation influe aussi sur la quantité introduite des dopants.

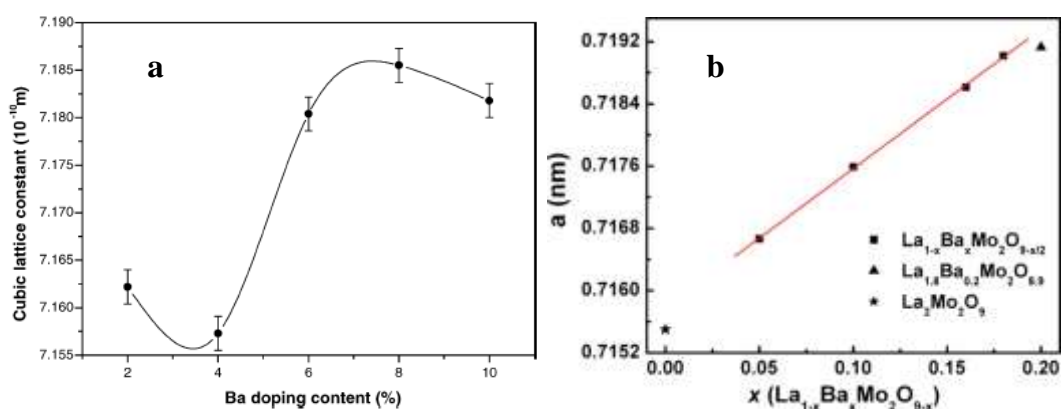


Figure I. 14. Variation du paramètre de maille; non linéaire(a) et linéaire (b) en fonction du taux de dopage en baryum; deux différents allures pour deux méthodes différentes de préparation [45,47]. Un autre exemple est celui de la figure I 12 (c), dont l'allure est aussi différente.

Le changement d'allure du paramètre de maille peut être aussi remarqué dans les études de dopage par le baryum. Comme le montre la figure I. 14, une différence d'allure est à remarquer; linéaire et non linéaire, possiblement à cause de la différence dans les méthodes de préparation utilisées. Dans les deux études, la méthode de préparation utilisé est la méthode solide (ou céramique), la différence réside dans la température et la durée de calcination. Dans l'étude de B. Yan *et al.* [45] la température de calcination est 950 °C et la durée est 3h alors que dans l'étude T. He et al. [47], la température est 900 °C et la durée est 2h. La variation du paramètre de maille montré dans la figure I. 13c [44] est assez semblable à celle de la figure 1. 14b malgré que dans le premier cas la méthode de préparation est totalement différente (méthode de précurseur lyophilisé; freeze-dried precursor méthode).

Substitution par Sr^{+2}

Le strontium appartient à la famille du calcium et du baryum, il occupe une place intermédiaire, donc il est utile de donner un aperçu sur son utilisation comme dopant dans les matériaux de LAMOX.

En fait, les travaux de substitution par le strontium au site de lanthane ne sont pas nombreux. Trois études jusqu' à présent ont été publiées, il s'agit du travail de K. S. Yoo *et al.* [56] du système $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_{9-\delta}$ dont une seule composition 2,5 % a été utilisée pour l'étude des propriétés de transport. Dans l'étude de Marrero-López *et al.* [44], presque toutes les proportions du Sr introduites dans le système $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{A}=\text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} , K^+) ont supprimé la transition de phase α/β et la limite de solubilité était de 5 %. La variation du paramètre de maille en fonction du

taux de dopage est indiquée dans la figure I. 13. X. Gao *et al.* [54] ont pu introduire 7% de la quantité de strontium au site de lanthane lors de l'étude du système $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$.

Tableau I.1: Substitutions simples aliovalentes de La^{3+} par Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} .

<i>Le dopant</i>	<i>Méthode de préparation</i>	<i>La gamme d'étudié x</i>	<i>Limite de substitution</i>	<i>Pourcentages requises pour stabiliser la forme β à température ambiante</i>	<i>Référence</i>
	Solide	5%, 10% et 15%	non mentionnée	non mentionnée	41
	Pechini modifiée	5%, 10% et 15%	4%	4%	42
Ca^{2+}	lyophilisé modifié	2,5%, 5%, 8% et 15%	5%	2,5%	44
	solide	non mentionnée	10%	10%	43
	solide	2%, 4%, 6%, 8% et 10%	8%	2%	47
	lyophilisé modifié	0,5%, 1,25%, 3%, 5%, 7,5%, 10%, et 15%	7,5%	>0,5%	44
Ba^{2+}	solide	6%	~	~	53
	solide	2,5%, 5%, 8%, 9% et 10%	9%	$\geq 2,5\%$	45
	solide	2,5%, 5%, 7,5% et 10%	5%	$\geq 2,5\%$	55
	solide	2,5%	~	~	56
	lyophilisé modifié	0,5%, 2,5%, 5% et 10%	5%	>0,5%	44
Sr^{2+}	solide	1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6% 7% et 8%	7%	$\geq 1\%$	54

III. 3. 4. Substitution dans le site de molybdène

Pour améliorer la stabilité de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sous faible pression partielle d'oxygène, une possibilité était de substituer Mo^{6+} par un cation moins réductible. C'est ce qui fut tenté avec succès avec W^{6+} . Il est considéré comme l'élément le moins réductible par ce qu'il est le plus lourd des éléments de sa colonne dans le tableau périodique [58]. La substitution par le tungstène permet à la fois de supprimer la transition α/β et confère au matériau une résistance à la réduction [58, 63, 61]. Le taux de substitution par le tungstène peut aller jusqu'à 75 % ($\text{La}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_9$) [65], auquel le matériau a montré une stabilité après chauffage à 700°C pendant 24h sous une atmosphère sèche de 5% H_2 et 95 % Ar ($P(\text{O}_2) \sim 10^{-21}$ Pa). C'est seulement à 750 °C et dans les mêmes conditions, qu'apparaît une phase isostructurale de $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$. A haute température, il a été trouvé que la

conductivité du matériau parent était un peu plus élevée que de celui dopé par le tungstène. Dans presque le même objectif, plusieurs travaux particulièrement sur les propriétés de transport ont été réalisés en exploitant la stabilité du matériau de LAMOX en présence du tungstène à la température ambiante [49,53,57,62,66,67].

Aussi, une tentative de substitution du molybdène Mo^{6+} par les cations de Cr^{6+} et de Re^{6+} a été faite par F. Goutenoire *et al.*[43] et G. Corbel *et al.*[62]. Les substitutions par le Chrome étaient de 5% à 30%. La limite de substitution était 25% alors que le pourcentage pour lequel la forme β est stabilisée à température ambiante était $\geq 5\%$. La substitution du molybdène par Re^{6+} a seulement été testée avec succès à 5 mol % Re et permet de stabiliser la forme β à température ambiante.

Plus récemment [73], une étude menée par B. Pahari *et al.* fait substituer le molybdène Mo par le phosphore P. La suppression de transition de phase α/β a été réalisé à un taux de phosphore de 1,5 %. L'objectif de l'étude était purement structural en utilisant la spectroscopie RMN de ^{31}P .

III. 3. 5. Substitution dans le site de l'oxygène

Les travaux intéressés par la substitution de l'oxygène sont très peu nombreux. Jusqu'à présent, il n'est rapporté qu'un seul travail, qui est celui de A. Arulraj et ses collaborateurs [70]. Cette substitution induit un autre type de sur-structure et un abaissement de la température de transition. Cependant, les matériaux résultant de ces substitutions ne sont pas stables thermiquement du fait du départ du fluor au cours du chauffage.

Références

- [1] F. Martinez-Ortega, C. Batiot-Dupeyrat, G. Valderrama, Jean-Michel Tatibouet, *Chemistry*, 4 (2001) 49–55.
- [2] N. H. Batis, P. Delichere, H. Batis, *Appl. Catal., A* 282 (2005) 173–180.
- [3] R. Spinicci, A. Tofanari, A. Delmastro, D. Mazzab, S. Ronchetti, *Mater. Chem. and Phys.*, 76 (2002) 20–25.
- [4] V.C. Belessi, A.K. Ladavos, P.J. Pomonis, *Appl. Catal., B* 31 (2001) 183–194.
- [5] P. Ciambelli, S. Cimino, S. De Rossi, L. Lisi, G. Minelli, P. Porta, G. Russo, *Appl. Catal.*, B 29 (2001) 239–250.
- [6] S. J. Skinner, J. A. Kilner, *Materials Today*, 6, 3 (2003) 30–37.
- [7] W. Borchardt-Ott, *Crystallography, An Introduction*, 3^{ème} edition Traduit par R.O. Gould, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2011) p. 257
- [8] M. Pirzada, R. W. Grimes, L. Minervini, J. F. Maguire, K. E. Sickafus, *Solid State Ionics*, 140 (2001) 201-208.
- [9] M. Feng, J. B. Goodenough, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 31 (1994), 663.
- [10] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 3801–3803.
- [11] X. Zhang, S. Ohara, H. Okawa, R. Maric, T. Fukui, *Solid State Ionics*, 139 (2001) 145–152.
- [12] K. Huang, S. Ohara, H. Okawa, R. Maric, T. Fukui, *J. Alloys Compds.*, 303-304 (2000) 454–464.
- [13] F. Lecarpentier, H. Tuller, N. Long, *J. Electroceramics*, 5 (2000) 225–229.
- [14] J. Kimpton, T. H. Randle, J. Drennan and G. Auchterlonie, *Mater. Res. Bull.*, 36 (2000) 639–649
- [15] D. H. Gregory, M. T. Weller, *J. Solid State Chem.*, B I (1993) 134–148
- [16] A. Manthiram, J. B. Goodenough, J.F.Kuo, *Solid State Ionics*, 62(1993) 227–234.
- [17] T. Armstrong, F. Prado, A. Manthiram, *Solid State Ionics*, 140 (2001) 89–96.
- [18] G. Amow, I.J. Davidson, S.J. Skinner, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1205–1210.
- [19] B. Aurivillius, *Mixed Bismuth oxides with layer lattices. II. Structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$* . *Arkiv för kemi*, 1 (1949) 499–512.
- [20] M. Touboul, J. Lokaj, L. Tessier, V. Kettman, V. Vrabel. *Acta Cryst.*, C 48 (1992) 1176–1179.
- [21] K. Min, E. A. Belov, A N V, *DANKAS*, 165 (1965), pp. 88–90.
- [22] Samuel Georges, *Etude de nouveaux conducteurs par ions O^{2-} dérivés de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$* , Thèse de l'Université de Maine (2003) p. 19.
- [23] B. Gong, D. Shen, G. Ren, H. Zhang, Z. Yin, *J. of Crystal Growth*, 235 (2002) 320–326.

- [24] F.P. Alekseev, E.I. Get'man, G.G. Koshcheev, M.V. Mokhosoev, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, 14 (1969) 1558–1560.
- [25] J. P. Fournier, J. Fournier, R. Kohlmuller, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 12(1970) 4277–4283.
- [26] P. Lacorre, R. Retoux, *J. Solid State Chem.*, 132 (1997) 443–446.
- [27] Ph. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant, *Nature*, 404 (2000) 856–858.
- [28] D. Pérez-Coll, P. Núñez, D. Marrero-López, J.C.C. Abrantes, J.R. Frade, *J. Solid State Electrochem.*, 8 (2004) 644–649.
- [29] V.V.Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 135–149.
- [30] W. Kuang, Y. Fan, K. Yao, Y. Chen, *J. Solid State Chem.*, 140 (1998) 354–360.
- [31] W. Kuang, Y. Fan, J. Qiu, Y. Chen, *J. Mater. Chem.*, 8(1) (1998) 19–20.
- [32] P. Lacorre, *Solid State Science*, 2 (2000) 755–758.
- [33] Ania Selmi, *Synthèse et caractérisation de nouvelles céramiques conductrices par ions O^{2-} dérivées de $La_2Mo_2O_9$ par substitutions aliovalentes*, Thèse de l'Université de Maine (2007) p. 15.
- [34] F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux, P. Lacorre, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 2575–2580.
- [35] C. Tealdi, G. Chiodelli, L. Malavasi, G. Flor, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 3553–3557.
- [36] C. Tealdia, L. Malavasia, C. Ritterb, G. Flora, G. Costa, *J. Solid State Chem.*, 181 (2008) 603–610.
- [37] I. R. Evans, J. A. K. Howard, J. S. O. Evans, *Chem. Mater.*, 17 (16) (2005) 4074–4077.
- [38] ICSD, Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe, 2004.
- [39] F. Goutenoire, R. Retoux, E. Suard, *J. Solid State Chem.*, 142 (1999) 228–235.
- [40] T-Y. Jin, M. V. M. Rao, C-L. Cheng, D-S. Tsai, M-H. Hung, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 367–374.
- [41] X.P. Wang, Q.F. Fang, *Solid State Ionics*, 146 (2002) 185–193.
- [42] R. Subasri, D. Matusch, H. Nafe, F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 129–137.
- [43] F. Goutenoire, O. Isnard, E. Suard, O. Bohnke, Y. Laligant, R. Retoux, Ph. Lacorre, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 119–124.
- [44] D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, M. C. Martín Sedeño, P. Núñez, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 5219–5231.
- [45] B. Yan, M. Li, J. Zhang, K. C. Chou, *Mater. Res. Bull.*, 45 (2010) 382–387
- [46] K.S. Yoo, A.J. Jacobson, *J. Mater. Sci.*, 40 (2005) 4431–4434.
- [47] T. He, Y. Huang, Q. He, Y. Ji, L. Pei, J. Liu, Z. Lu, *J. Alloys Compd.*, 388 (2005) 145–152.
- [48] S. Georges, F. Goutenoire, F. Altorfer, D. Sheptyakov, F. Fauth, E. Suard, Ph. Lacorre,

- Solid State Ionics*, 161 (2003) 231–241.
- [49] J. Yang, Z. Gu, Z. Wen, D. Yan, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 523–530.
- [50] D.S. Tsai, M.J. Hsieh, J.C. Tseng, H.Y. Lee, *J. Eur. Ceram., Soc.* 25 (2005) 481–487.
- [51] D-S.Tsai, M-J. Hsieh, J-C.Tseng, H-Y.Lee, *J. Eur. Ceram., Soc.* 25 (2005) 481–487.
- [52] D.Marrero-López, P. Núñez, M. Abril, V. Lavín, U.R. Rodríguez-Mendoza, V.D. Rodríguez, *J. Non-Crystalline Solids*, 345&346 (2004) 377–381.
- [53] D. Li, X.P. Wang, Z. Zhuang, J.X. Wang, C. Li, Q.F. Fang, *Mater. Res. Bull.*, 44 (2009) 446–450.
- [54] X. Gao, T. He, Y. Shen, *J. Alloys Compds*, 464 (2008) 461–466.
- [55] F. J. Liang, X. P. Wang, Q. F. Fang, J. X. Wang, C. Li, D. Li, and Z. Zhuang, *Pys. Rev. B*, 74 (2006) 1–5.
- [56] K. S. Yoo, A. J. Jacobson, *J. Mater. Sci.*, 40 (2005) 4431–4434.
- [57] J.A. Collado, M.A.G. Aranda, A. Cabeza, P. Olivera-Pastor, S. Bruque, *J. Solid State Chem.*, 167 (2002) 80–85.
- [58] S. Georges, F. Goutenoire, Y. Laligant, Ph. Lacorre, *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 2317–2321.
- [59] D. Marrero-Lopez, J. Pena-Martinez, D. Perez-Coll, P. Nunez, *J. Alloys Compd.*, 422 (2006) 249–257.
- [60] S. Georges, F. Goutenoire, Ph. Lacorre, M.C. Steil, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 3619–3627.
- [61] D. Marrero-Lopez, J. Canales-Vazquez, J.C. Ruiz-Morales, J.T.S. Irvine, P. Nunez, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4385–4395.
- [62] G. Corbel, Y. Laligant, F. Goutenoire, E. Suard, P. Lacorre, *Chem. Mater.* 17 (2005) 4678–4684.
- [63] S. Georges, F. Goutenoire, O. Bohnke, M.C. Steil, S.J. Skinner, H.-D. Wiemhöfer, P. Lacorre, *J. New Mater. Electrochem. System.*, 7 (2004) 51–57.
- [64] Ch. Li, Q-f. Fang, X.-p. Wang, G-g. Zhang, *Front. Mater. Sci. China* 2(1) (2008) 42–47.
- [65] D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J.C. Ruiz-Morales, D. Pérez-Coll, M.C. Martín-Sedeño, P. Núñez, *Solid State Ionics* 178 (2007) 1366–1378.
- [66] S. Georges, O. Bohnké, F. Goutenoire, Y. Laligant, J. Fouletier, P. Lacorre, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1715–1720.
- [67] D. Marrero-Lopez, J. Canales-Vazquez, W. Zhouc, J.T.S. Irvine, P. Nunez, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 278–288
- [68] Z.S. Khadasheva, N.U. Venskovskii, M.G. Safronenko, A.V. Mosunov, E.D. Politova, S.Y. Stefanovich, *Inorg. Mater.* 38 (2002) 1168–1171.

- [69] S. Basu, P.S. Devi, H.S. Maiti, *J. Electrochem. Soc.* 152 A (2005) 2143–2147.
- [70] A. Arulraj, F. Goutenoire, M. Tabellout, O. Bohnke, P. Lacorre, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2492–2498.
- [71] X.P. Wang, Z.J. Cheng, Q.F. Fang, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 761–765.
- [72] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32 (1969) 751–767.
- [73] B. Pahari, N. Mhadhbi, G. Corbel, P. Lacorre, J. Dittmer, *Dalton Trans.* 41 (2012) 5696–5703.

Chapitre II :
Méthodes de préparation

I. Généralités sur les méthodes de synthèse des solides

La morphologie, la microstructure et les propriétés physicochimiques, d'un matériau dépendent fortement de la méthode de préparation. En général, dans la chimie des solides, on trouve deux grandes classes de méthodes de synthèse, la méthode solide et la méthode humide.

Dans cette partie, nous montrerons les différentes méthodes utilisables dans la préparation des LAMOXs.

II. Méthode solide [1,2]

Elle s'appelle aussi la méthode céramique ou solide-solide, c'est la méthode la plus ancienne, simple et largement utilisée dans la synthèse des matériaux inorganiques dans le domaine industriel et dans le laboratoire. Elle consiste à chauffer ensemble deux solides non volatils ou plus, qui réagissent entre eux pour former le produit désiré. On trouve dans la littérature, qu'environ 80% des LAMOXs synthétisés jusqu'à présent par la méthode solide.

La procédure est de prendre des quantités stœchiométriques des composés de départ (les précurseurs) et les broyer dans un mortier avec un pilon pour donner une taille de particule uniforme et petite. Ensuite, le mélange est soumis à un traitement thermique dans un four pendant plusieurs heures voir plusieurs jours dans un creuset en porcelaine ou en alumine. La figure II.1 montre un mortier de broyage en agate et des creusets en porcelaine et en alumine.



Figure II.1: Un mortier en agate pour le broyage des précurseurs dans la méthode solide et des creusets en porcelaine et en alumine pour la calcination.

Malgré son utilisation répandue, cette méthode présente plusieurs inconvénients. Des températures élevées sont généralement nécessaires, typiquement entre 500 et 2000°C et cela nécessite un apport important d'énergie. En outre, les phases ou composés désirés peuvent être instables ou se décomposent à ces températures assez élevées. Afin d'accélérer la réaction qui peut être très lente, il est nécessaire d'augmenter la température pour mieux diffuser les ions dans le

mélange. En général, les solides ne sont pas portés à leur température de fusion, même si la réaction se produit à l'état solide. Les réactions à l'état solide peuvent seulement avoir lieu à l'interface des deux solides et une fois que la couche extérieure a réagi, la réaction continue par la diffusion des réactifs du volume à l'interface. Ainsi, la diffusion est souvent l'étape limitante, ce qui impose que les produits de départ soient broyés pour donner une petite taille des particules, et elles soient très bien mélangées pour maximiser la surface de contact et diminuer la distance entre eux. Pour obtenir un mélange homogène de petites particules, il est nécessaire d'être très rigoureux dans le moulage des réactifs.

Le nombre de faces des cristallites en contact direct les une avec les autres peut également être améliorées par un pastillage des précurseurs dans une presse hydraulique. Généralement, le mélange réactionnel est retiré pendant le processus de traitement thermique et remoulu pour apporter des surfaces de contact fraîches et ainsi accélérer la réaction. La durée de réaction dans certains systèmes excède 20 heures et la composition du produit final n'est pas toujours homogène.

Les réactions à l'état solide à température au dessus de 2000°C se déroulent habituellement dans des fours conçus spécialement pour des réactions à hautes températures. Pour les réactions de hautes températures (~ 3000°C) un arc électrique est utilisé et pour les réactions de très hautes températures, un laser du dioxyde de carbone peut donner des températures jusqu'à 4000°C. Pour avoir une telle température, des fours sont conçus pour satisfaire ces besoins avec des formes différentes comme le montre la figure II.2.



Figure II.2: différentes formes des fours utilisés pour les calcinations à hautes températures

Les fours tubulaires sont utilisés si, les produits ou les réactifs sont volatiles ou sensibles à l'air ou à l'eau.

La préparation de certains composés doit être effectuée sous une atmosphère contrôlée. Un gaz inerte comme l'argon peut être utilisé pour prévenir l'oxydation à un état d'oxydation supérieur; dans certains cas, une atmosphère d'oxygène peut être aussi utilisée pour faciliter la formation de hauts degrés d'oxydation ; ou inversement une atmosphère d'hydrogène peut être utilisée pour produire un état d'oxydation faible.

III. Méthode de pulvérisation

En anglais elle s'appelle *Spray-Drying* dans laquelle les réactifs sont dissous dans un solvant approprié et pulvérisé en fines gouttelettes dans une enceinte cylindrique verticale au contact d'un courant d'air chaud afin d'évaporer l'eau. La poudre obtenue est entraînée par le flux de chaleur jusqu'à un cyclone ou un filtre à manche qui va séparer l'air de la poudre [3,4,5].

IV. Méthode de lyophilisation

La lyophilisation, ou anciennement *cryodessiccation* (en anglais Freeze-Drying), est la dessiccation d'un produit préalablement surgelé, par sublimation. Le solvant sublimé est généralement de l'eau, mais ce peut être également un alcool.

Le principe de la lyophilisation consiste à ôter l'eau d'un produit liquide, pâteux ou solide, à l'aide de la surgélation puis une évaporation sous vide de la glace sans la faire fondre. Le principe de base est que lorsqu'on réchauffe de l'eau à l'état solide à très basse pression, l'eau se sublime, c'est-à-dire qu'elle passe directement de l'état solide à l'état gazeux. La vapeur d'eau (ou de tout autre solvant) quitte le produit et on la capture par congélation à l'aide d'un condenseur, ou piège froid. Cette technique permet de conserver à la fois le volume, l'aspect et les propriétés du produit traité. Elle peut avoir lieu naturellement (séchage en montagne), ou, plus rapidement, dans un lyophilisateur [2].

Dans la synthèse des matériaux inorganiques comme les LAMOX par exemple [6], les précurseurs sont mélangés au début selon un rapport stœchiométrique. La solution obtenue avec une concentration définie est ensuite gelée par addition goutte à goutte de l'azote liquide sous agitation vigoureuse pour éviter l'agglomération des cristaux de glace. Puis le solide soumis à lyophilisation à une pression de 1-10 Pa pendant quelques jours pour avoir une poudre des précurseurs.

V. Méthode des précurseurs et de co-précipitation

À un niveau simple, dans la méthode dite des précurseurs, les précurseurs (composés de départ) comme les nitrates et les carbonates peuvent être utilisés comme composés de départ au lieu des oxydes: ils se décomposent en oxydes par le chauffage à des températures relativement basses,

en libérant des espèces gazeuses, et produisant des poudres fines et plus réactives [1]. Ce procédé est schématisé suivant la figure II.3.

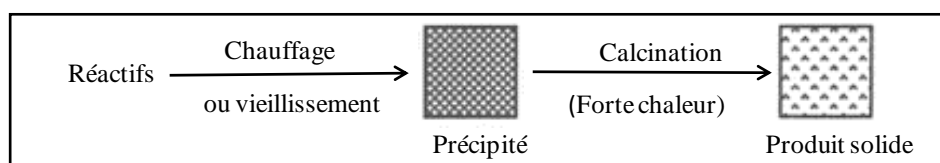


Figure II.3: Les étapes de synthèse par voie de co-précipitation.

A titre d'exemple, si on veut préparer un oxyde mixte de formule MM'_2O_4 , il faut utiliser un mélange de sels oxyacides comme les acétates avec un rapport molaire de 1 : 2 entre M et M'. Dans notre travail et suivant la disponibilité des matériaux de départ au laboratoire, nous avons parfois pu utiliser des oxydes des métaux dissous dans l'acide citrique à la place des nitrates. Nous retournons à ce sujet avec détail dans la partie expérimentale. La méthode des précurseurs réalise le mélange à l'échelle atomique dont les métaux du composé désiré sont présents en stœchiométrie correcte [7].

Le même mélange des matériaux de départ de la méthode des précurseurs peut être utilisé dans la méthode de co-précipitation. Dans cette dernière, un mélange stœchiométrique de sels (en générale les chlorures) solubles des ions métalliques est dissous et ensuite précipité, par action d'une base ou d'un acide, sous forme d'hydroxydes, de citrates, d'oxalates, ou de formiates. Ce mélange est filtré, séché, puis chauffé pour donner le produit final.

Les deux dernières méthodes sont très sensibles à la température, la vitesse d'agitation et le mode séchage etc. Donc, le manipulateur doit être minutieux dans le choix des conditions de synthèse.

La méthode de précipitation a été aussi utilisée pour la préparation des nanoparticules de $La_2Mo_2O_9$ [6]. Il a été trouvé que les propriétés de transport et mécaniques s'améliorent avec la diminution de la taille des cristallites.

VI. Méthode sol-gel [2,8,9]

Les méthodes de précipitation ont l'inconvénient que la stœchiométrie du précipité peut ne pas être exacte si un ou plusieurs ions sont laissés dans la solution. La méthode sol-gel surmonte ce problème, parce que les réactifs de départ ne précipitent pas. Tout d'abord, une solution concentrée ou une suspension colloïdale des réactifs, le sol, est préparé, qui est ensuite concentrée ou mûrie pour former le gel. Ce gel homogène est ensuite traité thermiquement pour former le produit final. Les principales étapes du procédé sol-gel sont décrites dans la figure II.4.

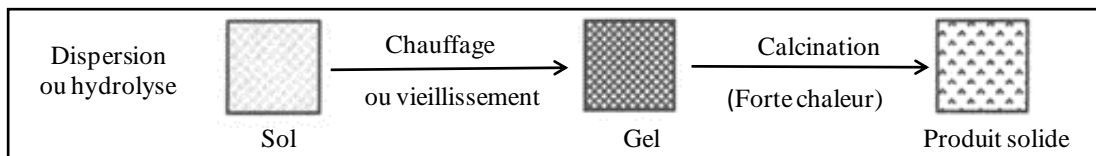


Figure II.4: Les étapes de synthèse par voie sol-gel.

Le sol est une suspension colloïdale de particules dans un liquide (qui ont généralement des diamètres allant de 1 à 100 *nm*). Le gel est un solide semi-rigide dans lequel le solvant est contenu dans le réseau du matériau qui est soit colloïdale (essentiellement un sol concentré) ou polymérisé.

Pour préparer des solides par la méthode sol-gel, le sol de réactifs est d'abord préparé dans un solvant approprié.

La préparation du sol peut se faire soit par la dispersion d'un solide insoluble ou par l'ajout d'un précurseur qui réagit avec le solvant pour former un produit colloïdal. Un exemple typique de la première est la dispersion des oxydes ou des hydroxydes dans l'eau avec ajustement du pH de sorte que les particules solides restent en suspension plutôt que de précipiter.

L'exemple typique de la seconde méthode est l'ajout d'alkoxydes métalliques à l'eau; les alkoxydes sont hydrolysés donnant l'oxyde comme un produit colloïdal.

Le sol est soit ensuite traité ou tout simplement laisser reposer pour former avec le temps un gel par la déshydratation et / ou la polymérisation. Pour obtenir le produit final, le gel est ensuite chauffé afin d'éliminer le solvant, les anions tels que les alcoolates ou carbonates se décomposent pour donner des oxydes.

Finalement, on note que le procédé sol-gel améliore certainement l'homogénéité du produit, mais le temps de réaction est encore long (particulièrement pendant l'étape de vieillissement du gel) et des températures élevées de calcination sont encore nécessaires.

VII. Synthèse par micro-ondes

Cette technique a été utilisée avec succès pour la préparation du molybdate de lanthane $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ nanocristallin pendant un temps très court dans un four à micro-ondes domestique. La poudre nanocristalline synthétisée a montré une bonne aptitude au frittage et a atteint plus de 97% de la densité théorique, même à basse température de 800 ° C pendant 5 h. La poudre calcinée de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ a montré une conductivité de 0,159 S/cm à l'air à 750 °C [10].

Dans le traitement micro-ondes, l'énergie est fournie par un champ électromagnétique appliqué directement sur le matériau. Il en résulte un chauffage rapide à travers l'épaisseur du matériau avec une réduction des gradients thermiques. Le chauffage de la masse du matériau peut

également réduire le temps de traitement et économiser de l'énergie. Le champ micro-ondes et la réponse diélectrique d'un matériau gouvernent sa capacité à se chauffer avec l'énergie des micro-ondes [11].

Nous allons brièvement examiner comment les micro-ondes chauffent les solides et les liquides, car cela nous donne un aperçu sur ce type de réactions qui sera un bon candidat pour la synthèse des matériaux.

Dans un solide ou un liquide, la rotation des molécules ou des ions n'est pas facile et le chauffage n'est pas le résultat de l'absorption des micro-ondes par les molécules subissant des transitions rotationnelles comme ils le feraient dans la phase gazeuse. Dans un solide ou un liquide le champ électrique alternatif du rayonnement de micro-ondes peut agir de deux manières [2]. Dans la première, si les particules sont chargées, elles peuvent se déplacer librement à travers les solides ou liquides, puis elles seront déplacées sous l'influence du champ produisant un courant électrique oscillant. La résistance à leur mouvement provoque de l'énergie qui peut être transférée à l'entourage sous forme de chaleur. Ceci est un chauffage par conduction. Dans la deuxième, si les molécules ou les unités du système possèdent des moments dipolaires, alors le champ électrique agit pour les aligner. Cet effet produit un chauffage diélectrique.

VIII. La voie hydrothermique

L'origine de la méthode consiste à chauffer les réactifs dans un récipient fermé, un autoclave, avec de l'eau. Un autoclave est généralement construit à partir de l'acier inoxydable épais pour résister aux pressions élevées, et est équipé de soupapes de sécurité ; il peut être chemisé en matériaux non réactifs comme le téflon. L'autoclave est chauffé, la pression augmente, et l'eau reste liquide au-dessus de sa température d'ébullition normale de 373 °K, dite eau surchauffée [12]. Ces conditions dans lesquelles la pression est élevée au-dessus de la pression atmosphérique et la température est élevée au-dessus de la température d'ébullition de l'eau (mais pas à une température aussi élevée que celle utilisée dans les méthodes décrites précédemment), sont connus comme des conditions hydrothermiques.

Cette méthode est utile dans la synthèse des systèmes d'oxyde mixtes qui ne sont pas solubles dans l'eau à pression atmosphérique, mais se dissolvent dans l'eau surchauffée par processus hydrothermique. Si la température et la pression sont insuffisantes pour dissoudre les composés de départ, des sels alcalins peuvent être ajoutés dont les anions forment des complexes avec le solide et le rendent soluble.

Références

- [1] X. Zhu, Y. Cong, W. Yang, *Journal of Membrane Science* 283 (2006) 158–163.
- [2] L. E. Smart, E. A. Moore, *Solid state chemistry: An Introduction*, 3rd edition, by Taylor & Francis Group, LLC, 2005.
- [3] X.Q Cao, R Vassen, S Schwartz, W Jungen, F Tietz, D Stöeve. *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 2433-2439.
- [4] M.J. Arias, J.M. Ginés, J.R. Moyano, J.I. Pérez-Martinez, A.M. Rabasco. *International Journal of Pharmaceutics* 123 (1995) 25-31.
- [5] P. Roy, G. Bertrand, C. Coddet, *Powder Technology* 157 (2005) 20 – 26
- [6] D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, D. Pérez-Coll, P. Núñez, *Journal of Alloys and Compounds* 422 (2006) 249–257
- [7] J. N. Lalena, D. A. Cleary, E. E. Carpenter, N. F. Dean, *Inorganic materials synthesis and fabrication*, John Wiley & Sons, Inc (2008).
- [8] M. Kakihana, *J Sol-Gel Sci. Technol.*, (1996) 67–55.
- [9] Z. Zhuang, X. P. Wang, A. H. Sun, *J Sol-Gel Sci. Technol.*, 48 (2008) 315–321.
- [10] T. Saradha, S. Muzhumathi, A. Subramania, *J. Solid State Electrochem*, 12 (2008) 143–148
- [11] E. T. Thostenson, T. W. Chou, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 30 (1999) 1055–1071
- [12] Y. C. Zhou, M. N. Rahaman, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1680 –1686.

Chapitre III :

Méthodes de caractérisation

I. L'analyse thermique

Le terme d'analyse thermique AT (en anglais *thermal analysis* ; TA) est fréquemment utilisé pour décrire des techniques expérimentales d'analyse qui étudient le comportement d'un échantillon en fonction de la température. La capacité d'AT de caractériser, quantitativement et qualitativement, une grande variété de matériaux sur une plage considérable de température, a été déterminante dans son acceptation comme une technique d'analyse. L'AT est largement utilisée dans la recherche fondamentale et d'autres applications par de nombreux scientifiques et ingénieurs du monde entier.

Généralement, les méthodes d'analyse thermique servent à étudier les propriétés des solides en fonction de la température. Elles sont utiles pour étudier les changements de phase, la décomposition, la perte d'eau ou d'oxygène et pour construire des diagrammes de phase. D'une manière générale, les transitions de phase et l'évaporation de solvants se traduisent par des pics endothermiques. Par contre, la cristallisation, l'oxydation et certaines réactions de décomposition se caractérisent par des pics exothermiques [1].

I. 1. L'analyse thermique différentielle (ATD)

Le principe de cette méthode consiste à suivre l'évolution de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte (la référence), c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié. C'est la première méthode physique qui fut utilisée dans la recherche et la détection des changements de phases au cours de l'évolution d'un système chimique par variation de température. C'est une méthode calorimétrique, puisqu'elle met à profit les effets thermiques, positifs ou négatifs selon les cas, qui accompagnent ces changements.

L'intérêt de l'ATD dans l'étude des céramiques porte sur trois points essentiels :

- La mise en évidence des phénomènes de transition de phases.
- L'identification des phases cristallines mises en jeu après interprétation des phénomènes endothermiques ou exothermiques enregistrés à des températures caractéristiques.
- L'évaluation de la température de cuisson du matériel étudié en fonction des phases apparues.

L'ATD s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la matière au cours des transformations physico-chimiques. En dehors de l'aspect identification des espèces, l'ATD rend

des services dans l'étude des comportements des minéraux vis-à-vis de la chaleur. Les changements de structure sont ainsi mis en évidence par recoupement avec les autres méthodes physico-chimiques (notamment la diffraction de rayons X avant et après l'ATD).

I. 2. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*) se rapporte à l'étude de la température de l'échantillon et des échanges thermiques entre celui-ci et le milieu extérieur.

Les domaines d'application de la DSC sont très variés, à savoir la mesure de la pureté d'un produit, la mesure de la capacité thermique, l'étude des solides non cristallins (verres, polymères et caoutchouc), l'étude du polymorphisme, l'étude des diagrammes de phases binaires et ternaires de produits minéraux et organiques, l'étude de la stabilité thermique des composés organiques, l'étude des réactions d'oxydation, de réduction, et de réticulation...etc.

L'appareil de type *Setaram TG-DSC111* que nous avons utilisé dans notre étude est illustré dans la figure III.1.



Figure III.1: Appareil DSC de type Setaram TG-DSC11.

I. 3. Principe de l'ATD et de la DSC [2]

Partie essentielle de l'appareillage, la tête de mesure est constituée de façon schématique d'une enceinte E dans laquelle la température T_E , devant être la plus homogène possible, peut varier de façon programmée (croissante, décroissante, constante et maintenue modulée). Un creuset (ou capsule), fermé ou non selon les cas, contient l'échantillon à étudier. Dans les mesures différentielles, un second creuset contient un corps de référence, inerte thermiquement dans le domaine de température étudié. Enfin, un dispositif (thermocouple, résistance de platine...) permet d'enregistrer les températures T_e et T_r (ou leur différence) en fonction du temps ou de la température

du four. L'ensemble du montage doit être parfaitement symétrique pour que l'échantillon et la référence reçoivent la même quantité d'énergie thermique (figure III.2).

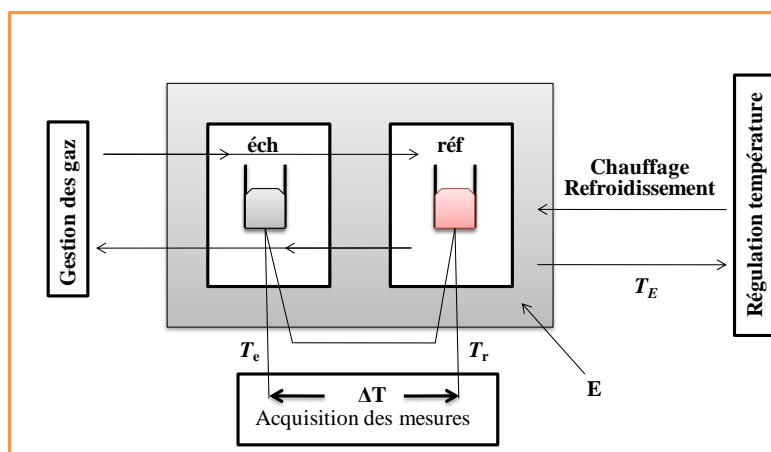


Figure III.2: Montage d'un appareil d'analyse calorimétrique différentielle. Adapté de la référence [2].

Il est à noter que l'analyse ATD–DSC est couplée, dans la plus part des cas, avec l'analyse thermogravimétrique (ATG), qui est une technique mesurant la variation de la masse d'un échantillon, lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse peut être une perte de masse (déshydratation, décomposition, ...) ou un gain de masse (fixation de gaz, l'oxygène par exemple).

II. Diffraction des rayons X

La découverte des rayons X a été faite par le physicien allemand, Wilhelm Röntgen, en 1895 pour laquelle il a reçu le premier prix Nobel de physique en 1901. Les avantages de sa découverte en termes de diagnostic et de traitements médicaux, et dans les recherches sur la structure moléculaire et atomique sont incommensurables.

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique fondamentale pour l'étude des matériaux cristallisés. Elle permet de déterminer la nature du matériau étudié et sa structure. Il existe deux types de méthodes de diffraction des rayons X : les méthodes des poudres (pour les matériaux polycristallins) et les méthodes sur monocristal.

La caractérisation des monocristaux évidemment est plus facile que la caractérisation des poudres. La poudre se définit de façon plus précise en cristallographie comme un échantillon polycristallin qui par définition est formé d'un grand nombre de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Chaque cristallite est une entité monocristalline.

La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possibles. Il faut prendre en compte trois paramètres [3,4].

- **La statistique de comptage** : elle est liée à la quantité de matière diffractante, c'est-à-dire au nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre et faire tourner le porte-échantillon.
- **La taille des grains** : afin d'éviter les problèmes de micro-absorption et d'extinction, il est nécessaire de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille [5]. Pour un échantillon moyennement absorbant, on travaille en général avec des grains de taille inférieure ou égale à 10 μm .
- **L'orientation des grains** : une distribution non aléatoire des orientations des grains donne lieu à des orientations préférentielles qui se manifestent par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction.

II. 1. Les cristallites [5]

Une cristallite (en anglais *crystallite*) est un domaine de matière ayant la même structure qu'un monocristal. En effet, la matière cristalline est rarement présente à l'état de monocristaux, à quelques exceptions près : pierres précieuses, monocristaux de silicium pour l'industrie électronique, monocristaux d'alliages pour les aubes de turbine des moteurs d'avions militaires...etc. La plupart du temps, elle est polycristalline, c'est-à-dire composée de monocristaux (les cristallites) collés les uns aux autres. La taille d'une cristallite peut varier de quelques nanomètres à plusieurs millimètres.

En métallurgie, on parle souvent de grains; ainsi, la frontière entre deux cristallites est un joint de grain, la rupture est qualifiée de rupture intergranulaire ou bien transgranulaire.

Cependant, il y a une ambiguïté avec les grains de poudres: un grain de poudre peut-être constitué de plusieurs cristallites. Ainsi, la taille d'un grain de poudre déterminée par granulométrie laser peut être différente de la taille de grain (ou taille de cristallites) déterminée par diffraction de rayons X (par exemple méthode de Scherrer) ou par analyse d'image de microscopie optique (lumière polarisée) ou microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés). C'est pour cette raison qu'il est préférable d'utiliser le terme cristallite. En revanche, on ne parle pas de joint de cristallite mais bien de joint de grain (*grain boundary*; en anglais).

II. 3. Diffraction des rayons X dans les solides

Les solides cristallins sont constitués de réseaux réguliers d'atomes, de molécules ou d'ions avec des espaces interatomiques de l'ordre de 100 pm . Afin que la diffraction puisse avoir lieu, la

longueur d'onde de la lumière (RX) incidente doit être du même ordre de grandeur que les distances inter réticulaires. En raison de la nature périodique de la structure interne, il est possible que les cristaux agissent comme un réseau de diffraction tridimensionnel pour une longueur d'onde appropriée. Cette découverte a été immédiatement constatée par W. H. et W. L. Bragg (père et fils) et ils ont commencé à employer la diffraction des rayons X dans l'étude de la structure des cristaux [4]. En 1913, ils ont d'abord déterminé la structure cristalline de NaCl, et ont continué à déterminer de nombreuses structures, comme celles de KCl, ZnS, CaF₂, CaCO₃, et du diamant.

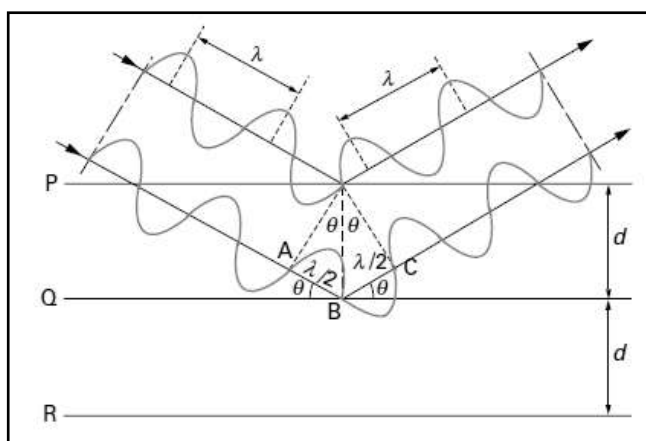


Figure III.3: Condition de Bragg pour la réflexion des rayons X par un cristal. h, k, l sont les indices de Miller caractérisant un plan de réflexion (hkl) et d_{hkl} est la distance entre les plans [5].

Il ne s'agit pas d'une réflexion de la lumière par miroir, dont l'angle d'incidence est égal à l'angle de réflexion et cela est possible pour tous les angles. Avec la diffraction des rayons X la situation est différente : la réflexion se produit uniquement lorsque les conditions d'interférence constructive sont remplies. Nous ne pouvons pas aller loin dans la diffraction des rayons X sans mentionner la loi de **Bragg**. Cela donne les conditions géométriques sous lesquelles la diffraction peut être observée. La figure III.3 présente les rays diffractées et pour avoir de diffraction des rayons X, il est nécessaire que la longueur d'onde λ du rayonnement utilisée soit du même ordre de grandeur que les distances interréticulaires d_{hkl} du cristal étudié. Cela mène à la loi de **Bragg** exprimée par la relation (III.1) [6]:

$$2 d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = \lambda \quad (\text{III.1})$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident, X, et d est la distance entre les plans. Cette relation permet aussi de calculer les distances interréticulaires d_{hkl} .

Il est aussi possible de calculer les distances interréticulaires d_{hkl} en appliquant la relation (III.2) de **Debye-Scherrer** [7]:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{III. 2})$$

où a , b et c sont les paramètres de maille. Cette relation s'applique au système orthorhombique. Dans le système cubique, elle se simplifie à :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{III. 3})$$

En substituant d de cette relation à celle de l'équation de **Bragg**, on trouve :

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \times (h^2 + k^2 + l^2) \quad (\text{III. 4})$$

Le côté droit de cette relation est un produit d'une constante $\lambda^2/4a^2$ et d'un nombre entier ($h^2 + k^2 + l^2$). Donc, les valeurs de $\sin^2 \theta$ des réflexions individuelles sont ainsi reliées entre eux par des entiers. Cette dernière relation (III.4) peut être utilisée pour déterminer le paramètre de maille a .

II. 4. Diffractomètres de poudres

L'appareil le plus utilisé actuellement est le diffractomètre de poudres à focalisation Bragg-Brentano. Il permet d'obtenir des raies de diffraction très fines et de récupérer une intensité diffractée importante.

Un diffractomètre conventionnel est composé d'un tube à rayons X, d'un goniomètre, d'un système de fentes, d'un détecteur et d'un porte échantillon (figure III.4).

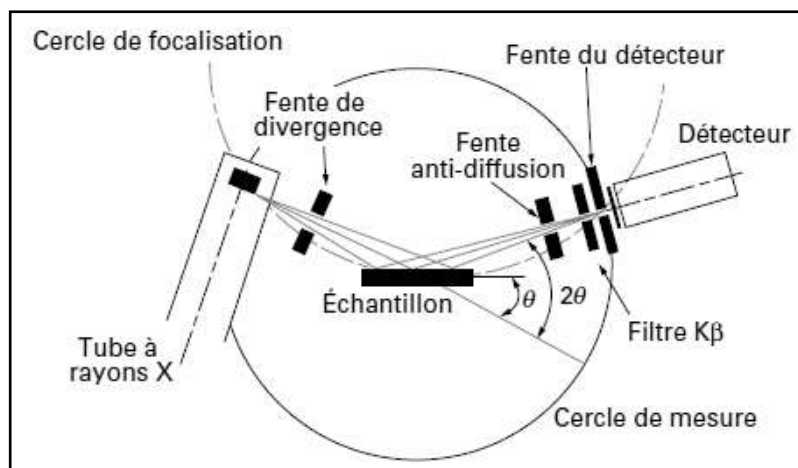


Figure III.4: Schéma de principe d'un diffractomètre [5].

Le faisceau divergent, issu du tube à rayons X, est focalisé par l'échantillon s'il existe des plans interréticulaires d'espacement d correspondant à l'angle θ formé par le faisceau incident et

l'échantillon. Ce rayonnement diffracté converge en un point situé sur le cercle de focalisation. Un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide d'un goniomètre nommé θ - 2θ , où l'échantillon plan effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire θ , tandis que le détecteur avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec une vitesse 2θ .

II. 4. 1. Identification des phases [5]

En diffractométrie des poudres, l'application la plus importante est incontestablement l'identification des phases présentes dans un échantillon.

Chaque phase cristallisée présente un diffractogramme unique, car les positions des raies dépendent des dimensions de la maille élémentaire et les intensités des raies dépendent de l'arrangement des atomes dans le cristal. Par conséquent, chaque substance ou phase peut être identifiée par son empreinte caractéristique ; sauf exception très rare, deux phases distinctes ont des diffractogrammes différents.

L'identification des phases consiste à comparer le diagramme de l'échantillon inconnu à ceux des matériaux de référence répertoriés jusqu'à présent. Pour cela, on dresse, sous forme d'une liste, les raies affectées de leurs distances interréticulaires par ordre décroissant et de leurs intensités relatives, soit les couples d - I . La partie caractéristique du diagramme est limitée aux 20 à 30 premières raies.

Les études antérieures de diffraction des rayons X sur les poudres ont été stockées dans des banques de données. Avant 1941, la société Hanawalt (Dow Chemical Company) a pu dénombrer et collecter plus de 60 000 phases. Les données sont par la suite constituées en fichier par l'*American Society for Testing and Materials* (ASTM entre 1941 et 1968) et actuellement par le *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) depuis 1968. Actuellement les données de presque tous les matériaux étudiés, ont été informatisées et répertoriées sur disquettes ou CD-ROM. En annexe, la fiche du matériau de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est répertoriée dans le volume 28, numéro 0509; (28-0509).

Le répertoire peut être subdivisé suivant les phases inorganiques, minéralogiques, organiques et organométalliques. À partir de ce répertoire, on peut également reconstituer un fichier spécifique à des applications : zéolithes, métaux, ciments...

II. 4. 2. Méthodes d'identification de phases

Une identification de phases comporte deux procédés. Le premier consiste à chercher (search) pour les couples distance interréticulaire- intensité (d - I) des raies les plus intenses, une

coïncidence entre le diagramme inconnu et les diagrammes des étalons. Il en résulte plusieurs phases probables et un deuxième procédé compare ou apparie (match) les diagrammes sélectionnés avec le diagramme inconnu pour l'ensemble des couples d - I .

II. 4. 3. Méthode manuelle

Elle fait appel au fichier de Hanawalt où les phases sont regroupées en plusieurs domaines de distance interréticulaire d relatifs la raie la plus intense (par exemple le domaine 0,339-0,332 nm). Ensuite la deuxième raie la plus intense est repérée dans la liste établie par valeur décroissante de d . Finalement la substance est ainsi caractérisée par les 3 raies les plus intenses. L'identification exacte est confirmée par les 8 raies répertoriées dans le fichier et, si nécessaire, en consultant la fiche individuelle.

Tandis que la méthode est relativement simple dans le cas d'une seule phase à déterminer, celle-ci se complique en présence de plusieurs phases et, de surcroît, si des superpositions de raies apparaissent.

II. 4. 4. Méthode automatique

Deux types de programmes sont habituellement utilisés pour la recherche de phases ; l'un est basé sur la méthode de Hanawalt, dans laquelle, on se réfère à plus de raies, et l'autre, le plus employé, tient compte de la stratégie de Johnson-Vand où les paires d - I du diagramme complet de l'échantillon inconnu sont comparées successivement à chaque fiche du répertoire JCPDS. Le logiciel propose plusieurs solutions en se référant à un critère nommé figure de mérite, lequel est fonction des tolérances sur les positions et intensités des raies et du nombre de raies observées et possibles.

L'identification des phases peut être facilitée en limitant la recherche si on connaît la composition chimique ou le type d'échantillon, par exemple inorganique ou minéralogique.

Dans des cas favorables, la méthode permet d'identifier jusqu'à une dizaine de phase. La recherche de phases est suivie d'une identification par un examen sur l'écran graphique où des barres représentant les diagrammes du fichier étalon sont superposées au diffractogramme de l'échantillon inconnu.

III. Caractérisation par spectroscopie d'infrarouge (FTIR) [8,9]

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (en anglais *Fourrier Transfom Infra-Red FTIR*) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la

composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique.

La partie infrarouge du spectre électromagnétique est divisée en trois régions : le proche, le moyen et le lointain infrarouge, nommés en relation avec le spectre visible. L'infrarouge lointain, allant approximativement de 400 à 10 cm^{-1} ($1000\text{--}25\ \mu\text{m}$), mitoyen de la région micro-onde, a une énergie faible et peut être utilisé pour la spectroscopie rotationnelle. Le rayonnement infrarouge moyen, allant approximativement de 4000 à 400 cm^{-1} ($25\text{--}2,5\ \mu\text{m}$) peut être utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et la structure vibrationnelle associée. Le proche infrarouge, plus énergétique, allant approximativement de 14000 à $4\ 000\text{ cm}^{-1}$ ($2,5\text{--}0,7\ \mu\text{m}$) peut exciter les vibrations harmoniques. Les dénominations et classifications de ces sous-régions sont essentiellement des conventions. Elles ne sont pas basées sur des divisions strictes ou sur des propriétés moléculaires ou électromagnétiques exactes.

La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). Ces fréquences de résonance sont déterminées par la forme des surfaces d'énergie potentielle, les masses atomiques et par le couplage vibronique associé. Afin qu'un mode vibrationnel dans une molécule soit actif dans l'infrarouge, il doit être associé à des modifications du dipôle permanent.

Les molécules diatomiques n'ont qu'une seule liaison, qui peut être étirée. Les molécules les plus complexes ont beaucoup de liaisons, et les vibrations peuvent être conjuguées, ce qui conduit à des absorptions infrarouges à des fréquences caractéristiques qui peuvent être liées à des groupes chimiques. Ainsi par exemple, les atomes d'un groupe CH_2 , que l'on trouve communément dans les composés organiques peuvent vibrer de six manières différentes (figure III.5) : étirements (*stretching*) symétriques et antisymétriques, cisaillement (*scissoring*), basculement (*rocking*), agitation hors du plan (*wagging*) et torsion (*twisting*) :

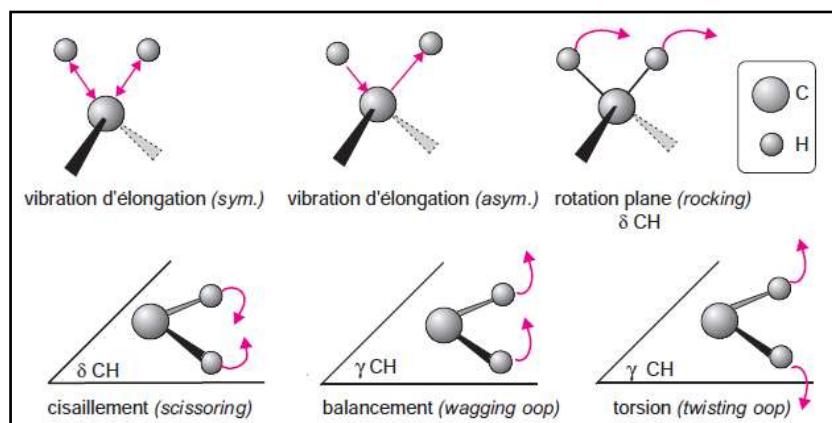


Figure III.5: Vibrations moléculaires du groupement CH_2 [8]. Dans l'infrarouge, la position et l'intensité des bandes sont modifiées par les associations entre molécules, la polarité des solvants...etc.

Les échantillons gazeux ne nécessitent que peu de préparation avant purification, mais par contre requièrent normalement une cellule de mesure avec une longueur de parcours importante (typiquement entre 5 et 10 *cm*), les gaz n'absorbant que peu dans l'infrarouge.

Les échantillons liquides peuvent être placés entre deux plaques, transparentes à la lumière infrarouge, d'un sel très pur comme le KBr ou CaF₂. Les échantillons solides peuvent être préparés de quatre manières majeures. La première d'entre elles est de broyer l'échantillon avec un agent liant (souvent du nujol) dans un mortier avec un pilon. Un film mince de ce broyat est appliqué sur les plaques et mesuré. La deuxième méthode consiste à moudre finement une quantité de l'échantillon avec un sel purifié spécialement comme le KBr. Ce mélange poudreux est ensuite comprimé dans une presse afin de fournir une pastille translucide au travers de laquelle un faisceau de spectromètre peut passer. La troisième technique est dite de déposition de film, et est principalement utilisée pour les matériaux polymères. L'échantillon est tout d'abord dissous dans un solvant non hygroscopique et adéquat. Une goutte de cette solution est déposée à la surface d'une cellule de KBr ou de NaCl. La solution est ensuite évaporée jusqu'à séchage complet et le film ainsi formé sur la cellule est analysé directement. Il faut faire attention à ce que le film ne soit pas trop épais, empêchant la lumière de le traverser. La quatrième méthode est l'utilisation de la microtomie afin de découper un film mince (de 20 à 100 μm) dans un échantillon solide. C'est l'un des plus importants moyens d'analyse des produits plastiques rejetés, par exemple, car cette technique préserve l'intégrité physique globale de l'échantillon.

L'absorption de l'échantillon, qui varie suivant la longueur d'onde des radiations émises par la source, est présentée sur un document de base obtenu avec le spectromètre, et appelé *spectre infrarouge*. L'ordonnée du graphe représente le rapport des intensités transmises, avec et sans échantillon, calculé pour chaque longueur d'onde inscrite en abscisse. Ce quotient est appelé *transmittance* T . Sur le graphe il est souvent remplacé par son pourcentage ($\%T$) ou par l'*absorbance*, $A = \log(1/T)$. Si l'étude a été faite en lumière réfléchie ou diffusée, on utilise des unités de *pseudo-absorbance*. Enfin, il est très fréquent de substituer aux longueurs d'onde leur équivalent exprimé en *nombres d'onde* $\bar{\nu}$ dont les unités sont en cm^{-1} ou kaysers, (formule III.5).

$$\bar{\nu}_{\text{cm}^{-1}} = \frac{1}{\lambda_{\text{cm}}} \quad (\text{III.5})$$

IV. Méthode de B. E. T pour le calcul des aires spécifiques

La théorie de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) vise à expliquer l'adsorption physique de molécules gazeuses sur les surfaces solides et sert à une technique d'analyse de base importante pour la mesure de la surface spécifique des matériaux. En 1938, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller ont publié le premier article sur la théorie de BET dans le 'Journal of the American Chemical Society (JACS)' [10].

La surface spécifique d'une poudre est une propriété importante de caractérisation. Elle est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle de ET.

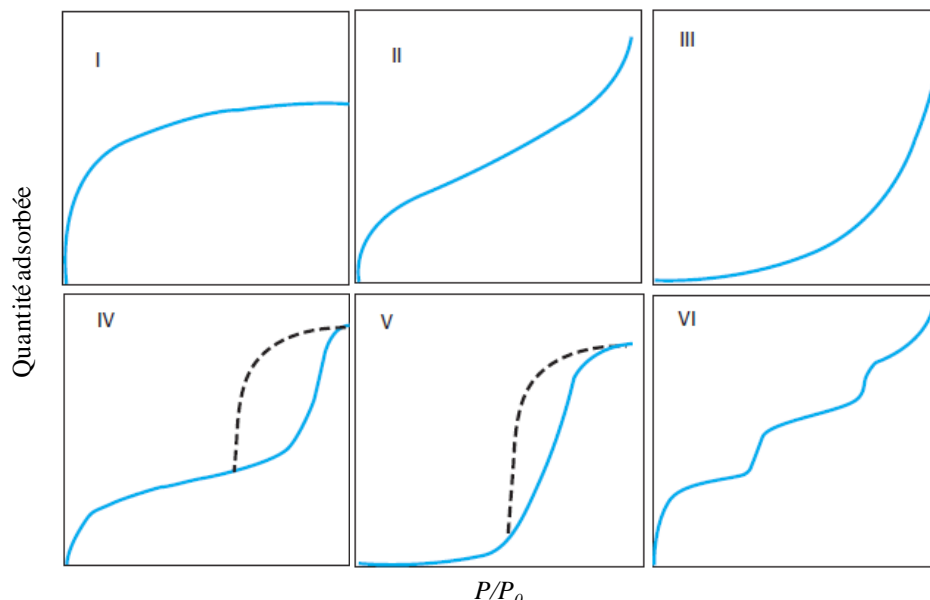
Le concept de la théorie est une extension de la théorie de Langmuir, qui est une théorie traitant de l'adsorption d'une couche mono moléculaire, à plusieurs couches d'adsorption avec les hypothèses suivantes: (a) les molécules de gaz sont physiquement adsorbées sur le solide en couches infimes; (b) il n'y a pas d'interaction entre les entités des couches adsorbées, et (c) la théorie de Langmuir peut être appliqué à chaque couche. L'équation de BET qui en résulte est [11]:

$$\frac{P}{(P_0 - P)V} = \frac{1}{CV_0} + \frac{(C - 1) P}{CV_0 P_0} \quad (\text{III. 6})$$

Où P est la pression du gaz utilisé comme adsorbat, qui le plus souvent l'azote (N_2), où la molécule est considéré avoir une forme sphérique et la section est de $0,162 \text{ nm}^2$, P_0 est la pression de vapeur saturante de l'azote porté à sa température d'ébullition, 77 °K , V est le volume totale adsorbé et V_0 est le volume du gaz, de la mono couche, en contact avec la surface du matériau. C'est une constante de la relation du BET.

En pratique et selon la nature de surface étudiée, le tracé de $P/(P_0-P)V$ en fonction de P/P_0 donne les six types d'isothermes d'adsorption, selon le classement de l'IUPAC (figure III.6)

La méthode consiste à laisser entrer un gaz appelé adsorbat (le plus souvent l'azote) dans une ampoule contenant l'échantillon de solide de poids connu (adsorbant). Le solide doit être préalablement séché, pesé et débarrassé de tout gaz issu de l'atmosphère, par le chauffage puis la mise sous vide de l'échantillon. L'ensemble est plongé dans un récipient rempli d'azote liquide, de sorte que la température du solide demeure constante et égale à celle de l'azote liquide. Ensuite, l'adsorbat est admis par quantités déterminées et croissantes dans la cellule de mesure.



- Type I (isotherme de langmuir)** Une seule couche adsorbée (microporeux) ex : charbons actifs, zéolithes
Types II et III Non poreux ou macroporeux
Types IV et V Boucle d'hystérésis caractéristique des mésopores (condensation capillaire) et plateau de saturation (remplissage complet des mésopores)
Type VI Adsorption multicouche par étapes sur une surface uniforme non poreuse
Types III et V Faibles interactions adsorbant-adsorbant (peu courant)

Figure III.6 : Les différents types d'isotherme d'adsorption/désorption selon la classification d'IUPAC [11].

À chaque étape, on mesure par des techniques volumétriques ou pondérales, la quantité de gaz adsorbé lorsque la pression de l'adsorbant dans la phase gazeuse a atteint l'équilibre. L'ensemble des états d'équilibre à température constante, mesurés pour différentes valeurs de pression, appelé isotherme d'adsorption, est alors établi. Cette isotherme est une caractéristique de la surface étudiée et peut prendre, selon la complexité de la surface des formes plus ou moins compliquées (Figure III.6).

A partir de l'isotherme obtenue, on tire la valeur de V_m , le volume adsorbé nécessaire pour obtenir une monocouche d'adsorbant sur toute la surface. La surface dite de BET, S_{BET} , est liée à V_m par l'équation suivante :

$$S_{BET} = \frac{NV_m a_m}{mV_M} \quad (III. 7)$$

où N le nombre d'Avogadro, a_m la surface occupée par une molécule adsorbée, V_M le volume d'une mole d'adsorbant mesuré dans les mêmes conditions que le volume adsorbé et m la masse de solide catalyseur utilisé pour l'adsorption.

V. Spectroscopie de photoélectrons induits par les rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectron (en anglais *X-ray photoelectron spectroscopy XPS*) dénommée également la spectroscopie électronique pour l'analyse chimique (*electron spectroscopy for chemical analysis ESCA*) est l'une des techniques les plus puissantes et commune d'analyse chimique. Elle est basée sur l'effet photoélectrique, dans lequel l'énergie de liaison E_l d'un électron du niveau profond (de cœur) est surmontée par l'énergie ($E = h\nu$) des rayons X mous incidentes. L'électron ainsi excité est éjecté de la surface. Les énergies cinétiques des photoélectrons éjectés, E_{cin} , sont par la suite mesurées par un spectromètre. Le principe de photoémission est schématisé dans la figure III.7.

L'XPS est, d'autre part, une technique générale, directe, sûre, sans effet de matrice, ni interférences et artefacts importants. Applicable à tous les solides sous toutes leurs formes (massiques, films, fibres, poudres) et notamment aux isolants, elle peut éventuellement analyser les gaz et les liquides [12,13].

Cette technique d'analyse de surface s'est avérée particulièrement adaptée dans le cadre de cette thèse et a fourni la quasi-totalité des informations qui ont permis l'étude des matériaux de LAMOX c'est-à-dire la nature des éléments de surface, leurs quantité en pourcentage et les différentes liaisons entre eux.

D'une façon générale, l'analyse de la surface d'un matériau solide par XPS permet d'identifier :

- les éléments présents dans la surface (à l'exception malheureusement de H et He, car ils ne disposent pas de niveaux de cœur),
- les états chimiques de ces éléments,
- la proportion d'états chimiques, pour chacun des éléments existants ou bien, si le solide étudié possède une ou plusieurs couches ultra-minces (de quelques nanomètres d'épaisseurs), on peut déterminer l'épaisseur de ces couches, en faisant l'hypothèse d'un modèle de représentation de surface.

V. 1. Historique

La technologie actuelle de l'XPS fut développée vers les années 50 principalement par K. Siegbahn [14] à Uppsala (Suède) à partir de ses travaux sur les spectromètres nucléaires β , ce qui lui valut d'être récompensé par un prix Nobel de physique en 1981. L'historique de la technique est relaté dans une série d'articles de Jenkin et al. [15]. La méthode a très vite suscité un vif intérêt en raison de sa capacité à différencier les fonctions chimiques des éléments détectés, justifiant sa dénomination; spectroscopie électronique pour l'analyse chimique (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis ESCA*). La spécificité de la technique à l'analyse de la surface avec une profondeur explorée de 10 nm fut démontrée dès 1966 par le groupe d'Uppsala [16]. Cette

spécificité résulte du faible parcours des photoélectrons dans les solides. Grâce à l'apparition très rapide des premiers spectromètres commerciaux à la fin des années 60, la technique s'est vite implantée tant dans les laboratoires d'analyses industrielles que dans les laboratoires de recherche universitaires. Elle peut même être considérée comme la technique majeure d'analyse de surfaces. Le marché annuel est actuellement de l'ordre d'une centaine de spectromètres dont la majorité au Japon. Le parc total dans le monde peut être estimé à quelque 2 000 appareils. De façon surprenante, on constate que l'instrumentation ESCA a peu évolué jusqu'à la fin des années 80, mais qu'en revanche, depuis ces deux dernières décennies, elle connaît un développement et un perfectionnement considérables, notamment dans le domaine de la microanalyse localisée et quantitative, et de l'imagerie chimique.

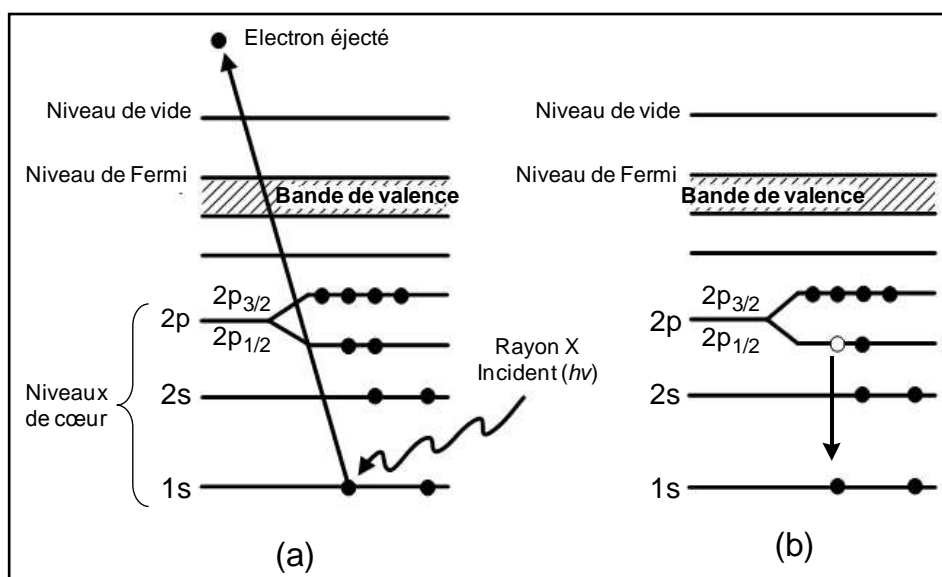


Figure III.7: L'état initial (a) et final (b) de l'effet photoélectrique dans XPS. Adaptée de la référence [17]. L'état (b) correspond à la relaxation de la couche L.

V. 2. Principe

Une meilleure compréhension de l'effet photoélectrique et de la photoémission est essentielle pour mieux comprendre la méthode d'analyse de surface par XPS. Quand un photon frappe un atome, l'un des trois événements peut se produire [17,18] :

- 1- le photon peut passer à travers sans interaction.
- 2- le photon peut être diffusé par un électron de l'orbitale atomique conduisant à une perte partielle d'énergie
- 3- le photon peut interagir avec un électron de l'orbitale atomique avec le transfert total de l'énergie du photon à l'électron, ce qui conduit à l'émission de ce dernier.

Dans le premier cas, aucune interaction ne se produit et il n'est, donc pas approprié pour la discussion. La deuxième possibilité est considérée comme une diffusion Compton et peut être

importante dans les processus de haute énergie. Le troisième processus décrit exactement le processus de photoémission qui est la base de l'XPS. Le transfert total de l'énergie du photon à l'électron est l'élément essentiel de photoémission.

Donc, la photoémission ou effet photoélectrique est l'émission d'électrons par un matériau lorsque celui-ci est exposé à une radiation électromagnétique d'une énergie de l'ordre de 1 keV (Figure III.7).

Dans la spectroscopie de photoélectrons de matières solides, l'analyse se base sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons éjectés lorsque le solide est irradié avec des photons monochromatiques d'énergie $h\nu$. Supposant que l'électron concerné par la photoémission est l'un de ceux de la couche k ou de l'orbitale $1s$, l'équation pertinente de conservation de l'énergie est :

$$h\nu + E_{tot}^i = E_{cin} + E_{tot}^f(k) \quad (III.8)$$

où E_{tot}^i est l'énergie totale de l'état initial, E_{cin} est l'énergie cinétique du photoélectron, et $E_{tot}^f(k)$ est l'énergie totale finale du système après l'éjection du photoélectron à partir du niveau k des électrons de cœur [19]. Les configurations des états initial et final sont représentées dans la Figure III.7. Si un électron partait d'une orbitale de profondeur, il y a une probabilité qu'un autre électron d'une orbitale de plus haute énergie soit transféré vers la place libre dans l'orbitale de plus basse énergie (figure III.7 (b)). La différence d'énergie peut libérer un deuxième électron, qui s'appelle l'électron d'Auger [20]. C'est un processus de relaxation du système après la photoémission.

L'énergie de liaison du photoélectron E_l est définie comme l'énergie nécessaire pour l'enlever à l'infini avec une énergie cinétique nulle. Elle est caractéristique de l'orbitale à partir de laquelle provient le photoélectron. Dans les mesures de XPS, on désigne par $E_l^V(k)$, l'énergie de liaison d'un électron dans le niveau k rapporté au niveau du vide local, défini comme :

$$E_l^V(k) = E_{tot}^f - E_{tot}^i \quad (III.9)$$

En substituant l'équation (III.8) dans l'équation (III.9), il résulte l'équation de l'effet photoélectrique ;

$$h\nu = E_{cin} + E_l^V(k) \quad (III.10)$$

Les énergies de liaison sont exprimées relativement à un niveau de référence. Dans la photoémission en phase gazeuse, les énergies de liaison sont mesurées par référence au niveau de vide alors que dans l'étude des solides, le niveau de Fermi est utilisé comme référence.

Dans le cas d'un échantillon solide conducteur, un contact électrique est établi au spectromètre. Pour les échantillons métalliques, les niveaux d'énergies résultants sont montrés dans la Figure III.8. Puisque l'échantillon et le spectromètre sont en équilibre thermodynamique, leur potentiel électrochimique ou leurs niveaux de Fermi sont égaux.

A noter que le spécimen conducteur et le spectromètre sont en contact électrique et ont ainsi des niveaux de Fermi communs. Les photons incidents d'énergie $h\nu$, créent un électron d'énergie cinétique E_{cin}^1 référencée au niveau de vide de l'échantillon. L'électron est détecté par le spectromètre avec la fonction de travail Φ_{spec} de sorte que l'énergie mesurée est :

$$E_{cin} = E_{cin}^1 - (\Phi_{spec} - \Phi_{éch}) \quad (III. 11)$$

En passant de la surface de l'échantillon dans le spectromètre, le photoélectron ressentira un potentiel égal à la différence entre la fonction de travail du spectromètre Φ_{spec} et la fonction de travail de l'échantillon $\Phi_{éch}$. Ainsi, l'énergie cinétique des électrons, E_{cin}^1 , à la surface de l'échantillon est mesurée comme E_{cin} à l'intérieur de l'analyseur du spectromètre :

$$E_{cin} = E_{cin}^1 + (\Phi_{éch} - \Phi_{spec}) \quad (III. 12)$$

La correspondance entre les énergies de liaison référencées par rapport au niveau du vide et au niveau de Fermi est donnée par la relation :

$$E_l^F(k) = E_l^V(k) - \Phi_{éch} \quad (III. 13)$$

où $E_l^F(k)$ est l'énergie de liaison référencée au niveau de Fermi.

D'après la Figure III.7, on peut voir que l'énergie de liaison dans un échantillon métallique peut être déterminée par rapport au niveau de Fermi commun comme suit:

$$h\nu = E_l^F(k) + E_{cin} + \Phi_{spec} \quad (III. 14)$$

Notons que la fonction de travail de l'échantillon $\Phi_{éch}$ n'est pas impliquée dans cette relation, mais celle du spectromètre est impliquée.

La dernière équation (III.14) représente la relation à utiliser pour déterminer, sans ambiguïté, l'énergie de liaison d'un électron d'une orbitale (k) relative au niveau de Fermi du solide examiné ($E_l^F(k)$) à partir de l'énergie cinétique E_{cin} mesurée expérimentalement sur le spectre.

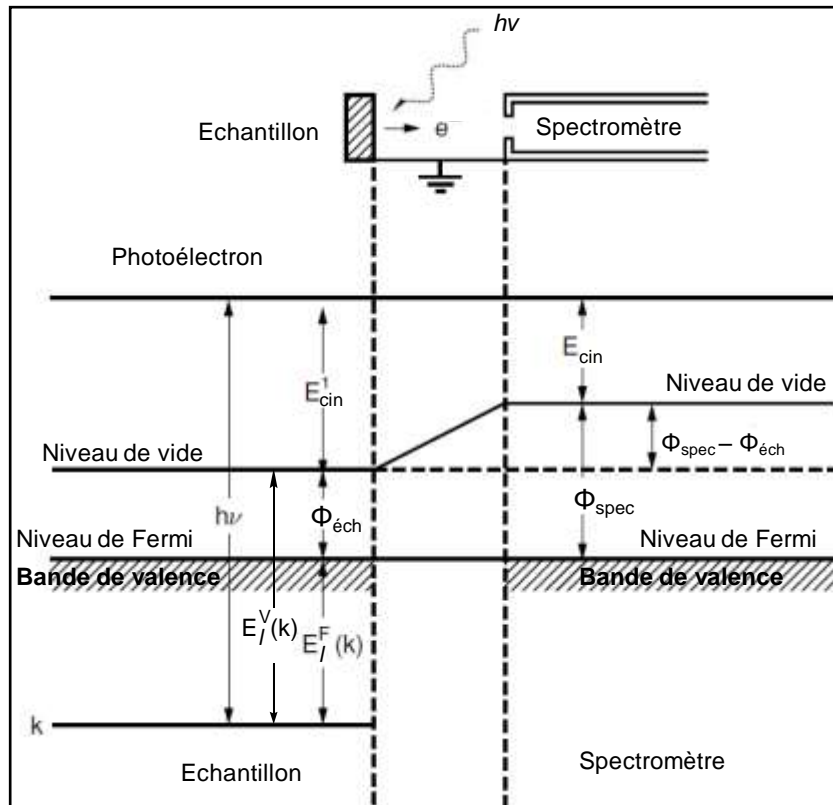


Figure III.8 : diagramme d'énergie pour un échantillon conducteur en équilibre thermodynamique avec le spectromètre. Les niveaux de Fermi E^F du métal et du spectromètre s'ajustent à la même valeur. La bande de valence confondue avec la bande de conduction est située au-dessous du niveau de Fermi [19].

Le niveau de Fermi (aussi appelé potentiel chimique) est le plus couramment utilisé pour les échantillons solides. Pour un métal, à la température de 0 °K, E_F correspond au plus haut niveau électronique occupé. Dans ce cas, lorsque le solide est électriquement connecté au spectromètre pour maintenir constant son potentiel durant la photoémission, il y a ajustement entre son niveau de Fermi et celui du spectromètre.

Pour les échantillons isolants, la valeur de Φ_{spec} doit être déterminée *a priori* en utilisant des solides comme référence et un terme supplémentaire relatif à l'effet de charge doit être ajouté. Le terme de l'effet de charge est exprimé par l'énergie due à l'effet de charge E_{charge} .

Pour étalonner le spectromètre (trouver Φ_{spec}), on peut enregistrer la bande de valence d'un métal propre, et utiliser le niveau de Fermi du spectre pour lequel on a $E_l^F = 0$. Soit :

$$0 = h\nu - E_{cin} - \Phi_{spec} \quad (\text{III. 15})$$

$$\Phi_{spec} = h\nu - E_{cin} \quad (\text{III. 16})$$

Lors de l'analyse des échantillons isolants, plus d'attention est nécessaire en raison de la charge de l'échantillon (*effet de charge*) et de l'incertitude dans l'emplacement du niveau de Fermi

dans la bande interdite. Une approche consiste à déposer une couche mince d'or (ou autre métal) sur la surface de l'échantillon et utiliser l'un des niveaux de cœur pour définir l'échelle d'énergie. Alternativement, les énergies peuvent être référencées à une structure électronique caractéristique bien définie telle que la bande de valence, qui peut être situé dans les spectres de XPS.

Dans ce qui suit, nous allons utiliser le symbole E_l pour indiquer l'énergie de liaison sans préciser le niveau d'énergie de référence. Bien que le niveau de Fermi est le plus couramment utilisé pour les métaux et les substances métalliques, pour les semi-conducteurs et les isolants il ne se trouve pas un niveau de référence bien défini. Donc, des précautions doivent être prises dans l'évaluation des spectres.

Pour les matériaux isolants (comme le cas de LAMOX), il n'est évidemment pas possible de relier électriquement l'échantillon et le spectromètre. En conséquence, les niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre peuvent être différents, ce qui conduit à des erreurs dans les énergies de liaison calculées à partir des énergies cinétiques des photoélectrons. Les niveaux relatifs des énergies impliquées sont illustrés dans la Figure III.9. Les deux principaux problèmes lors de l'analyse des isolants par XPS proviennent en grande partie du potentiel superficiel variable causé par la charge différentielle. Le premier problème résulte du manque de connaissances sur le potentiel de surface du matériau isolant due à l'accumulation de charge, qui mène aux difficultés dans l'attribution des énergies de liaison des photoélectrons et leur comparaison aux valeurs tabulées. Le second problème concerne le lieu et le temps auxquels le potentiel de la surface de l'isolant est hétérogène, ce qui peut énormément fausser les profils des raies spectrales. Puisque ces problèmes contribuent à diminuer la résolution spectrale malgré l'utilisation de rayons X monochromatiques, le potentiel de surface de matériaux isolants doit être contrôlé.

Pour surmonter ce problème, les isolants exigent une source supplémentaire d'électrons pour compenser la charge positive laissée par l'émission des photoélectrons. Idéalement, cela est accompli en munissant l'échantillon d'une source d'électrons de faible énergie ($< 20 \text{ eV}$, comme nous le verrons dans les sections suivantes), ce qui rend le niveau de vide ou le niveau de Fermi de l'échantillon dans un équilibre électrique avec l'énergie des électrons comme le montre la figure III.9. Par conséquent, l'énergie de liaison E_l mesurée d'un échantillon isolant dépend de sa fonction de travail (Φ_{ech}) et l'énergie de la compensation de charge E_{charge} .

Il existe deux possibilités pour que l'échantillon soit en équilibre électrique avec le spectromètre. Dans la première, les niveaux de fermi E^F et de vide E^V du spectromètre sont supérieurs à ceux de l'échantillon [17] (figure III.9a). L'énergie de liaison, d'après ce diagramme, est alors donnée par l'équation (III.17):

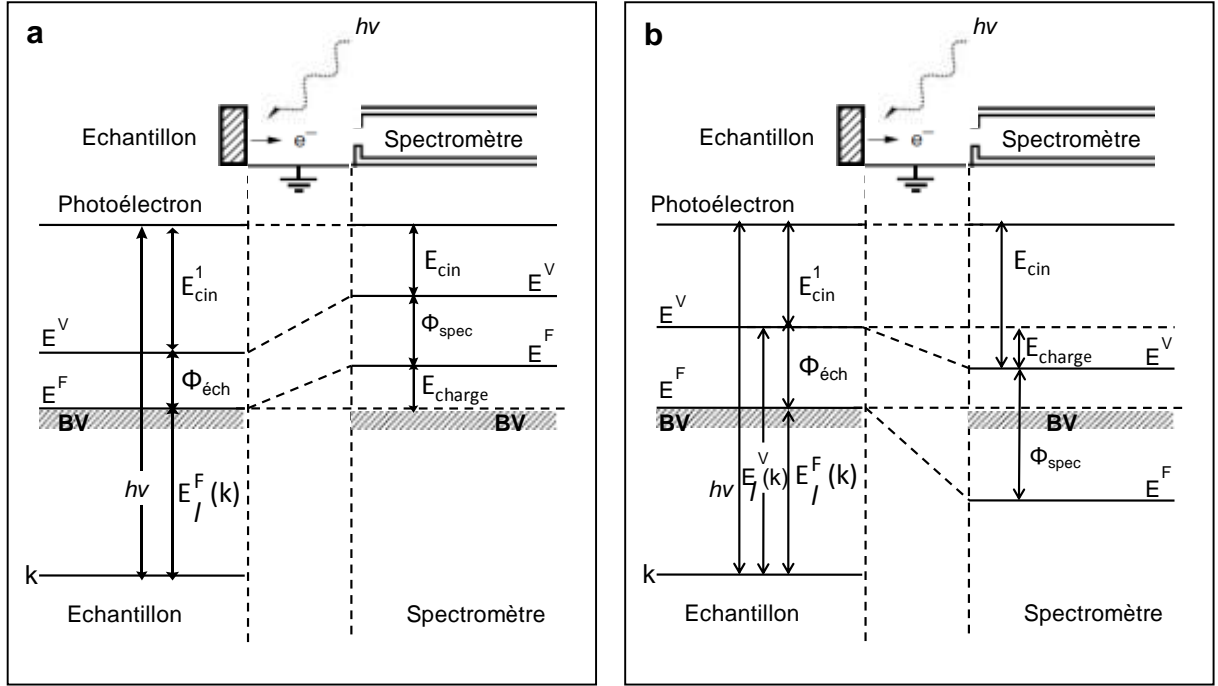


Figure III.9 : diagramme des niveaux énergétiques pour un échantillon isolant adapté des références [17,21]. E_{charge} est l'amplitude de la charge de l'échantillon. La bande de valence et la bande de conduction sont dans le même niveau.

$$E_l^F(k) = hv - E_{cin} - \Phi_{spec} - E_{charge} \quad (III.17)$$

Dans la deuxième possibilité, les niveaux de fermi et du vide du spectromètre sont inférieurs à ceux de l'échantillon [21] (figure III.9b). L'énergie de liaison dans ce cas est donnée par la relation (III.18) :

$$E_l^V(k) = E_l^F(k) + \Phi_{éch} = hv - E_{cin} + E_{charge} \quad (III.18)$$

D'après la relation (III.18), l'énergie de liaison des isolants E_l est référencée au niveau du vide E^V et à l'énergie de compensation de charge E_{charge} . Cela rend difficile ou impossible de mesurer la valeur absolue de l'énergie de liaison E_l pour les échantillons qui ne sont pas en contact électrique avec le spectromètre. Sous ces conditions il est préférable d'utiliser une référence interne. Pour les composés organiques et polymères, le pic C 1s du composant C-C ou C-H est typiquement mis à 285,0 eV. Pour les isolants comme le cas de LAMOX, on utilise le pic C 1s du carbone de contamination à 284,6 eV comme référence. Pour les catalyseurs supportés, dans la plus part des cas le pic du métal de support est typiquement utilisé comme référence interne, comme Si 2p, Al 2p, etc. L'utilisation d'une énergie de liaison comme référence interne permet de mesurer avec précision les autres énergies des liaisons dans l'échantillon.

V. 3. Instrumentation

Le spectromètre *HP 5950A* utilisé dans ce travail est montré dans la figure III.10, alors qu'un schéma simplifié est montré dans la figure III.11. Un appareil d'XPS se compose essentiellement: d'une source de rayonnement X avec un monochromateur, un manipulateur d'échantillons, un ensemble de lentilles de collection, l'analyseur d'électrons et un système de détection des électrons et de traitement de données par ordinateur.

Les appareils classiques sont composés de trois éléments essentiels :

- une chambre d'introduction et de préparation munie d'accessoires pour traiter l'échantillon dans les conditions désirées avant l'analyse ;
- une chambre d'analyse équipée d'une source de rayons X et d'un analyseur en énergie des photoélectrons ;
- un système informatique permettant la commande du transfert d'échantillon, du balayage en énergie du spectromètre, d'accumulation des spectres et enfin de traitement des spectres (soustraction du fond continu, mesure d'aire sous les pics, quantification....)

Dans la plupart des cas, les échantillons sont introduits depuis l'air ambiant. L'étude de surfaces sensibles à l'air est possible soit par préparation et transfert sous gaz inerte, soit par traitement (*in situ*) dans un réacteur associé au spectromètre.

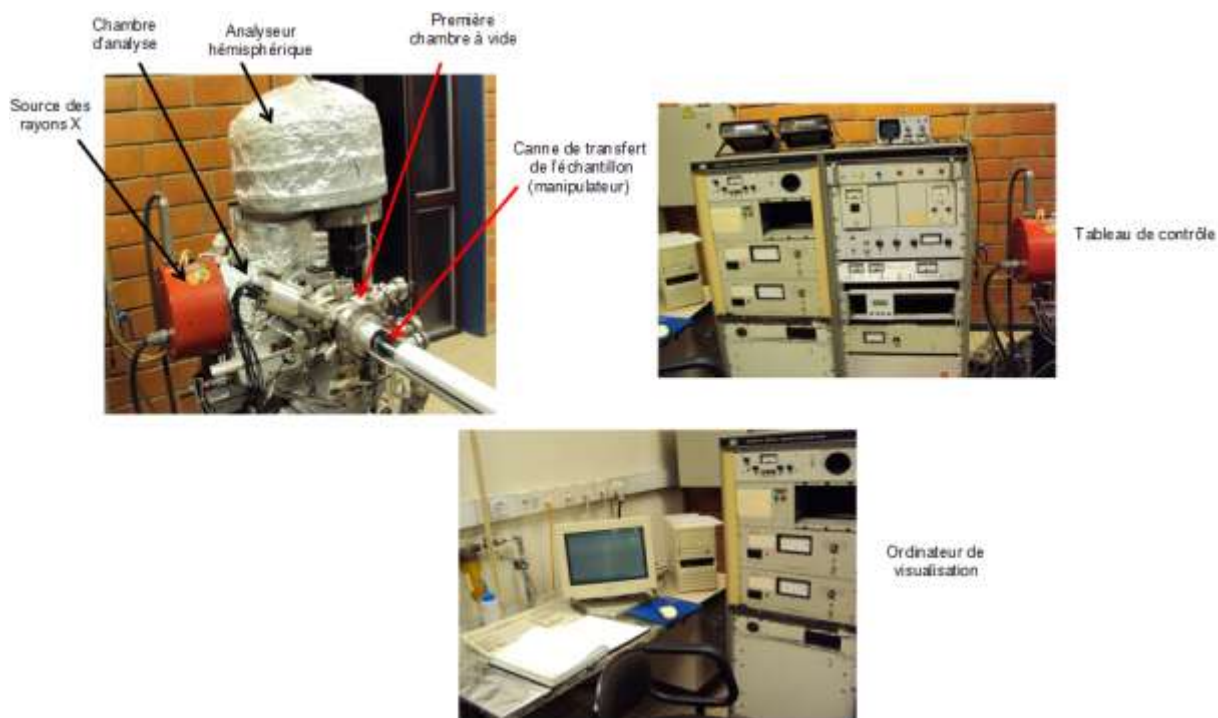


Figure III.10: Spectromètre XPS Hewlett-Packard (HP) 5950A

Les rayons X générés par la source frappent l'échantillon, ce qui entraîne l'annihilation des photons et éjection des photoélectrons. Les photoélectrons sont collectés ensuite par des lentilles électrostatiques et dirigés vers un analyseur d'énergie, où ils sont triés suivant leur énergie cinétique. Le nombre d'électrons par intervalle d'énergie est ensuite traduit en un courant par le détecteur des électrons. Le photo-courant est ensuite converti et transformé en un spectre par un système électronique appropriée. L'expérience est généralement réalisée dans des conditions du vide très poussé (*Ultra-High Vacuum; UHV*), nous allons détailler ce sujet dans les sections suivantes.

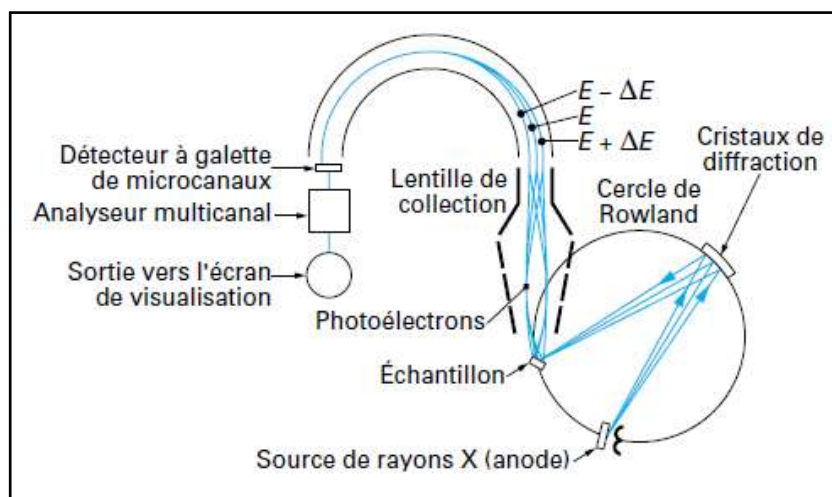


Figure III.11: Schéma de principe d'un spectromètre XPS (Hewlett-Packard 5950A) avec RX monochromatisés et multidétection par galette de microcanaux et anode résistive [13].

Sur l'échantillon, le faisceau de rayons X peut avoir un diamètre allant de 5 mm jusqu'à 1-5 μm [17]. La figure III.12 montre une représentation schématique de l'excitation par rayons X et le volume de collecte de photoélectrons. Les photoélectrons sont produits de l'échantillon par le volume entier de pénétration des rayons X. En raison du libre parcours moyen inélastique relativement court dans le matériel irradié et des énergies cinétiques typiques que possèdent les photoélectrons, seuls les photoélectrons produits de quelques nanomètres de l'extrême surface de l'échantillon sont observés à leurs énergies caractéristiques, les autres produits plus profondément contribuent au bruit de fond du spectre. Cette profondeur analysée correspond à approximativement 10 nm pour les échantillons des éléments lourds.

V. 3. 1. Sources des rayons X

Les mesures de l'XPS peuvent être effectuées principalement avec trois types de sources X: les tubes à rayons X classiques sans monochromateur, ceux donnant une raie X monochromatique

(en général la raie Al $K\alpha$) et le rayonnement synchrotron avec monochromateur. Nous allons parler des deux premières sources dans les sections qui suivent.

La source de rayons X utilisée dans l'XPS doit produire des faisceaux suffisamment énergétiques pour surmonter les énergies de liaison des électrons de cœur. Pour de meilleurs résultats spectroscopiques et analytiques, l'émission de rayons X provenant de la source doit être de haute intensité avec une largeur de raie étroite.

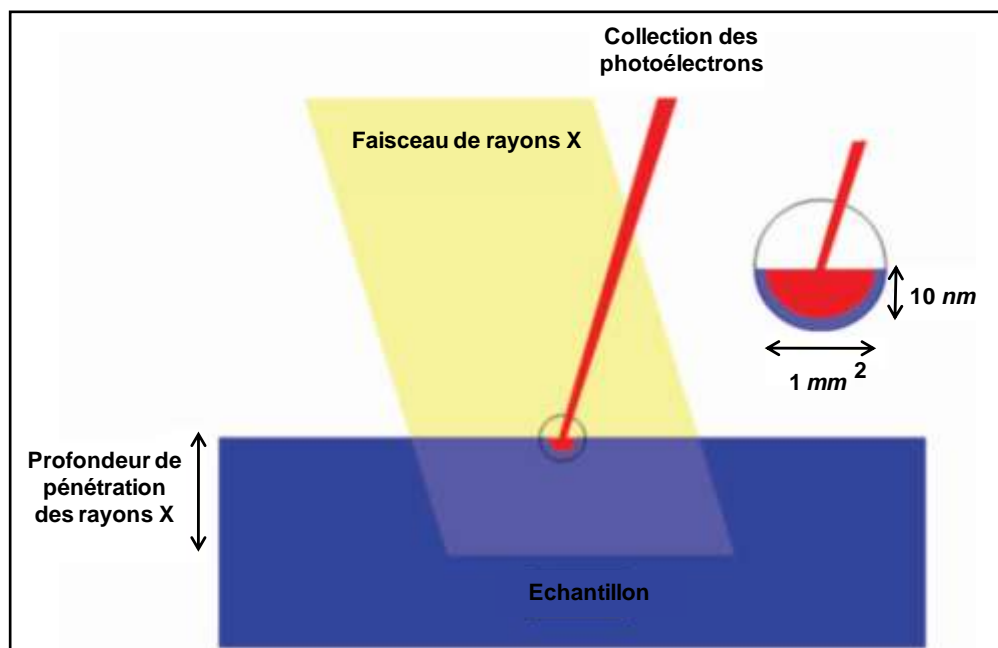


Figure III.12: Schéma de collection des photoélectrons pour un analyseur à lentille qui définit l'endroit d'analyse. Adapté de la référence [17].

Dans la source de rayons X, un grand potentiel électrique est appliquée entre une cathode, généralement un filament de tungstène chauffé, et l'anode, produisant un flux de courant élevé d'électrons sur la surface de l'anode-cible [13,17,18]. Comme les électrons de la cathode heurtent l'anode, les rayons X sont générés par des processus connus sous le nom de rayonnement de freinage et fluorescence de rayons X. Le processus de rayonnement par freinage est attribué à la décélération continue des électrons vers les noyaux des atomes dans l'anode. Par conséquent, ils contribuent au spectre continu. Le processus de fluorescence de rayons X implique l'éjection d'un électron du niveau du cœur dans le matériau de l'anode, et un électron du niveau supérieur se relaxe pour remplir la vacance laissée après la photoémission. Par conséquent, le spectre d'émission est caractéristique du matériel d'anode. En somme, le rayon X produit directement à partir de la source peut présenter un spectre de pics caractéristiques superposé à un fond continu.

Une liste partielle de quelques matériaux utilisés comme anode pour les sources de rayon X est donnée dans le tableau III.1.

Tableaux III.1: quelques matériaux utilisés comme anode pour les sources de rayons X.

Source de rayons X	Energie (eV)	largeur de raie (eV)
Y M ζ	132,3	0,47
Zr M ζ	151,4	0,77
Na K α	1041,0	0,70
Mg K α	1253,6	0,70
Al K α	1486,6	0,85
Zr L α	2042,4	1,7
Ti K α	4510,0	2,0
Cu K α	8048,0	2,6

L'Al K α (1486,6 eV) et le Mg K α (1253,6 eV) sont les deux sources de photon de rayon X les plus utilisées généralement dans les systèmes commerciaux de XPS. Pour renforcer la sensibilité à des éléments spécifiques, les sources de rayons X à double anode sont souvent utilisés, comme Al / Mg, Mg / Zr et Al / Zr. En outre, la source de rayons X à double anode peut être utilisé dans l'interprétation spectrale, en particulier dans l'identification des pics d'électrons Auger. Par exemple, dans la comparaison entre les sources AL K α et Mg K α les positions des pics XPS restent inchangées dans les deux spectres, tandis que les pics Auger sont décalés sur l'échelle de l'énergie de liaison en raison de la différence d'énergie des rayons X Al K α et Mg K α .

V. 3. 2. Tube à rayons X non monochromatiques

Dans le cas de rayons X sans monochromateur, un filament en tungstène ou tungstène thorié est chauffé par effet Joule et émet par thermo-ionisation des électrons qui sont ensuite accélérés à un potentiel pouvant atteindre 20 kV sur une anode métallique, en général, en aluminium ou en magnésium. Pour des raisons de focalisation des électrons et d'optimisation du rendement d'émission X, le filament est à la masse et l'anode à la tension d'accélération, ce qui peut poser des problèmes techniques pour le circuit d'eau de refroidissement du bloc anode et support en cuivre (figure III.13).

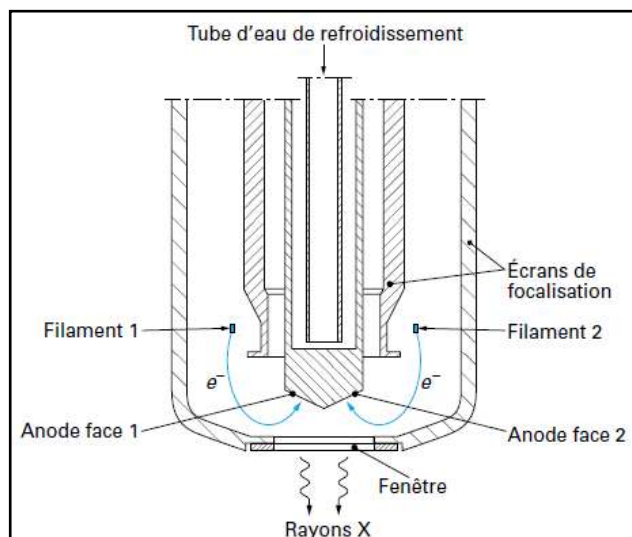


Figure III.13: Schéma de principe d'un tube à rayons X utilisé en XPS [13,22].

L'interaction des électrons de haute énergie avec la cible métallique produit une émission X caractéristique du métal.

Il est intéressant d'adapter dans un tube à rayons X sans monochromateur plusieurs métaux sur le bloc anode et de disposer ainsi d'une anode double ou multiple, par exemple Al/Mg ou Mg/Al/Y. L'obtention de divers spectres XPS d'un même échantillon excité par des photons d'énergies différentes présente plusieurs avantages. Pour l'interprétation des spectres, cette possibilité permet de séparer les pics Auger des pics XPS et d'éliminer les interférences éventuelles comme nous l'avons mentionné dans la section précédente.

V. 3. 3. Source de rayons X monochromatique

Les appareils modernes présentent tous, soit en configuration standard soit en option, l'utilisation d'un monochromateur sur la source d'excitation X [13,5]. En ce cas, la radiation d'excitation concernée est toujours la raie Al $K\alpha_{12}$. Les monochromateurs X sont basés sur la diffraction de Bragg des photons. Le faisceau polychromatique X est reçu sur une lame cristalline taillée parallèlement à une famille de plans réticulaires et seules sont réfléchies les longueurs d'onde qui remplissent la condition de réflexion de Bragg (relation (III.19)), selon (figure III.14a).

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (\text{III.19})$$

où θ angle d'incidence du faisceau X par rapport au plan réticulaire de la surface du cristal,

d distance entre deux plans réticulaires successifs,

λ longueur d'onde spécifique réfléchiée,

n nombre entier : 1, 2, 3... représentant l'ordre de diffraction.

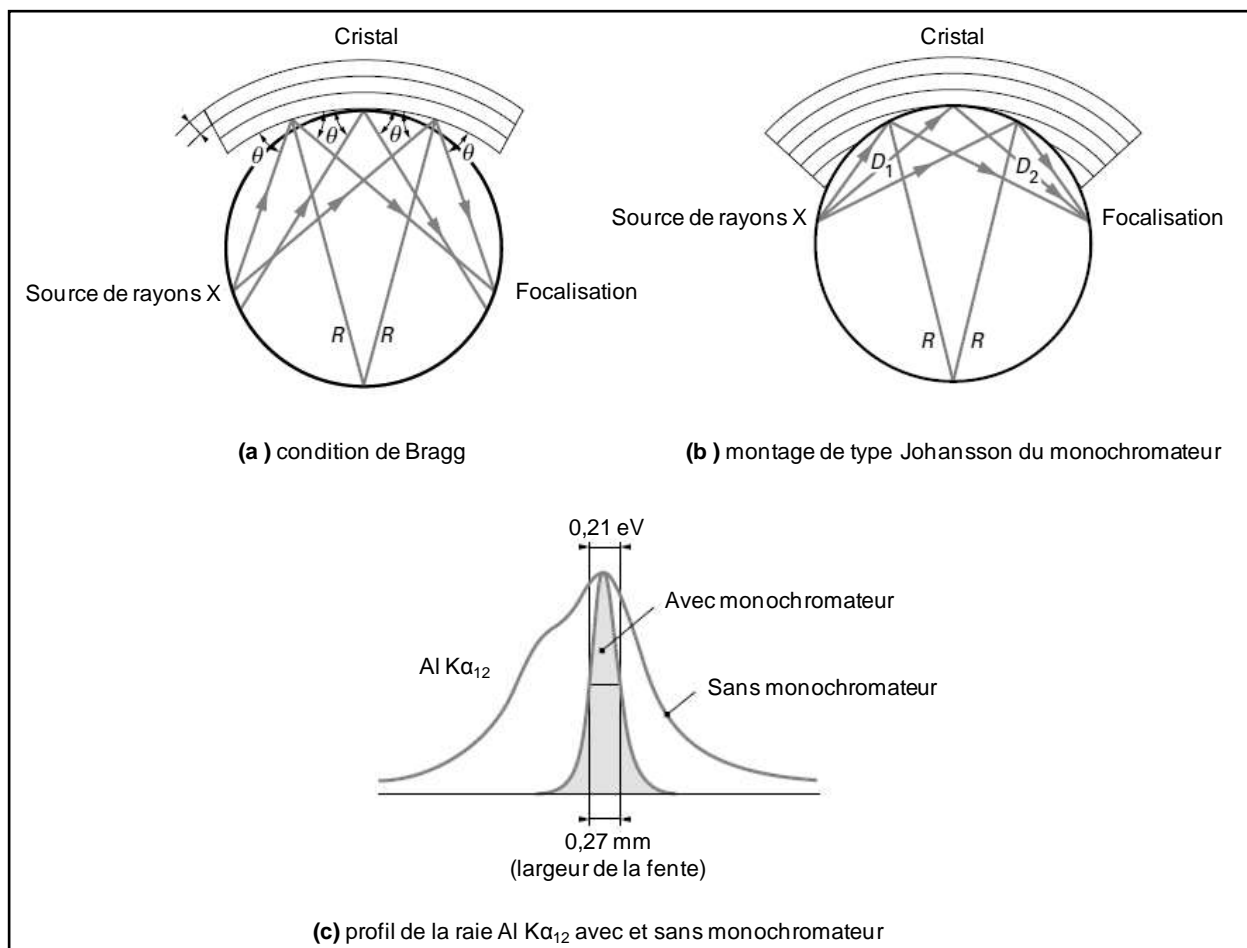


Figure III.14: Source de rayons X avec monochromateur [5]

Pour obtenir des rayons X monochromatiques, des lames de quartz ont employées, à cause de ses bonnes propriétés mécaniques et d'un bon rendement de réflexion X. La possibilité de travailler le quartz et d'obtenir des cristaux focaliseurs courbés sphériquement de grandes dimensions permet d'augmenter les rendements de réflexion.

Les monochromateurs X utilisés en XPS adoptent généralement la configuration à focalisation de Johansson représentée dans la figure III.14b qui assure une large ouverture d'acceptance du faisceau X émis par l'anode. Pour obtenir de bons rendements et une bonne luminosité, la plus grande surface de cristaux possible doit contribuer à la diffraction. En tout point sur cette surface, la condition de Bragg doit être remplie. De plus, pour focaliser correctement le faisceau réfléchi, il faut également que l'angle d'incidence soit égal à l'angle de réflexion. En conséquence, la surface du cristal taillée en cylindre doit être courbée avec un rayon de courbure égal au diamètre du cercle de focalisation dit de Rowland.

Le rôle d'un monochromateur est multiple et contribue à l'amélioration des performances des spectromètres sur plusieurs plans. En premier lieu, en filtrant la radiation incidente, il élimine toutes les sources d'interférences et permet d'obtenir un spectre XPS pur qui ne soit excité que par

la raie Al $K\alpha_{12}$. Non seulement les spectres de photoélectrons induits par le rayonnement blanc de freinage et les raies satellites Al $K\alpha_{12}$ sont éliminés, mais aussi tous les spectres émis à cause des contaminations possibles de l'anode par des éléments tels que O $K\alpha$ (oxydation de l'anode) ou Cu (usure de la couche d'aluminium faisant apparaître le substrat de cuivre) ou, dans le cas des anodes multiples, à cause d'une évaporation accidentelle d'un métal d'une anode sur l'autre (Mg par exemple contaminant l'anode Al ou inversement). L'apport du monochromateur est donc de faciliter l'interprétation en éliminant les erreurs possibles dues à des raies XPS fantômes excitées par des sources X inconnues et aussi d'améliorer le rapport signal sur fond, S/F. L'augmentation du rapport S/F en comparaison avec les sources non monochromatiques est importante en termes de limite de détection.

Le deuxième avantage retiré dans l'utilisation d'un monochromateur sur la source de rayons X est de pouvoir réduire très sensiblement la largeur naturelle de la raie Al $K\alpha_{12}$ d'excitation et d'augmenter en conséquence la résolution énergétique des spectres XPS. La réflexion de Bragg est très sélective, seule une fenêtre très étroite en longueur d'onde est réfléchiée. Ainsi la largeur de la raie Al $K\alpha_{12}$ peut être réduite à partir de la largeur naturelle de 1,0 eV jusqu'à une valeur de 0,3 eV (figure III.14c). Naturellement, cette réduction de la largeur s'effectuant par filtrage; elle s'accompagne d'une réduction du flux de photons X et donc de la diminution de l'intensité du signal XPS. D'autre part, une amélioration trop importante de la résolution instrumentale amenée par réduction de la largeur de la raie d'excitation X voit aussi son intérêt limité par la largeur physique des raies XPS qui est, dans la quasi-majorité de celles-ci, de l'ordre de 1,0 eV. Un bon compromis entre résolution énergétique et intensité des raies XPS est obtenu avec des sources Al $K\alpha_{12}$ monochromatiques ayant des largeurs de l'ordre de 0,5 eV.

V. 3. 4. Analyseur d'électrons

L'analyseur est une composante majeure du spectromètre qui permet de séparer les électrons émis en fonction de leur énergie cinétique. L'analyseur de type hémisphérique (Hemispherical Sector Analyser HSA) à 180° est le système de déflexion le plus largement adopté. Le HSA se compose d'une paire d'électrodes hémisphériques concentriques entre lesquelles un espace permet le passage des électrons (figure III.15). Entre l'échantillon et l'analyseur, il y a une série de lentilles. L'analyseur est électrostatique de type dispersif, il est constitué de deux demi-sphères concentriques en verre, de rayons respectifs R_1 et R_2 , recouvertes sur les deux faces d'un dépôt conducteur d'or. Par établissement d'une différence de potentiel entre les sphères, $-V_1$ sur la sphère interne et $-V_2$ sur la sphère extérieure, il se forme un champ électrique de direction normale à la surface de celles-ci, qui disperse la trajectoire des électrons en fonction de leur énergie cinétique par rapport à une

énergie caractéristique de l'analyseur, l'énergie d'analyse E_a qui correspond à une trajectoire de rayon R_a , telle que [13] :

$$E_a = e V_a = \frac{e(V_2 - V_1)}{\left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}\right)} \quad (\text{III. 20})$$

où e est la charge d'électron. Cette relation peut être écrite comme: $E_a = k e (V_2 - V_1)$, où k est la constante de spectromètre :

$$k = \frac{1}{\left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}\right)}$$

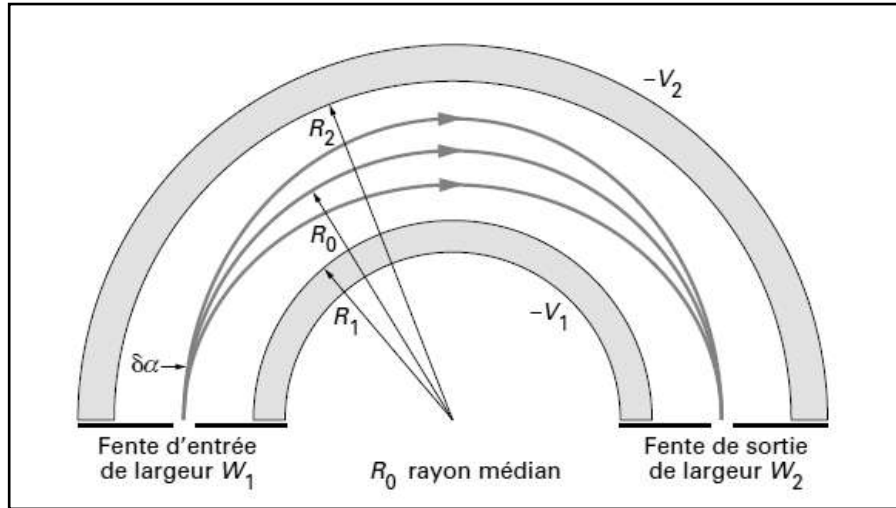


Figure III.15: Schéma d'un analyseur hémisphérique à 180° utilisé en XPS [13].

Les électrons d'énergie inférieure à E_a sont fortement déviés et sont arrêtés par la sphère intérieure, ceux d'énergie supérieure sont peu déviés et sont arrêtés par la sphère extérieure. Seuls les électrons d'énergie égale à E_a empruntent la trajectoire circulaire médiane, traversent l'analyseur et sont détectés.

La résolution énergétique ΔE est un facteur prépondérant en XPS. Celle d'un analyseur hémisphérique à 180° dépend de l'énergie d'analyse E_a , de la largeur des fentes d'entrée et de sortie (on considère le cas de fentes de largeur égale, W) et de l'angle d'acceptance de l'analyseur $\delta\alpha$ (voir figure III.15) :

$$\frac{\Delta E}{E_a} = \frac{W}{R_a} + (\delta\alpha)^2 \quad (\text{III. 21})$$

La résolution optimale est obtenue lorsque $(\delta\alpha)^2 = \frac{W}{R_a}$

en ce cas:

$$\frac{\Delta E}{E_a} = \frac{2W}{R_a} \quad (\text{III. 22})$$

La résolution énergétique diminue avec l'énergie de passage de l'analyseur, qui en général varie entre 10 et 500 eV, et avec la largeur des fentes. A l'inverse, la sensibilité augmente avec E_a . Les meilleures résolutions sont obtenues pour des analyseurs de grands rayons avec des acceptances angulaires minimales. En pratique un rayon maximal de 300 mm est utilisé avec un espacement des sphères de 100 mm pour des angles $\delta\alpha$ de quelques degrés (figure III.15).

Pour balayer le spectre en énergie, les électrons sont collectés par les lentilles de l'optique d'entrée et retardés par un potentiel R jusqu'à l'énergie E_a selon la relation :

$$E_a = E_{cin} - e R \quad (\text{III.23})$$

Deux modes de balayage en énergie E_{cin} sont alors possibles :

- mode à retard R fixe: les électrons sont retardés par une tension R constante et l'énergie d'analyse E_a varie par application de tensions variables aux hémisphères. Dans ce mode, on travaille à rapport $\Delta E/E$ constant, donc, le spectre XPS présente une résolution énergétique ΔE variable avec l'énergie cinétique ;
- mode à énergie d'analyse E_a constante: cette alternative consiste à maintenir l'énergie de passage de l'analyseur fixe. Le balayage en énergie de E_{cin} s'effectue alors en faisant varier le potentiel retard R. Dans ce mode, les électrons analysés ont tous la même énergie de passage et l'analyseur travaille dans un mode à résolution constante sur tout le spectre. Pour cette raison, ce mode est celui généralement adopté en XPS car l'optimisation de la résolution énergétique y est prépondérante. L'énergie de retard eR étant différente le long du spectre en énergie, la transmission en revanche dans ce mode varie en fonction de l'énergie cinétique, elle diminue quand E_{cin} augmente.

V. 3. 5. Système de vide pour les analyses par XPS

La spectroscopie de photoélectron XPS se réalise dans un vide très poussé (*Ultrahigh Vacuum ; UHV*), typiquement entre 10^{-8} et 10^{-11} torr. Le cœur de l'instrument est la chambre à vide où l'échantillon est placé pour analyse (chambre d'analyse). La mesure de l'XPS doit être effectuée sous vide pour trois raisons [17,21]:

- les photoélectrons émis doivent passer de l'échantillon à travers l'analyseur vers le détecteur sans aucune collision avec des molécules en phase gazeuse,
- certains composants tels que la source de rayons X nécessitent des conditions de vide pour rester opérationnel,

- la composition de la surface de l'échantillon à l'étude ne doit pas changer au cours de l'analyse.

Seul un vide modeste (10^{-6} à 10^{-7} torr) est nécessaire pour répondre aux deux premières exigences. Des conditions de vide plus strictes sont nécessaires pour éviter toute contamination de l'échantillon. Le vide réel exigé dépend de la réactivité de l'échantillon (par exemple, le sodium métallique exige un meilleur vide que le polytetrafluoroéthylène PTFE). Pour la plupart des applications un vide de 10^{-10} torr est adéquat. De bons résultats peuvent être obtenus habituellement avec un vide de 10^{-8} torr pour les études sur les matériaux polymériques.

Donc, la raison principale est de maintenir l'intégrité de surface de l'échantillon. Bien que le temps nécessaire pour que la surface soit couverte par les contaminants varie, en fonction des molécules de gaz présentes dans la chambre d'analyse et la réactivité de la surface de l'échantillon elle-même, donc, une pression suffisamment basse peut aider au nettoyage de la surface. Selon la théorie cinétique des gaz et supposant que le coefficient de recouvrement pour un gaz monoatomique est 1, à vide moyen (10^{-3} torr), seulement 1 ms est nécessaire pour couvrir une surface propre de l'échantillon par une monocouche d'adsorbat. Au vide poussé (10^{-6} torr), seulement 1 s est nécessaire et à UHV (10^{-9} torr) 1000 s est nécessaire. En outre, la condition du vide réduit au minimum la dispersion des photoélectrons par d'autres molécules gazeuses résiduelles dans la chambre d'analyse et maximise le libre parcours moyen des photoélectrons éjectés. Par ailleurs, la condition de vide facilite l'utilisation du filament de tungstène/ tungstène-enduit, du LaB₆, ou d'autres sources d'électron utilisées dans la cathode de source de rayon X.

Les échantillons sont généralement introduits dans la chambre d'analyse via une serrure de chargement (*load-lock*) ou par l'intermédiaire d'une chambre de préparation. La figure III.16 montre un schéma représentatif d'un spectromètre de l'XPS moderne qui comporte une chambre de préparation sous vide et une chambre d'analyse soumise à un vide très poussé.

Dans sa forme la plus simple, la serrure de chargement est une chambre de faible volume qui peut être isolée de la chambre d'analyse, puis reculée à la pression atmosphérique. Un ou plusieurs échantillons peuvent être placés dans la chambre de chargement, qui est ensuite évacuée, typiquement avec une pompe turbomoléculaire. Après ce pompage primaire, les échantillons sont ensuite transférés vers la chambre d'analyse. Selon les besoins de vide et le type d'échantillons, le processus de pompage peut être aussi court que quelques minutes ou aussi long que quelques heures. Dans de nombreux cas, il est souhaitable de mieux élaborer l'échantillon avant son introduction dans la chambre d'analyse. Pour ces cas, des chambres de préparation adéquates peuvent offrir un bon environnement de vide avec la disponibilité de canons à ions, sources de dépôt, chauffage et refroidissement de l'échantillon, clivage, dosage de gaz, etc. La conception de

ces chambres dépend de leur utilisation prévue. Les échantillons doivent être correctement positionnés dans la chambre d'analyse à l'aide d'un manipulateur /support d'échantillon. Les supports d'échantillon ont généralement la possibilité de faire déplacer l'échantillon dans trois directions et à le faire tourner dans une ou deux directions (figure III.16). Le contrôle de température est également disponible sur la plupart des manipulateurs. Pour les spectromètres à multi-échantillon, les mouvements de déplacement et de rotation peuvent être contrôlés par ordinateur et les analyses elles-mêmes peuvent être programmées.

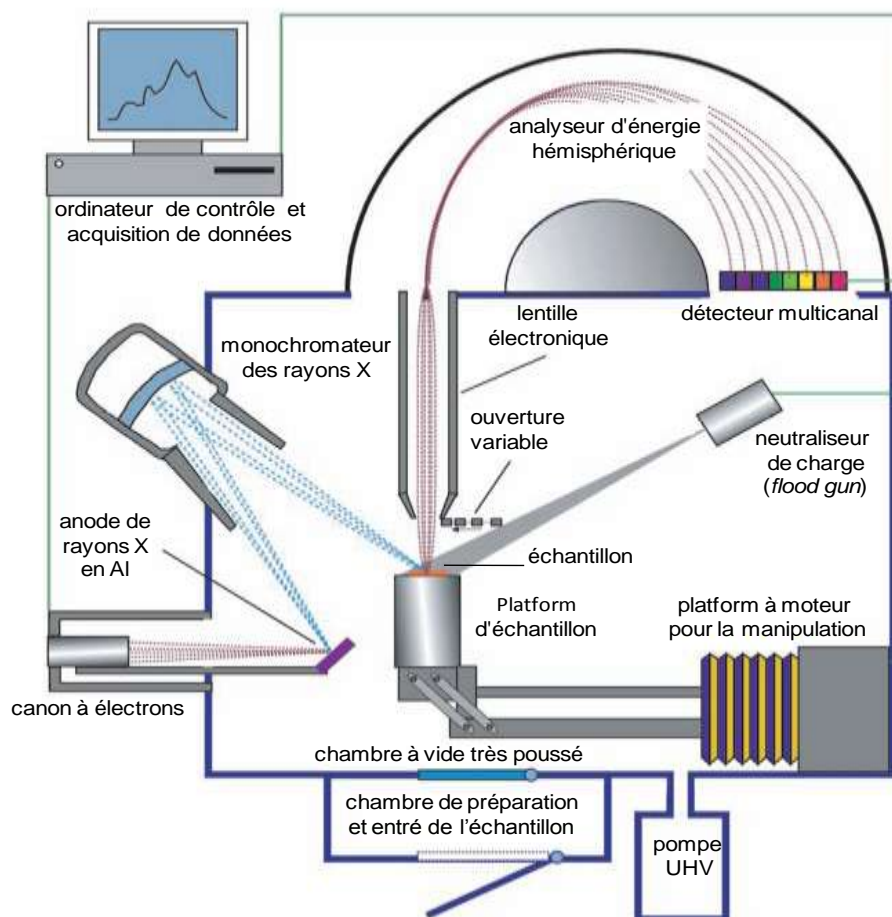


Figure III.16: Un schéma de principe d'un spectromètre de l'XPS utilisant une source de rayon X monochromatisée. Les principales composantes d'un spectromètre moderne sont identifiées. Adapté de la référence [21].

V. 4. Energie de liaison et le déplacement chimique

Le concept général de l'énergie de liaison E_l des électrons et sa relation avec l'énergie de rayons X incidents et le photoélectron émis a été évoquée dans une section précédente. Cette section va développer cette relation en détail, avec un accent particulier mis sur la description des quantités qui influent sur la valeur d' E_l et comment la mesure d' E_l peut être utilisée pour caractériser les matériaux.

V. 4. 1. Théorème de Koopmans

L'énergie de liaison E_l d'un photoélectron émis est simplement la différence d'énergie entre $(n - 1)$ électrons de l'état final et n électrons de l'état initial. Ceci est écrit comme [21,23]:

$$E_l = E_f(n-1) - E_i(n) \quad (\text{III.24})$$

où $E_f(n-1)$ est l'énergie de l'état final et $E_i(n)$ est l'énergie de l'état initial. Si aucun réarrangement des autres électrons dans l'atome ou dans le matériel ne s'est produit pendant le processus de photoémission, alors l'énergie de liaison E_l serait juste l'énergie négative $-\varepsilon_k$ de l'orbital pour le photoélectron éjecté. Cette approximation vient du théorème de Koopmans et est écrit comme :

$$E_l \approx -\varepsilon_k \quad (\text{III.25})$$

Les valeurs de $-\varepsilon_k$ peuvent être calculées par la méthode de Hartree-Fock. Ces valeurs sont typiquement au sein de 10 – 30 eV des valeurs réelles de l'énergie de liaison E_l . Le désaccord entre E_l et $-\varepsilon_k$ provient de l'approximation du théorème de Koopmans et la méthode de calcul de Hartree-Fock ne fournit pas une comptabilité complète des quantités qui contribuent à E_l . En particulier, l'hypothèse invalide de Koopmans considère que les autres électrons restent «gelés» pendant le processus de photoémission. En effet, pendant l'émission de photoélectrons, le reste des électrons dans l'échantillon réagissent à la création du trou profond et se réarrangent pour le protéger, ou pour réduire l'énergie de l'atome ionisé. La réduction d'énergie causée par ce réarrangement est appelée «énergie de relaxation». La relaxation se produit pour les électrons de l'atome contenant le trou de profond (relaxation atomique) et pour les atomes environnants (relaxation extra-atomique). La relaxation est un effet de l'état final et sera décrite avec un peu de détail dans cette section. En plus de la relaxation, des quantités telles que la corrélation électronique et les effets relativistes sont négligés par le schéma de Koopmans / Hartree-Fock. Ainsi, une description plus complète de l'énergie de liaison E_l est donnée par :

$$E_l = -\varepsilon_k - E_r(k) - \delta\varepsilon_{corr} - \delta\varepsilon_{rel} \quad (\text{III.26})$$

où $E_r(k)$ est l'énergie de relaxation et $\delta\varepsilon_{corr}$ et $\delta\varepsilon_{rel}$ sont des corrections de la corrélation différentielle et des énergies relativistes. Les termes de corrélation et relativistes sont généralement petits et peuvent généralement être négligés.

V. 4. 2. Effets de l'état initial

Comme il est indiqué dans l'équation (III.24), l'effet de l'état initial et de l'état final contribuent dans l'énergie de liaison E_l observée. L'état initial correspond à l'état fondamental de l'atome avant le procédé de photoémission. Si l'énergie de l'état initial de l'atome est changée, par

exemple, par la formation des liaisons chimiques avec d'autres atomes, alors l' E_l des électrons dans cet atome va changer. La variation de E_l , ΔE_l , s'appelle le déplacement chimique. En première approximation toutes les énergies de liaison des niveaux profonds pour un élément subiront le même déplacement chimique. Par exemple, si un atome de lanthane est lié à un atome d'oxygène, c'est à dire la formation d'une liaison La–O, le déplacement chimique est le même pour les pics des composants La 4d et La 3d par rapport à la position du pic du lanthane métallique La⁰. Il est généralement supposé que les effets de l'état initial soient responsables des déplacements chimiques observés, de sorte que, comme l'état d'oxydation formel d'un élément augmente, l' E_l des photoélectrons éjectés de cet élément va augmenter aussi. Cela suppose que les effets de l'état final comme la relaxation ont des magnitudes similaires pour différents états d'oxydation. Pour la plupart des échantillons, l'interprétation de ΔE_l uniquement en termes d'effets de l'état initial (équation (III.27)) est généralement suffisante.

$$\Delta E_l = -\Delta \epsilon_k \quad (\text{III.27})$$

Une précaution doit être faite contre l'utilisation des effets de l'état initial seulement pour interpréter les déplacements chimiques. Il existe plusieurs exemples où les effets de l'état final peuvent altérer de manière significative la relation entre l'état d'oxydation formel et E_l . En outre, ce sont les changements de la distribution et de la densité des électrons d'un atome résultant du changement de son environnement chimique qui contribuent à E_l . Ces quantités n'ont pas nécessairement une relation directe avec l'état d'oxydation formel. Par exemple, la charge totale impliquée par l'état d'oxydation formel n'est atteinte que lorsque la liaison chimique est totalement ionique (pas de caractère covalent). Le degré de caractère ionique/covalent peut varier selon l'environnement chimique. Ainsi, il est préférable de mettre en corrélation E_l avec la charge sur l'atome, et non pas avec son état d'oxydation formel. Le modèle de potentiel de charge est une approche développée pour fournir une base physique pour les déplacements chimiques [24]. Ce modèle relie E_l observée à une énergie de référence E_l^0 , la charge q_i sur l'atome i , et les charges q_j sur les atomes environnants j à des distances r_{ij} , comme suit:

$$E_l = E_l^0 + kq_i + \sum_{j \neq i} (q_j / r_{ij}) \quad (\text{III.28})$$

où k est une constante. Généralement, l'état de référence E_l^0 est considéré comme l'énergie de liaison E_l pour l'atome neutre. Il est alors évident que, si la charge positive sur l'atome augmente par la formation des liaisons chimiques, E_l augmentera. Le dernier terme du côté droit de l'équation (III.28) est souvent appelé le potentiel de Madelung en raison de sa ressemblance avec le potentiel de réseau cristallin, $V_i = \sum (q_j / r_{ij})$. Ce terme représente le fait que l'élimination ou l'addition de la charge q_i par formation d'une liaison chimique n'est pas déplacée à l'infini, mais plutôt aux atomes

environnants. Ainsi, le deuxième et le troisième terme sur le côté droit de l'équation (III.28) sont de signe opposé. D'après l'équation (III.28) le déplacement chimique entre les états 1 et 2 par exemple peut être écrit comme :

$$\Delta E_l = k[q_i(2) - q_i(1)] + V_i(2) - V_i(1) \quad (\text{III.29})$$

$$\Delta E_l = k\Delta q_i + \Delta V_i$$

ou ΔV_i représente la variation du potentiel dans les atomes environnants.

V. 4. 3. Effets de l'état final

Comme nous l'avons mentionné dans le théorème de Koopmans, l'effet de relaxation peut avoir un impact significatif sur l' E_l mesurée. Dans tous les cas, le réarrangement des électrons qui se produit au cours de la photoémission fait baisser l' E_l . Si l'amplitude de l'énergie de relaxation varie de manière significative avec le changement de l'environnement chimique de l'atome concerné, le classement de l' E_l qui serait attendu basée sur les considérations de l'état initial, peut être modifié. Par exemple le classement de valeurs des énergies de liaison de la composante du molybdène, Mo 3 $d_{5/2}$, (la plus intense pour cet élément) est Mo^0 (227,6 eV) < Mo^{3+} (228,3 eV) < Mo^{4+} (229,3 eV) < Mo^{5+} (230,8 eV) < Mo^{6+} (232,2 eV) [25]. Ainsi, pour le système du Mo, les effets de l'état final causent des déviations dans l' E_l par rapport au classement d'état d'oxydation prévu à partir des considérations de l'état initial.

Les contributions à l'énergie de relaxation résultent de l'atome contenant le trou de profondeur (relaxation atomique) et de ses atomes environnants (relaxation extra-atomique). La plupart des relaxations atomiques résultent du réarrangement des électrons de la couche extérieure, qui ont une plus petite E_l que celle des photoélectrons émis. En revanche, les électrons de la couche intérieure (E_l plus grand que celle du photoélectron émis) apportent une petite contribution à l'énergie de relaxation atomique et peut habituellement être négligée. La manière de contribution à la relaxation extra-atomique dépend du matériau à l'étude. Pour les échantillons conducteurs tels que des métaux, les électrons de bande de valence peuvent se déplacer d'un atome au suivant pour voiler le trou de la profondeur. Pour les solides à liaison ionique tels que les halogénures alcalins, les électrons ne sont pas libres pour se déplacer d'un atome à l'autre. Les électrons dans ces matériaux peuvent être polarisés par la présence d'un trou de profondeur. En conséquence, l'amplitude de diminution dans l' E_l produite par relaxation extra-atomique dans les matériaux ioniques est plus petite que celle dans les échantillons métalliques. D'autres types d'effets d'état final peuvent contribuer dans l'énergie de liaison comme par exemple les multiplets de spin et les pics satellites dits de *shake-up* et de *shake-off* qui seront détaillés un peu plus loin. Le multiplet vient de l'interaction du trou profond avec des électrons non appariés dans les orbitales de

la couche extérieure. Les pics satellites de *shake-up* proviennent du photoélectron sortant qui laisse une partie de son énergie cinétique pour exciter un électron de la couche de valence dans une orbitale inoccupée (par exemple la transition $\pi \rightarrow \pi^*$).

V. 4. 4. Effet de charge

Le potentiel de surface est influencé par la charge positive laissée sur la surface de l'échantillon, après la photoémission. Il résulte que tous les spectres XPS se déplacent par la même quantité vers les énergies élevés.

Pour contrôler le potentiel de surface des échantillons isolants, la charge de surface doit être compensée (ou neutralisée). Les techniques utilisées dans la compensation des charges de l'échantillon sont appelées "la neutralisation de charge" ou "la compensation de charge." L'objectif de neutralisation de charge est de fournir à la surface un potentiel uniforme et stable. Traditionnellement, des canons à électrons (*flood gun*) sont utilisés pour fournir une source d'électrons de faible énergie pour compenser les photoélectrons éjectés dans XPS comme le montre la figure III.17.

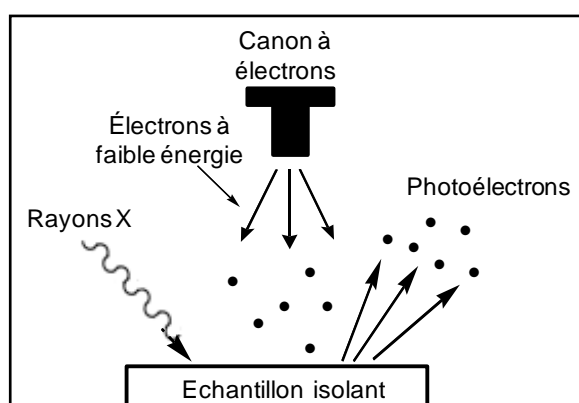


Figure III.17 : Utilisation d'un canon à électrons dans l'XPS [17].

En effet, l'utilisation d'une source de rayons X non-monochromatique peut aider à réduire les problèmes associés aux échantillons isolants, parce que, les faisceaux de rayons X non-monochromatiques sont divergents et sont donc plus larges que les faisceaux de rayons X monochromatiques [17,26,27,28]. En conséquence, pendant la photoémission par une source de rayons X non-monochromatique, il existe généralement un nombre suffisant d'électrons de faible énergie disponibles dans le voisinage de l'échantillon. Ces électrons libres peuvent bombarder d'autres surfaces dans la chambre d'échantillon et créer un certain nombre d'électrons secondaires, de faible énergie, qui peuvent être utilisés pour compenser les photoélectrons émis. En outre, la charge différentielle à la surface peut également être réduite par l'emplacement de sources

d'électrons de faible énergie sur le porte-échantillon à la proximité de l'échantillon isolant. Par exemple, la mise en place d'une paroi métallique entourant l'échantillon permet de réduire la charge différentielle à la surface.

Il existe d'autres techniques pour réduire l'effet de charge, comme par exemple la mise de l'échantillon sur une plate-forme conductrice et mélanger l'échantillon à une autre substance comme la poudre du carbone noir avec un rapport de 50/50.

Il y a plusieurs considérations que l'on fait dans la réalisation d'une neutralisation idéale de la charge pour les matériaux isolants:

- Pour arriver à un potentiel de surface uniforme, les électrons de basse énergie émis par le canon devraient présenter une distribution étroite d'énergie.
- Afin d'éviter la déflexion des électrons, le canon doit être positionné de telle sorte que le faisceau d'électrons soit perpendiculaire au plan de la surface de l'échantillon.
- Le canon d'électrons doit être fixé de telle sorte qu'il soit suffisamment élevé pour éliminer les effets de charge d'espace, mais suffisamment basse pour éviter la surcharge de l'échantillon.

V. 5. Sélection et préparation de l'échantillon pour analyse

Pour permettre une analyse correcte de la surface de l'échantillon, le nettoyage et le décapage sont généralement évités avant l'analyse par XPS parce que ces processus peuvent modifier la topologie et l'état chimique de la surface. Cependant, dans certains cas, l'échantillon a besoin d'être nettoyé, dégazé, et réduit dans la taille avant l'introduction dans la chambre de vide. Dans ce cas, des précautions supplémentaires sont généralement à prendre. L'objectif de l'échantillonnage est de sélectionner la partie représentative de l'échantillon et éviter toutes modifications ou contaminations indésirables. Si nécessaire, les échantillons peuvent être nettoyés à l'aide de solvants filtrés, décapage chimique, CO₂ (neige), nettoyage par plasma et pulvérisation ionique [29].

Suivant la nature de l'échantillon, il existe plusieurs techniques de préparation de l'échantillon pour analyse en XPS. Généralement, le montage se réalise par fixation de l'échantillon sur un porte-échantillon de divers rubans adhésifs conducteurs, commercialement disponibles. La contamination éventuellement introduite par le ruban adhésif peut être caractérisée avant l'analyse de l'échantillon, par l'enregistrement d'un profil de profondeur [30]. Pour les poudres, on utilise des rubans adhésifs double face en carbone ou en cuivre.

V. 6. Les spectres XPS

V. 6. 1. Le spectre général

Le spectre général présente des pics fins et une queue étendue suivant l'intervalle d'énergie choisis [17,31]. Les pics correspondent aux énergies caractérisant des électrons échappés de la surface de l'échantillon sans subir de perte d'énergie. Les queues de haute énergie correspondent aux électrons qui ont subi une diffusion inélastique et perdent de leur énergie pendant leur chemin vers l'extérieur, apparaissant ainsi avec énergie cinétique inférieure (l'énergie de liaison apparemment plus élevée).

V. 6. 2. Structures multiples des pics XPS

Les spectres de l'XPS ne présentent pas toujours des pics simples. La correspondance monoélectronique entre orbitales et pics n'est pas toujours respectée et dans certains cas les raies XPS présentent des structures multiples ou des pics satellites. Pour expliquer l'apparition de ces composantes multiples lors de la photo-ionisation d'un électron d'une orbitale qui dans l'approximation monoélectronique ne donnerait lieu qu'à un seul pic, il faut abandonner l'approximation de Koopmans et considérer explicitement les effets à plusieurs électrons dans l'état final ionisé.

L'approximation de Koopmans (mentionné ci-dessus) fait correspondre au spectre XPS le modèle des orbitales atomiques monoélectroniques. Cette approximation conduit à une nomenclature pour libeller les pics XPS calqués sur celles des orbitales atomiques. Les orbitales atomiques et, par voie de conséquence, les pics XPS sont caractérisés par les trois nombres quantiques :

- le nombre quantique principale n ;
- le nombre quantique de moment angulaire l ;
- le nombre quantique de moment angulaire total ou de spin-orbite j .

Quand les photoélectrons sont émis des niveaux dont le nombre quantique angulaire l est supérieur à zéro, un doublet dans le spectre peut être observé à cause du *couplage spin-orbite*. Ce couplage spin-orbite se produit lorsque l'orbitale possède plus d'un état possible avec les différents valeurs du nombre quantique du moment angulaire total ($j = l + s$, $j = l - s$) [17]. Aussi ce couplage peut se considérer comme une levée de dégénérescence (*splitting*) des niveaux p , d et f . La levée par ionisation de cette dégénérescence fait apparaître les niveaux $np_{1/2}$, $np_{3/2}$, $nd_{3/2}$, $nd_{5/2}$, $nf_{5/2}$, et $nf_{7/2}$. Par exemple, le niveau $4f$ ($l = 3$) donne deux pics de photoémission, $4f_{7/2}$ ($j = 3 + 1/2$) et $4f_{5/2}$ ($j = 3$

– 1/2). La figure III.18 montre les énergies de liaisons relatives et les sections efficaces d'ionisation pour un atome d'Or.

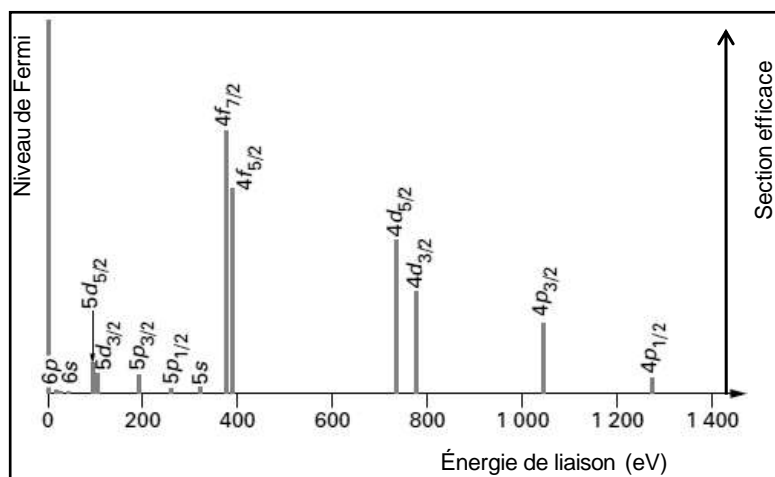


Figure III.18 : énergies de liaison relative et section efficace d'ionisation pour l'élément Or. L'énergie d'ionisation est proportionnelle à la distance en dessous de la ligne indiquant le niveau de Fermi, et la section efficace d'ionisation d'un niveau d'énergie particulier est proportionnelle à la longueur de la ligne verticale partant de ce niveau.

En mesurant le rapport des longueurs verticales entre deux niveaux dégénérés, c'est-à-dire, en formant le rapport des probabilités pour différents processus d'ionisation, on aboutit aux rapports entre les pics XPS correspondants. Ces rapports sont déterminés sur la base de la multiplicité des niveaux correspondants ($2j + 1$), qui est de 1:2 pour les niveaux p , 2:3 pour les niveaux d , et 3:4 pour les niveaux f (figure III.19) [18,19]. La profondeur en dessous du niveau de Fermi sur la figure indique l'énergie relative de l'ion après l'émission de l'électron, ou bien l'énergie de liaison de l'électron.

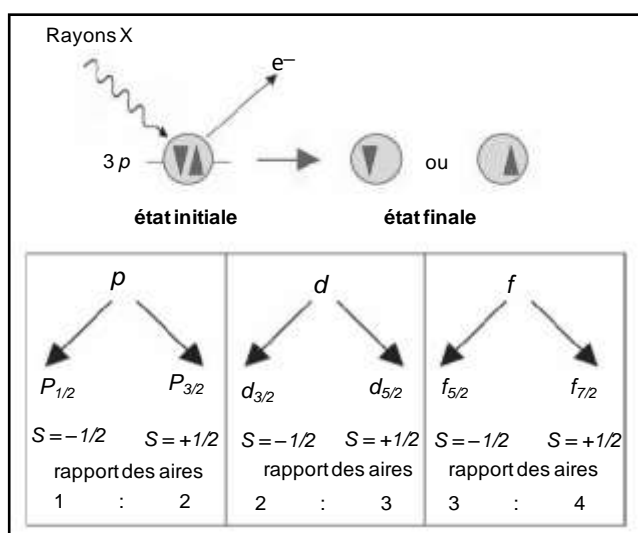


Figure III.19: Après l'émission d'électrons à partir de l'orbital d'une sous-couche $3p$, l'électron restant peut avoir un état de spin-up ou de spin-down. L'interaction magnétique entre ces électrons et le moment angulaire de l'orbital peut conduire au couplage spin-orbite [19].

Sur la figure III.20 nous donnons un exemple de levée de dégénérescence due au couplage spin-orbite dans le cas du Molybdène Mo3d en deux sous niveaux $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$.

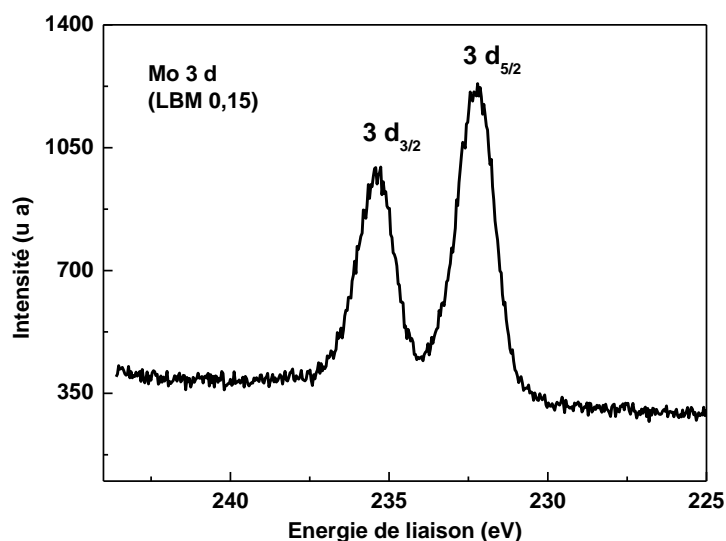


Figure III.20: Spectre XPS de la région du molybdène Mo du matériau dopé à 0,15 en baryum (LBM 0,15), montrant la levée de dégénérescence liée au couplage spin-orbite du niveau 3d en deux sous niveaux $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$.

L'écart en énergie (ΔE_j) entre les pics résultants de l'interaction spin-orbite, c'est à dire entre les niveaux les plus intenses en XPS $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$, $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ et $4f_{5/2}$ et $4f_{7/2}$, augmente en fonction du nombre atomique Z comme le montre la figure III.21.

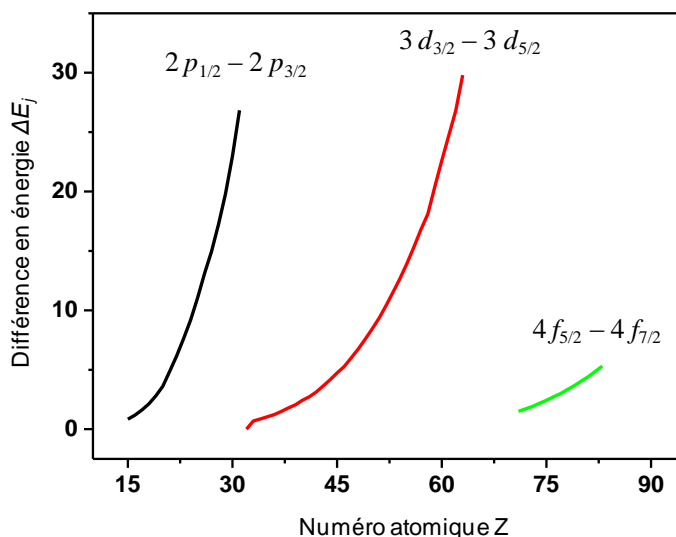


Figure III.21: Variation de différence en énergie ΔE_j des pics p, d, f divisés à cause du couplage spin-orbite. Les valeurs sont inspirées de la référence [32] pour différents éléments suivant leurs numéros atomiques.

V. 6. 3. Intensité des pics XPS

L'intensité des pics XPS dépend principalement de la section efficace de photo-ionisation de l'orbitale correspondante avec une modulation par le facteur de transmission du spectromètre et l'efficacité de détection instrumentale qui sont des fonctions de l'énergie cinétique. Les valeurs des sections efficaces utilisées ont été calculées par Scofield [33] pour toutes les raies principales excitées par la raie Al K α .

V. 6. 4. Multiplets de spin

Un phénomène peut se produire pour des atomes, molécules ou solides avec des configuration de valence à couche ouvertes possédant des électrons non appariés c'est-à-dire des composés paramagnétiques : on observe alors un éclatement des raies XPS en raies multiples due à la multiplicité des états finaux [34]. Ces multiplets, appelés multiplets de spin, sont particulièrement importants pour les composés des blocs *d* et *f* pour lesquels les bandes de valence sont partiellement vides, c'est notamment le cas des métaux de transition et des terres rares. Ces multiplets de spin s'expliquent par les interactions d'échange de spin entre la vacance laissée par l'éjection d'un photoélectron et les électrons désappariés de la bande de valence *d* ou *f*.

Dans les lanthanides, le niveau 3d est très éloigné, du point de vue énergétique, du niveau 4f et le chevauchement de ces deux niveaux, s'il existe, est très petit. En conséquence, la structure multiplet dans la région 3d n'est pas prévue. Bien que ce soit le cas, l'XPS de certains composés de lanthane, présentent des multiplications dans les pics, en plus du doublet résultant de l'interaction spin-orbite. Ce type de structure est représenté sur la figure III.22 (désignée par les pics *S* et *S'*). Ces décompositions sont connues comme des pics satellites et proviennent de multiples excitations électroniques. En général, il est courant d'avoir des satellites dus au transfert de charge [18, 35 - 41].

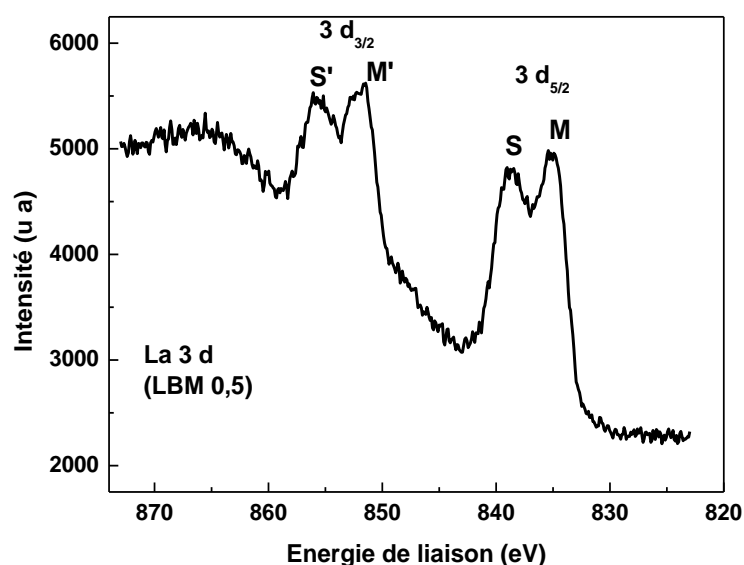


Figure III.22 : spectre XPS de la région du lanthane La 3d du matériau dopé à 0,5 de baryum, qui montre l'éclatement des pics principaux (Mean Peaks) M et M' en pics satellites (Satellite peaks) S et S'. Les détails de cette région se trouvent dans le chapitre de résultats et discussions (la partie de caractérisation par XPS).

Les composés tels que les oxydes et les halogénures des éléments de La jusqu'à Nd donnent des pics satellites XPS qui sont éloignés d'environ 2 - 4 eV du niveau principale 3d. Ils ont été largement étudiés et semblent provenir d'un processus de transfert de charge interatomique. Le trou de 3d créé par l'électron éjecté agit en tant que charge nucléaire supplémentaire pour les électrons de valence ayant pour résultat la localisation des électrons dans le ligand plus près du métal.

En supposant que le signal de bande 3d soit dû à $3d^9 4f^{n+1}, X^m$, l'état de transfert de charge peut être écrit comme $3d^9 4f^{n+1}, X^{m-1}$, où m représente les électrons sur le ligand X. L'un des deux états est plus stable et le pic satellite (S) du au processus de transfert de charge peut apparaître soit sur le côté inférieur ou sur le côté supérieur de l'énergie du pic principal (M). Habituellement, les pics dus au processus de transfert de charge apparaissent sur le côté supérieure d'énergie de liaison du pic principale et sont connus comme les satellites de bouleversement (*shake-up satellites*). Si le processus de transfert de charge produit des bandes du coté inférieur du pic principale, ces bandes sont connus comme des pics satellites de *shake-down*. Les pics satellites de *shake-down* sont rencontrés particulièrement dans les oxydes de praséodyme et de néodyme [35].

V. 6. 5. Largeurs des raies

Les largeurs des pics de spectres XPS, ΔE , sont généralement de l'ordre de 1 eV et sont définis à mi-hauteur et peuvent être grossièrement exprimées par l'équation (III.30) [17,29].

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2} \quad (\text{III. 30})$$

où ΔE_n est la largeur naturelle de la raie, ΔE_p est la largeur de ligne de la source de rayons X, et ΔE_a est la résolution en énergie de l'analyseur d'électrons. Invoquant le principe d'incertitude, ΔE_n peut être défini comme indiqué dans l'équation (III.31) [29].

$$\Delta E_n = \frac{h}{\tau} = \frac{4,1 \times 10^{-15}}{\tau} \quad (\text{en eV}) \quad (\text{III. 31})$$

ici, h est la constante de Planck et τ est la durée de vie de l'état final ionisé par le photoélectron éjecté. La durée de vie τ de l'état ionisé est fonction de ses modes de désexcitation, ceux-ci s'effectuant essentiellement par émission X et Auger (figure III.23). Elle décroît lorsque la probabilité de ces transitions augmente et dans ce cas la largeur des raies XPS augmente.

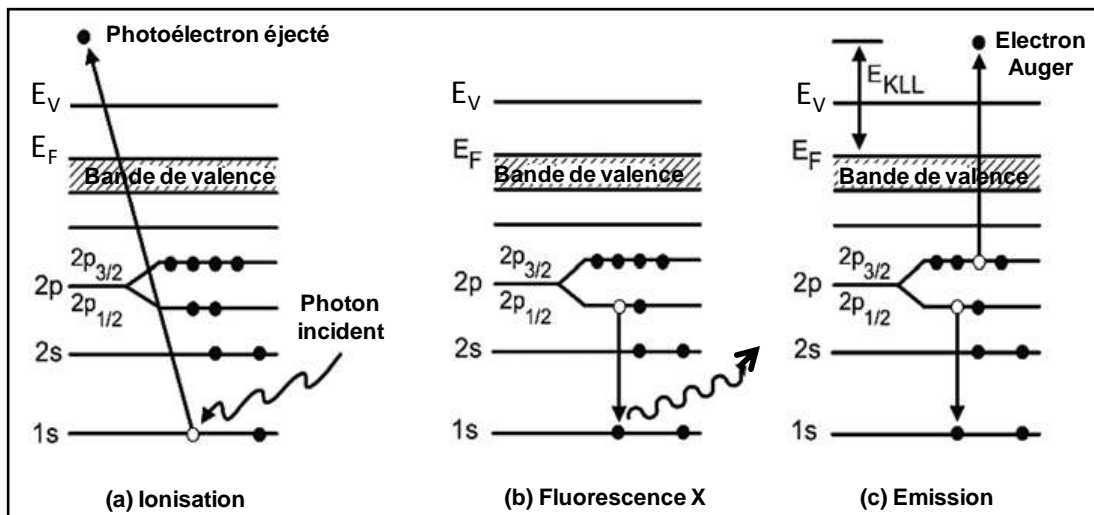


Figure III.23: L'état ionisé et modes de désexcitation; (a) représentations schématiques du processus photoélectrique, (b) élimination de l'état ionisé par la fluorescence de rayon X, et (c) élimination de l'état ionisé par l'éjection d'un électron Auger.

La largeur d'un pic XPS dépend ainsi fortement des nombres quantiques de l'orbitale car ceux-ci gouvernent les désexcitations Auger, notamment les transitions géantes Coster-Kronig dont les probabilités sont importantes et qui se produisent entre des niveaux de même nombre quantique, et peuvent alors élargir de façon importante les pics XPS correspondants. La largeur naturelle des raies XPS varie aussi proportionnellement avec l'énergie d'excitation de l'état ionisé. Pour une même orbitale, elle croît avec le numéro atomique Z . Les valeurs de t oscillent entre 10^{-13} et 10^{-15} s, ce qui donne des largeurs de raies comprises entre 0,1 et 5 eV. En général, la majorité des éléments présentent au moins un pic XPS dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 1 eV ; ce pic est souvent une des raies principales qui sont en général intenses et fines.

V. 7. Traitement des données XPS

L'observation simple d'un spectre XPS permet d'obtenir des informations uniquement qualitatives. Pour obtenir des informations quantitatives précises, il est nécessaire de procéder à la décomposition d'un spectre XPS en une somme de contributions élémentaires, chacune correspondant à un état chimique de l'élément considéré [42,43].

Le principe de la décomposition consiste à proposer des pics individuels, relatifs à chaque élément chimique et à chaque état chimique, pics dont la somme forme un spectre reconstitué qui devra approcher au mieux le spectre expérimental observé. La difficulté de la décomposition des spectres est que plusieurs phénomènes d'interaction rayonnement-matière, précédemment décrits, interviennent lors de l'excitation par le rayonnement X et viennent ainsi perturber le spectre en lui ajoutant une structure secondaire.

Il est important de mettre l'accent sur la prudence et le sens critique à exercer pour utiliser les résultats obtenus suite aux différentes manipulations mathématiques offertes. Il faut souvent des règles précises qui permettent de relier cette approche purement mathématique à la vérité physico-chimique de l'expérience et revenir sur la physique de base du processus de photoémission pour « tester » un protocole. Considérons les trois aspects suivants :

V. 7. 1. Détermination de la ligne de base

Les signaux XPS caractéristiques reposent sur un fond spectral important qu'il faut tracer pour obtenir une estimation la plus précise possible de l'aire représentative afin de l'exploiter quantitativement. D'autre part, les spectres sont assez souvent dissymétriques ou déformés par des structures multiplets, satellites ou par pertes discrètes d'énergie. Il est donc important de définir une ligne de base et les limites du spectre de part et d'autre du signal.

La méthode la plus courante, quoique parfois contestée ou corrigée, notée méthode de Shirley (1977), considère que le fond en tout point est uniquement dû à des électrons d'énergie cinétique plus élevée ayant subi des chocs inélastiques. Par conséquent, dans ce contexte, le fond en un point donné est proportionnel à l'intensité intégrée de l'ensemble des photoélectrons situés aux énergies cinétiques supérieures à ce point. Tougaard (1993) estime que la méthode de Shirley peut donner des écarts par rapport à une estimation théorique variant de 30 à 60 %.

V. 7. 2. Décomposition spectrale

Elle consiste à déterminer dans une enveloppe spectrale complexe la répartition des signaux élémentaires représentant les photoélectrons caractéristiques d'une orbitale, d'un atome et d'un environnement chimique donnés. Cette décomposition appelée souvent à tort déconvolution (opération consistant à éliminer la fonction appareil d'un signal expérimental) nécessite de choisir un nombre défini de composantes pour lesquelles seront fixés ou calculés, s'ils sont laissés flottants, les paramètres suivants :

- la position
- la hauteur
- la largeur à mi-hauteur
- la forme (gaussienne, lorentzienne ou combinée)
- la fonction d'asymétrie.

Au point de vue mathématique, un grand nombre de solutions existent. Pour être acceptable, le résultat doit être compatible avec la chimie du système étudié et les caractéristiques des signaux

doivent être raisonnables, notamment pour la largeur à mi-hauteur, la forme et le déplacement chimique.

V. 7. 3. Quantification

Pour un spectromètre de photoélectron *Hewlett-Packard, HP5950A*, les facteurs de sensibilité des niveaux atomiques de profondeur peuvent être calculés en utilisant la section efficace de photo-ionisation théorique, le paramètre d'asymétrie, et une fonction de performance de l'instrument [44]. Ces facteurs de sensibilité, lorsqu'ils sont combinés avec une fonction appropriée de libre parcours moyen pour l'échantillon d'intérêt, permettent l'analyse élémentaire semi-quantitative par XPS.

Une forme simplifiée de l'expression de base pour l'analyse quantitative en XPS est :

$$N_{i,k} = I_0 \rho_i \sigma_{i,k} T_{i,k} \lambda_{i,k} \quad (\text{III.32})$$

où $N_{i,k}$ est l'intensité maximale déterminée expérimentalement pour le $k^{\text{ième}}$ niveau d'un atome i dans l'échantillon,

I_0 est l'intensité du faisceau incident de rayon X,

ρ_i est la densité volumique de l'élément i dans le volume de la surface examinée par XPS (c'est l'information quantitative normalement souhaitée dans l'expérience),

$T_{i,k}$ est la fonction de transmission du spectromètre,

$\lambda_{i,k}$ est le libre parcours moyen du photoélectron dans l'échantillon, et

$\sigma_{i,k}$ est la section efficace de photo-ionisation différentielle donnée par [45] :

$$\sigma_{i,k}(h\nu', \Phi) = \sigma_{i,k}(h\nu) F_{i,k}(\beta, \Phi) \quad (\text{III.33})$$

avec $\sigma_{i,k}(h\nu)$ est la section efficace de photo-ionisation totale de Scofield [33], qui dépend de l'énergie $h\nu$ du photon, le second terme de l'équation (33) est donné par :

$$F_{i,k}(\beta, \Phi) = 1 + \beta / 2 [(3/2) \sin^2 \Phi - 1] \quad (\text{III.34})$$

où β est un paramètre d'asymétrie angulaire (caractéristique de l'orbitale atomique et du nombre atomique).

L'instrument Hewlett-Packard utilise un analyseur à lentille de pré-retardation qui dépend de l'énergie cinétique. La composante principale de la fonction de transmission est l'angle solide d'acceptation, qui a été modélisée par Baird en utilisant un programme informatique [46].

Les données de Baird ont été normalisées de sorte que la valeur de la fonction de transmission de l'énergie de liaison du pic C 1s soit égale à 1,00. Ces données ont été ajustées à plusieurs puissances de la fonction, un polynôme de septième-degré (en fonction de E_l) a fourni le meilleur ajustement.

En utilisant les valeurs des sections efficaces de photo-ionisation de Scofield [33], le paramètre d'asymétrie β [45] et la fonction de transmission de l'appareil [46], les valeurs des facteurs de sensibilité des niveaux de cœur dans l'analyse par XPS ont été calculés et sont présentées dans un tableau pour l'instrument Hewlett-Packard (Al $K\alpha$) [44], et sont normalisée à un facteur de sensibilité de 1,00 de C 1s.

Il est important de souligner que ces facteurs de sensibilité ne peuvent être utilisés qu'après avoir pris en compte le libre parcours moyen $\lambda_{i,k}$ dans l'échantillon. Wagner et ses collaborateurs [47] ont montré que, dans la plupart des matériaux, le libre parcours moyen peut être sous la forme $\lambda_{i,k} = C E_{Cin}^m$, où C et m sont fonctions du matériau solide. Ils ont prouvé que, pour les énergies cinétiques plus de 300 eV, m prend une valeur de $\sim 0,75$ pour les solides inorganiques et pour les solides organiques elle est dans l'intervalle de 0,7 à 1,0.

Sur la base de la relation (III.32), pour deux éléments a et b, on peut écrire :

$$\text{Pour l'élément a:} \quad N_{a,k} = I_0 \rho_a \sigma_{a,k} T_{a,k} \lambda_{a,k} \quad (\text{III.35})$$

$$\text{Pour l'élément b:} \quad N_{b,k} = I_0 \rho_b \sigma_{b,k} T_{b,k} \lambda_{b,k} \quad (\text{III.36})$$

La partie $\sigma_{a,k} T_{a,k}$ représente le facteur de sensibilité qui sera noté par le symbole σ_a^* ou tout simplement σ_a . Donc :

$$\frac{N_{a,k}}{N_{b,k}} = \frac{\rho_a \sigma_a^* \lambda_{a,k}}{\rho_b \sigma_b^* \lambda_{b,k}} \quad (\text{III.37})$$

Il devient par la suite que :

$$\frac{\rho_a}{\rho_b} = \frac{N_{a,k} \sigma_b^* \lambda_{b,k}}{N_{b,k} \sigma_a^* \lambda_{a,k}} \quad (\text{III.38})$$

Dans le même volume de surface, le rapport entre les densités ρ est le même entre les concentrations C , il devient alors :

$$\frac{[C]_a}{[C]_b} = \frac{N_{a,k} \sigma_b^* \lambda_{b,k}}{N_{b,k} \sigma_a^* \lambda_{a,k}} \quad (\text{III.39})$$

C'est cette dernière relation qui sera utilisée dans ce travail pour le calcul des pourcentages des éléments à la surface des matériaux LAMOX.

VI. Spectroscopie d'impédance électrique

La spectroscopie d'impédance électrique (SIE) est une technique expérimentale qui a été utilisée au début en électrochimie des liquides, puis elle a été adaptée à l'étude des solides [48]. Cette technique n'a cessé d'être développée depuis des années, et présente l'avantage d'étudier les phénomènes de transport de charges électriques susceptibles d'apparaître dans les matériaux soumis à un champ électrique oscillant.

VI. 1. Principe de la SIE

La technique consiste à travailler avec un courant alternatif, plus particulièrement une tension sinusoïdale U de fréquence f (la pulsation ω vérifie $\omega = 2\pi f$) telle que : $U = U_0 \exp(j\omega t)$, où U_0 est l'amplitude de la tension et j le nombre complexe défini par $j^2 = -1$.

En effet, un générateur applique une tension sinusoïdale $U(\omega)$ entre les surfaces de l'échantillon, placé entre deux électrodes métalliques, cette tension produit un courant sinusoïdal dans le matériau qui subit cependant un déphasage φ variable :

$I = I_0 \exp(j(\omega t + \varphi))$, I_0 est l'amplitude du courant. L'impédance est alors définie comme le rapport $\frac{U}{I}$:

$Z(\omega) = \frac{U_0}{I_0} \exp(-j\varphi) = Z_0 \exp(-j\varphi) = Z' + j Z''$. L'impédance est donc un nombre complexe composé d'une partie réelle $\text{Re}(Z) = Z'$ et d'une partie imaginaire $\text{Im}(Z) = Z''$.

La SIE permet de tracer dans le plan complexe, les variations de $-Z''(\omega)$ et $Z'(\omega)$ pour différentes valeurs de ω . Cette représentation dans le plan complexe d'Argand est appelée diagramme de Nyquist, plus largement utilisée par les chimistes. IL existe un autre mode de représentation, c'est la variation du logarithme du module Z_0 et l'argument φ en fonction du logarithme de la fréquence. Cette représentation est appelée diagramme de Bode, plus largement utilisée par les physiciens.

Les réactions électrochimiques sont constituées de transfert d'électrons à la surface de l'électrode. Ces réactions comportent principalement la résistance de l'électrolyte, l'adsorption des espèces électro-actives, le transfert de charge à la surface de l'électrode, et le transfert de masse à partir de la solution en vrac à la surface de l'électrode. Chaque processus peut être considéré comme un composant électrique ou un circuit électrique simple. Le processus entier de réaction peut être

représenté par un circuit électrique composé de résistance, de condensateurs, ou d'éléments constants de phase combinés en parallèle ou en série. Le circuit électrique le plus populaire pour une réaction électrochimique simple est le modèle électrique de circuit équivalent de Randles-Ershler, qui inclut la résistance d'électrolyte, la résistance de transfert de charge à l'interface d'électrode/électrolyte, la capacité de double-couche, et la résistance de transfert de masse [49].

Donc, l'interprétation des courbes SIE se fait par modélisation de la réponse du matériau à l'aide d'un circuit équivalent. Puis, dans une deuxième étape, il s'agit d'attribuer à chaque élément de ce circuit un phénomène physique lié au matériau. L'impédance Z d'un solide homogène et isotrope se réduit à une résistance ohmique pure dans le cas d'un conducteur parfait, à une capacité pure pour un isolant parfait, et à un circuit RC en parallèle pour un composant mixte (semi-conducteur).

Dans le cas d'un isolant parfait, l'impédance a pour expression: $Z = \frac{1}{jC\omega}$, $Z' = 0$ et $Z'' = \frac{-j}{C\omega}$ avec $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$, la représentation de Nyquist est donc une demi-droite confondue avec le demi-axe des imaginaires négatifs. Dans le cas d'un conducteur parfait, l'impédance se réduit à sa partie réelle $Z = R$, $Z' = R$ et $Z'' = 0$, la représentation de Nyquist est alors une demi-droite confondue avec l'axe des réels (Figure III.24).

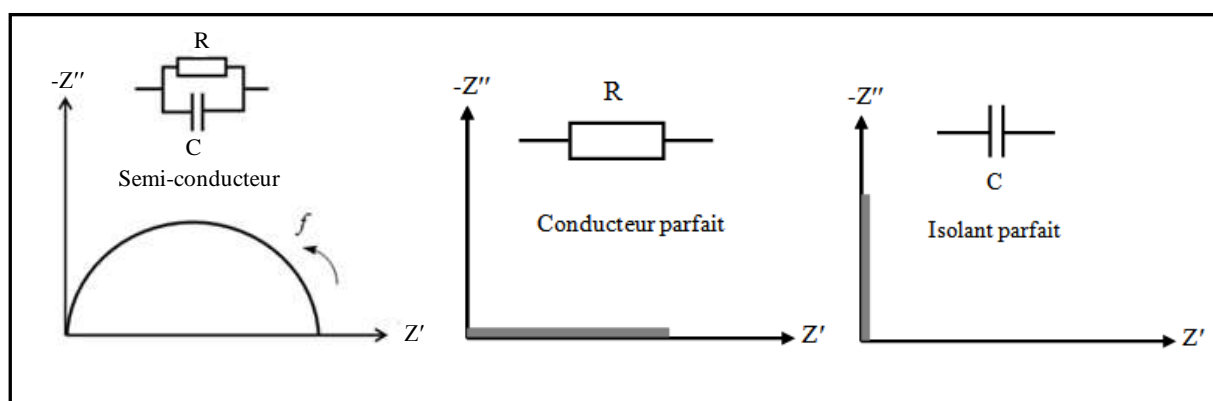


Figure III.24 : Diagrammes de Nyquist pour différents types de matériaux [48].

Dans le cas d'un matériau mixte ou semi-conducteur, le circuit représentatif comprend une résistance et une capacité en parallèle, dans la gamme de fréquence étudiée. Dans ce cas :

$$Z = \frac{R}{1 + jRC\omega} = \frac{R(1 - jRC\omega)}{1 + (RC\omega)^2}$$

$$\text{avec } Z' = \frac{R}{1 + R^2C^2\omega^2} \quad \text{et} \quad Z'' = -\frac{R^2C\omega}{1 + R^2C^2\omega^2};$$

tandis que l'angle de phase φ est donnée par $\text{tg } \varphi = -RC\omega$

A partir des relations de Z' , Z'' et de l'angle de phase, on obtient l'équation cartésienne de la représentation de Nyquist [49]:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \frac{R^2}{4}$$

C'est une équation cartésienne d'un demi-cercle de rayon $\frac{R}{2}$ et de centre $\left(\frac{R}{2}, 0\right)$.

Dans le cas des matériaux réels, on constate généralement un décentrage (ou dépression) par rapport à l'axe des réels du demi-cercle. Le cercle Nyquist idéal subit alors une rotation dans le plan avec un angle de « dépression » noté $\beta = (1 - n)\frac{\pi}{2}$ (figure III.25). Le modèle appliqué dans ce cas est celui développé par Jonsher [50] dans lequel l'impédance dépend de l'angle de dépression suivant :

$$Z = \frac{R}{1 + (jRC\omega)^n}$$

Le paramètre n mesurable dans le diagramme de Nyquist, est représentatif d'une hétérogénéité au sein du système, et peut être simulé en ajoutant un élément à phase constante dans le circuit.

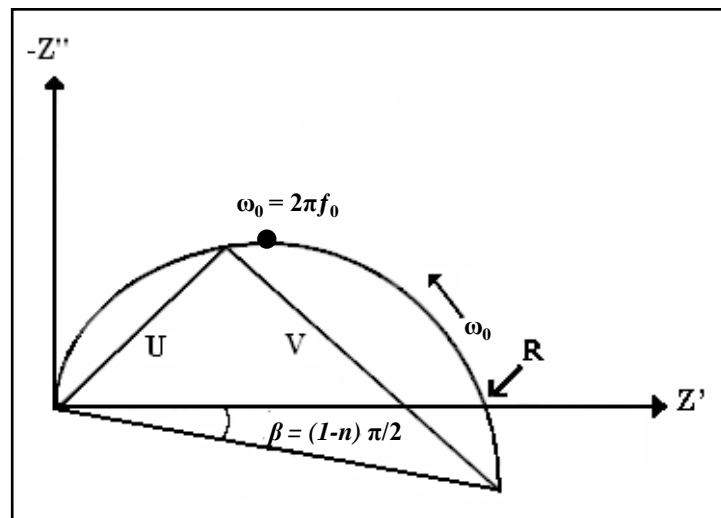


Figure III.25 : Représentation de Nyquist d'un solide réel.

Dans la plus part des cas, le modèle « CPE: l'élément à phase constante; en anglais *Constant Phase Element* » est utilisé pour simuler les demi-cercles de la représentation de Nyquist, et par la suite déterminer les paramètres du circuit électrique équivalent de l'échantillon étudié.

Dans la plus part des cas le diagramme d'impédance se compose de trois demi-cercles (arc); le premier est associé à la contribution des grains du matériau (ou le volume du matériau), le deuxième est associé à la contribution des joints des grains et le troisième est associé à la réponse des électrodes, selon la figure III.26.

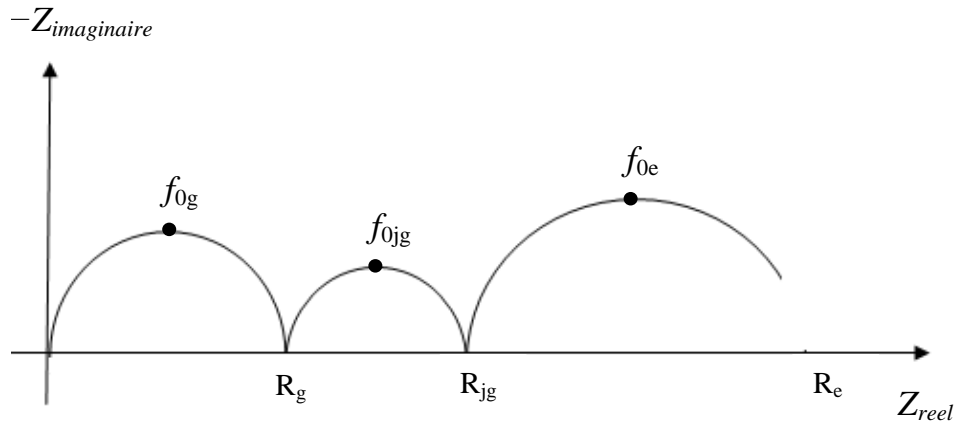


Figure III.26: Représentation Nyquist pour les grains (*g*), joints des grains (*jpg*) et électrode (*e*).

Pour chaque arc de cercle observé, les paramètres caractéristiques mesurables qui lui sont associés sont: la résistance R , la fréquence de relaxation f_0 , la capacité C , l'angle de décentrage β [51].

- **La résistance R** : le terme résistif R est obtenu en effectuant la différence entre les valeurs des deux points d'intersection du demi-cercle considéré avec l'axe des réels (figure III.26).
- **La fréquence de relaxation f_0** : la fréquence de relaxation $f_0 = \omega_0/2\pi$, où ω_0 représente la pulsation de résonance, est déterminée au sommet de l'arc de cercle considéré.
- **La capacité moyenne C** : à partir des deux paramètres précédents on peut déduire la capacité moyenne C associée à la relaxation considérée par la relation: $2\pi f_0 RC = 1$.

Il est important de calculer ce paramètre dans l'exploitation des diagrammes d'impédance. La capacité moyenne est liée aux propriétés diélectriques du matériau, c'est à dire la constante diélectrique ϵ_r par la relation: $C = \epsilon_0 \epsilon_r S/e$, où ϵ_0 , S et e représentent respectivement la permittivité du vide ($8,8542 \cdot 10^{-14}$ F.cm⁻¹), la surface et l'épaisseur de l'échantillon étudié.

Le décentrage des demi- cercles peut être expliqué à l'aide de plusieurs phénomènes qui dépendent de la nature du système. L'exposant n dans l'expression de l'impédance est utilisé pour exprimer le caractère hétérogène du matériau (gradient de composition dans le matériau ou dispersion de quelques propriétés physiques du système). Par exemple, une surface brute ou poreuse peut être comparée à une capacité en double couches et apparaît dans le modèle CPE avec n compris entre 0,9 et 1.

Quand n est égal à 1, le système tend vers le cas idéal d'une capacité pure où

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

Quand $n = 0,5$ on a :

$$Z = \frac{R}{1 + (jRC\omega)^{0,5}}$$

Le demi-cercle de Nyquist est décalé d'un angle de $\beta = \frac{\pi}{4}$ par rapport à l'axe Z' .

La modélisation des diagrammes de Nyquist permet de déterminer les composants du circuit électrique correspondant, et ainsi de calculer la valeur de la conductivité σ ($S.cm^{-1}$) du matériau suivant la relation :

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{e}{S}$$

Où R est la résistance, e l'épaisseur de la pastille de l'échantillon et S c'est la surface de la pastille en contact de l'électrode.

La conductivité ionique suit dans la plupart des cas une loi de type Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{kT}}$$

Dans cette formule, σ_0 est le terme pré-exponentiel, k la constante de Boltzman ($1,38.10^{-23} J.K^{-1}$), T est la température absolue (K), E_a est l'énergie d'activation (J). En traçant la variation de la conductivité en fonction de la température, nous pouvons déterminer les valeurs des énergies d'activation.

Selon les références [52] et [53], la résistance des ions d'oxygène transportés à travers l'électrolyte peut être exprimée comme suit:

$$R = R_g + R_{jg} = \frac{S\rho_g}{e} + \frac{S\rho_{jg}}{e}$$

Avec R , R_g et R_{jg} les résistances de l'ensemble de l'électrolyte, des grains et des joints de grains respectivement. S et e sont la surface et l'épaisseur de l'échantillon, ρ_g et ρ_{jg} sont la résistivité apparente des grains et du joint de grain selon la dimension géométrique. Par conséquent, la conductivité ionique apparente de grain (σ_g) et σ_{jg} celle du joint de grain, peuvent être calculées à partir de cette équation.

Références

- [1] T. Hatakeyama, Z. Liu, *Handbook of Thermal Analysis*, John Wiley & Sons Ltd (1998).
- [2] P. K. Gallagher, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Elsevier Science B. (1998).
- [3] J. I. Langford, D. Louër, *Rep. Prog. Phys.*, 59, (1996) 131.
- [4] L. E. Smart, E. A. Moore, *Solid State Chemistry; An Introduction*, 3^{ème} édition, par Taylor & Francis Group, LLC, (2005) Ch 2. 91–146.
- [5] N. Broll dans *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, Technique de l'ingénieur*, de PE 1 080 - 1 à PE 1 080 – 17.
- [6] J. J. Rousseau, A. Gibaud, *Cristallographie Géométrique Et Radiocristallographie*, 3eme ed., Dunod, Paris, 2007 Ch. 10 pages 120–138.
- [7] W. Borchardt-Ott, *Crystallography, An Introduction*, traduit par R. O. Gould, 3rd Edition, Springer (2011) Ch 13, 277 – 291.
- [8] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, *Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, Cours et exercices corrigés*, Ch. 10, 6^{ème} édition, Dunod, Paris(2004) p. 176.
- [9] http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge
- [10] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
- [11] K. Saleh, P. Guigon, *Caractérisation et analyse des poudres ,Propriétés physiques des solides divisés*, Technique de l'ingénieur, Editions T.I. p. J 2 251–1 à J 2 25 –14.
- [12] J.J. Pireaux, J. Riga, R. Caudano et J. Verbist dans : – *Photon, Electron and Ion Probes of Polymer Structure and Properties*, edited by D.W. Dwight, T.J. Fabist and H.R. Thomas, ACS Symposium Series n° 162 (American Chemical Society, Washington DC, (1981) p. 169.
- [13] T. M. Duc, *Analyse de surface par ESCA, Principe et instrumentation*, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, P 2 6251- P 2 62531.
- [14] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren et B. Lindberg; *Esca, Atomic Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*. Almquist and Wiksells, Uppsala (1967).
- [15] J. G. Jenkin, R. C. Leckey, J. Liesegang; *J. Elect. Spec. Rel. Phen.*, 12 (1977) 1–35.
- [16] K. Larsson, C. Nordling, K. Siegbah; *Acta Chem Scand.*, 20 (1966) 2880–2881.
- [17] D. R. Vij, *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*, Springer Science+Business Media, Llc, Ch. 11; *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* par H.L. Lee Et N.T. Flynn

- (2006).
- [18] J. F. Watts and J. Wolstenholme, “*An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*”, John Willey & Sons Inc., 1st Ed, Chichester, West Sussex, England, 2003.
- [19] J. C. Vickerman, I. S. Gilmore, *Surface Analysis, The Principal Techniques* 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd (2009).
- [20] M. Stamm, *Polymer Surfaces and Interfaces; Characterization, Modification and Applications*, 1^{ère} édition, Springer (2008) p. 93.
- [21] J. C. Vickerman, I. S. Gilmore, *Surface Analysis; The Principal Techniques*, par John Wiley & Sons Ltd (2009) p. 80.
- [22] Y. Leng, *Materials Characterization; Introduction To Microscopic And Spectroscopic Methods*, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd (2008) p. 204.
- [23] T. S. Koopmans, V. W. Über die Zuordnung, E. zu den Einzelnen Elektronen eines Atoms. *Physica* **1** (1934) 104–113.
- [24] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg. *ESCA: atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy. Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis*, Series IV 20 (1967) 5–282.
- [25]. H. Hixson, P. M. A. Sherwood, *Chem. Mater.* **8** (1996) 2643–2653.
- [26] T. L. Barr, S. Seal, K. Wozniak, J. Klinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**(1997) 181– 186.
- [27] D. Briggs, J.T. Grant, *In Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, (2003) pp. 1-30.
- [28] T.L. Barr, *Modern ESCA, The Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Boca Raton: CRC Press (1994).
- [29] Briggs, D. & Grant, J.T. In *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (2003) pp. 1-30.
- [30] Oswald, S. & Baunack, S. *Thin Solid Films* **425** (2003) 9–19.
- [31] T. L. Alford, L. C. Feldman, J. W. Mayer, *Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*, Springer Science+Business Media, Inc. Ch 10, *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (2007) p. 199.
- [32] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben (Ed.): *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, by Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division (1992).
- [33] J.H.Scofield, *J. Electron Spectrosc.*, **8** (1976) 129-137.
- [34] C. S. Fadley, *Basic Concept of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, dans *Electron*

- Spectroscopy; Theory, Technics and applications* (Eds. C. R Brundle and A. D Braker), Vol 2 pp 1- 156, Academic Press (1981).
- [35] V. S. Sastri, J. C. Bünzli, J. R. Perumareddi, V. Ramachandra Rao, G.V. S. Rayudu, *Modern Aspect of Rare Earths and their Complexes*, **chapitre 10**, Elsevier Science, (2003).
- [36] W.Y. Howng, R.J. Thorn, *J. Phys. Chem. Solids*, 41 (1980) 75–81.
- [37] S. Suga, S. Imada, T. Muro, T. Fukawa, T. Shishidou, Y. Tokura, Y. Moritomo, T. Miyahara, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 78 (1996) 283–286.
- [38] N. Mannella, A. Rosenhahn, A. Nambu, B.C. Sell, B.S. Mun, S.-H. Yang, S. Marchesini, M. Watanabe, K. Ibrahim, S.B. Ritchey, Y. Tomioka, C.S. Fadley, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 153 (2006) 37–57.
- [39] H. Taguchi, S. Yamada, M. Nagao, Y. Ichikawa, K. Tabata, *Mater. Res. Bul.* 37 (2002) 69–76.
- [40] E. Talik, M. Kruczek, H. Sakowska, W. Szyrski, *J. Alloys Compd.* 361 (2003) 282–288.
- [41] E. Talik, A. Novoselov, M. Kulpa, A. Pajczkowska, *J. Alloys Compd.* 321 (2001) 24–26.
- [42] Luis Lartundo-Rojas, *Influence de l'adsorption de protéine (BSA) sur le comportement électrochimique et la composition de surface d'un alliage Fe-17Cr en solution aqueuse*, These de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI) (2007).
- [43] J. Grimblot, *La Spectroscopie de Photoélectrons induits par Rayons X : XPS-ESCA, dans "L'Analyse de Surface des Solides par Spectroscopies Électroniques et Ioniques avec Problèmes Résolus"*, Collection Mesures Physiques, Éditions Masson, Paris, (1995)
- [44] I. Elliott, C. Doyle and J. D. Andrade, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 28 (1983) 303–316.
- [45] H. F. Reilman, A. Msezane and S. T. Manson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 8 (1976) 389–394
- [46] R. J. Baird, Ph.D. Dissertation, University of Hawaii, 1977 (Dissertation Order No. (77-23,483).
- [47] C.D. Wagner, L.E. Davis, W.M. Riggs, *Surf. Interface Anal.*, 2 (1980) 53–55.
- [48] K. Ouzaouit, thèse de l'université du Sud Toulon Var (2007).
- [49] X. Z. Yuan, C. Song, H. Wang, J. Zhang, *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells; Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag London Limited (2010) 109 – 138.
- [50] A.K. Jonsher, *Dielectric relaxation of solids*, Chelsea Dielectric Press, London (1983).
- [51] M. Benamira, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) (2008).

- [52] X.J. Chen, K. A. Khor, S. H. Chan, L. G. Yu, *Mater. Sci. Eng., A* 341 (2003) 43–48.
- [63] J. Yang, Z. Wen, Z. Gu, D. Yan, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2005) 3315–3321.

Partie II : Travaux réalisés

Chapitre IV :

*Elaboration et techniques de
caractérisation*

I. Synthèse par la méthode de co-précipitation

Les composés de départ utilisés dans la synthèse des matériaux $(La_{1-x}Ba_x)_2Mo_2O_9$ et $(La_{1-x}Ca_x)_2Mo_2O_9$ peuvent être des nitrates ou des oxydes simples. Dans notre cas, nous avons utilisé les nitrates de lanthane et de dopants avec le molybdate d'ammonium afin de minimiser le taux de contamination du carbone.

A une solution aqueuse de $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (98 %), agitée magnétiquement, est ajouté, goutte à goutte, une solution aqueuse de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (98,5 %) (ou $Ba(NO_3)_2$ (99,5 %)). Ensuite, une solution aqueuse de molybdate d'ammonium $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (99 %) est ajoutée. Les produits de départ sont pesés selon des quantités appropriées pour obtenir les matériaux $(La_{1-x}Ca_x)_2Mo_2O_9$ et $(La_{1-x}Ba_x)_2Mo_2O_9$ correspondant aux valeurs de x escomptées. Les produits de départ sont de marque Sigma-Aldrich

La méthode de préparation est schématisée dans l'organigramme suivant :

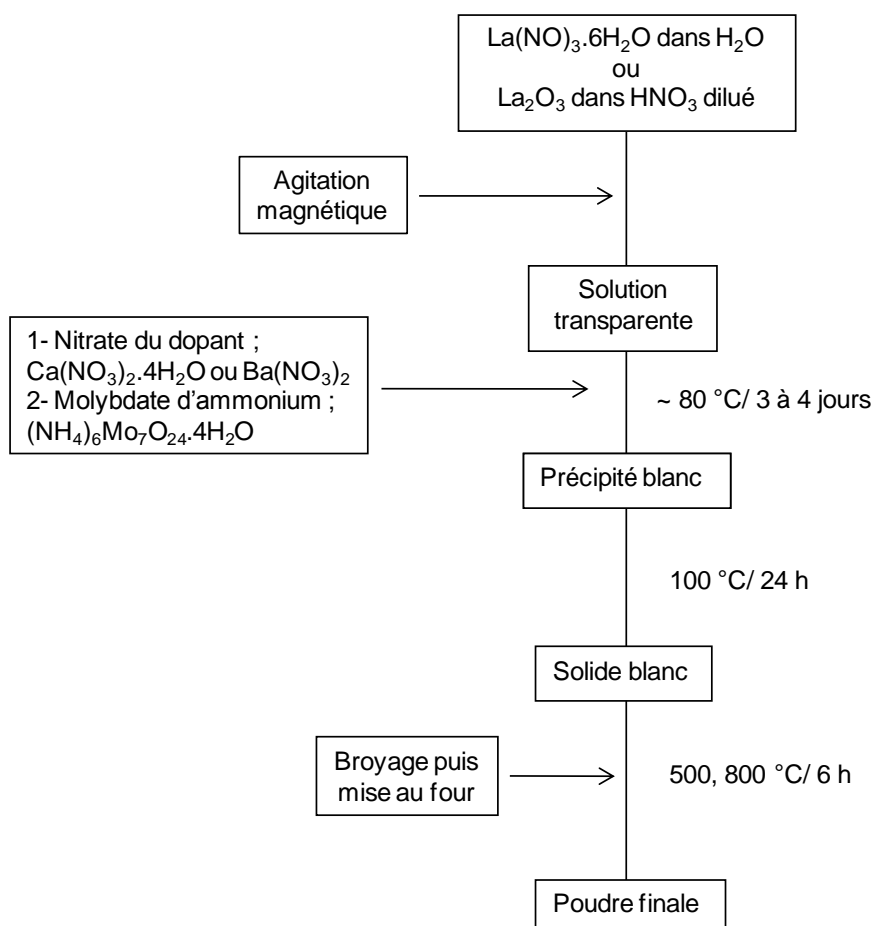


Figure IV.1: Schéma représentatif de préparation des matériaux $(La_{1-x}Ba_x)_2Mo_2O_9$ et $(La_{1-x}Ca_x)_2Mo_2O_9$ par la méthode de coprecipitation.

Le pH du mélange final est toujours autour de 2. Les conditions de synthèse sont identiques, quelles que soient les compositions étudiées. La teneur en baryum et en calcium (x) des oxydes préparés dans le cadre de cette étude est comprise entre 0,05 et 0,2. Signalons aussi que le séchage à $80^{\circ}C$ se passe lentement dans un bain Marie sous agitation magnétique pendant trois ou quatre jours pour éliminer une grande partie de l'eau et avoir une poudre presque sèche facile à récupérer.

A signaler aussi que nous avons pu synthétiser ces matériaux à partir de l'oxyde de lanthane La_2O_3 dissous dans l'acide nitrique dilué au lieu de nitrate de lanthane et l'oxyde de molybdène Mo_2O_3 dissous dans l'hydroxyde d'ammonium dilué NH_4OH . Parfois, on utilise le chauffage pour accélérer la dissolution.

II. Caractérisation des échantillons

II. 1. Analyse thermique

L'ATD a été imaginé par Roberts-Austen en 1899. Le principe de cette méthode consiste à suivre l'évolution de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié. L'analyse thermique est la première méthode physique qui fut utilisée pour la recherche et la détection des changements de phase au cours de l'évolution d'un système chimique par variation de température. C'est une méthode calorimétrique, puisqu'elle met à profit les effets thermiques, positifs ou négatifs selon les cas, qui accompagnent ces changements.

II. 2. Analyse par spectroscopie infrarouge

Dans la caractérisation des échantillons par spectroscopie infrarouge FTIR, on a adopté la technique des pastilles dans lesquelles l'échantillon est dispersé dans le KBr en prenant 0,002 g de l'échantillon à analyser et 0,098 g du KBr. Le mélange est soigneusement broyé avec un mortier en agate pour mieux disperser le contenu de l'échantillon dans le KBr et avoir une poudre fine et homogène. L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant dans une étuve à $150^{\circ}C$ pendant une longue durée, pour éliminer toute trace d'eau. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait naturellement par comparaison avec celles citées dans la littérature. Pour la comparaison avec le spectre du matériau LMO, les spectres des précurseurs ont été enregistrés. Le spectromètre utilisé est un SCHMADZU 8400S balayant un domaine de fréquences allant de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .

II. 3. Diffraction des rayons X

La caractérisation par diffraction des rayons X a été réalisée à température ambiante avec un appareil de type Bruker D 8 Advance (nxs) fonctionnant sous une tension d'accélération de 40 kV et un courant de filament de 40 mA, avec un monochromateur des radiations de Cu K α ($\lambda = 0,15418$ nm). Les données de diffraction ont été collectés à $0,04^\circ$ à temps continue de 5s/ étape et 2θ allant de 10° à 80° . La taille moyenne des cristallites des matériaux de LAMOX est calculée en utilisant la relation de *Debye-Scherrer* :

$$T = \frac{C\lambda}{B\cos\theta} = \frac{C\lambda}{(B_M^2 - B_S^2)^{\frac{1}{2}}\cos\theta} \quad (\text{IV.1})$$

où λ est la longueur d'onde des rayons X utilisé (λ et T ont la même unité), θ l'angle de diffraction, C est le facteur de Scherrer relatif à la forme généralement proche de l'unité (~ 0.9), B est la largeur à mi-hauteur (*Full-Width at Half-Maximum; FWHM*) du pic en radian, corrigée du facteur de contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies de diffraction. En effet :

Dans le cas d'un profil Gaussien:

$$B_{\text{corrigée}}^2 = B_M^2 - B_S^2 \quad (\text{IV2})$$

où B_M désigne la largeur à mi-hauteur corrigée du pic (hkl) en radians (dans cette étude B_M est celui de la réflexion (200) pour les deux systèmes LCM et LBM), B_S est la largeur à mi-hauteur du pic (hkl) de référence en radians (c'est la largeur à mi-hauteur de la réflexion (200) dans la phase α -La₂Mo₂O₉). Le matériau de référence doit être un échantillon très cristallin avec la même raie de diffraction que celle de l'échantillon et cela donne la mesure de l'élargissement dû à l'effet instrumental.

Dans le cas d'un profil Lorentzien :

$$B_{\text{corrigée}} = B_M - B_S \quad (\text{IV3})$$

L'incertitude sur la taille moyenne des cristallites peut être déterminée par la formule :

$$\Delta T = T \left[\frac{\Delta B}{B} + \Delta\theta \tan\theta \right] \quad (\text{IV4})$$

où ΔB et $\Delta\theta$ représentent respectivement les incertitudes sur les largeurs à mi-hauteur et la position de la raie de diffraction de rayons X.

Il existe une autre méthode pour calculer la taille des cristallites; c'est la méthode de *Williamson–Hall*. Cette méthode permet en traçant le diagramme de *Williamson–hall* de séparer les effets liés à la taille des cristallites d'une part et aux microcontraintes d'autre part. Ce diagramme consiste à représenter le produit $(B\cos\theta)/\lambda$ en fonction de $\sin\theta/\lambda$ pour une famille de réflexions (hkl) ; B représente la largeur à mi-hauteur et θ , l'angle de diffraction de *Bragg*. En utilisant la formule :

$$B \frac{\cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{T} + \varepsilon \frac{\sin\theta}{\lambda} \quad (\text{IV. 5})$$

on constate qu'en exploitant le tracé du diagramme de *Williamson – Hall* on peut déterminer :

- La taille apparente des cristallites T à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine,
- La déformation ε du réseau cristallin à partir de la pente [1].

Le calcul des paramètres de maille est actuellement facilité par la disponibilité de différents logiciels, capables d'affiner la structure cristalline des poudres. Dans notre cas, nous avons utilisé le logiciel *CELREF* pour le calcul des paramètres de maille [2].

II. 4. La morphologie

L'imagerie par le microscope électronique à balayage (MEB) a été effectuée à l'aide d'un microscope de marque Philips X-L 20 à 15 keV. Vu le caractère isolant des échantillons, nous avons procédé à la métallisation pour empêcher l'accumulation de charge électrostatique. Cette étape se fait par évaporation de l'or sous vide secondaire. L'or est un des éléments qui présente la plus faible résistivité ($\rho = 240 \mu\Omega/m$), il est utilisé dans le cadre d'étude en imagerie. Les poudres sont transformées sous forme de pastilles fixées par un adhésif conducteur sur des petites plaques métalliques de $1,2 \text{ mm} \times 1,2 \text{ mm}$.

III. Mesures de surface spécifique

Les mesures de surface spécifique et de porosité ont été effectuées par physisorption d'azote suivant la méthode de BET, en utilisant un appareil de type Micromeritics Tristar 3000, après un dégazage sous vide de 5,33–6,67 Pa pendant 15 heures à 130 °C. Pour la comparaison, les mesures sont réalisées sur les échantillons recuits à 500 °C et 800 °C.

IV. Analyse par spectroscopie de photoélectron XPS

Les mesures de spectroscopie de photoélectron (XPS) ont été réalisées avec un spectrophotomètre Hewlett-Packard 5950A équipé d'une source monochromatique Al K α (1486,6 eV). Les poudres des échantillons à analyser sont étalées sur l'adhésif de carbone à double face, fixé sur un support métallique. Les échantillons sont soumis à un vide (environ 10⁻⁸ torr) pour une longue durée (environ 12). Un effet de charge (déplacement chimique des pics) est remarqué avec toutes les mesures. Pour éliminer cet effet de charge, le compensateur de charge ou neutralisateur (*flood gun*) est utilisé typiquement à 2 eV. L'angle d'analyse (*the take-off angle*) défini par rapport à la surface normale de l'échantillon est de 52°.

Les spectres généraux de tous les échantillons ont été enregistrés dans un intervalle d'énergie variant de 0 à 1200 eV. Les spectres de haute résolution (ou spectres particuliers) ont ensuite été enregistrés, sur des régions plus restreintes en énergie, correspondant aux pics de cœur principaux des éléments identifiés (les régions en énergie de liaison sont données dans le Tableau IV.1).

Tableau IV.1: Régions analysées pour les éléments chimiques constitutifs des matériaux LAMOX.

Régions de spectres à haute résolution	
Niveaux de cœur	Gamme d'énergie (eV)
La 3d	820–870
Mo 3d	220–240
O 1s	520–540
Ba 3d	765–815
Ca 2p	336–356
C 1s	275–295

La puissance du faisceau de rayons X est fixé à 1000 watts pour tous les modes d'enregistrement. Ainsi, la résolution en énergie est optimisée pour l'énergie de passage constante de 150 eV, dans tous les enregistrements. La largeur nominale résultant à mi-hauteur mesurée sur la ligne Au 4f est de 0,7 eV. La temporisation (ou temps de maintien; *Dwell time*) est 0,256 seconde / canal. Le pas d'analyse (*Step Size*) est 2,3 eV / canal pour les spectres généraux et 0,04 eV / canal pour les régions de haute résolution.

Sur la base de plusieurs mesures pour chaque échantillon, l'écart-type pour la détermination des énergies de liaison était de 0,1 eV. Etant donné que tous les échantillons sont des solides, le niveau de Fermi est utilisé comme référence. Les pics de photoémission ont été analysés avec des

fonctions Gaussienne-Lorentzienne mixtes en utilisant le programme *WinSpec* (propriété de laboratoire LISE) et le logiciel *CasaXPS* [3].

Comme il a été signalé ci-dessus, tous les spectres présentent un petit déplacement dû à l'effet de charge et par conséquent nous les avons calibrés par rapport au pic du carbone C1s de contamination à 284,6 eV [4]. Les pics de photoémission sont considérés comme fonctions mixtes Gaussienne-Lorentzienne. Suivant la forme des pics obtenus, les fonds linéaires et Shirley (*linear and Shirley backgrounds*) ont été utilisés. Les pourcentages atomiques de surface ont été calculés en utilisant le carbone C1s de contamination comme étalon interne et par intégration des aires des pics. La relation utilisée est déduite comme suit [5]:

L'intensité N_i d'un élément i de l'échantillon peut s'exprimer par :

$$N_{i,k} = I_0 \rho_i \sigma_i \lambda_{i,k} \quad (\text{IV.6})$$

où $N_{i,k}$ est l'intensité expérimentale du pic correspondant à la couche k de l'élément i de l'échantillon, I_0 est l'intensité du flux incident des rayons X, ρ_i est la densité volumique de l'élément i dans le volume de la surface examiné par XPS, σ_i est le facteur de sensibilité de l'élément i et $\lambda_{i,k}$ est le libre parcours moyen de l'électron dans l'échantillon. Les valeurs de σ_i sont regroupées dans un tableau [4] pour tous les éléments et sections efficaces. Dans notre étude, nous avons choisi le carbone C 1s de contamination comme référence pour le calcul des pourcentages atomiques à la surface. A partir de la relation (IV.6), pour un élément X et le carbone C on peut écrire (voir aussi les détails dans le chapitre III):

$$\frac{[X]}{[C]} = \frac{N_X \cdot \sigma_C \cdot \lambda_C}{N_C \cdot \sigma_X \cdot \lambda_X} \quad (\text{IV.7})$$

Pour les solides inorganiques et des énergies de liaison inférieures à 1100 eV, $\lambda_{i,k} = E_C^{0,75}$ où E_C , est l'énergie cinétique de l'électron éjecté de la sous-couche k de l'élément à la surface.

V. Caractérisation par spectroscopie d'impédance (SI)

Les mesures de l'impédance sont effectuées à des températures allant de 400 à 700 °C et des fréquences varient entre 10^{+6} Hz et 10^{-2} Hz en prenant 11 points par décade de fréquence sous air, à pression atmosphérique. Chaque mesure est effectuée après 30 minutes de chauffage à la température désirée. L'amplitude du signal alternatif de la tension utilisée varie entre 10 et 100 mV. Le montage utilisé est à deux électrodes symétriques de même nature chimique (laque de platine), de même surface et parfaitement parallèles.

Les échantillons étudiés sont compactés sous forme de pastilles de 1,27 mm d'épaisseur et 1,24 cm de diamètre (figure IV.1). Une couche métallique de platine jouant le rôle d'électrode est déposée sur les deux faces de la pastille. Pour la densification, la pastille préparée est ainsi recuite à 800 °C pendant une heure. La collecte du courant est assurée par deux fils de platine reliant les deux faces de la pastille avec l'appareil. Les mesures ont été réalisées au Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Energie, LECIME, Chimie ParisTech ENSCP, UMR CNRS 7575. L'appareil utilisé est un Autolab Ecochemie BV- PGSTAT20. Le calcul des résistances a été réalisé à l'aide du logiciel EQUIVCRT [6].

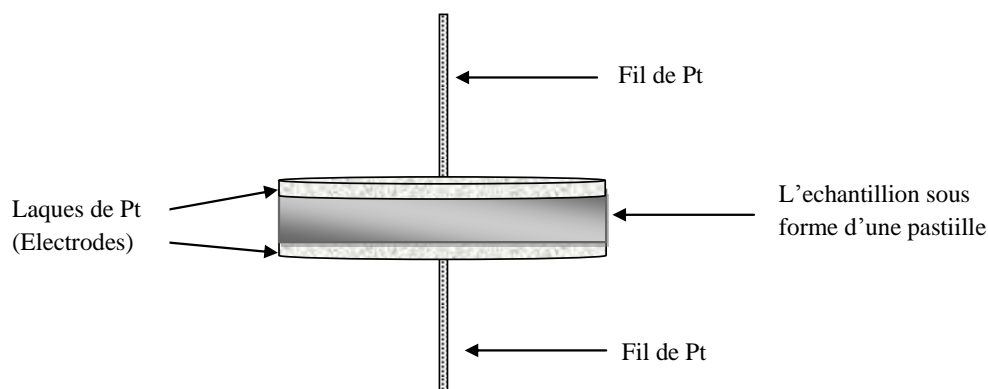


Figure IV.1: Représentation schématique de la cellule de mesure.

La relation utilisée pour calculer la conductivité est décrite dans la partie théorique :

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{e}{S} \quad (IV.8)$$

Où R est la résistance, e l'épaisseur de la pastille de l'échantillon et S est la surface de la pastille en contact avec l'électrode.

References

- [1] G.K.Williamson, W.H.Hall, *Acta Metallurgica*, 1 (1953) 22 – 31.
- [2] U. D. Altermatt, I. D. Brown, *Acta Cryst.A*, 43 (1987) 125–130.
- [3] CasaXPS, Version 2.3.10 Dev8, Neal Fairley 1999–2005.
- [4] T. L. Barr, S. Seal, K. Wozniak, J. Klinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 181–186.
- [5] I. Elliott, C. Doyle and J. D. Andrade, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 28 (1983) 303–316.
- [6] B.A. Boukamp, *Solid State Ionics*, 20 (1986) 31– 44.

Chapitre V :

Analyse thermique, IR, MEB et DRX

I. Préparation et caractérisation de molybdate de lanthane

Comme il a été mentionné dans la partie expérimentale, le molybdate de lanthane (le matériau parent des LAMOX; $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, à qui l'on peut donner l'acronyme LMO) est préparé à partir des précurseurs de nitrate de lanthane et molybdate d'ammonium en quantités équimolaire par rapport au lanthane et le molybdène. Dans cette partie, nous discuterons le comportement thermique, la morphologie et la diffraction des rayons X.

I. 1. Analyse thermique

En premier lieu, nous avons étudié le comportement thermique du matériau LMO, suivant les conditions expérimentales détaillées dans la partie expérimentale. Le but de cette étude est de savoir la température minimale de calcination à laquelle le matériau se forme.

Le principe des analyses thermogravimétriques (ATG ou TG), est la mesure en continu de la masse d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon placé dans une nacelle de platine est suspendu au fléau d'une balance équipée d'un détecteur optique. Ce système de détection permet une grande précision qui peut aller jusqu'à 10^{-4} mg. Le four, hermétiquement clos, permet de travailler sous air ou sous atmosphère contrôlée (hélium, argon, hydrogène..), jusqu'à 1000 °C.

L'analyse thermique différentielle permet de suivre le comportement thermique d'un échantillon. Celui-ci, placé dans une nacelle de platine, est chauffé en même temps qu'une nacelle identique remplie d'alumine en poudre. Deux thermocouples mesurent en continu la température de chaque nacelle. La différence de température entre les deux donne la contribution du produit seul. Elle est traduite sur la courbe DSC (suivant le phénomène; absorption ou dégagement de chaleur) par les pics endothermiques ou exothermiques. Cette technique permet de détecter tout phénomène thermique (décomposition, fusion, cristallisation, transition de phase..), et d'en mesurer la température et l'intensité exacte.

Comme nous l'avons signalé dans la partie *méthodes de caractérisation*, les analyses thermogravimétriques et DSC ont été réalisées avec un appareil de type *Setaram TG-DSC11*. Le couplage des deux techniques permet de relier des événements thermiques aux pertes de masse correspondantes. Les échantillons à analyser sont séchés dans une étuve à environ 120 °C pendant presque 6 heures.

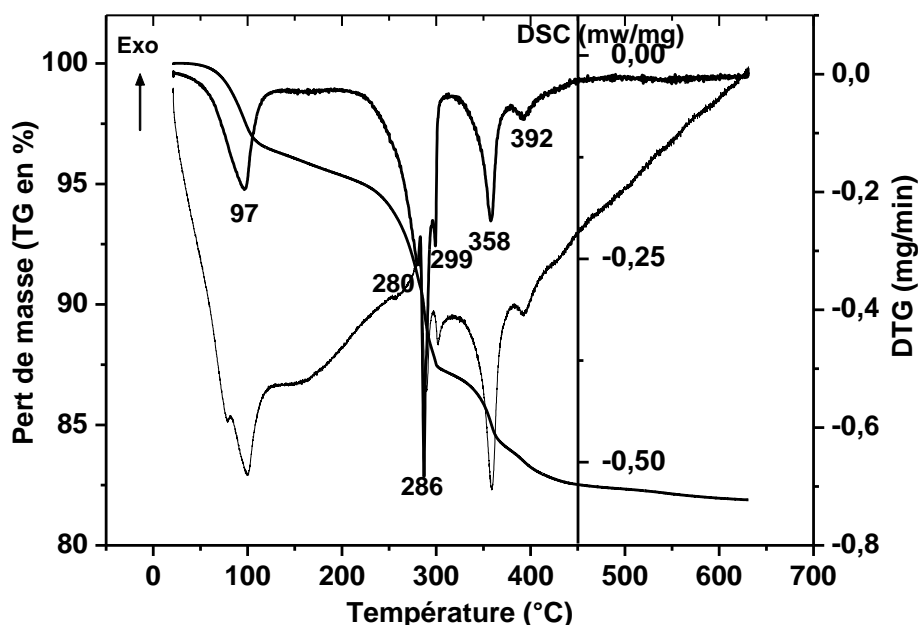


Figure V.1 : TG-DSC de l'oxyde du molybdate de lanthane préparé à 100 °C.

La Figure V.1 montre le comportement thermique du matériau LMO en commençant par une quantité de 45 mg préparé à 100 °C. Sur la courbe de perte de masse (TG), on remarque six étapes de perte de masse correspondantes aux températures indiquées sur la courbe DTG. La nature de ces étapes est élucidée sur la courbe de DSC. Les pertes de masse sont à des températures de 97, 280, 286, 299, 358 et 392 °C. La perte à 97 est associée à l'évaporation de l'eau, les quatre pertes suivantes à 280, 286, 299 et 358 °C sont dues à la décomposition des nitrates. La dernière à 392 °C est probablement la décomposition des impuretés [1]. Les événements thermiques enregistrés pour le matériau LMO sont regroupés dans le tableau V.1, qui montre les pertes de masse avec les températures correspondantes.

Tableau V.1. Les pertes de masses avec leurs températures.

Température (°C)	97	280	286	299	358	392
La perte de masse (%)	4,5	4.4	2.9	1.0	3.2	2.0

La masse totale perdue est autour de 18 %. La majorité est celle des nitrates; $4.4 + 2.9 + 1.0 + 3.2 = 10.5$ %.

Sur la courbe de TG, la perte de masse est nulle à partir de 600 °C, à partir de laquelle apparaît un plateau, c'est la température à laquelle le matériau est en état pur.

I. 2. Etude par spectroscopie d'infrarouge

Dans le but de voir les différentes liaisons présentes dans le matériau parent, une étude par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est réalisée sur les poudres de LMO, LaNO_3 et molybdate d'ammonium. Le matériau LMO est pris à quatre températures différentes; à 100, 500, 600 et 800 °C comme il est illustré dans la figure V.2. A première vue, on peut dire que le composé de LMO ressemble bien au nitrate de lanthane LaNO_3 , sauf une petite différence dans la région des basses fréquences. Pour les deux composés de LMO et LaNO_3 , les bandes caractéristiques du groupement nitrate sont bien évidentes à 1385 cm^{-1} , associées à la vibration du groupement NO_3^- vers l'extérieur de la phase. [2,3]. A 1635 cm^{-1} , 1047 cm^{-1} et 825 cm^{-1} sont les bandes de vibration d'élongation des liaisons NO [4]. La bande de déformation due au balancement des ions d'ammonium NH_4^+ dans le composé de molybdate se trouve dans la région $1480\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$ [2]. La bande à 896 cm^{-1} pour le composé du molybdate correspond à la vibration des liaisons N–H [2]. Les bandes qui caractérisent les liaisons métal–oxygène sont situées toujours dans les régions de basses énergies.

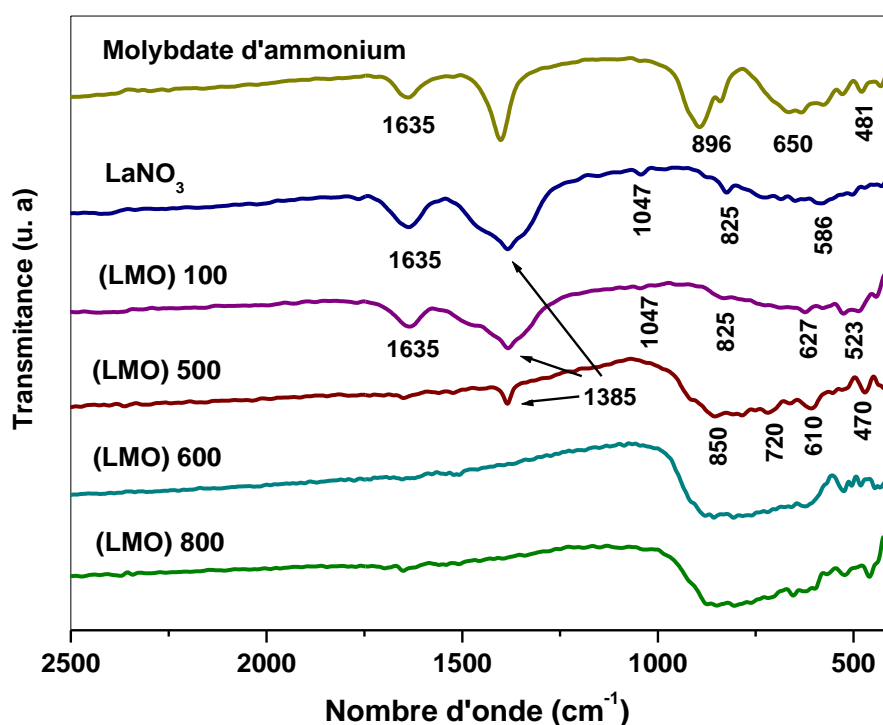


Figure V.2: Spectroscopie d'infrarouge des précurseurs et du matériau LMO.

Après le traitement du matériau LMO à haute température, par exemple à 500°C il reste un petit pic du nitrate à 1385 cm^{-1} . A 600 °C et 800 °C, tous les pics qui caractérisent les nitrates et l'ammonium disparaissent. Il reste uniquement les bandes à basse énergie qui caractérisent le matériau oxyde.

I. 3. Imagerie par le MEB

L'observation plus approfondie des agglomérats (figure V.3) montre qu'en fait le frittage des grains a commencé au cours des calcinations censées provoquer la synthèse du matériau. La taille moyenne des grains est autour de $2 \mu\text{m}$. Les grains des agglomérats semblent être reliés par des joints de grains, les agglomérats étant en fait des parcelles de matériau fritté. Ils forment une structure dense, que nous considérons comme une bonne propriété pour le transport ionique. Il est important aussi de remarquer que la surface est macroporeuse, ce qui est confirmé par la BET (nous le verrons dans les prochaines sections), dont la surface spécifique est presque nulle.

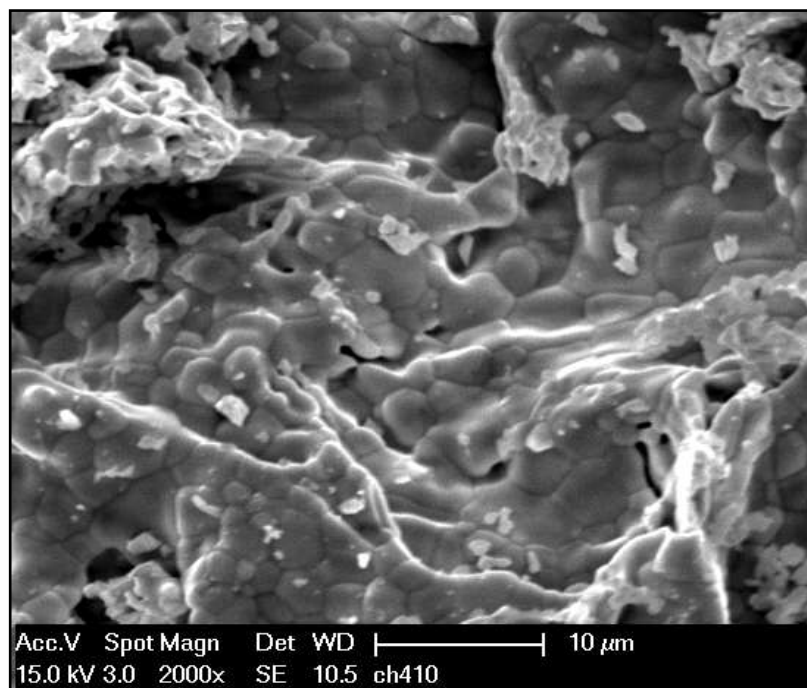


Figure V.3: Micrographies MEB du matériau LMO recuit à 800 °C.

I. 4. Diffraction des rayons X

Pour éviter les artefacts indésirables, la préparation des échantillons est une considération importante dans les expériences de diffraction de poudre. Le problème est que l'orientation préférentielle (texture) devrait être évitée ou contrôlée. Les grains d'un échantillon peuvent avoir tendance à s'aligner, surtout s'ils ont une morphologie d'aiguille ou de plaque de telle sorte que des réflexions dans certaines directions sont renforcées par rapport aux autres. Diverses mesures qui peuvent être choisies pour randomiser les grains, telles que mélanger la poudre avec un liant ou un matériau inerte, ou couler latéralement l'échantillon dans la plaque porte-échantillon, sont d'usage courant. Il est également possible de corriger les données expérimentales si l'on peut modéliser la distribution des orientations des cristallites; cette option est disponible dans la plupart des programmes communs d'affinement [5].

Les poudres de nos échantillons ont une morphologie homogène (d'après les images de MEB), le problème de l'orientation préférentielle ne se pose pas. La diffraction des rayons X nous a permis d'identifier la structure cristalline de LMO. Le matériau est bien cristallisé, car les pics correspondant à tous les plans atomiques sont présents sur le diffractogramme X de la figure V. 4.

Il peut être noté qu'à basse température (200 °C) le matériau est presque amorphe. A partir de 400 °C, les raies de diffraction émergent et deviennent progressivement intenses, particulièrement à 800 °C, ce qui indique que le matériau est bien parvenu dans son état final cristallin.

La calcination à 1000 °C n'a pas provoqué de changement notable par rapport au diffractogramme à 800 °C. Cela nous permet de choisir la température d'élaboration de 800 °C.

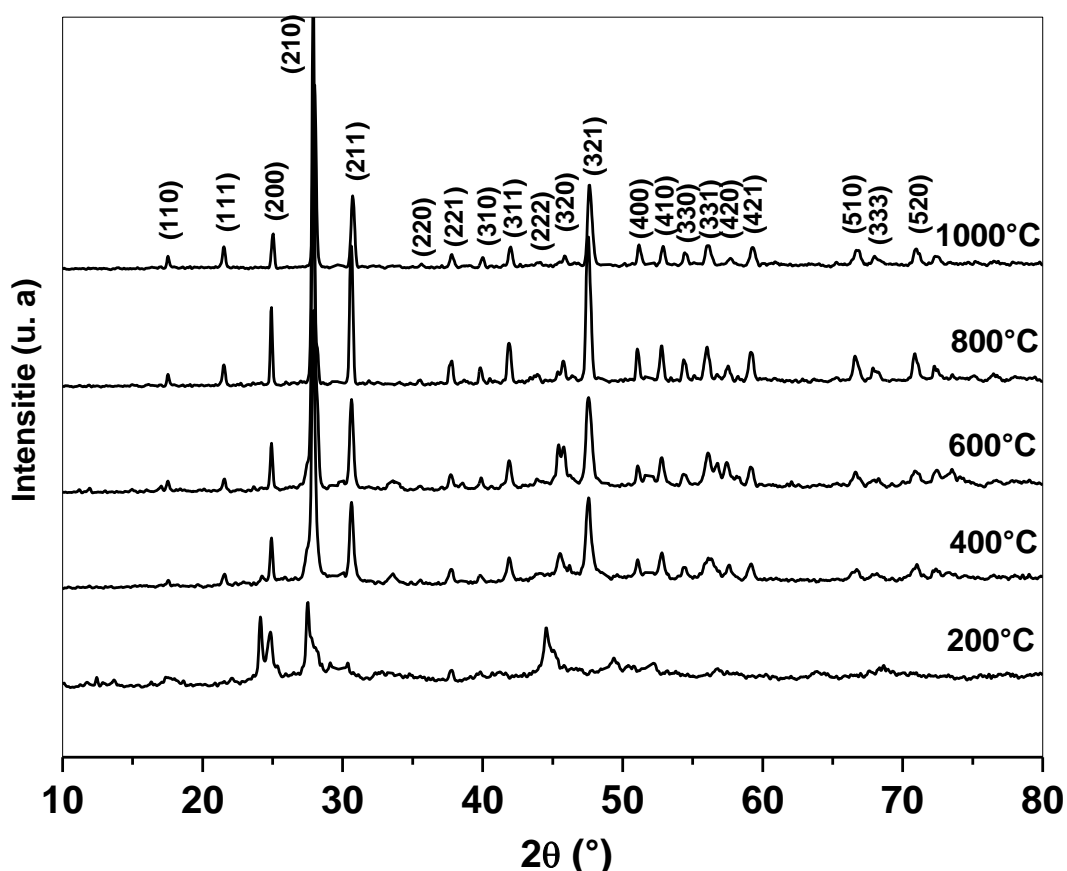


Figure V.4: Diffraction des rayons X sur le matériau de LMO recuit à différentes températures

La méthode de caractérisation de DRX nous permet aussi d'obtenir la taille moyenne des cristallites qui composent le matériau. Pour cela, nous avons utilisé la formule de **Debye-Scherrer** (cf. partie expérimentale) à partir de la mesure des largeurs à mi-hauteur du pic de diffraction (200) de LMO. La taille de LMO estimé est alors de 50 nm. A titre comparatif, la relation de **Williamson–Hall** (cf. partie expérimentale) est utilisée pour tracer la variation de $B\cos\theta/\lambda$ en fonction de $\sin\theta/\lambda$ suivant les valeurs regroupées dans le tableau V.2. L'objectif de ce calcul est de vérifier uniquement la compatibilité de la relation de **Williamson–Hall** avec celle de **Debye-Scherrer**.

Tableau V.2: Valeurs de $B\cos\theta/\lambda$ en fonction de $\sin\theta/\lambda$ pour une série de réflexions hkl .

hkl	111	200	210	211	221	311	321
$B \times 10^3$ (rad)	3,443	3,336	3,450	3,598	3,964	3,982	4,200
2θ	21,52	24,91	27,90	30,62	37,74	41,90	47,55
$\frac{\sin\theta}{\lambda}$	1,210	1,398	1,563	1,712	2,097	2,318	2,614
$\frac{B\cos\theta}{\lambda} \times 10^2$	2,194	2,113	2,172	2,251	2,433	2,412	2,493

$$\lambda = 0,15418 \text{ nm}$$

Les largeurs à mi-hauteurs pour les deux méthodes sont déterminées par le logiciel *Origine* en donnant une forme gaussienne au profile de la réflexion concernée.

La variation de $B\cos\theta/\lambda$ en fonction de $\sin\theta/\lambda$ pour une série de réflexions hkl est tracée sur la figure V.5. L'ordonné à l'origine donne l'inverse de la taille des cristallites $1/T$. La taille de cristallites déterminées ainsi est de 55.7 nm . C'est une valeur très proche de celle déterminée par la relation de *Debye-Scherrer* (50 nm).

Pour le calcul du paramètre de maille, le logiciel *CELREF V3* [6] est utilisé, la valeur obtenue est de 0.71577 nm . Le paramètre de maille du LMO sera discuté avec les autres paramètres des matériaux dopés dans les sections qui suivent.

Il est possible aussi d'utiliser la relation de *Bragg* (cf. méthodes de caractérisation) pour le calcul du paramètre de maille a :

$$n \lambda = 2 d \sin\theta \quad (\text{V.1})$$

où d est distance interréticulaire séparant deux plans de même famille (h, k, l), λ est la longueur d'onde du rayonnement diffracté et n l'ordre de diffraction (nombre entier).

Les directions des faisceaux diffractés dépendent des dimensions du réseau cristallin. Par exemple, pour un système cubique de paramètre a , la distance interréticulaire d est égale à :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{V.2})$$

et, par conséquent, l'équation de *Bragg* pour un système cubique s'écrit :

$$n\lambda = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin\theta \quad (\text{V.3})$$

et, par réarrangement on obtient :

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (\text{V.4})$$

Pour une série des réflexions (hkl), on peut tracer la variation de $\sin^2\theta$ en fonction de la somme ($h^2 + k^2 + l^2$) suivant les valeurs du tableau V.3.

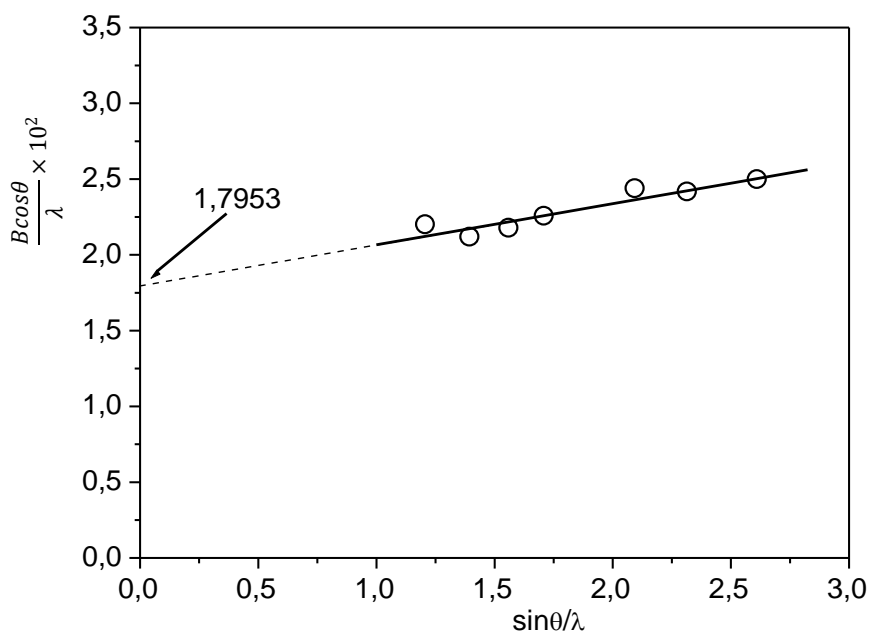


Figure V.5: Détermination de la taille des cristallites par la méthode Williamson–Hall.

Tableau V.3: les valeurs de $\sin^2\theta$ en fonction de $h^2 + k^2 + l^2$

hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	θ (°)	$\sin^2\theta$
111	3	10,76	0,03485
200	4	12,45	0,04647
210	5	13,95	0,05811
211	6	15,31	0,06971
220	8	17,77	0,09314
221	9	18,87	0,10460
310	10	19,92	0,11608
311	11	20,95	0,12784
222	12	21,9	0,13911
320	13	22,89	0,15129
321	14	23,7	0,16246

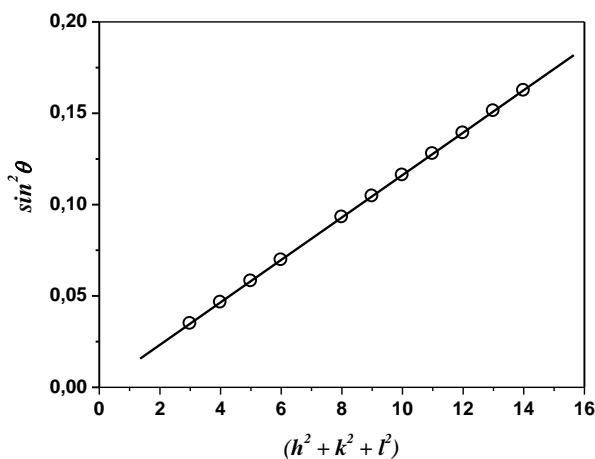


Figure V.6: Variation de $\sin^2\theta$ en fonction de $h^2 + k^2 + l^2$

La représentation de ces valeurs (figure V.6), montre une variation linéaire dont la pente est de $0,01161$ et l'erreur donnée par le logiciel (*origin*) est de l'ordre de $5,45 \times 10^{-6}$. Suivant la relation précédente la valeur de la pente représente le terme $\lambda^2/4a^2$. La longueur d'onde des rayons X étant de $0,15418 \text{ nm}$, cela donne une valeur du paramètre de maille $a = 0,71545 \text{ nm}$. C'est une valeur très

proche de celle trouvée à l'aide du programme *CELREF* (0,71577 nm). Les valeurs du paramètre de maille sont très proches de celles trouvées par plusieurs chercheurs.

Le matériau de LMO synthétisé en premier lieu en 1969 et 1972 [7,8] et a été rapporté cristalliser avec une symétrie cubique, dont le paramètre de maille est de 0,7155 nm [8]. Puis, P. Laccore et R. Retoux (1997) [9] ont pu le préparer par un broyage énergétique à partir d'un mélange de l'oxyde de lanthane et de molybdène. La taille des cristallites était trouvée entre 100 et 500 nm, alors que le paramètre de maille n'est pas indiqué.

En employant la méthode de pyrolyse des précurseurs du sel du polyacrylate, A. Subramania *et al.* [10] ont pu synthétiser le matériau LMO à 520 °C. La taille des cristallites calculées par la relation de debye-Scherer ainsi est trouvée autour de 28 nm et le paramètre de maille est de 0,71537 nm.

I. 5. Conclusion

Le composé parent des matériaux LAMOXs, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, est synthétisé avec succès par une méthode de chimie douce simple, c'est-à-dire par une co-précipitation des précurseurs puis traitement à haute température. L'analyse thermique a montré que le matériau peut se préparer à une température égale au moins 600 °C. L'analyse par la spectroscopie d'infrarouge (FTIR) confirme la disparition, à hautes températures, des liaisons des précurseurs de départ. L'analyse par diffraction des rayons X montre bien que la phase du matériau est pure à 800 °C alors que la taille des cristallites et les valeurs de paramètre de maille sont comparables aux valeurs rapportées dans la littérature.

II. Caractérisation des matériaux LAMOX

Le mot LAMOX est un acronyme qui signifie les matériaux à base de La, Mo et O, mais généralement il désigne les dérivés du molybdate de lanthane $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Donc le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LMO) dopé par le calcium Ca ou le baryum Ba, constitue l'un des composés de LAMOX.

Dans le composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, le nombre d'oxydation des éléments de La, Mo et O sont 3+, 6+ et 2-, respectivement. Donc la charge totale est nulle, et le composé est électriquement neutre. L'introduction du calcium ou du baryum (dont le nombre d'oxydation est 2+) sur les sites de lanthane fait diminuer la somme de la charge positive. Pour avoir une charge totale nulle, la charge totale négative doit être diminuée. Donc la terminologie convenue pour écrire les formules des deux LAMOXs, dans le cas du dopage par le calcium est $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ et dans le cas du dopage par le baryum est $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$. Dans ce cas δ représente la diminution de la charge négative.

La préparation de ces composés se fait par la même manière que celle du composé LMO mentionnée dans la partie “*Préparation et caractérisation de molybdate de lanthane*”. La différence réside dans l’ajout du composé du dopant, le nitrate de calcium ou de baryum. Un organigramme résumant la méthode de préparation est montré dans la partie “*Partie expérimentale*”.

Signalons que les quantités des dopants introduites dans les sites du lanthane sont calculées de manière à avoir à la fin une somme de 100 % en moles de La et dopant.

II. 1. Analyse thermique

Le but de l’étude du comportement thermique est la recherche de la température à laquelle le matériau devient pur. Nous montrons dans cette étude le comportement thermique des échantillons dopés par le taux élevé 20 % ($x = 0,2$) de calcium et de baryum. Le comportement thermique des autres systèmes est pareil. Le domaine de température d’analyse s’étend de 0 °C à 700 °C. Les résultats de cette étude sont publiés dans une revue internationale [11].

L’analyse thermique des deux systèmes, $(La_{1-x}Ba_x)_2Mo_2O_{9-\delta}$ (LBM 0,2) et $(La_{1-x}Ca_x)_2Mo_2O_{9-\delta}$ (LCM 0,2) est illustrée dans la figure V.7. Les quantités utilisées pour cette analyse sont 65 mg et 47.5 mg respectivement. Les températures correspondantes aux changements de l’état de l’échantillon au cours de l’analyse thermique sont indiquées sur la courbe de DTG. Pour les deux systèmes, tous les évènements thermiques à 268 et 302 °C pour le matériau LCM et à 263 et 311 pour le matériau LBM sont exothermiques et le reste sont endothermiques.

Pour le système LCM, on remarque sur la courbe de TG quatre étapes de perte de masse, à 100, 268, 302 et 409 °C. Au dessus de 409 °C, il n’ya pas de changement et les trois courbes présentent une rectitude.

Le comportement thermique du système LBM ressemble à celui du système LCM. Il existe principalement quatre étapes de pertes de masses, à 67, 263, 311, 414 °C. En outre, il existe trois petites étapes de perte de masse à 140, 512 et 555 °C. Après 555 °C, les courbes sont presque stables.

Pour les deux systèmes, les pics endothermiques inférieurs à 200 °C sont dus à l’évaporation de l’eau résiduelle. La décomposition thermique des nitrates avec une perte de masse élevée se produit à 268 °C et 302 °C pour le système LCM et à 263 °C et 311 °C pour le système LBM respectivement. Les pics à 410 °C pour le système LCM et 415 °C pour le système de LBM, pourraient être attribués à l’élimination des matériaux décomposés. Les deux petits pics endothermiques à 512 °C et 555 °C pour le système LBM peuvent être attribués à la décomposition des impuretés [12].

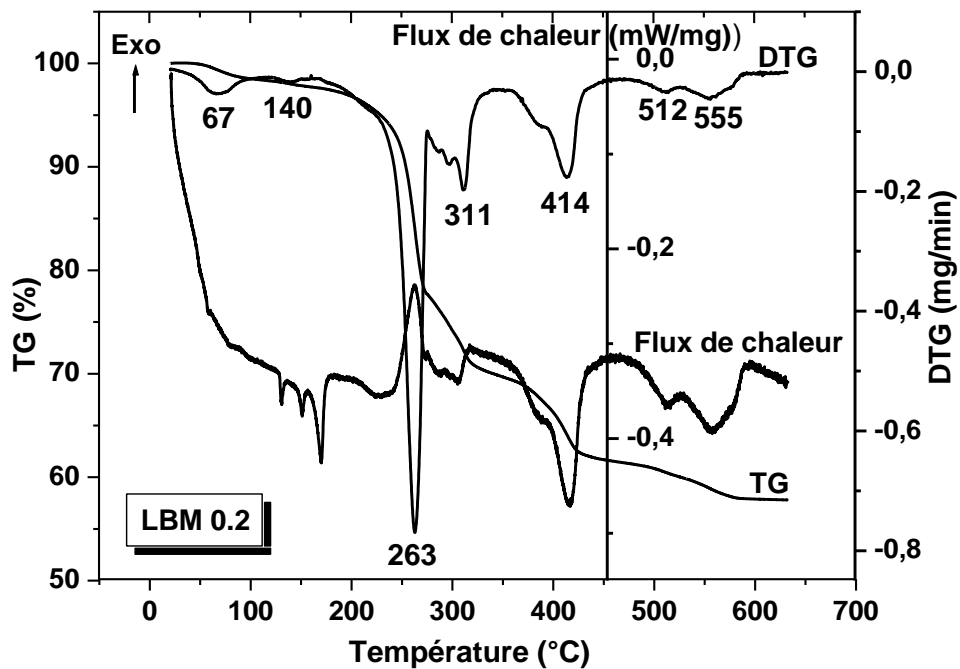
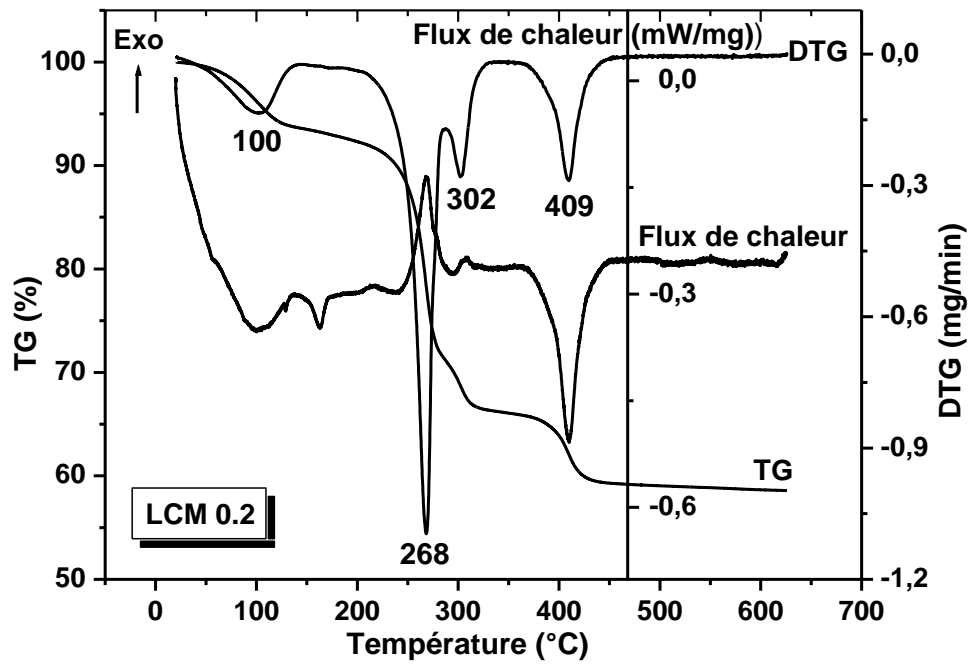


Figure V.7: Analyse thermique des matériaux LCM 0,2 et LBM 0,2

Le tableau V.4 regroupe l'ensemble des évènements thermiques des deux systèmes LCM et LBM.

Tableau V.4. Les pertes de masse avec leurs températures de réflexions pour les systèmes LCM et LBM.

système	Température (°C)	Perte de masse (%)
LCM	100	7,1
	268	22,3
	302	4,6
	409	7,5
LBM	67	1,6
	140	1,4
	263	19,3
	311	7,9
	414	8,3
	512	1,7
	555	2,0

D'après les résultats de l'analyse thermique, on peut dire que, la décomposition thermique de l'échantillon LCM et la formation du composé pur se produit en dessous de 500 °C, et, pour l'échantillon LBM se produit en dessous de 600 °C. Afin d'obtenir des poudres bien cristallisées, nous avons choisis dans notre étude la température de 800 °C comme température de calcination.

II. 2. Etude par spectroscopie d'infrarouge

Nous avons discuté la spectroscopie de l'infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) des précurseurs dans la partie de caractérisation du matériau LMO; dans cette partie, nous parlerons des résultats de IR des deux systèmes LCM et LBM.

La figure V.8 montre un exemple typique des spectres IR des deux systèmes pour $x=0,1$.

Il est un peu difficile d'attribuer les bandes d'IR dans la région inférieure à 1000 cm^{-1} . A basse température, la plupart des bandes présentes caractérisent le nitrate et l'eau. La bande large à environ 3420 cm^{-1} est attribuée à la vibration des molécules d'eau et élongation des groupements OH [13,14]. A 1635 cm^{-1} , 1047 cm^{-1} apparaissent les bandes de vibration d'élongation des liaisons NO [15].

Après le chauffage à haute température, 500 °C et 800 °C, les vibrations associées aux ions nitrates n'ont pas été observées. Il reste uniquement les bandes de basse énergie qui caractérisent les matériaux oxydes.

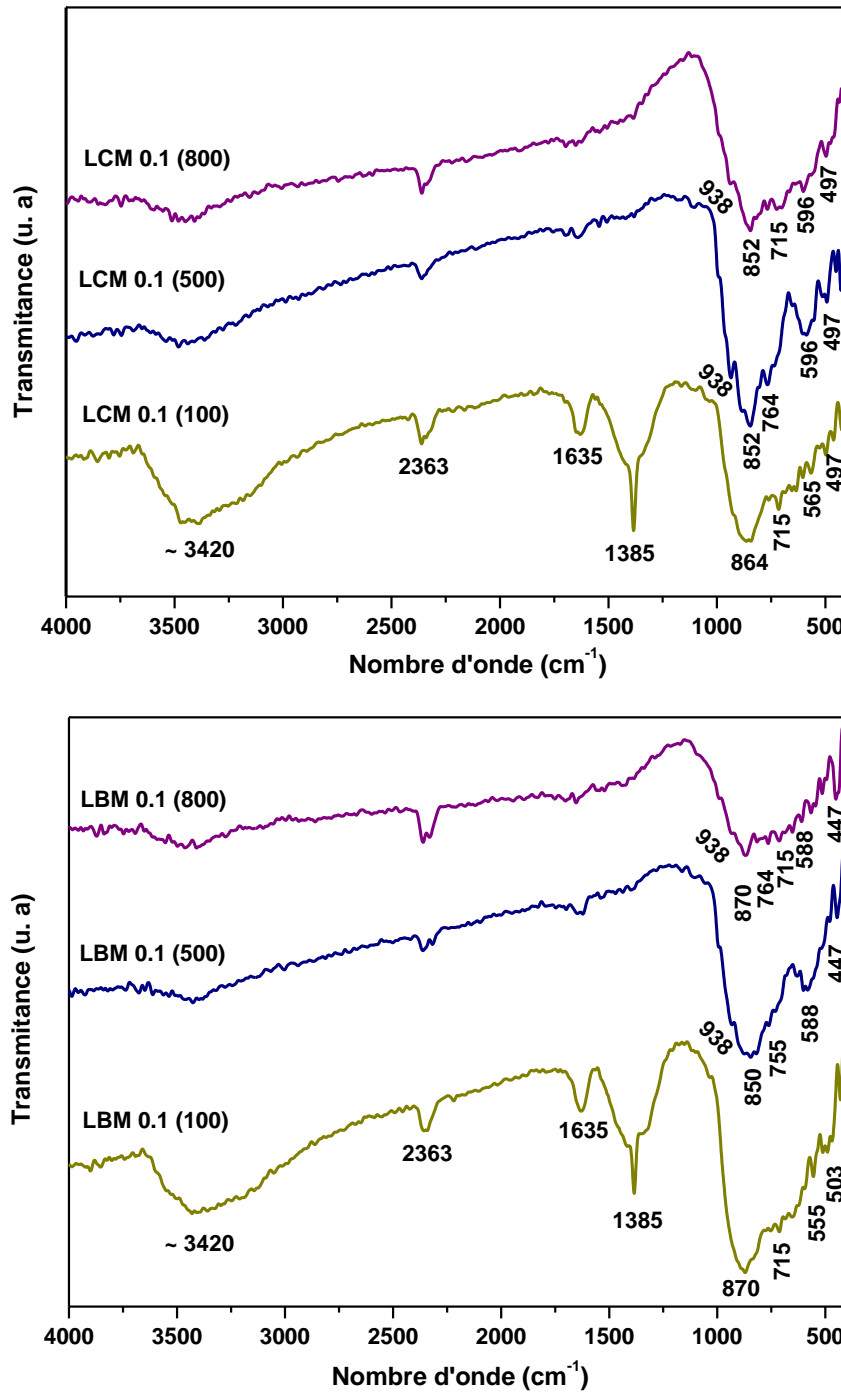


Figure V.8: Spectres IR avant et après calcination des matériaux LCM 0.1 et LBM 0.1.

II. 3. Imagerie par le MEB

La figure V.9 montre les images des poudres des matériaux LCM et LBM aux différents taux de dopage et calcinées à 800 °C. Les poudres ont été étalées, sans aucune pression, sur des plaques métalliques avant la procédure de métallisation. Les détails sont cités dans la partie expérimentale.

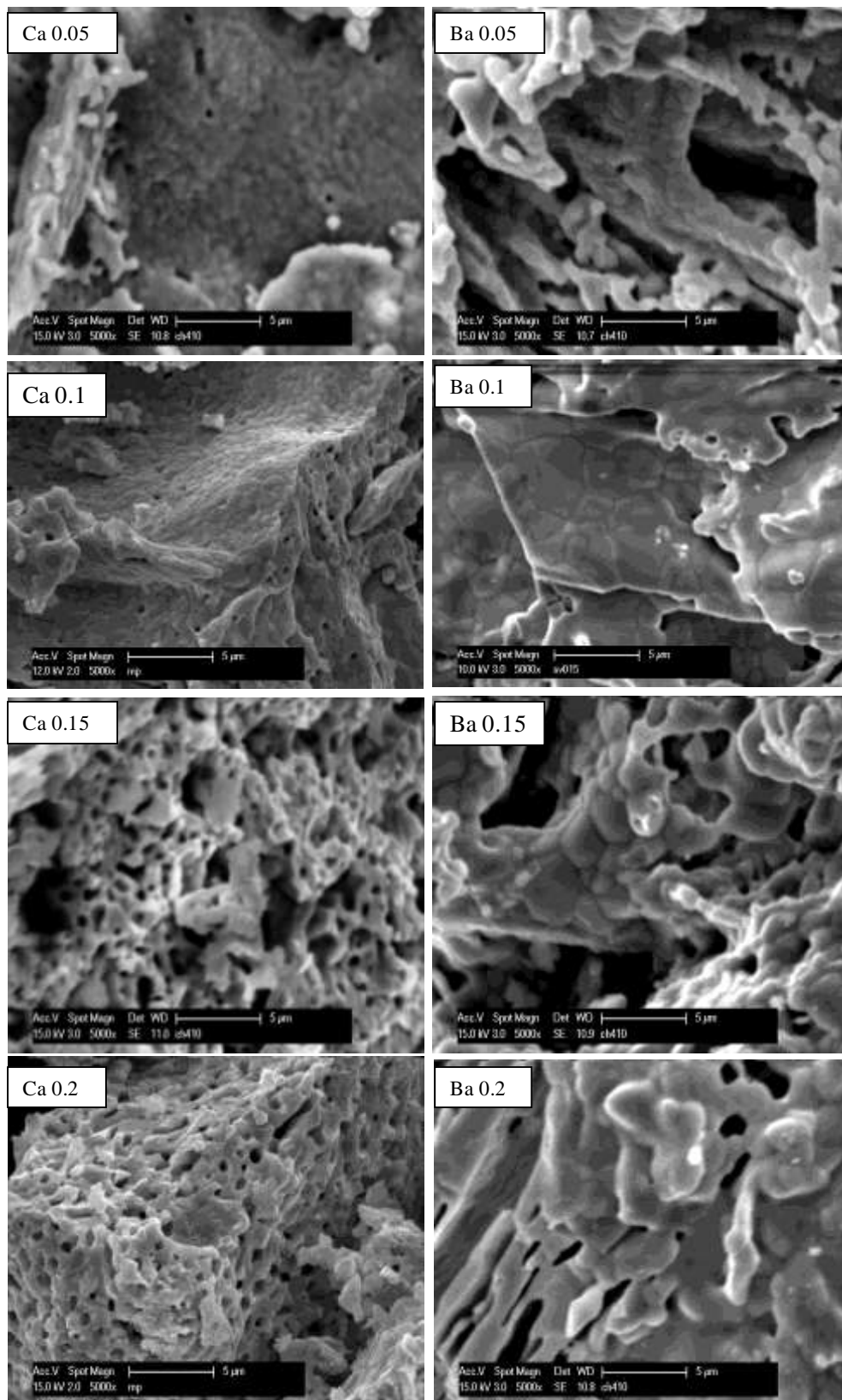


Figure V.9: Les micrographes MEB des poudres LCM et LBM.

Dans le cas de dopage par le calcium, les grains de poudre s'accumulent d'une manière à donner une morphologie comme l'éponge. Mais pour les poudres dopées par le baryum, les grains

sont disposés l'un à côté de l'autre pour produire la forme de feuillets. On peut également noter que la taille des macro-grains des matériaux dopés par Ba est un peu plus grande que celle des matériaux dopés par le calcium. A noter aussi que, bien que nous n'ayons pas utilisé la pression sur les poudres, les images montrent une forme dense des poudres. D'autre part, les images montrent une macro porosité ou faible porosité des deux matériaux. Ceci est confirmé par les mesures de B. E. T.

II. 4. Les mesures du B. E. T

Les surfaces spécifiques mesurées par la méthode du B.E.T. (Brunauer, Emmet et Teller) ont confirmé la macroporosité des poudres, comme le montre le tableau V.5. Par exemple, à 500 °C, les poudres des matériaux sont très peu poreux par ce qu'ils sont macroporeux et les courbes d'adsorption sont de type III. Ils possèdent aussi de très petites surfaces spécifiques variant de 4 à 6 m^2/g dans le cas des matériaux LCM et de 5 à 6,3 m^2/g pour les matériaux LBM.

Tableau V.5: La surface spécifique des matériaux LCM et LBM calcinés à 500 °C et 800 °C.

Matériau	Température de calcination	Composition x	Surface spécifique (m^2/g)
LCM	500 °C	0.05	5
		0.1	5
		0.15	4
		0.2	6
	800 °C	0.05	0 (non poreux)
		0.1	"
		0.15	"
		0.2	"
LBM	500 °C	0.05	6.3
		0.1	6
		0.15	6
		0.2	5
	800 °C	0.05	0 (non poreux)
		0.1	"
		0.15	"
		0.2	"

Après recuit à 800 °C, les surfaces acquièrent une morphologie presque plane comme le montrent les images MEB.

II. 5. Diffraction des rayons X

II. 5. 1. Identification des phases

La préparation des échantillons pour la diffraction des rayons X a été faite suivant les recommandations citées dans la partie de “*caractérisation de LMO*”. Nous avons pu identifier la structure des matériaux LCM et LBM, dont les réflexions sont bien claires sur les diffractogrammes selon les figures V.10 et V.11. L’angle de diffraction 2θ varie entre 10° et 80° , comme nous l’avons signalé dans la partie expérimentale.

Pour les matériaux dopés par Ca (figure V.10), les pics de réflexion sont clairs, nets, intenses et identiques à ceux du composé non dopé (forme α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$). Il y a seulement une exception qui concerne l’apparition des petits pics à hautes teneurs de dopage. Il s’agit des pics correspondants aux valeurs de 2θ égales à 28.3° , 46.4° et 48.6° . Ces pics peuvent être attribués à la présence de la phase secondaire CaMoO_4 (selon le fichier JCPDS n° 290351), qui est observée à haut degré de dopage par XP Wang et al. [16], Subasri et al. [17], et D. Marrero-Lopez et al. [18]. L’apparition de la phase secondaire était expliquée par les deux derniers chercheurs, par la sursaturation de la solution solide à cause de l’excès des dopants. D’après les diagrammes de DRX, on peut dire que le matériau substitué par le calcium est sous la forme β . Ceci peut être justifié par le fait que, toutes les quantités du calcium introduit font supprimer la transition de phase α/β . Ceci également est bien clair dans les diagrammes de la figure V.12.

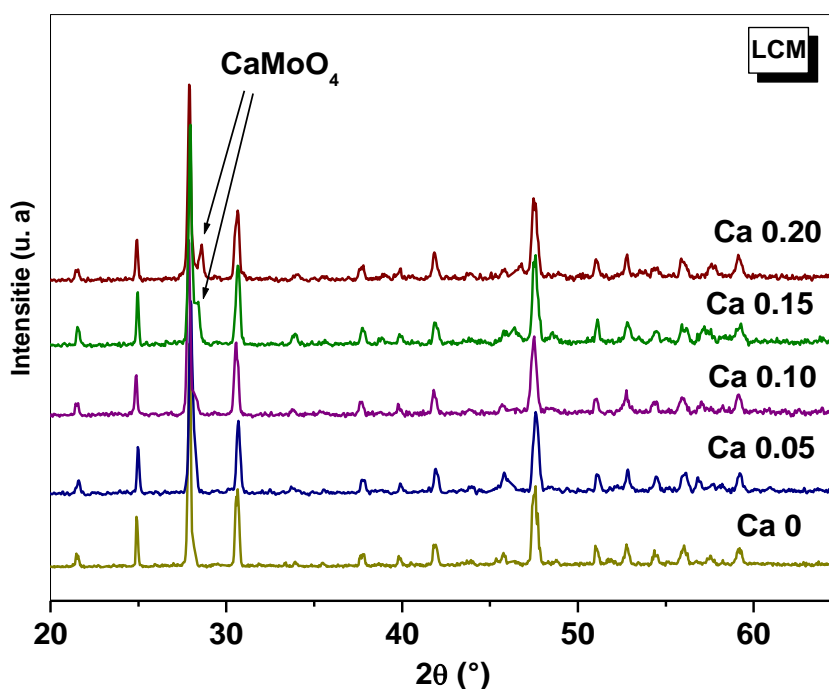


Figure V.10: Diffraction des rayons X des systèmes LCM.

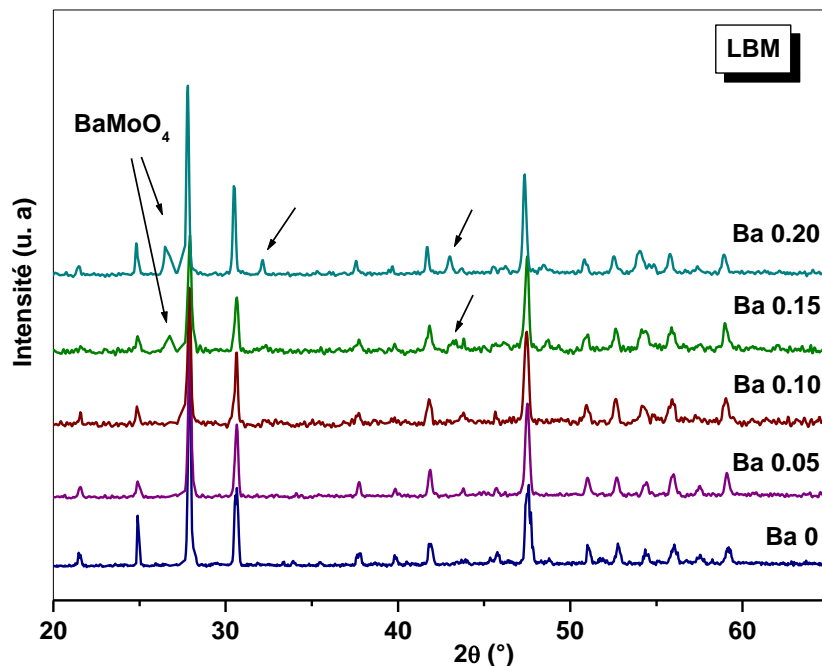


Figure V.11: Diffraction des rayons X des systèmes LBM.

Dans la figure V.12, la différence entre ces deux phases est plus évidente sur les diagrammes diffraction de la réflexion (123) qui se dédouble dans la phase α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ en raison de la déformation de la structure monoclinique. La disparition du dédoublement après l'introduction du calcium dans les sites de lanthane, montre que les quantités du calcium suppriment définitivement la transition de phase. A noter seulement que l'apparition des petits pics, à partir de $x = 0.15$ (marqués par étoiles sur les diffractogrammes), est à cause de la formation de la phase secondaire CaMoO_4 , selon le fichier JCPDS n° 290351.

Concernant les matériaux dopés par le Ba (figure V.11), les pics sont bien résolus et enregistrées aux mêmes positions que celles du matériau $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ non dopé. Donc, les pics de diffraction peuvent être indexés à la phase β cubique. Trois nouveaux petits pics sont observés à haute teneur du dopant pour $2\theta = 26,56^\circ$, $32,12^\circ$ et $42,98^\circ$, qui caractérisent la présence de la phase secondaire BaMoO_4 (selon le fichier JCPDS n° 290193).

Les deux phases secondaires CaMoO_4 et BaMoO_4 qui apparaissent dans les deux systèmes des matériaux LCM et LBM, respectivement, sont des phases concomitantes aux formes β -LCM et LBM. Elles ont été observées précédemment par Subasri *et al.* [17], et Marrero-Lopez *et al.* [18] He *et al.* [19]. Elles peuvent indiquer la limite de solubilité ou la limite de diffusion des cations des dopants dans le réseau cristallin.

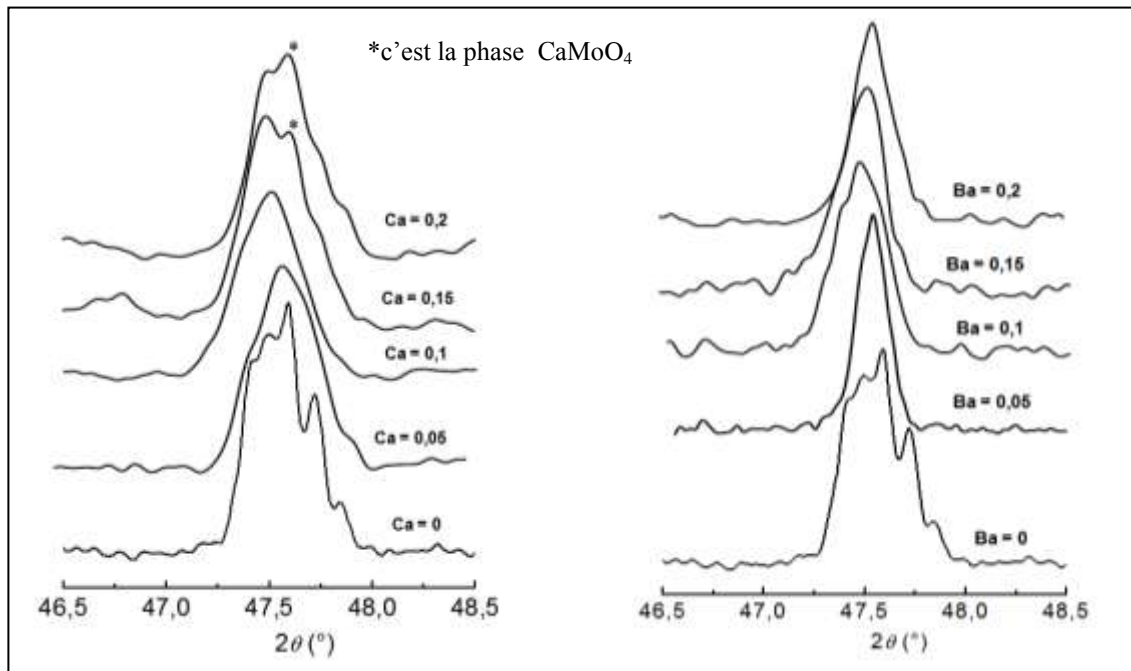


Figure V.12: Disparition de dédoublement qui caractérise la forme α , après l'introduction des dopants Ca et Ba dans les systèmes des matériaux LCM et LBM.

D'une manière analogue au dopage par le calcium, le dopage par le baryum supprime la transition de phase α/β et stabilise la forme β à la température ambiante. On remarque dans la figure 6 que toutes les quantités du baryum introduites à la place du lanthane font complètement disparaître le dédoublement de la réflexion (123), qui caractérise la forme α cubique déformée.

D'après l'étude de DRX sur les poudres de LAMOX, nous pouvons dire que nous traitons dans cette étude la phase β monoclinique à température ambiante.

II. 5. 2. Tailles des cristallites

La réflexion (200) a été choisie pour déterminer la taille des cristallites de l'ensemble des deux matériaux, suivant la formule de *Debye-Scherrer*. Les valeurs trouvées pour les deux systèmes des matériaux LCM et LBM sont regroupées dans le tableau 4. Les valeurs rapportées dans la publication sont en moyenne de 35 nm et 45 nm pour les deux séries des matériaux respectivement [11].

En utilisant la formule de *Williamson-Hall* (cf. partie expérimentale), nous avons pu calculer les tailles des cristallites de différents composés des matériaux LCM et LBM, préparés à 800 °C. Les résultats de ce calcul sont aussi rassemblés dans le tableau V.6.

Tableau V.6: La taille des cristallites des composés de LCM et LBM recuits à 800 °C.

Matériau	Composition x	Tailles des cristallites (nm)	
		Selon la formule de Debye-Scherrer	Selon la formule de Williamson-Hall
LCM	0.05	32	52
	0.1	33	44
	0.15	35	50
	0.2	36	69
LBM	0.05	44	60
	0.1	44	64
	0.15	43	55
	0.2	47	67

Il est bien évident que les valeurs calculées par la formule de Debye-Scherrer sont un peu inférieures à celles déterminées par la relation de *Williamson-Hall*. Cette différence n'est pas importante, et les valeurs dans les deux cas sont inférieures à 70 nm. En tous cas, les poudres que nous avons synthétisées, par la méthode de coprecipitation, sont des nanomatériaux. Cette nanostructure ne peut pas être manifestée sur les images SEM (figure V.9), probablement suite à l'agglomération des particules à haute température.

II. 5. 3. Les paramètres de maille

Les paramètres de maille sont déterminés par deux méthodes: par le logiciel *CELREF* [20] comme nous l'avons mentionné dans partie expérimentale et suivant la combinaison de la relation de *Bragg*. Le tableau V.7 regroupe les résultats de ce calcul. Pour la phase α -La₂Mo₂O₉, la valeur du paramètre de maille déterminée par le *CELREF* est égale à 0,71577 nm. L'erreur est comprise entre 0,0021 et 0,0028 nm pour le système LCM et entre 0,0021 et 0,0027 nm pour le système LBM. Tandis que la valeur de paramètre de maille calculée par la relation de *Bragg* est égale à 0,71545 nm. D'après le logiciel *Origin* par lequel nous avons tracé la courbe du paramètre de maille, l'erreur est de l'ordre de 5×10^{-6} nm.

Pour le système LCM, il est évident que les valeurs calculées par la relation de *Bragg* sont un peu plus grandes que celles données par le logiciel d'affinement. Dans le cas du système LBM, les valeurs sont très proches.

Tableau V.7: Les valeurs des paramètres de maille des composés de LCM et LBM recuits à 800 °C.

Matériau	Composition x	Paramètres de maille (nm)	
		Selon le logiciel <i>CELREF</i>	Selon la formule de Bragg
LCM	0.05	0,71475	0,71514
	0.1	0,71583	0,71638
	0.15	0,71563	0,71607
	0.2	0,71505	0,71576
LBM	0.05	0,71625	0,71638
	0.1	0,71695	0,71762
	0.15	0,71695	0,71699
	0.2	0,71769	0,71855

Pour mieux constater la différence entre les deux méthodes et vérifier la limite de solubilité des dopants dans les solutions solides, le tracé de la variation des paramètres de maille en fonction des quantités des dopants est donné dans la figure V.13.

Il est bien évident que les courbes des deux méthodes ont presque la même allure pour les deux systèmes des matériaux. A l'exception d'une petite différence à remarquer dans la courbe de dopage par le baryum. Dans la partie allant de $x = 0,1$ à $x = 0,15$ de la figure V.13a, la courbe est stable, mais celle de la figure V.13b montre une diminution.

Il est aussi très important de constater que les valeurs des paramètres de maille des matériaux LBM sont plus grandes que celles des matériaux LCM. Cela peut être dû à la différence dans les rayons ioniques des dopants Ca^{2+} et Ba^{2+} ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,118 \text{ nm}$ et $r_{\text{Ba}^{2+}} = 0,147 \text{ nm}$) [21].

La courbe de dopage par Ca (figure V.13a) montre une diminution tout d'abord jusqu'à une valeur minimale de $x = 0,05$ correspondant à $a = 0,7148 \text{ nm}$, puis augmente jusqu'à un maximum à environ $x = 0,10$, ce qui correspond à $a = 0,7158 \text{ nm}$, et diminue à nouveau en fonction de la quantité du calcium. La variation de paramètre de maille est expliquée par la différence de taille entre les cations Ca^{2+} et La^{3+} .

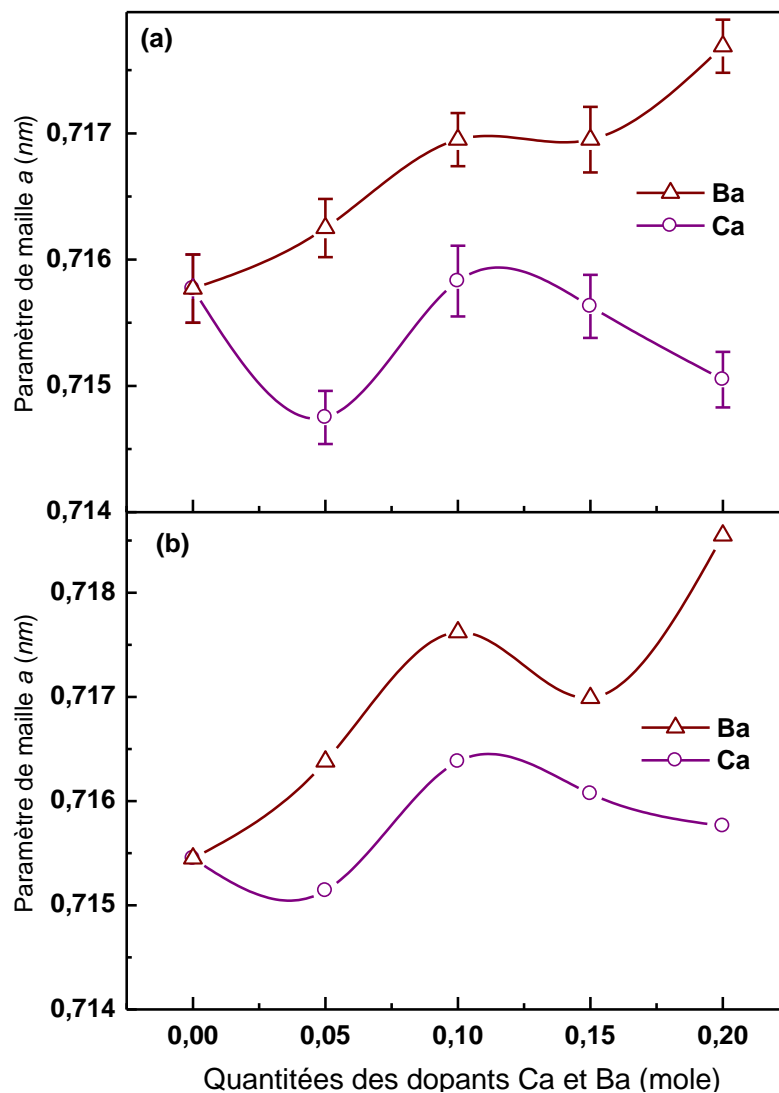


Figure V.13: Variation de paramètres de maille des systèmes LCM et LBM. (a) calculés par CELREF, (b) calculés par la relation Bragg et Debye-Scherrer.

Comme le rayon du cation Ca^{2+} est petit par rapport au rayon de La^{3+} ($r_{\text{La}^{3+}}$) [21], la substitution des ce dernier par Ca^{2+} provoque la formation des lacunes de O^{2-} et conduit à la contraction de la maille dans un premier temps ($x \leq 0,05$), et à son expansion dans le second cas ($0,05 < x \leq 0,10$) [22]. La diminution de la courbe peut être attribuée au contenu relatif des lacunes d'oxygène (désigné par $\text{Vo}^{\bullet\bullet}$) d'une part, et d'autre part au changement, avec l'augmentation du dopage par Ca, des associations de défauts localisées (désigné par $\{\text{Ca}'_{\text{La}} \text{Vo}^{\bullet\bullet}\}$ et $\{\text{La}'_{\text{La}} \text{Vo}^{\bullet\bullet}\}$). Autrement dit, les associations de défauts ont commencé à se former lorsque la teneur en dopant x atteint un certain contenu, alors que les lacunes d'oxygène sont censées produire une contraction de maille plus importante que les associations de défauts [19,22].

Le dopage par le baryum (Ba) montre un autre comportement d'après la figure V.13a. Les valeurs de paramètre de maille sont plus grandes et augmentent en premier lieu, entre $x = 0$ et $x = 0,10$, en fonction de la quantité de Ba^{2+} . Elles se stabilisent par la suite entre $x = 0,10$ et $x = 0,15$ et

finalement, elles reprennent en augmentation. Ce comportement est expliqué par le fait que la substitution des cations de lanthane La^{3+} par les cations de Ba^{2+} plus volumineux ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 0,147 \text{ nm}$) mène à l'expansion de la maille et par conséquent le volume de la maille augmente [22,23]. A signaler que nous n'avons pas obtenu la même forme de la courbe des paramètres de maille comme dans le cas des échantillons préparé par la méthode solide [22,24]. Cependant, la courbe de paramètre de maille obtenue dans notre étude est semblable à celle obtenue par D. Marrero-López et.al. [23], ce qui confirme que la variation des paramètres de maille en fonction de taux de dopage dépend de la méthode de la préparation.

A partir de la variation du paramètre de maille illustrée dans la figure V.13a, on peut dire que la limite de solubilité ou la limite de diffusion des dopants dans la solution solide est autour de $x = 0,1$, pour les deux systèmes. Ceci est confirmé, dans les diffractogrammes des figures V.10 et V.11, par l'apparition des petits pics qui caractérisent les phases secondaires.

La valeur de la limite de solubilité trouvée dans cette étude est proche de celle trouvée par He et al. [19], lorsqu'ils ont utilisé la méthode solide pour la préparation de leurs échantillons. Lopez *et al.* [18], lorsqu'ils ont utilisé la méthode de séchage par lyophilisation, ont trouvé que la limite de solubilité est à $x = 0,05$ dans le cas de dopage par le calcium et est à $x = 0,075$ dans le cas de dopage par le baryum. Une valeur de $x = 0,04$ du calcium a été trouvée par Subasri *et al.* [17] lorsqu'ils ont employé la méthode modifié de Pechini pour la préparation des LAMOXs. Dans le cas du dopage par le baryum, aucune phase secondaire n'a été détectée jusqu'à $x = 0,1$.

II. 6. Conclusion

Le dopage du matériau parent de LAMOX, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, est réalisé par notre méthode de synthèse, dans laquelle nous avons utilisé un minimum de composés de départ. L'analyse thermique des matériaux dopés montre que la température minimale d'élaboration est autour de $600 \text{ }^\circ\text{C}$. En effet, au dessus de $600 \text{ }^\circ\text{C}$, les spectres infrarouges confirment l'obtention des matériaux purs avec la disparition totale des vibrations des liaisons qui caractérisent les précurseurs. L'imagerie montre une forme condensée et la BET montre une large porosité des poudres des matériaux LCM et LBM, ce qui peut leurs confère une bonne propriété de conduction. La diffraction des rayons X montre que la phase α est totalement supprimée par l'addition de dopants ce qui veut dire que les matériaux LCM et LBM présentent la forme β à la température ambiante. En outre, la variation du paramètre de maille montre la limite d'insertion des dopants dans le réseau cristallin pour $x = 0,1$.

Références

- [1] D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, D. Pérez-Coll, P. Núñez, *J. Alloys Compds.* 422 (2006) 249–257.
- [2] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy, Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier Inc (2011) pp. 127–129, 133.
- [3] R. A. Rocha, E. N. S. Muccillo, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4268–4272.
- [4] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 6^{eme} edition, par John Wiley & Sons (2009) p. 93.
- [5] Elton N. Kaufmann, *Characterization of Materials*, volumes 1 and 2, published by John Wiley & Sons (2003) page 842.
- [6] U. D. Altermatt, I. D. Brown, *Acta Cryst.A*, 43 (1987) 125–130.
- [7] F.P. Alekseev, E.I. Get'man, G.G. Koshcheev, M.V. Mokhosoev, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, 14 (1969) 1558–1560.
- [8] J. P. Fournier, J. Fournier, R. Kohlmuller, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 12(1970) 4277–4283.
- [9] P. Lacorre, R. Retoux, *J. Solid State Chem.*, 132 (1997) 443 – 446.
- [10] A. Subramania, T. Saradha, S. Muzhumathi, *Mater. Res. Bull.*, 43 (2008) 1153–1159.
- [11] A. Khaled, J.J. Pireaux, Smail Khelili. *Acta Chim. Slov.* 59 (2012) 766–778.
- [12] D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, D. Pérez-Coll, P. Núñez, *J. Alloys Compds.* 422 (2006) 249–257.
- [13] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, by John Wiley & Sons, 6^{eme} edition, (2009) p. 93.
- [14] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy, Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier Inc (2011) pp. 127–129, 133.
- [15] R. A. Rocha, E. N. S. Muccillo, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4268–4272.
- [16] X.P. Wang, Q.F. Fang, *Solid State Ionics.* 146 (2002) 185–193.
- [17] R. Subasri, D. Matusch, H. Näfe, F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 129–137
- [18] D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, M.C. Martín-Sedeño, P. Núñez, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 5219–5231.
- [19] T. He, Y. Huang, Q. He, Y. Ji, L. Pei, J. Liu, Z. Lu, *J. Alloys Compd.* 388 (2005) 145–152.
- [20] U. D. Altermatt, I. D. Brown, *Acta Cryst.A*, 43 (1987) 125–130.
- [21] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 751–767.
- [22] X.P. Wang, Q.F. Fang, *Solid State Ionics* 146 (2002) 185–193.
- [23] D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, M.C. Martín-Sedeño, P. Núñez, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 5219–5231.
- [24] B. Yan, M. Li, J. Zhang, K. C. Chou, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 382–387.

Chapitre VI:

Caractérisation par la spectroscopie de photoélectron (XPS) et spectroscopie d'impédance (SI)

I. Les spectres généraux

Pour les analyses par XPS, nous avons enregistré tous les spectres; les spectres généraux des différents échantillons et les pics particuliers de haute résolution des éléments constitutifs. Les pics les plus intenses, qui correspondent aux plus grandes valeurs de la section efficace de photo-ionisation, de chaque élément, sont pris en considération dans les calculs de quantification.

La notion de la section efficace peut être considérée comme la probabilité d'éjecter les électrons. Par exemple, nous avons choisi pour l'étude de l'élément Mo la composante Mo 3d puisqu'elle a une plus grande section efficace que celle de Mo 3p, c'est-à-dire le pic correspondant au Mo 3d est plus intense que celui de Mo 3p.

Nous avons focalisé notre étude sur les régions de La 3d, Mo 3d et O 1s ainsi que sur les régions des dopants Ca 2p et Ba 3d. Pour les systèmes LCM et LBM, ces pics apparaissent nettement dans les spectres généraux, par référence au niveau de Fermi, comme le montre la figure VI.1. Dans cette figure on montre uniquement des exemples typiques des spectres obtenus pour les systèmes LCM et LBM à taux de dopage en calcium et en baryum égales à 0,1 et le matériau parent LMO.

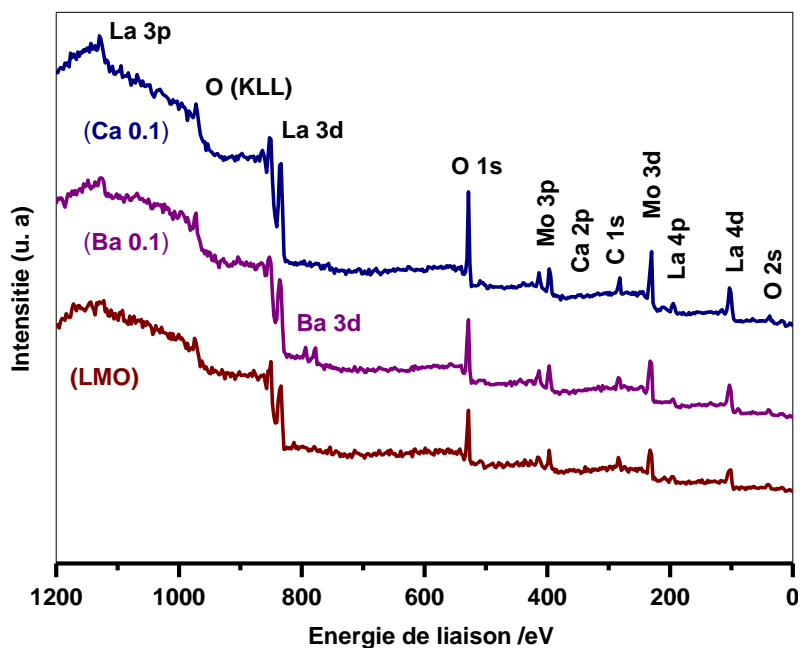


Figure VI.1: Spectres généraux des échantillons LCM 0,1; LBM 0,1 et LMO préparés à 800 °C.

Malgré l'utilisation de quantités analogues des deux dopants, les pics qui caractérisent le baryum sont plus clairs que ceux du calcium. Ceci est dû à la valeur de la section efficace de la photo-ionisation du niveau de profondeur Ba 3d qui est plus grande que celle du niveau Ca 2p.

II. Analyse de surface des matériaux

II. 1. Le système LMO

Le spectre général du composé parent de LAMOX, LMO, est représenté dans la figure VI.1. Ce matériau comporte uniquement les éléments La, Mo et O en plus du carbone de contamination C. Donc, nous montrons dans la figure VI.2 les régions de ces éléments et leurs positions (énergies de liaison) dans le tableau VI.1.

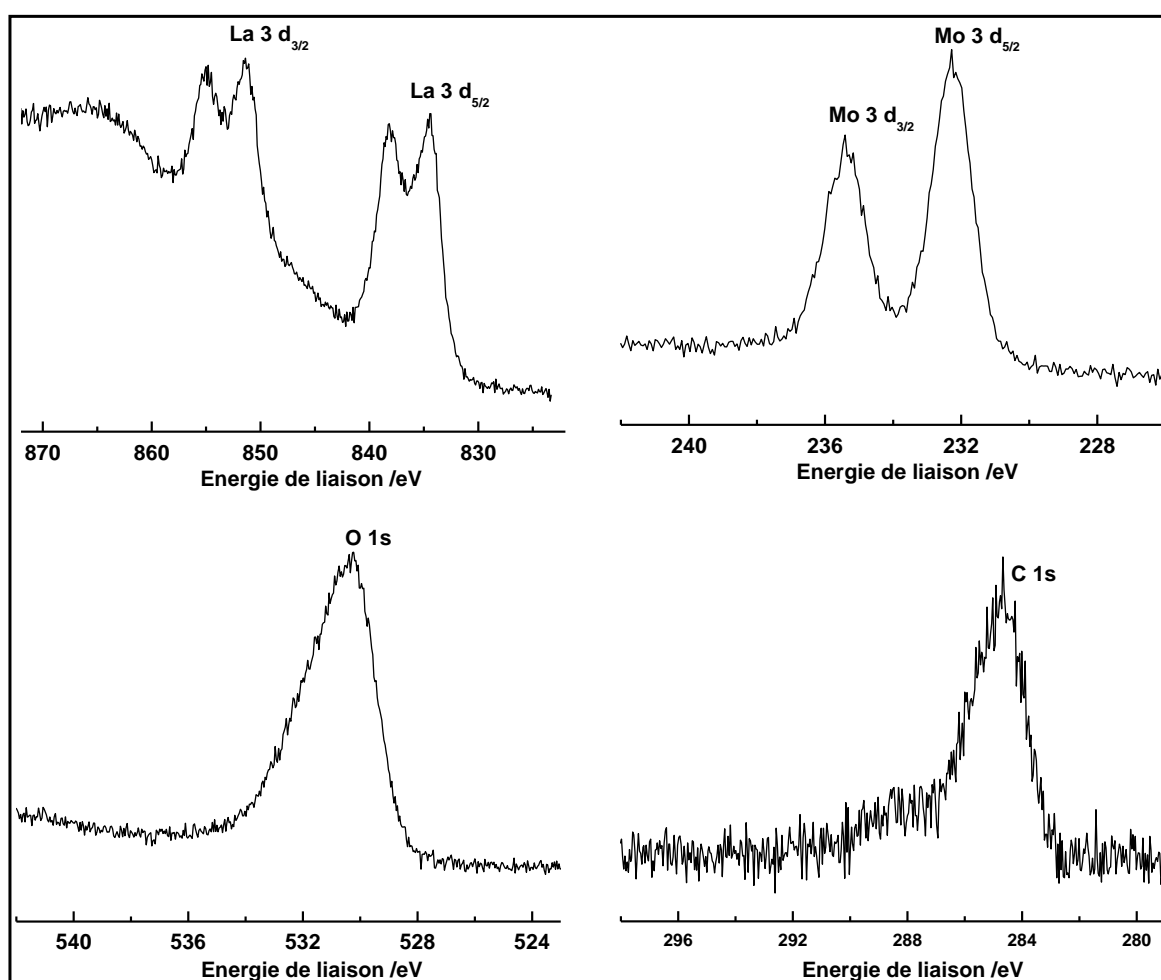


Figure VI.2: Les régions des éléments de La, Mo et O qui constituent le matériau LMO ainsi que le carbone de contamination C.

Les valeurs de quantification seront discutées dans le contexte des discussions des matériaux dopés. Seulement nous montrons la position (énergie de liaison E_i), les largeurs à mi-hauteur (*Full Width at Half Maximum; FWHM*) et le pourcentage de chaque élément présent à la surface du matériau LMO dans le tableau V.1. Le rapport de concentration, de chaque élément concerné par la photo-émission, par rapport à la référence qui est le carbone de contamination C, est calculé par la formule montrée dans le chapitre 'méthodes de caractérisation' [1]:

$$\frac{[X]}{[C]} = \frac{N_X, \sigma_C, \lambda_C}{N_C, \sigma_X, \lambda_X} \quad (\text{VI. 1})$$

où N_X représente l'intensité du pic de l'élément X et N_C l'intensité du pic du carbone, σ le facteur de sensibilité et λ le libre parcours moyen de la photo-émission dans l'échantillon. Pour les composés solides inorganiques et des énergies de liaison inférieure à 1100 eV :

$$\lambda_{X,k} = E_{cin}^{0,75} \quad (\text{VI. 2})$$

où E_{cin} est l'énergie cinétique (en eV) de l'électron éjecté de la couche k d'un atome X ; elle représente la différence entre l'énergie totale du rayon incident (1486,6 eV) et l'énergie de liaison. Les facteurs de sensibilité des photoémissions concernées sont tabulés dans le chapitre 'méthodes de caractérisation'. Le pourcentage est ainsi calculé tel que :

$$\% [X_i] = \frac{[X_i]}{\sum[X_i]} \times 100 \quad (\text{VI. 3})$$

Tableau VI.1: Quantification du matériau parent LMO.

Elément / Propriété	La 3d _{5/2}	Mo 3d _{5/2}	O 1s	C 1s
Energie de liaison E_l (eV)	834,6	232,4	530,8	284,6
FWHM (eV)	5,9	1,3	2,3	2,1
L'aire du pic (u, s)	7371	1086	3251	526
σ	42,64	4,9	3,49	1
λ	190,0	210,7	171,9	204,1
[X] mole/u, de surface	0,3530	0,4080	2,1025	1
$\Sigma[X_i]$	3,8635			
% (atomique)	9,1	10,6	54,4	25,9

D'après ces résultats, on peut constater que le pourcentage du molybdène est plus grand que celui de lanthane, Mo/ La = 1,16. Compte tenu des quantités de départ de Mo et La, et la stœchiométrie du composé La₂Mo₂O₉, on peut dire que le molybdène est prédominant à la surface par rapport au lanthane.

Dans le composé parent LMO et par comparaison des énergies de liaison avec la littérature [2, 3, 4], on peut dire que le lanthane et le molybdène existent dans leurs états d'oxydation normales, c'est-à-dire La³⁺ et Mo⁶⁺.

II. 1. 2. La région C 1s du carbone

Le carbone de contamination est concomitant et inévitable pour la plupart des échantillons. Il se trouve en quantité à la surface des matériaux inorganiques ; il représente 25,88 % de la composition de surface de LMO. Donc, il est utile de parler de sa nature et de la manière avec laquelle il est fixé à la surface.

La meilleure façon pour vérifier la nature de la surface est l'analyse des pics pour en déterminer les composantes existantes. Pour ce là, nous avons fait l'ajustement (nous utiliserons le terme « déconvolution ») de la région C 1s du carbone selon la figure VI.3.

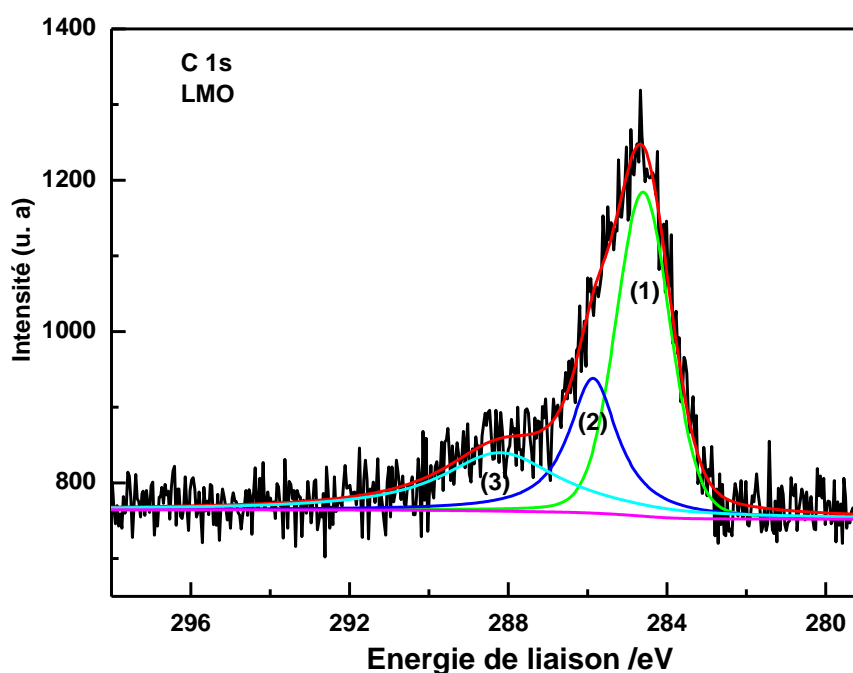


Figure VI.3 : Déconvolution de la région C 1s du carbone du matériau LMO.

La déconvolution est faite à l'aide du logiciel *winspec* avec un rapport de mélange gaussien-laurentien de 0,30. Le résultat de cette déconvolution donne trois pics dont les caractéristiques sont représentées dans le tableau VI.2.

Tableau VI.2: déconvolution de la région C 1s du carbone de contamination.

Le composant	(1)	(2)	(3)
Position (E_l) / eV	284,6	285,8	288,2
FWHM	1,6	1,5	2,5
%	65,2	24	10,8

Selon la littérature, le pic à 284,6 eV représente le carbone de contamination naturel rencontré souvent dans les analyses par XPS [5]. Les pics situés à 285,8 et 288,2 eV sont probablement dues à des molécules organiques et de CO₂ adsorbés à la surface, respectivement [6].

Il est très important de souligner que la surface du matériau LMO est exempte de composés indésirables, qui peuvent altérer la composition de la surface, comme les carbures à 282 eV [7] et le carbonate de lanthane La₂(CO₃)₃ à ~291 eV [8]. Cette remarque est générale pour tous nos échantillons.

II. 1. 3. La région O 1s de l'oxygène

La déconvolution de la région O 1s de l'oxygène (figure VI.4) donne trois composantes situées à 530,2 ; 531,8 ; 533 eV. Les pourcentages et les largeurs à mi-hauteur obtenus par le logiciel Winspec sont donnés dans le tableau VI.3.

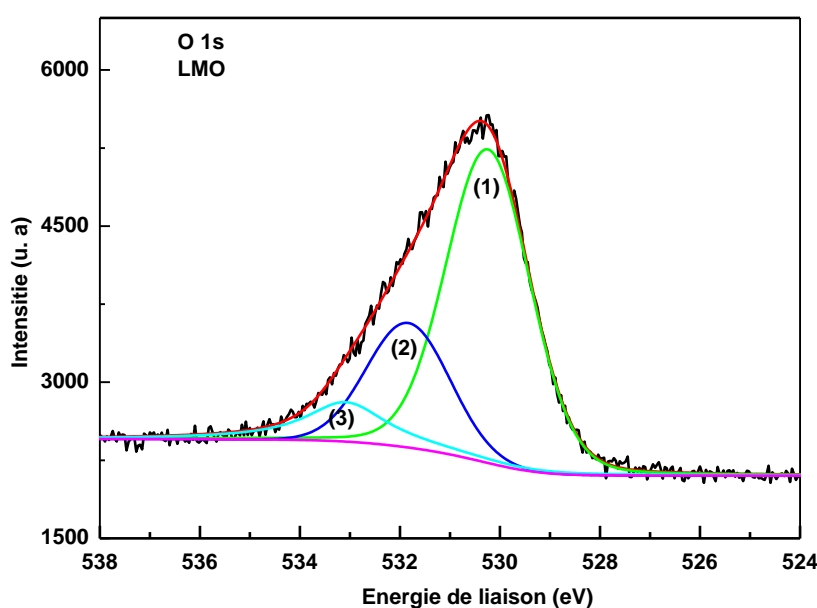


Figure VI.4 : Déconvolution de la région de l'oxygène O 1s du matériau LMO.

Dans ce paragraphe nous ne discuterons pas en détail la région de l'oxygène, car nous y reviendrons lors des discussions des systèmes dopés LCM et LBM.

Tableau VI.3: Déconvolution de la région de l'oxygène O 1s.

Le composant	(1)	(2)	(3)
Position (E_i) eV	530,2	531,8	533
FWHM	1,94	1,95	1,94
%	64,76	24,02	11,20

D'après les résultats du tableau VI.1 et VI.3, il est possible d'estimer le caractère anionique de la surface du matériau LMO. Le caractère anionique dans ce cas signifie le rapport entre le

pourcentage des cations (L^{3+} et Mo^{6+}) et le pourcentage des anions (O^{2-}). A signaler que la composante qui représente l'oxygène du réseau cristallin est celui à 530,2 eV [9].

Si on considère que le pourcentage de l'oxygène du réseau cristallin est égal à X, alors sa valeur par rapport à la quantité totale de surface est :

$$\frac{X}{54,42} \times 100 = 64,76 \quad (\text{VI. 4})$$

Ceci donne une valeur de X valant 35,2 %, donc le caractère anionique est :

$$\frac{\% La^{3+} + \% Mo^{6+}}{\% O^{2-}} = \frac{9,1 + 10,6}{35,2} = 0,56 \quad (\text{VI. 5})$$

Cette valeur indique que les anions de l'oxygène sont prédominants à la surface du matériau LMO. Ainsi, cela veut dire que la surface de LMO possède un caractère plutôt anionique. Il reste donc à comparer ceci avec le caractère des surfaces des matériaux dopés LCM et LBM.

II. 2. Les systèmes dopés par le calcium (LCM) et le baryum (LBM)

Un exemple de spectres généraux de ces deux systèmes, calcinés à 800 °C pendant 6 heures, est illustré dans la figure VI.1. Les résultats du calcul de la composition de la surface (en % atomique) pour les deux systèmes sont regroupés dans le tableau VI.4.

Tableau VI.4: Le pourcentage atomique ($\pm 0,1\%$) des éléments à la surfaces des matériaux LCM et LBM.

Composition (x)	%La		%Mo		%O		%C		%Ca		%Ba	
	LCM	LBM	LCM	LBM	LCM	LBM	LCM	LBM	LCM	LBM	LCM	LBM
0,05	11,5	9,4	12,9	10,5	51,5	49,8	23,6	29,5	0,46			0,57
0,10	11,7	9,8	13,3	12,4	49,8	50,3	24,5	26,2	0,65			1,27
0,15	10,1	9,4	10,4	13,1	48,0	50,3	29,1	24,9	1,18			2,21
0,20	10,1	8,1	10,7	10,2	52,1	50,7	25,7	28,3	1,23			2,49

Pour les deux systèmes, on constate que la teneur en molybdène est légèrement plus élevée que celle de lanthane. Cela peut être dû, d'une part, à la substitution d'une partie des atomes de lanthane par une portion des éléments de Ca et Ba et d'autre part, les atomes de lanthane sont engagés avec l'oxygène dans des polyèdres dont la structure est plus grande que celles faites par le molybdène [10,11]. Dans cette structure, les ions de l'oxygène qui entourent chaque atome de lanthane sont plus nombreux que ceux qui entourent l'atome de molybdène. A notre avis, ceci peut

permettre aux atomes de molybdène à se déplacer vers la surface plus facilement que les atomes de lanthane. En revanche, selon la composition stœchiométrique, $(La_{1-x}D_x)_2Mo_2O_9$ (D représente le dopant Ca ou Ba), la quantité de Mo doit être égale à la somme de celle de La et le dopant D. Les calculs (tableau VI.5) donnent des valeurs plus élevées de Mo, seulement pour les composés à haute teneur en dopant, la quantité de Mo devient plus faible, en raison de l'apparition de phases secondaires ($DMoO_4$ est probablement resté emprisonné dans le volume (bulk) des matériaux).

Tableau VI.5: comparaison entre de la quantité de Mo et la somme des autres cations (La + D). D est le dopant.

Composition (x)	%Mo		% (La + D)	
	LCM	LBM	LCM	LBM
0,05	12,9	10,5	11,96	9,97
0,10	13,3	12,4	12,35	11,07
0,15	10,4	13,1	11,28	11,61
0,20	10,7	10,2	11,33	10,59

Quelques rapports atomiques sélectionnés des matériaux LCM et LBM sont récapitulés dans le tableau VI.6.

Tableau VI.6: Rapports entre éléments à la surface des matériaux LCM et LBM.

Composition (x)	O/La*		O/Mo*		La/Mo*		D/(D+La)%**	
	LCM	LBM	LCM	LBM	LCM	LBM	LCM	LBM
0,05	4,46	5,28	3,98	4,71	0,89	0,89	3,86 ± 0,77	5,74 ± 0,87
0,10	4,25	5,12	3,74	4,05	0,87	0,79	5,28 ± 0,74	11,44 ± 0,69
0,15	4,73	5,33	4,58	3,84	0,96	0,72	10,50 ± 0,70	18,98 ± 0,54
0,20	5,12	6,23	4,83	4,94	0,94	0,79	10,84 ± 0,69	23,42 ± 0,50

* ± 0,03%,

** D = Ca pour le matériau LCM et Ba pour le matériau LBM.

En général, on constate (Tableau VI.6) que les rapports La/Mo dans le cas de dopage par le calcium sont proches de l'unité, mais ils sont plus petits lors du dopage par le baryum. Des valeurs similaires ont été observées par Gunasekaran et ses collaborateurs lors de l'étude de l'oxyde mixte $La_{1-x}Ba_{2x}MnO_3$ [12]. Ces auteurs ont constaté que la concentration atomique de lanthane diminue remarquablement lorsque les quantités de baryum varient de 5 à 20%.

Il est également intéressant de noter que les quantités de calcium mesurées à la surface des matériaux sont plus petites que les valeurs attendues à partir des ingrédients utilisés dans la synthèse. Pour le baryum par contre, on peut dire que la stœchiométrie est plus respectée.

La variation des pourcentages de dopants (Tableau VI.6, dernière colonne) est également représentée sur la figure VI.7. Pour le dopage par le calcium, il y a une saturation à la surface au-dessus de $x = 0,15$ qui est, selon les résultats de DRX, supérieure à la limite de solubilité dans le volume du matériau ($x = 0,10$). Toutefois, pour le dopage par Ba, cette variation est pratiquement linéaire, sans saturation à la surface au-dessus de $x = 0,15$. Les cassures observées à partir de $x = 0,15$ suggèrent que les phases secondaires CaMoO_4 et BaMoO_4 ont tendance à rester à l'intérieur des matériaux.

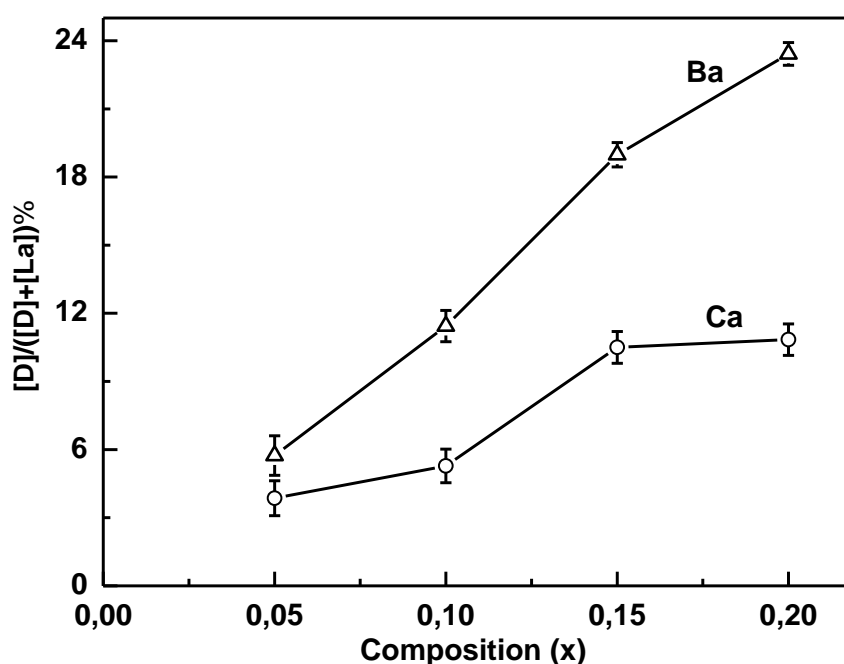


Figure VI.7: Variation du pourcentage des dopants D (Ca et Ba) à la surface; mesures de l’XPS par rapport à la composition nominale.

II. 2. 1. La région C 1s du carbone

Un exemple typique des spectres du carbone C 1s, obtenus pour tous les échantillons, est montré dans la Figure VI.8. Comme nous l’avons vu avec le matériau LMO, la déconvolution de cette région donne aussi trois composants. Le pic le plus intense ayant une énergie de liaison égale $284,6 \text{ eV}$ est attribué au carbone de contamination naturelle souvent rencontré lors de l’analyse par XPS [5]. Les pics situés à environ 286 et 288 eV , respectivement, sont probablement dus à des molécules organiques et des molécules de CO_2 adsorbées à la surface [6].

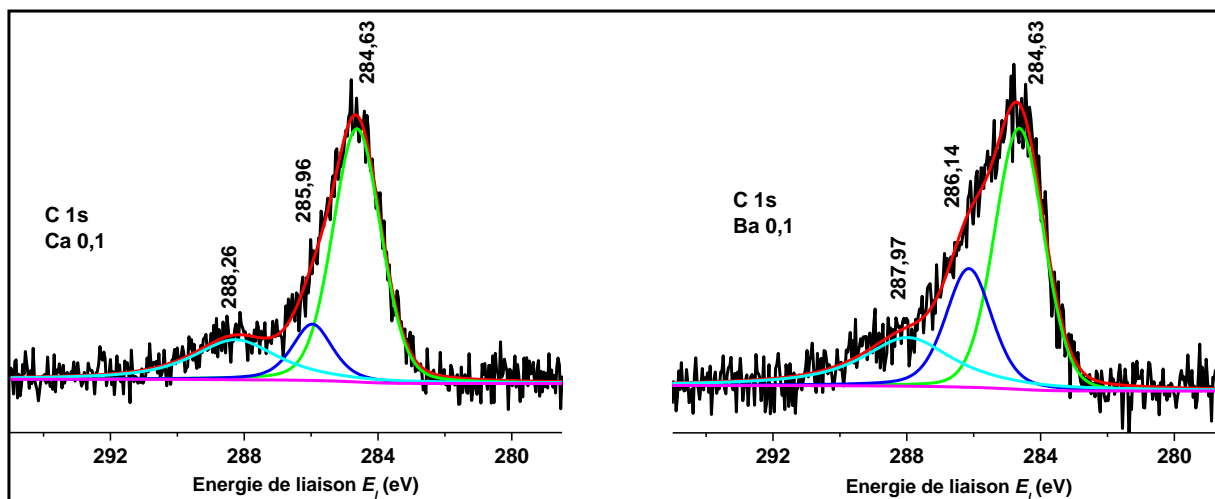


Figure VI.8 : un exemple typique des pics C 1s du carbone de contamination.

Les résultats de la déconvolution de toutes les régions C 1s sont regroupés dans l'annexe. A titre comparatif, le tableau VI.7 montre quelques caractéristiques des composantes des régions C 1s sélectionnées dans cette étude. Le reste des caractéristiques des autres pics sont également tabulées dans l'annexe.

Tableau VI.7: Les positions (énergie de liaison E_i), les largeurs à mi-hauteurs (FWHM), intensités et les pourcentages des composantes des régions du carbone de contamination de deux matériaux ; LCM et LBM à taux de dopage de 0,1 pour chacun.

Matériau	Position (E_i) / eV	FWHM	Intensité (I)	%
LCM 0,1	284,6	1,6	747,00	77,89
	285,9	1,6	114,96	11,98
	288,2	2,0	97,08	10,12
LBM 0,1	284,6	1,6	591,68	67,18
	286,1	1,4	203,52	23,11
	287,9	3,8	85,42	9,7

Il y a deux problèmes principaux dans l'analyse par XPS des matériaux isolants tels que les LAMOXs. Ils proviennent pour une grande partie du potentiel variable de la surface dû au chargement différentiel. Le premier problème résulte du manque de connaissance sur le potentiel de la surface (accumulation de charge), qui entraîne des difficultés dans la correspondance des énergies des photoélectrons mesurées avec les valeurs tabulées. Le deuxième problème est attribué à l'hétérogénéité de la surface du matériau isolant, ce qui peut considérablement fausser les profils des raies spectrales,

A cause des problèmes mentionnés ci-dessus qui contribuent à diminuer la résolution spectrale en dépit de l'utilisation de rayons X monochromatiques, le potentiel de surface de matériaux isolants doit être contrôlé. Ce contrôle se fait par la compensation de la charge accumulée après la photoémission. L'explication de la technique de neutralisation est donnée dans la partie théorique (effet de charge).

Il reste à dire que tous les pics des régions du carbone ont la même forme mais présentent une petite différence dans les valeurs des énergies de liaison des composantes. Cela veut dire que la distribution des molécules de contamination (molécules organiques, l'eau, CO₂) est homogène sur la surface des échantillons. La différence demeure dans la quantité adsorbée de chacune. De ce point de vue, on peut dire que la distribution quantitative n'est pas homogène. Dans tous les cas, l'énergie de liaison des molécules adsorbées reste sans changement dans les limites d'erreur des mesures.

Pour surmonter le problème des contaminants et en enlever un maximum, nous avons prolongé le temps de mise sous vide à environ 12 heures comme il a été mentionné dans la partie expérimentale. Le carbone de contamination est physiquement adsorbé sur la surface et il ne forme pas des liaisons chimiques pures (absence de carbures). Donc, il ne fait pas partie de la composition du matériau et il se trouve seulement à la surface extrême. Ceci est bien mentionné ci-dessus par l'absence totale de carbures métalliques et de carbonates. Pour vérifier l'uniformité de la surface, nous avons effectué les mesures de plusieurs échantillons à partir de la même poudre et nous n'avons pas trouvé des différences significatives.

II. 2. 2. Analyse des énergies de liaison

Pour des raisons purement comparatives, des données bibliographiques relatives à des oxydes simples et des oxydes mixtes décrites dans ce travail sont résumées dans le tableau VI.8. On observe une légère différence entre les valeurs des énergies de liaison des éléments dans les oxydes simples et dans les oxydes mixtes. Ce changement est tout à fait normal à cause du changement de l'environnement chimique de l'élément.

Tableau VI.8: Les positions (énergie de liaison E_l) des éléments de La $3d_{5/2}$, Mo $3d_{5/2}$, O $1s$, Ba $3d_{5/2}$ et Ca $2p_{3/2}$ pour quelques oxydes simples et oxydes mixtes.

Composé	Element				O 1s	Reference
	La $3d_{5/2}$	Mo $3d_{5/2}$	Ba $3d_{5/2}$	Ca $2p_{3/2}$		
La ₂ O ₃	834,9				530,8	Ce travail
La ₂ O ₃	834,8				530,1	[2]
MoO ₃		232,4			530,5	Ce travail
La ₂ Mo ₂ O ₉	834,6	232,4			530,8	Ce travail
Mo ⁶⁺		232,2				[13]
Mo ⁵⁺		230,8				
Mo ⁴⁺		229,3				
Mo ³⁺		228,3				
Mo ⁰		227,6				
CaO				346,5	530,8	Ce travail
CaO				~ 346,5		[7] (page 69)
BaO			~ 779,5			[7] (page 139)
La _{1,8} Dy _{0,2} Mo ₂ O ₉ (Mo ⁶⁺)	834,7	232,1			530,4	[14]
(Mo ⁵⁺)		231,7			532,4	
(Mo ⁴⁺)		229,1				
(Mo ⁰)		227,7				
(Mo ⁰)		228,0				[7] (page 112)
BaMoO ₄			~ 779,1			[7] (page 139)
CaMoO ₄				~347,2		[7] (page 69)
Hydroxides					~531,5	[7] (page 45)

Les spectres XPS enregistrés pour l'ensemble des matériaux LCM et LBM frittés à 800 °C sont présentés dans la figure VI.9. Les régions sont : Ba 3d, Ca 2p, La 3d et Mo 3d. Pour les spectres des régions Ba 3d et Ca 2p, nous notons, comme prévu, une amélioration de leurs formes avec augmentation du contenu des dopants. Les pics Ba 3d sont plus intenses en raison de la section efficace de Ba 3d plus grande que celle de Ca 2p. Les pics de La 3d et Mo 3d sont bien résolus.

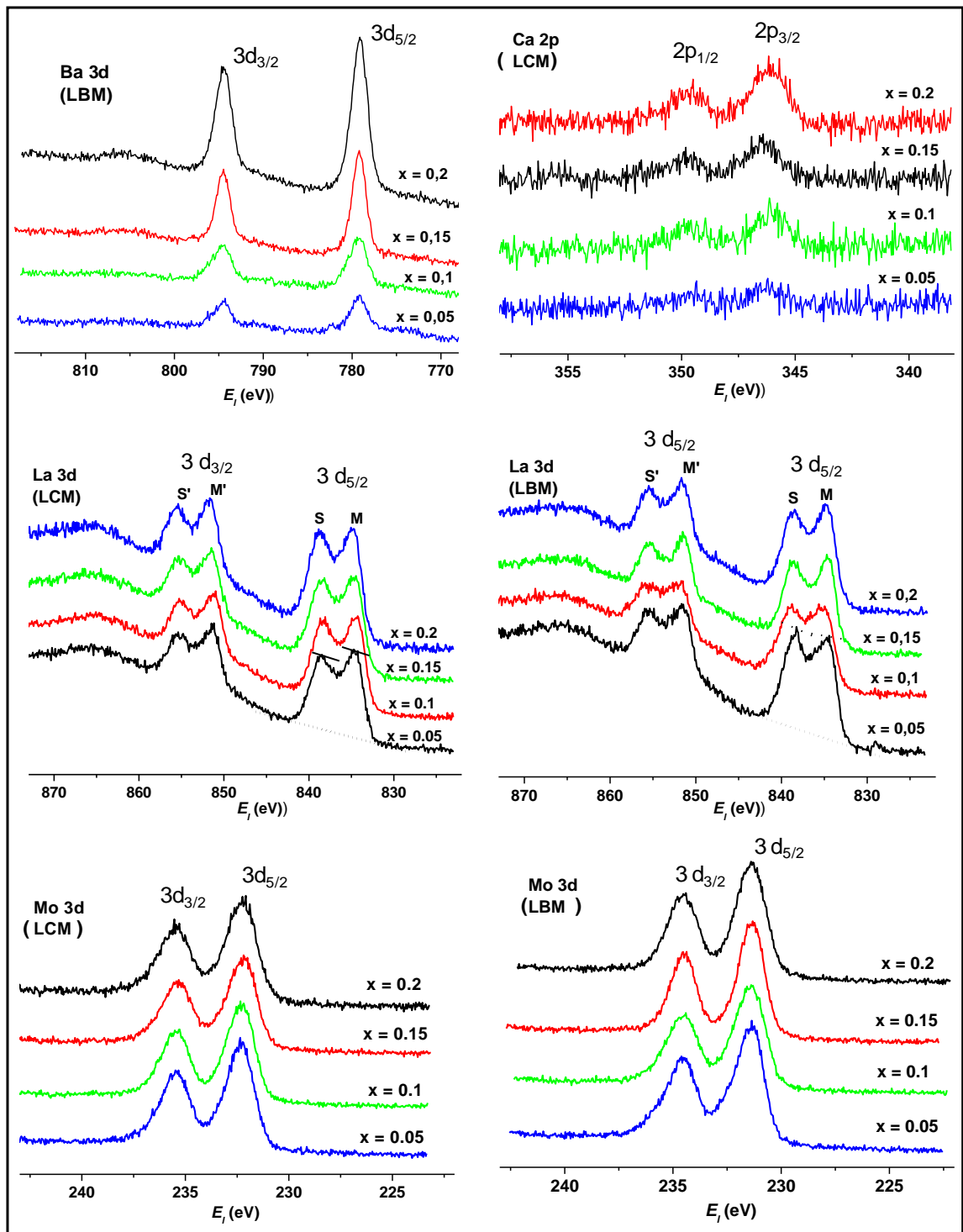


Figure VI.9 : Spectres XPS des régions Ba 3d, Ca 2p, La 3d et Mo 3d de l'ensemble des échantillons des matériaux LCM et LBM, Dans les régions 3 d, on montre des repères pour mesurer les hauteurs des principaux pics (Main peaks ; M) et les pics satellites (Satellite peaks ; S). Cette mesure est utilisée en suite pour estimer le caractère ionique ou covalent de liaisons des cations de lanthane et l'oxygène dans les différents composés.

Les mesures des énergies de liaison des niveaux de cœur des composantes La 3d_{5/2}, Mo 3d_{5/2}, Ba 3d_{5/2}, Ca 2p_{3/2} et O 1s pour l'ensemble des deux systèmes LCM et LBM sont compilées dans le tableau VI.9. Ce sont les pics les plus intenses des régions qui ont été choisies pour la quantification car, ils possèdent des sections efficaces plus grandes.

Tableau VI.9: les énergies de liaison des pics La 3d_{5/2}, Mo 3d_{5/2}, Ba 3d_{5/2}, Ca 2p_{3/2} et O 1s pour les deux systèmes LCM et LBM.

Composition (x)	La 3d _{5/2}		Mo 3d _{5/2}		O 1s		Ca 2p _{3/2}	Ba 3d _{5/2}
	LCM	LBM	LCM	LBM	LCM	LBM	LCM	LBM
0,05	834,6	834,6	232,3	232,1	530,3	530,2	347,4	779,9
0,1	834,6	834,8	232,3	232,1	530,3	530,3	347,3	780,1
0,15	834,8	834,7	232,3	232,2	530,5	530,2	347,0	779,9
0,2	834,7	834,7	232,2	232,1	530,5	530,2	347,3	780,0

Avec un peu de détail, nous allons discuter les régions des éléments choisis dans ce travail pour les calculs de quantification.

II. 2. 3. La région La 3 d

Dans notre travail, tous les spectres de La 3d ont la même forme et montrent une séparation due à l'interaction (couplage) spin-orbite, ce qui conduit à l'apparition des pics La 3d_{5/2} et La 3d_{3/2}. La différence en énergie entre ces deux pics varie de 16,5 eV à 16,9 eV pour les matériaux LCM, et de 16,7 eV à 17,0 eV pour les matériaux LBM. Cette différence est calculée à partir des centres de gravité des pics. La différence entre ces deux pics s'appelle aussi l'énergie de séparation ΔE_j , d'où:

$$\Delta E_j = E_l(\text{La } 3d_{3/2}) - E_l(\text{La } 3d_{5/2}) \quad (\text{VI.6})$$

Les résultats de ce calcul se trouvent dans le tableau VI.10. Les pics La 3d_{3/2} et 3d_{5/2}, quant à eux, se divisent et présentent des multiplets; les pics principaux (M) et les pics satellites (S), dus aux multiples excitations électroniques (un commentaire sur les pics satellites est présenté ci-dessous). Le tableau VI.10 comporte aussi le rapport entre les intensités des pics satellites (I_S) et les pics principaux (I_M) des pics 3 d_{5/2}. Les intensités représentent les hauteurs des pics entre la ligne de base (la ligne en pointillés) et le sommet, comme il est montré dans la figure VI.9.

L'apparition de multiplets de pic satellite (S) et de pic principal (M) est expliquée par plusieurs chercheurs [15–21].

En fait, dans le lanthane métallique, l'étude de la structure électronique du pic La 3d par XPS ne montre qu'un seul doublet (3 d_{5/2} et 3 d_{3/2}) sans aucun éclatement [7]. Deux doublets dans les pics 3 d_{5/2} et de 3 d_{3/2} sont observés particulièrement dans les oxydes, sulfures et bromures de lanthane.

Tableau VI.10: mesures de ΔE_j et les rapports entre les intensités des pics satellites et principaux (I_S/I_M) des pics La $3d_{5/2}$.

Composition (x)	LCM		LBM	
	ΔE_j (eV)	I_S/I_M ($3d_{5/2}$)	ΔE_j (eV)	I_S/I_M ($3d_{5/2}$)
0,05	16,9	0,85	17,0	0,84
0,10	16,7	0,86	16,7	0,83
0,15	16,6	0,86	16,8	0,82
0,20	16,5	0,86	17,0	0,84

L'erreur de mesure commise sur la mesure de ΔE_j est $\pm 0,1$ eV et sur le rapport I_S/I_M est de l'ordre de 0,01.

Dans les oxydes de lanthane, deux processus différents d'effet d'écran (*screening*) de la sous-couche $4f$, initialement vide, se déroulent suite à la création d'une vacance dans la sous-couche profonde $3d$ durant la photoémission [17,22].

Le premier processus correspond à un état non écrané ou peu écrané (*poorly screened state*) qui donne lieu aux deux pics M et M' de la figure VI.9. Le niveau vide $4f$ dans ce cas est écrané surtout par les électrons qui appartiennent à la couche la plus extrême (la bande de valence) du lanthane.

Le deuxième processus correspond à un état voilé (*screened state*) qui donne lieu aux deux pics satellites S et S' de la figure VI.9. Dans ce processus, un électron de l'atome du ligand (O $2p$ dans ce cas) est transféré à la sous-couche $4f$ pour écranter la vacance laissée après la photoémission dans la sous-couche $3d$. Donc, les deux pics M et M' correspondent à l'état final $3d^9 4f^0$ et les deux pics S et S' correspondent à l'état final $3d^9 4f^1 L$, d'où L signifie une vacance laissée dans le ligand O $2p$. C'est-à-dire qu'il y a une possibilité que l'état $4f$ soit tiré vers le bas par le potentiel de la vacance de $3d$ est devient peuplé et voilé présentant, ensuite, la configuration $3d^9 4f^1 L$. La structure multiplet comprend un état liant (à basse énergie de liaison; M et M') et un état anti liant (à plus grand énergie de liaison; S et S') pour les deux configurations d'état final $3d^9 4f^0$ et $3d^9 4f^1 L$, *respectivement*. Le degré de recouvrement entre ces deux états (M et S ou M' et S') est très grand, parce que la différence d'énergie entre ces états est petite (~ 4 eV). Ce résultat vient du fait que la différence en énergie entre les niveaux La $4f$ et O $2p$ est comparable à l'énergie coulombienne entre la vacance du La $3d$ et l'électron de la sous-couche $4f$ [17].

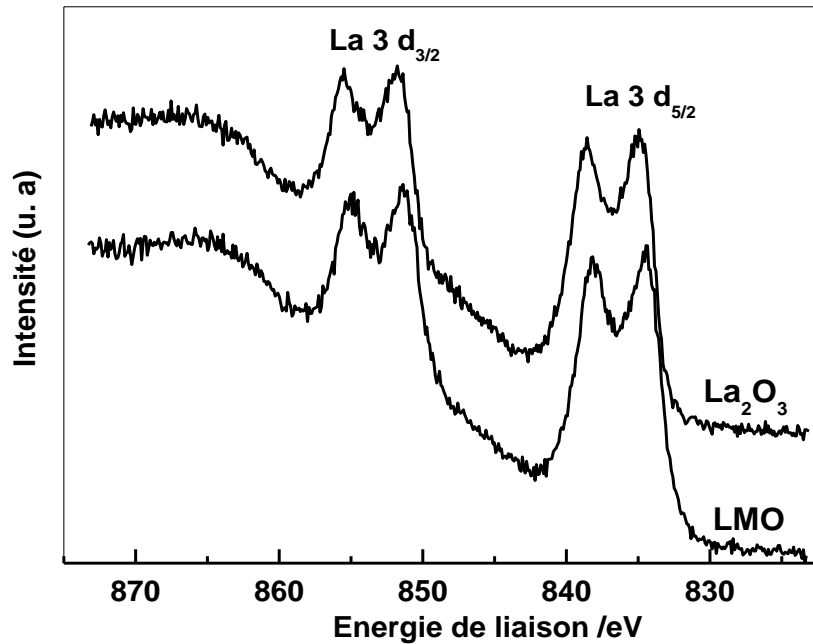


Figure VI.10 : la région La 3d des oxydes La_2O_3 et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pour la comparaison avec les systèmes LCM et LBM. Les pics La 3 $d_{3/2}$ et La 3 $d_{5/2}$ ont la même valeur en énergie de séparation ΔE_j (17,0 eV).

Par comparaison, tous les spectres de la région La 3d des systèmes LCM et LBM (figure VI.9) sont identiques à ceux des composés La_2O_3 et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ de la figure VI.10. Ainsi, les valeurs des énergies de liaisons des pics $3d_{5/2}$ des systèmes LCM et LBM sont présentées dans le tableau VI.9; elles sont très proches des énergies de liaison des pics $3d_{5/2}$ des composés du tableau VI.8 (les valeurs de la littérature) dont l'état d'oxydation de lanthane est +3.

Les énergies de séparation ΔE_j dues au couplage spin-orbite des régions La 3d pour l'ensemble des deux systèmes LCM et LBM sont groupées dans le tableau VI.10. Une petite différence est à remarquer par rapport à celle de La 3d du lanthane métallique ($\Delta E_j = 16.78 \text{ eV}$) [7] et celles des composés La_2O_3 et $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\Delta E_j = 17,0 \text{ eV}$). Les mêmes valeurs du tableau VI.9 sont tracées dans la figure VI.11. Pour le dopage par le baryum, les valeurs de ΔE_j sont plus grandes et montrent une diminution au début puis une augmentation, alors que le dopage par le calcium montre une diminution progressive.

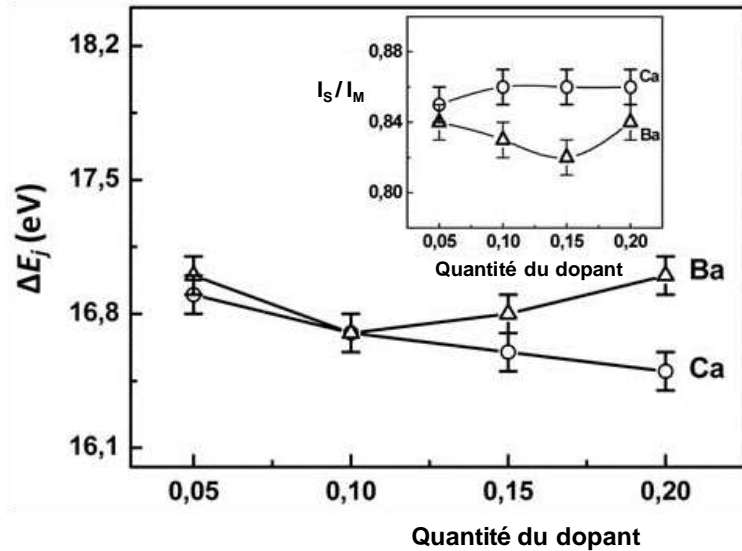


Figure VI.11: Energie de séparation ΔE_j dans le doublet de La 3d en fonction des quantités des dopants Ca et Ba. L'encart montre le rapport entre les intensités des pics satellites et pics principaux des doublets (I_s/I_M).

Théoriquement, la différence d'énergie ΔE_j entre les composants $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ est fonction de la constante de couplage spin-orbite, ξ_{nl} , qui est liée à son tour à la valeur de l'espérance mathématique $\langle 1/r^3 \rangle$ du rayon moyen (r) de l'orbitale impliquée. Par conséquent, cette constante augmente avec le numéro atomique Z pour une sous-couche donnée (n et l), et diminue lorsque l augmente pour une couche n donnée [23]. Il est donc compréhensible que la différence d'énergie des composants La 3d augmente lorsque la charge nucléaire effective augmente. Ceci peut se produire lorsque les électrons de valence s'éloignent plus loin du noyau et les électrons du niveau bas se rapprochent du noyau, causant une plus forte interaction spin-orbite. En conclusion, si la teneur en Ca augmente et que l'énergie de séparation ΔE_j diminue, cela signifie que la charge nucléaire effective de La diminue; par contre, le dopage par le baryum donne des énergies de séparation plus grandes ce qui signifie que la charge nucléaire est plus grande.

La théorie prévoit également que le rapport entre l'intensité du pic satellite et celle du pic principal I_s/I_M dans le spectre de La 3d et le caractère de covalence de la liaison chimique entre le ligand oxygène et l'ion central, sont proportionnels au transfert de charge à partir de O 2p vers le niveau 4f [16]. Donc, une liaison plus covalente devrait présenter un pic satellite plus intense. Comme le dopant (Ca^{+2} ou Ba^{+2}) possède un nombre d'oxydation inférieur à celui du lanthane (La^{+3}), le remplacement de ce dernier par le dopant lui apporte une charge effective, négative, supplémentaire. Par conséquent, pour maintenir la neutralité de la charge, le cation central du métal a tendance à donner un électron et l'anion de l'oxygène a tendance à le prendre. Par voie de conséquence, le nuage électronique de la liaison La–O est relativement moins poussé de La vers O quand le caractère covalent augmente [24, 25]. Ceci se produit probablement pour les dopants à

caractère covalent, mais pour ceux à caractère ionique, le nuage électronique est plus poussé vers le ligand oxygène si le caractère ionique de la liaison augmente.

L'encart de la figure VI.11 montre aussi la variation du rapport I_S/I_M de la composante La 3d en fonction des quantités des dopants. Il est clair que le rapport est globalement supérieur dans le cas de dopage en calcium, ce qui indique un transfert de charge plus intense du niveau O 2p vers la sous-couche La 4f. Ainsi, nous pouvons dire que le dopage par le calcium accroît le caractère covalent de la liaison La–O d'une façon légèrement plus grande que le dopage par le baryum. Il est très important de signaler que, selon la classification de caractère ionique / covalente des oxydes, l'oxyde de baryum a un caractère ionique plus grand que l'oxyde de calcium [26].

II. 2. 4. La région Mo 3d du Molybdène

Tous les spectres de la région Mo 3d (figure VI.9) ont la même forme pour les matériaux des deux systèmes et aucune anomalie n'est à observer. Aussi, tous les spectres présentent un doublet dû au couplage spin-orbite, Mo 3d_{5/2} et Mo 3d_{3/2}, avec un rapport théorique en intensité de 3/2.

L'énergie de séparation due au couplage spin-orbite pour ces deux composantes est de l'ordre de 3,18 eV pour les matériaux de système LCM. Pour les composés de système LBM, la valeur d'énergie de séparation est de l'ordre de 3,10 eV. Ces deux valeurs sont un peu différentes de la valeur rapportée par la littérature, qui est de 3,13 eV pour le molybdène métallique Mo⁰ [7].

Les valeurs des énergies de liaison des pics les plus intenses Mo 3d_{5/2} pour les deux systèmes sont présentées dans le tableau VI.9. Elles sont comprises entre 232,2 et 232,3 eV dans le cas du dopage par le calcium et entre 232,1 et 232,2 eV dans le cas du dopage par le baryum. En comparaison avec les valeurs théoriques du tableau VI.8, on peut dire que, le molybdène se trouve à la surface des deux systèmes LCM et LBM dans son état d'oxydation le plus élevé Mo⁶⁺.

Il est très important de signaler que, dans la phase CaMoO₄, la valeur de l'énergie de liaison de la région Mo 3d_{5/2} rapportée dans la littérature est de 232,6 eV [27] alors que dans la phase BaMoO₄ est de 231,65 eV [28]. Ces deux valeurs sont un peu différentes de celles que nous avons trouvées; ce qui confirme encore une fois l'absence de ces deux phases à la surface des systèmes LCM et LBM.

II. 2. 5. La région de Ba 3d et Ca 2p

Les régions Ba 3d et Ca 2p des dopants Ba et Ca présentent, eux aussi, des multiplets de l'interaction spin-orbite, comme le montre la figure VI.9.

Pour le baryum, la région 3d se divise en deux pics; Ba 3d_{5/2} de basse énergie de liaison et 3d_{3/2} de haute énergie de liaison, dont la différence est autour de 15,32 eV. C'est une valeur identique (dans la limite d'erreur) à celle rapportée par la littérature qui est de 15,33 eV. D'autre part, les valeurs de position du pic le plus intense Ba 3d_{5/2} (tableau VI.9) sont très proches des valeurs de la littérature exposées dans le tableau VI.8. Ce qui signifie que le cation du baryum est dans l'état d'oxydation 2+.

Pour le calcium, le pic 2p se divise aussi en deux composantes à cause de l'interaction spin-orbite, qui sont 2 p_{1/2} de haute énergie de liaison et 2 p_{3/2} de basse énergie de liaison. Le gap d'énergie entre ces deux composantes est autour de 3,58 eV, non loin de la valeur de la littérature (3,6 eV). La comparaison des positions du pic le plus intense Ca 2p_{3/2} du tableau VI.9 avec ceux de la littérature du tableau VI.8 nous permet de dire que l'état d'oxydation du dopant Ca est 2+.

II. 2. 6. La région O 1s de l'oxygène

L'attribution des composants du pic de l'oxygène O1s est un peu difficile, particulièrement lorsque plusieurs cations de divers caractères sont présents dans le matériau de l'oxyde mixte, ce qui pourrait conduire à la formation de plusieurs liaisons métal-oxygène non équivalentes. Par exemple, une étude structurale détaillée de β -La₂Mo₂O₉ a révélé l'existence de trois types d'anions d'oxygène autour des cations de La, et trois autres autour des cations de Mo avec trois longueurs de liaison métal-oxygène différentes [11]. La surface de ces matériaux n'étant pas complètement dépourvue d'impuretés (oxydes de carbone et groupes hydroxyles adsorbés par exemple), ceci ajoutera une autre difficulté dans l'étude du pic O1s.

Le plus souvent, les ions oxygène sont considérés comme ayant une dimension sphérique fixe, mais cela n'est qu'une approximation. En réalité, lorsqu'un ion de l'oxygène est placé entre des cations de caractère covalent, sa couche électronique de valence n'est plus uniforme, mais elle se polarise. La densité électronique de valence de l'oxygène est alors orientée vers l'atome le plus covalent. Comme la liaison a un caractère covalent, les électrons se partagent avec le cation. Lorsque les cations sont ioniques, la situation est inverse; c'est-à-dire les électrons restent tout près de l'ion oxygène (la liaison la plus ionique) [25].

Ainsi, dans la liaison covalente, il sera plus difficile d'éjecter l'électron, donc le signal de l'XPS sera observé à plus haute énergie de liaison. Bien que dans les liaisons à haut caractère ionique, la densité électronique soit plus proche de l'ion oxygène, il sera plus facile d'éjecter un électron de l'oxygène; par conséquent, le signal O1s sera observé à basse énergie de liaison.

Compte tenu des valeurs de l'énergie de liaison de l'oxygène dans le tableau VI.9, nous pouvons affirmer que le calcium augmente le caractère covalent et le baryum augmente le caractère ionique de la liaison La–O.

La déconvolution de la région de l'oxygène O 1s a donné trois composantes dont les valeurs sont regroupées dans le tableau VI.11 et un exemple typique est illustré dans la figure VI.12.

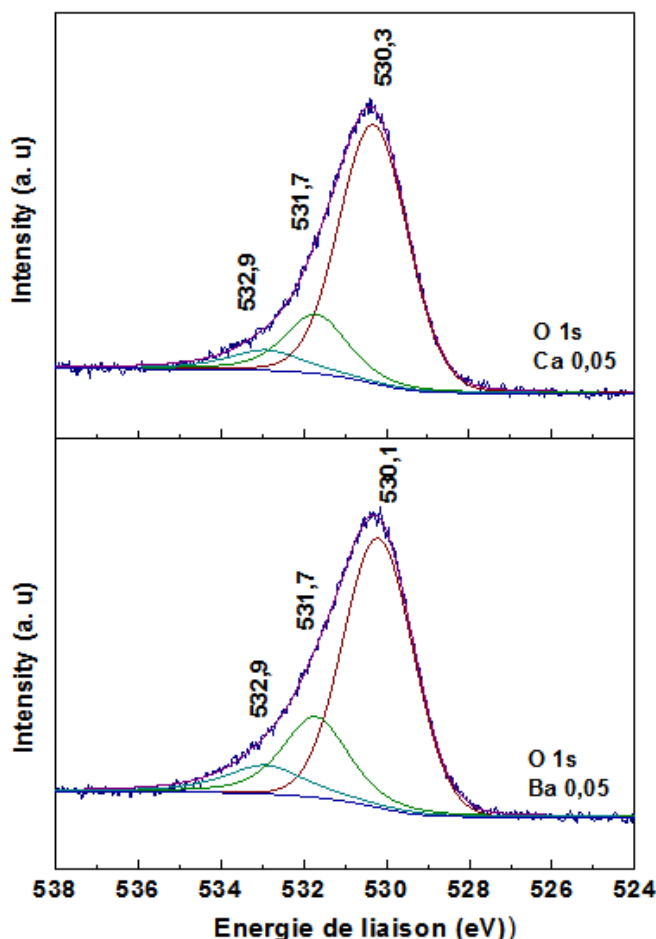


Figure VI.12: un exemple typique montre les trois composantes de la région O 1s de l'oxygène après la déconvolution.

Le premier pic est celui du matériau LCM dopé à 0,05 mol en calcium et le deuxième est celui du matériau LBM dopé à 0,05 en baryum. Les autres pics avec leurs déconvolutions sont regroupés dans l'annexe.

Dans le tableau VI.11 nous avons montré les positions des pics déconvolus avec leurs largeurs à mi-hauteurs (*FWHM*) et leurs surfaces (aires) en pourcentage. D'après la littérature, le pic de plus haute énergie de liaison (532,7 à 533 eV) peut être attribué à l'oxygène de la contamination organique [24, 29], celui à 531,5 à 531,7 eV est dû à l'adsorption des molécules d'eau et de dioxyde de carbone [24, 29, 30]. La composante la plus intense (énergie de liaison à 530,3 eV pour le

matériau dopé en calcium et à 530,1 et 530,2 eV pour le matériau dopé en baryum) peut être alors attribuée à l'oxygène du réseau cristallin des matériaux LCM et LBM.

Tableau VI.11: Positions (eV), la largeur à mi-hauteur (FWHM) et la composition élémentaire (% atomique) des composantes de la région O1s pour les différents échantillons.

Matériau & composition	Position (eV)	FWHM	Aire (%)	
La ₂ Mo ₂ O ₉	530,20	1,94	64,76	
	531,80	1,95	24,02	
	533,00	1,94	11,20	
(La _{1-x} Ca _x) ₂ Mo ₂ O _{9-δ}	0,05	530,30	1,94	73,17
		531,70	1,78	18,38
		532,90	2,16	8,44
	0,10	530,30	1,94	83,55
		531,60	1,84	11,55
		532,90	1,60	4,89
	0,15	530,30	1,98	74,01
		531,60	2,00	21,83
		533,00	2,33	4,15
(La _{1-x} Ba _x) ₂ Mo ₂ O _{9-δ}	0,20	530,30	1,94	75,42
		531,70	1,60	14,74
		532,90	2,00	9,82
	0,05	530,10	1,98	65,99
		531,70	1,87	22,88
		532,90	2,31	11,12
	0,10	530,10	1,95	65,75
		531,70	2,00	32,39
		533,00	2,00	1,86
	0,15	530,20	1,81	74,48
		531,50	2,00	20,51
		533,00	1,97	5,00
0,20	530,20	1,99	72,68	
	531,50	2,00	20,01	
	532,80	2,35	7,29	

Ainsi, si nous ne prenons pas en compte le pourcentage du carbone de contamination, on trouve que le pourcentage de l'oxygène par rapport à la somme des cations (métaux + dopant) est comparable à celui du réseau cristallin du tableau VI.11. Ceci peut prouver la consistance de l'analyse par XPS des matériaux LAMOX.

Pour les systèmes LCM et LBM, les résultats du pourcentage de l'oxygène cités dans les tableaux VI.4 et VI.11 nous permettent de déterminer le pourcentage exact des anions oxygène réellement incorporés dans le réseau cristallin et ceci par rapport au total des éléments qui se trouvent à la surface.

Supposons que la quantité de l'oxygène réellement incorporée dans le réseau cristallin est O_R , la quantité totale du tableau VI.4 est O_T et la quantité issue de la composante O 1s du tableau VI.11 est O_C , il devient alors:

$$O_C = \frac{O_R}{O_T} \times 100 \quad (\text{VI. 7})$$

d'où

$$O_R = \frac{O_C \times O_T}{100} \quad (\text{VI. 8})$$

Comme nous avons procédé ci-dessus avec le matériau LMO, le calcul de O_R nous permet aussi de déterminer le caractère ionique de la surface des échantillons; c'est-à-dire le rapport entre la somme des concentrations des cations du tableau VI.4 et les concentrations de l'oxygène réellement incorporé dans le réseau cristallin calculées par la relation (8). Les résultats obtenus sont ainsi regroupés dans le tableau VI.12.

Tableau VI.12: le caractère ionique des surfaces des systèmes LCM et LBM (D est le dopant).

Composition (x)	([La +Mo +D])/[O]	
	LCM	LBM
0,05	0,66	0,62
0,10	0,62	0,61
0,15	0,61	0,66
0,20	0,56	0,57

Ces résultats montrent que la somme des trois cations représente en moyenne un tiers de la surface des deux matériaux tandis que l'oxygène constitue les deux tiers. Chimiquement parlant, nous pouvons dire que la surface des deux systèmes possède un caractère anionique prononcé et un caractère faible d'acide de Lewis, en particulier pour le système LBM. Ce caractère pourrait se référer à d'éventuelles propriétés électrochimiques et catalytiques d'intérêt.

De façon générale, les résultats du tableau VI.12 montrent aussi que le caractère anionique dans les matériaux dopés en Ca et Ba (LCM et LBM) est plus grand que celui du matériau non dopé (LMO dans l'équation (5)). Ceci pourrait conférer aux matériaux dopés en Ca et Ba, de bonnes propriétés de conduction ionique.

III. Caractérisation par spectroscopie d'impédance (SI)

Pour vérifier le comportement de conduction des matériaux LAMOX dopé par le calcium, les mesures sont effectuées à des températures allant de 400 à 700 °C et des fréquences varient entre 10^6 Hz et 10^{-2} Hz en prenant 11 points par décade de fréquence sous air, à pression atmosphérique. L'amplitude du signal alternatif de la tension utilisée varie entre 10 et 100 mV, pour uniquement distinguer entre la **réponse de l'électrolyte et celle de l'électrode**. Les détails de la méthode se trouvent dans le chapitre IV.

La relation utilisée pour calculer la conductivité est décrite dans la partie théorique :

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{e}{S} \quad (\text{VI. 9})$$

Où R est la résistance, e l'épaisseur de la pastille de l'échantillon et S la surface de la pastille en contact avec l'électrode.

L'allure typique des diagrammes d'impédance des matériaux dopés par le calcium (LCM) enregistrés à 490 °C pour différentes amplitudes de tension sinusoïdale est représentée sur la Figure VI.13. La contribution du matériau (grains et joints de grains) est observée à hautes fréquences (supérieur à 10^3 Hz). Une grande contribution apparaît aux basses fréquences ($< 10^3$ Hz). Cette partie de basse fréquence évolue en fonction de l'amplitude, l'autre partie de haute fréquence est pratiquement constante. Ce sont des propriétés qui caractérisent, respectivement, la réponse de l'électrode et celle de l'électrolyte.

Un exemple typique des diagrammes Nyquist ($-Z''$, Z') du matériau LCM 20 est représenté sur la figure VI.14 pour les températures $T = 430, 460$ et 490 °C. On constate que le rayon des demi-cercles diminue considérablement au fur et à mesure que la température augmente traduisant une augmentation de la conductivité avec la température.

Le tracé d'Arrhenius pour les différentes compositions nous a permis d'évaluer les valeurs d'énergie d'activation correspondant à chaque composition (figure VI.15). Les valeurs calculées sont présentées dans le tableau VI.13

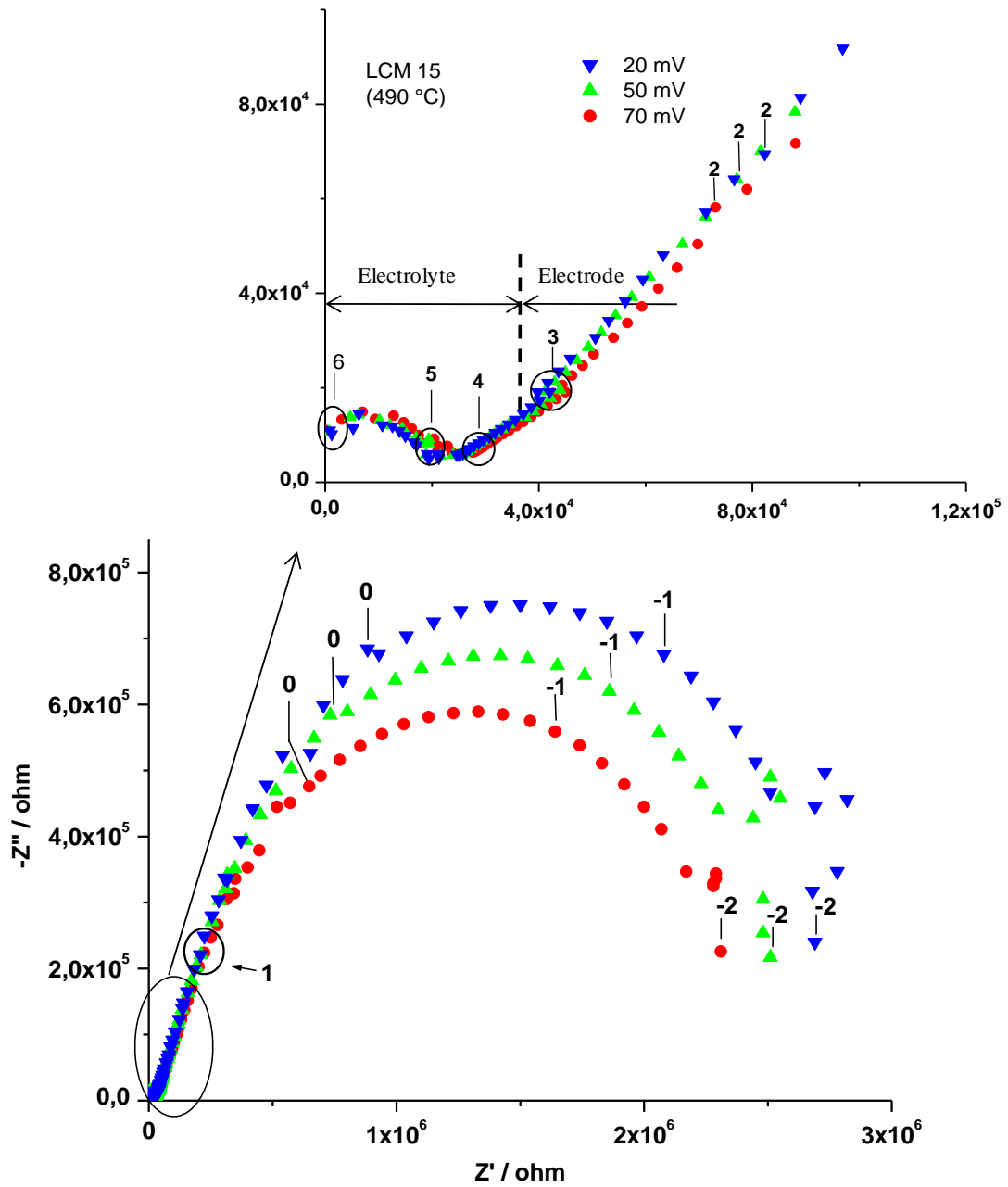


Figure VI. 13: Diagrammes d'impédance du matériau LCM 15 (15 mol% de Ca), enregistré à 490 °C sous air pour différentes amplitudes de signal. Le logarithme de la fréquence a été reporté sur le diagramme.

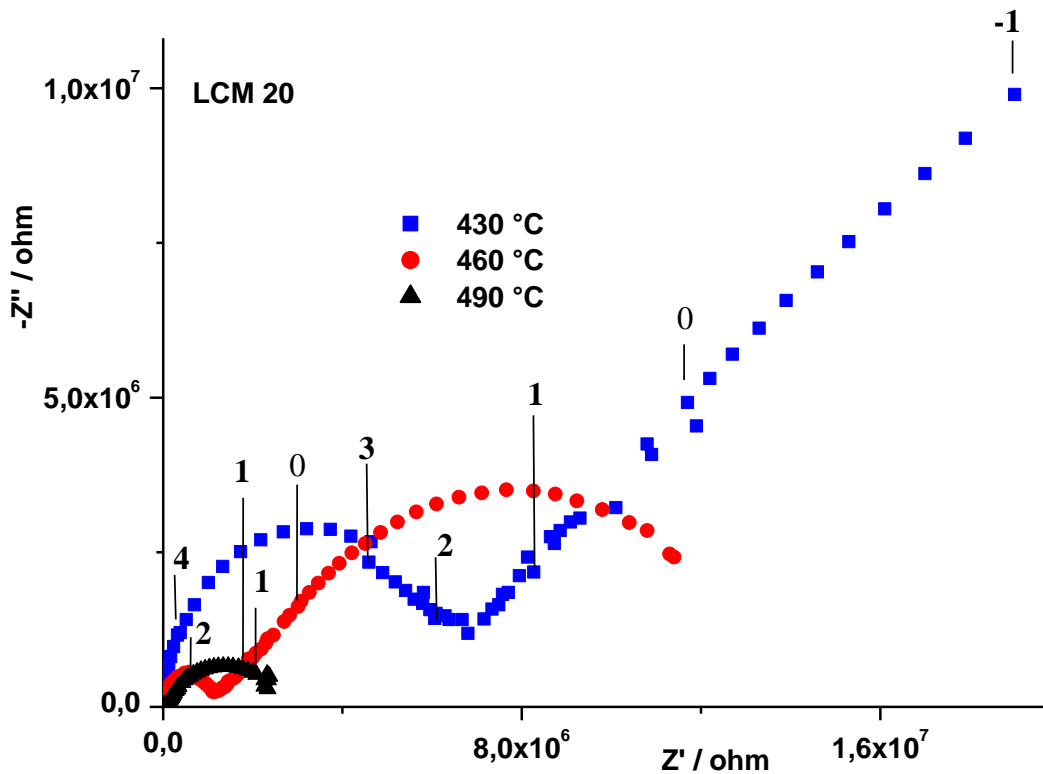


Figure VI. 14: Diagrammes d'impédance Du composé LCM 20 (20 % Ca), enregistré sous air pour différentes températures. Le logarithme de la fréquence a été reporté sur le diagramme.

La figure VI.15 montre que la variation de $\log(\sigma)$ en fonction de $10000/T$ est pratiquement linéaire pour toutes les compositions étudiées dans le domaine de températures de 400 à 700°C. Cependant, pour le matériau non dopé, LMO, il semble qu'il y ait une légère transition vers 853 °K (580 °C). C'est la transition structurale de la phase α -monoclinique vers la phase β -cubique [31]. Cette transition ne se produit pas avec les autres taux de dopage, ce qui signifie que l'introduction du calcium supprime la transition de phase.

Tableau VI. 13: Evolution de l'énergie d'activation en fonction du taux de dopage x en calcium.

Echantillon	LMO ($x = 0$)	LCM5 ($x=0,05$)	LCM10 ($x=0,10$)	LCM15 ($x=0,15$)	LCM20 ($x=0,20$)
Energie d'activation E_a (eV)	$1,77\pm 0,07$	$1,33\pm 0,03$	$1,72\pm 0,05$	$1,62\pm 0,05$	$1,77\pm 0,05$

D'après les valeurs du tableau VI.13 et la figure VI.15, on remarque que le matériau non dopé possède une grande valeur d'énergie d'activation. Avec l'introduction du calcium, l'énergie d'activation diminue. Cependant, l'énergie d'activation augmente en fonction du taux de dopage. A un taux de dopage élevé ($x=20$), cette énergie devient égale à la valeur correspondante au matériau non dopé. Du point de vue cinétique, on peut dire que le composé dopé à 5 % ($x = 0,05$) est plus

favorable car, il possède la plus basse valeur d'énergie d'activation (1,33 eV). C'est une valeur conforme à l'énergie d'activation rapportée dans la littérature pour la diffusion de l'oxygène dans la céramique oxyde dopé par le calcium, qui est compris entre 0,98 et 1,44 eV [32]. Globalement, les valeurs d'énergie d'activation sont très proches de celles rapportées dans la littérature [33–36].

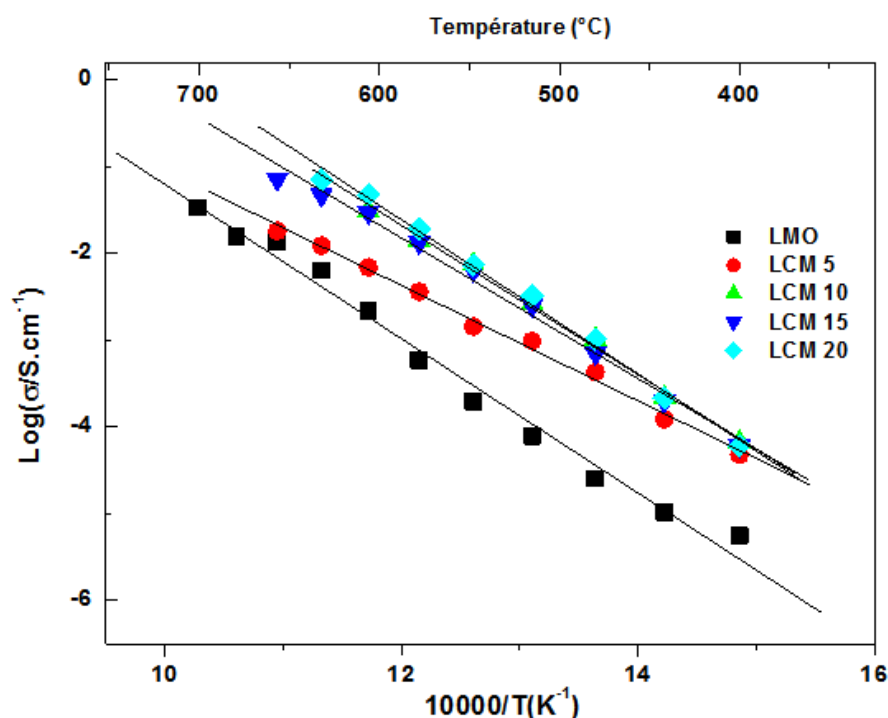


Figure VI. 15: Diagramme d'Arrhenius des conductivités des matériaux LCM.

D'autre part, pour mieux comprendre la propriété de conduction, nous avons tracé, dans la figure VI.16 (les valeurs sont dans l'annexe), la variation de la conductivité totale des matériaux LCM en fonction de la température et en fonction du taux de dopage. A basses température (< 510 °C), les courbes des conductivités sont superposables. A partir de 510 °C ces courbes divergent et le matériau non dopé, LMO, montre les plus basses valeurs de conductivité. Généralement, la conductivité augmente en fonction du taux de dopage. Toutefois, le dopage à 10 et à 15 % donne des valeurs des conductivités similaires. Parmi les composés dopés, le matériau à 5 % a des valeurs de conductivité basses, donc, il devrait avoir une grande valeur d'énergie d'activation. La réalité est différente, le composé à 5 % possède une plus petite valeur d'énergie d'activation (tableau VI. 13). Ceci est probablement due au fait que, le dopage par le calcium fait augmenter le nombre des vacances (les défauts) dans le réseau cristallin ce qui augmente la conductivité (le nombre des ions O^{2-} transportés à travers le matériau, d'une manière gênée, est plus important). A faible taux de dopage (5%), le nombre des vacances est plus bas, donc le nombre des ions oxydes qui travers le matériau facilement devient inférieur. Donc à 5 % la conductivité est cinétiquement favorable.

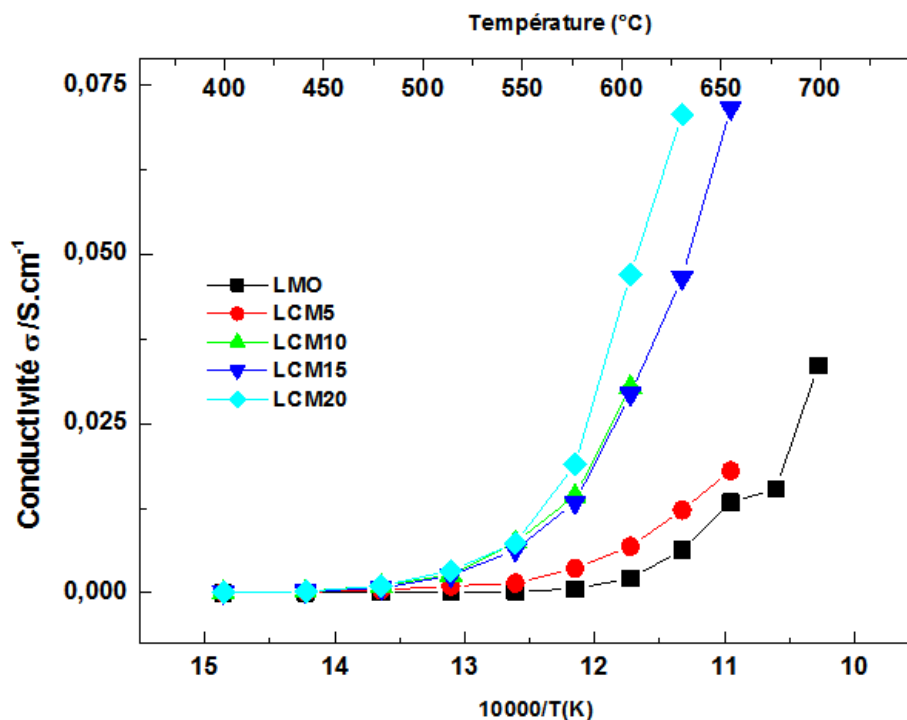


Figure VI. 16: Variation de la conductivité en fonction de la température taux de dopage

IV. Conclusion

L'étude par XPS du composé parent (non dopé ; LMO) nous a montré que le molybdène est prédominant dans la surface par rapport au lanthane. Le rapport entre ces deux éléments à la surface ($\text{Mo/La} = 1,15$) est plus grand que celui prédit par la stœchiométrie ($\text{Mo/La} = 1$). En outre, les énergies de liaison des pics les plus intenses ($\text{Mo } 3d_{5/2}$ et $\text{La } 3d_{5/2}$) indiquent que l'état d'oxydation des deux cations est Mo^{6+} et La^{3+} . L'examen de la région C 1s du carbone de contamination confirme l'absence de liaisons carbone-métal, ce qui signifie que le carbone est physiquement adsorbé à la surface. La déconvolution de la région O 1s de l'oxygène donne trois composantes; l'oxygène du réseau cristallin constitue une grande portion de l'ensemble de la région de l'oxygène. La quantité de l'oxygène du réseau cristallin par rapport à l'ensemble des cations La^{3+} et Mo^{6+} indique que la surface du matériau LMO possède un caractère nettement anionique.

Pour les matériaux dopés en Ca et Ba (LCM et LBM), l'analyse par XPS a montré aussi que la teneur en Mo à la surface est plus grande que celle de La à cause, d'une part, de la substitution d'une portion de La par Ca et Ba, et d'autre part la structure de polyèdre de La est plus grande que celle de Mo, ce qui facilite le déplacement de ce dernier vers la surface. Cependant, à haute teneur en dopants, la quantité du Mo est devenue plus faible, suite à l'apparition de phases secondaires, qui sont probablement restées emprisonnées dans le volume des matériaux. De plus, les quantités de calcium mesurées à la surface des matériaux sont plus petites que les valeurs attendues à partir des ingrédients utilisés dans la synthèse. Concernant le baryum, on peut dire que la stœchiométrie est

relativement plus respectée. Le tracé du pourcentage des dopants en fonction de la composition nominale montre une cassure à une composition de 0,15 ce qui justifie encore une fois la rétention des phases secondaires à l'intérieur des matériaux.

L'analyse des régions La 3d et Mo 3d a révélé que, les cations de lanthane et de molybdène sont dans leurs états d'oxydation caractéristiques conventionnels, 3+ et 6+, respectivement. Selon les positions des régions Mo 3d_{5/2} et en comparaison avec la littérature, les phases secondaires CaMoO₄ et BaMoO₄ sont absentes à la surface des deux systèmes LAMOXs. Aussi, l'examen de la région C 1s du carbone, dans les deux systèmes, indique l'absence totale de carbure et de carbonate de métal. Ceci est un bon signe de stabilité des matériaux en milieu réducteur, car les LAMOXs ont été largement utilisées comme des solutions électrolytes solides dans des piles à combustible pour l'oxydation de molécules carbonées, comme le méthane, qui produit CO, CO₂ et l'eau.

Les énergies de séparation, les rapports des intensités entre les pics satellites et principaux dans la région La 3d et les résultats de la déconvolution de la région O 1s de l'oxygène montrent que le caractère covalent de la liaison La–O augmente en fonction de la quantité du calcium tandis que le dopage par le baryum augmente le caractère ionique. Signalons également que l'oxygène constitue presque deux tiers de la surface des matériaux, mais sa quantité dans les systèmes LCM et LBM est plus grande que celle dans matériau non dopé (LMO). Ceci pourrait être rendu responsable d'éventuelles bonnes propriétés de conduction ionique que possèderaient ces matériaux dopés en Ca et Ba de.

L'étude par la spectroscopie d'impédance a montré, au moins pour les matériaux dopés par Ca, que la conductivité est améliorée par rapport au matériau non dopé, et augmente avec le taux de dopage, mais elle est cinétiquement favorable pour les taux de dopage inférieurs, ce qui est indiqué par les valeurs des énergies d'activation. Ces résultats corroborent les résultats de travaux antérieurs, et confirment que les LAMOX peuvent constituer de bons conducteurs ioniques, et être utilisés comme électrolytes dans les piles à combustible.

Références

- [1] I. Elliott, C. Doyle and J. D. Andrade, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 28 (1983) 303 – 316.
- [2] P. Datta, P. Majewski, F. Aldinger, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 1–8.
- [3] H. Hixson, P. M. A. Sherwood, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2643–2653.
- [4] T-Y. Jin, M. V. M. Rao, C-L. Cheng, D-S. Tsai, M-H. Hung, *Solid State Ionics*, 178 (2007), 367–374.
- [5] T. L. Barr, S. Seal, K. Wozniak, J. Klinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 181–186.
- [6] T. L. Barr, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 7 (1989) 1677–1683.
- [7] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben (Ed.): *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, by Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, (1992) pp 41, 140.
- [8] P. A. W. Vander Haide, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 151 (2006) 79–91.
- [9] A. Khaled, J.J. Pireaux, S. Khelili, *Acta Chim. Slov.* 59 (2012) 766–778.
- [10] F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux, P. Laccore, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2575–2580.
- [11] C. Tealdi, L. Malavasi, C. Ritter, G. Flor, G. Costa, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 603–610.
- [12] N. Gunasekaran, S. Rajadurai, J. J. Carberry, N. Bakshi, C. B. Alcock, *Solid State Ionics* 81 (1995) 243–249.
- [13] H. Hixson, P. M. A. Sherwood, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2643–2653.
- [14] T-Y. Jin, M. V. M. Rao, C-L. Cheng, D-S. Tsai, M-H. Hung, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 367–374.
- [15] V. S. Sastri, J. C. Bünzli, J. R. Perumareddi, V. Ramachandra Rao, G.V. S. Rayudu, *Modern Aspect of Rare Earths and their Complexes*, **chapitre 10**, Elsevier Science, (2003).
- [16] W.Y. Howng, R.J. Thorn, *J. Phys. Chem. Solids*, 41 (1980) 75–81.
- [17] S. Suga, S. Imada, T. Muro, T. Fukawa, T. Shishidou, Y. Tokura, Y. Moritomo, T. Miyahara, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 78 (1996) 283–286.
- [18] N. Mannella, A. Rosenhahn, A. Nambu, B.C. Sell, B.S. Mun, S.-H. Yang, S. Marchesini, M. Watanabe, K. Ibrahim, S.B. Ritchey, Y. Tomioka, C.S. Fadley, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 153 (2006) 37–57.
- [19] H. Taguchi, S. Yamada, M. Nagao, Y. Ichikawa, K. Tabata, *Mater. Res. Bul.* 37 (2002) 69 –76.
- [20] E. Talik, M. Kruczek, H. Sakowska, W. Szyrski, *J. Alloys Compd.* 361 (2003) 282–288.
- [21] E. Talik, A. Novoselov, M. Kulpa, A. Pajaczkowska, *J. Alloys Compd.* 321 (2001) 24–26.

- [22] N. Mannella, A. Rosenhahn, A. Nambu, B.C. Sell, B.S. Mun, S.-H. Yang, S. Marchesini, M. Watanabe, K. Ibrahim, S.B. Ritchey, Y. Tomioka, C.S. Fadley, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 153 (2006) 37–57.
- [23] D. Briggs, J.T. Grant (Ed.): *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, IM Publications and Surface Spectra Limited (2003) pp. 36.
- [24] P. Datta, P. Majewski, F. Aldinger, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 1–8.
- [25] D. A. Pawlak, M. Ito, M. Oku, K. Shimamura, T. Fukuda, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 504–507.
- [26] T. L. Barr (Ed.): *Modern ESCA, The Principles and Practice of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, CRC Press: Boca Raton, FL, (1994) pp 186–187.
- [27] H.-N. Im, M.-B. Choi, S.-Y. Jeon, S.-J. Song, *Ceram. Internat.* 37 (2011) 49–53.
- [28] X. Wu, J. Du, H. Li, M. Zhang, B. Xi, H. Fan, Y. Zhu, Y. Qian, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 3288–3295.
- [29] S. Rousseau, S. Loridant, P. Delichere, A. Boreave, J.P. Deloume, P. Vernoux, *Applied Catalysis B: Environmenta.* 88 (2009) 438–447.
- [30] D.T. Clark, A. Harrisson, *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 19 (1981) 1945–1955.
- [31] P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant, *Nature*, 404 (2000) 856–858.
- [32] X.P. Wang, Q.F. Fang, *Solid State Ionics*, 146 (2002) 185–193.
- [33] R. Subasri, D. Matusch, H. Nafe, F. Aldinger, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 129–137..
- [34] A. Selmi, G. Corbel, P. Lacorre, *Solid State Ionics* 177 (2006) 3051–3055.
- [35] D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, M. C. Martín Sedeño, P. Núñez, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 5219–5231.
- [36] D.M. Zhang, Z. Zhuang, Y.X. Gao, X.P. Wang, Q.F. Fang, *Solid State Ionics* 181 (2010) 1510–1515.

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à la synthèse, la caractérisation et l'étude par spectroscopie d'impédance de LAMOX ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) dopé par le calcium (Ca^{2+}) et le baryum (Ba^{2+}). L'objectif du dopage est double : la suppression de la transition de phase et avoir la forme β monoclinique la plus conductrice à température ambiante. Les caractérisations ont été principalement menées par l'imagerie électronique (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie de photoélectron des rayons X (XPS). La spectroscopie d'impédance (SI) a permis l'étude des propriétés de conduction ionique des matériaux LAMOXs préparés et caractérisés.

Le composé parent $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ est synthétisé avec succès par la méthode de co-précipitation, une méthode de chimie douce, suivie d'un traitement à haute température. L'analyse thermique a montré que le matériau se forme à partir de 600 °C. L'analyse par la spectroscopie infrarouge (FTIR) confirme la disparition, à hautes températures, des liaisons relatives aux précurseurs de départ. L'analyse par diffraction des rayons X montre bien que la phase du matériau est pure à 800 °C alors que la taille des cristallites et les valeurs de paramètre de maille sont comparables aux valeurs rapportées dans la littérature.

L'imagerie montre une forme condensée et compacte ce qui est confirmé par la BET, qui montre que les poudres des matériaux LCM et LBM ne sont pas poreux, pouvant avoir un impact très positif sur les propriétés de conduction (transport). La diffraction des rayons X montre que la phase α est totalement supprimée par le dopage, ce qui veut dire que les matériaux LCM et LBM présentent la forme β à température ambiante. En outre, la variation du paramètre de maille montre la limite d'insertion des dopants dans le réseau cristallin avoisinant $x = 0,1$.

L'étude par XPS du composé parent (non dopé ; LMO) nous a montré que le molybdène est prédominant à la surface par rapport au lanthane. Le rapport entre ces deux éléments à la surface ($\text{Mo}/\text{La} = 1,15$) est plus grand que celui prédit par la stœchiométrie ($\text{Mo}/\text{La} = 1$). En outre, les énergies de liaison des pics les plus intenses ($\text{Mo } 3d_{5/2}$ et $\text{La } 3d_{5/2}$) indiquent que l'état d'oxydation des deux cations est Mo^{6+} et La^{3+} respectivement.

L'examen de la région C 1s du carbone de contamination confirme l'absence de liaisons carbone-métal (carbure) et de carbonate de métal, ce qui signifie que le carbone est physiquement adsorbé à la surface. Ceci est un bon signe de stabilité des matériaux en milieu réducteur, car les LAMOXs ont été largement utilisés comme des solutions électrolytes solides dans des piles à combustible pour l'oxydation de molécules carbonées, comme le méthane, qui produit CO , CO_2 et l'eau.

La déconvolution de la région O 1s de l'oxygène donne trois composantes. L'oxygène du réseau cristallin constitue une grande portion de l'ensemble de la région de l'oxygène. La quantité

de l'oxygène du réseau cristallin par rapport à l'ensemble des cations La^{3+} et Mo^{6+} indique que la surface du matériau LMO possède un caractère plutôt anionique.

L'analyse par XPS a montré aussi que, pour les matériaux dopés en Ca et Ba (LCM et LBM), la teneur de Mo à la surface est plus grande que celle de La à cause, d'une part, de la substitution d'une portion de La par Ca et Ba, et d'autre part la structure de polyèdre de La est plus grande que celle de Mo, ce qui facilite le déplacement de ce dernier vers la surface. Cependant, à haute teneur en dopants, la quantité de Mo devient plus faible, suite à l'apparition de phases secondaires, qui sont probablement restées emprisonnées dans le volume des matériaux. De plus, les quantités de calcium mesurées à la surface des matériaux sont plus petites que les valeurs attendues à partir des ingrédients utilisés dans la synthèse. Concernant le baryum, on peut dire que la stœchiométrie est relativement plus respectée. Le tracé du pourcentage des dopants en fonction de la composition nominale montre une cassure à $x = 0,15$ ce qui justifie, encore une fois, la rétention des phases secondaires à l'intérieur des matériaux. Selon les positions des régions Mo $3d_{5/2}$ et en comparaison avec la littérature, les phases secondaires CaMoO_4 et BaMoO_4 sont absentes de la surface des deux systèmes LAMOX.

Les énergies de séparation, les rapports en intensités entre les pics, satellites et principaux, dans la région La 3d et les résultats de la déconvolution de la région O 1s de l'oxygène montrent que le caractère covalent de la liaison La–O augmente en fonction de la quantité du calcium, tandis que le dopage par le baryum renforce le caractère ionique. Signalons également que l'oxygène constitue presque deux tiers de la surface des matériaux, mais sa quantité dans les systèmes LCM et LBM est plus grande que dans le matériau non dopé (LMO). Peut être c'est ce qui donnent aux matériaux dopés par Ca et Ba de bonnes propriétés de conduction ionique.

Enfin, l'étude par XPS s'est révélée incontournable et très efficace pour l'étude de la surface de nos matériaux et l'importance des résultats obtenus pour la prédiction des propriétés qu'ils pourraient posséder, à savoir, les états d'oxydation des différents cations présents à la surface et leurs pourcentages relatifs, la nature des liaisons carbone-métal (présence ou non de carbure, ce qui donne une idée sur la stabilité du matériau en milieu réducteur) et métal-oxygène (caractère ionique ou covalent)...etc.

L'étude par XPS nous a poussés à utiliser la spectroscopie d'impédance dans l'étude des propriétés de nos matériaux. En effet, elle montre, au moins pour les matériaux dopés par Ca, que la conductivité est améliorée par rapport au matériau non dopé, et augmente avec le taux de dopage, mais elle est cinétiquement favorable pour les taux de dopage inférieurs, ce qui est indiqué par les valeurs des énergies d'activation. Ces résultats corroborent les résultats de travaux antérieurs, et

confirment que les LAMOX peuvent constituer de bons conducteurs ioniques, et être utilisés comme électrolytes dans les piles à combustible.

En perspectives, nous envisageons de continuer cette étude sur le système LBM par la spectroscopie d'impédance, afin de comparer les résultats escomptés avec ceux obtenus avec le système LCM, et d'approfondir l'étude électrochimique des deux systèmes.

Nous envisageons également de faire le dopage de LAMOX par le strontium pour substituer le lanthane, et de substituer le molybdène par d'autres cations équivalents.

ANNEXE

Calculs déduites de l'analyse par DRX pour le calcul de tailles des cristallites par la méthode de Williamson–Hall.

LCM 0.05

<i>hkl</i>	111	200	210	211	221	311	321
2θ	21,58	24,97	27,98	30,67	37,78	41,94	47,62
$B \times 10^3$ (rad)	3,521	2,286	3,639	3,501	4,192	4,056	5,307
$\frac{\sin\theta}{\lambda}$	1,214	1,402	1,567	1,715	2,099	2,321	2,618
$\frac{B \cos\theta}{\lambda} \times 10^2$	2,243	1,447	2,292	2,189	2,572	2,456	3,149

$\lambda = 0,15418 \text{ nm}$

LCM 0.1

<i>hkl</i>	111	200	210	211	221	311	321
2θ	21,50	24,86	27,85	30,56	37,67	41,83	47,49
$B \times 10^3$ (rad)	3,227	2,227	3,070	3,824	3,999	4,035	5,193
$\frac{\sin\theta}{\lambda}$	1,209	1,396	1,560	1,709	2,093	2,315	2,611
$\frac{B \cos\theta}{\lambda} \times 10^2$	2,056	1,410	1,932	2,392	2,454	2,444	3,083

LCM 0.15

<i>hkl</i>	111	200	210	211	221	311	321
2θ	21,51	24,90	27,89	30,61	37,70	41,86	47,53
$B \times 10^3$ (rad)	3,505	2,137	2,282	4,095	4,835	4,213	5,415
$\frac{\sin\theta}{\lambda}$	1,210	1,398	1,563	1,712	2,095	2,317	2,613
$\frac{B \cos\theta}{\lambda} \times 10^2$	2,233	1,353	1,436	2,561	2,967	2,552	3,214

LCM 0.20

<i>hkl</i>	111	200	210	211	221	311	321
2θ	21,56	24,95	27,94	30,65	37,77	41,91	47,56
$B \times 10^3$ (rad)	2,800	2,014	3,006	3,959	4,137	4,850	5,065
$\frac{\sin\theta}{\lambda}$	1,213	1,401	1,565	1,714	2,099	2,319	2,615
$\frac{B \cos\theta}{\lambda} \times 10^2$	1,784	1,275	1,892	2,476	2,538	2,937	3,006

LBM 0.05

<i>hkl</i>	111	200	210	211	221	311	321
2θ	21,55	24,92	27,91	30,62	37,74	41,87	47,51
$B \times 10^3$ (rad)	2,864	3,794	2,804	3,051	2,714	3,667	3,996
$\frac{\sin\theta}{\lambda}$	1,212	1,399	1,564	1,712	2,097	2,317	2,612
$\frac{B\cos\theta}{\lambda} \times 10^2$	1,824	2,402	1,764	1,908	1,665	2,221	2,372

LBM 0.1

<i>hkl</i>	111	200	210	211	221	311	321
2θ	21,58	24,97	27,97	30,56	37,67	41,83	47,49
$B \times 10^3$ (rad)	3,293	2,014	3,243	3,781	3,839	3,955	5,147
$\frac{\sin\theta}{\lambda}$	1,214	1,402	1,567	1,709	2,093	2,315	2,611
$\frac{B\cos\theta}{\lambda} \times 10^2$	2,098	1,275	2,041	2,365	2,356	2,396	3,055

LBM 0.15

<i>hkl</i>	111	200	210	211	221	311	321
2θ	21,59	24,93	27,90	30,62	37,71	41,83	47,48
$B \times 10^3$ (rad)	2,332	3,530	3,513	3,428	5,221	4,706	3,760
$\frac{\sin\theta}{\lambda}$	1,214	1,399	1,563	1,712	2,096	2,315	2,611
$\frac{B\cos\theta}{\lambda} \times 10^2$	1,485	2,235	2,211	2,144	3,204	2,851	2,232

LBM 0.2

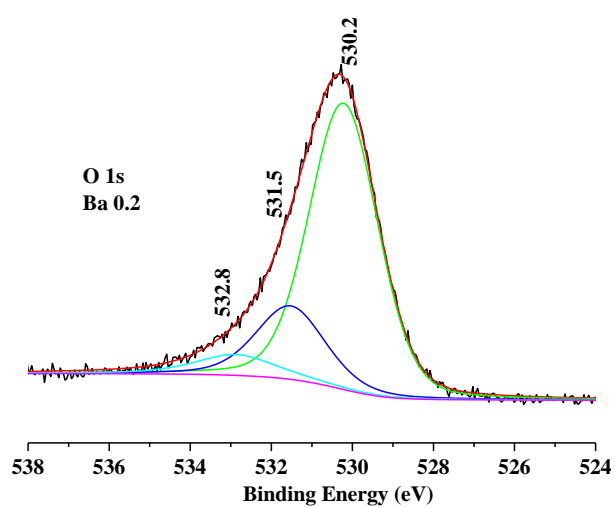
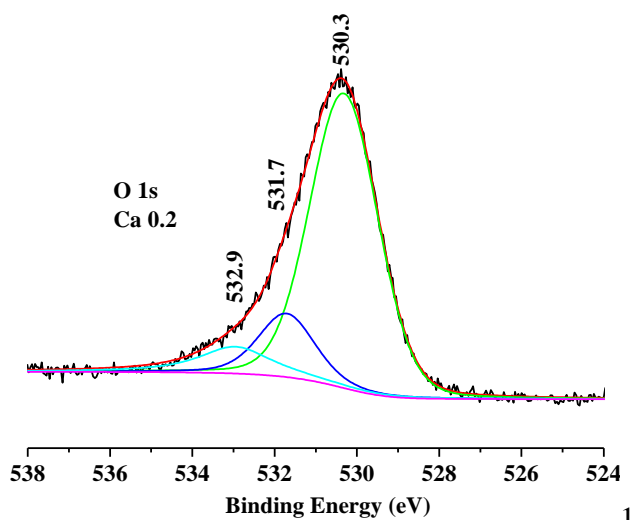
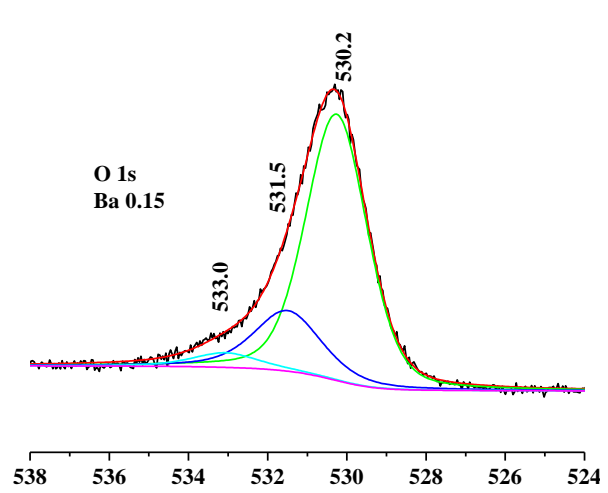
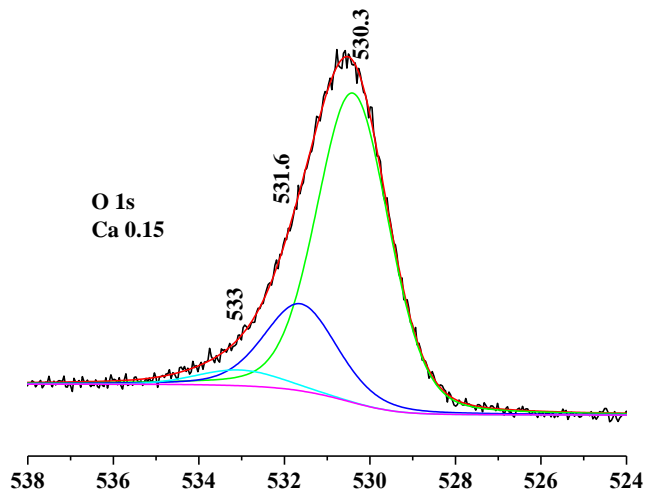
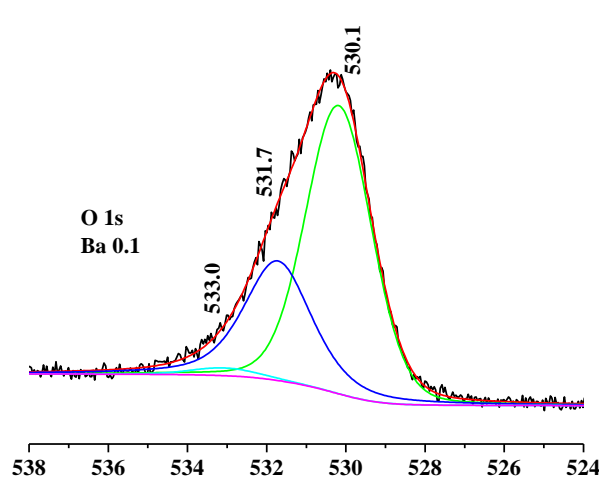
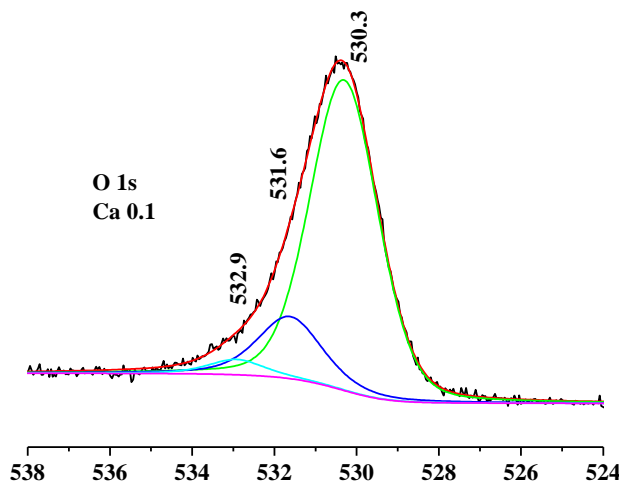
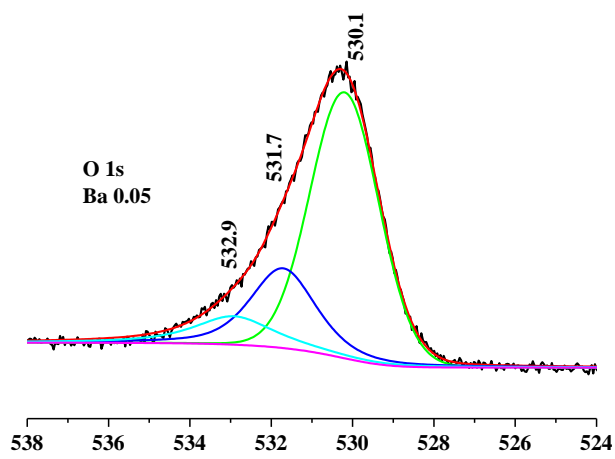
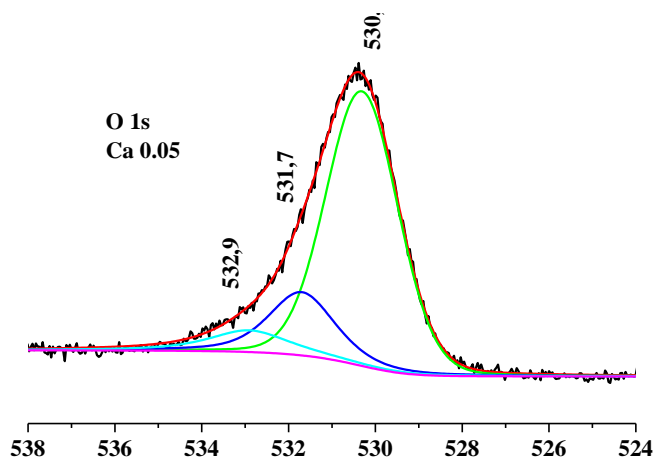
<i>hkl</i>	111	200	210	211	221	311	321
2θ	21,46	24,81	27,78	30,49	37,56	41,70	47,35
$B \times 10^3$ (rad)	2,852	1,832	2,430	2,271	2,446	2,383	3,308
$\frac{\sin\theta}{\lambda}$	1,207	1,393	1,557	1,705	2,088	2,308	2,604
$\frac{B\cos\theta}{\lambda} \times 10^2$	1,817	1,160	1,529	1,421	1,502	1,444	1,964

Paramètre de maille selon la relation de **Bragg et Debye-Scherrer**

LCM 0.05 (a = 0.71514 nm)			
hkl	$h^2+k^2+l^2$	θ (°)	$\sin^2\theta$
111	3	10,79	0,03504
200	4	12,48	0,04673
210	5	13,99	0,05844
211	6	15,33	0,06994
221	9	18,89	0,10481
311	11	20,97	0,12807
321	14	23,81	0,16297
LCM 0.1 (a = 0.71638 nm)			
hkl	$h^2+k^2+l^2$	θ (°)	$\sin^2\theta$
111	3	10,75	0,03479
200	4	12,43	0,04633
210	5	13,92	0,05791
211	6	15,28	0,06945
221	9	18,83	0,10422
311	11	20,91	0,12743
321	14	23,74	0,16214
LCM 0.15 (a = 0.71607 nm)			
hkl	$h^2+k^2+l^2$	θ (°)	$\sin^2\theta$
111	3	10,755	0,03482
200	4	12,45	0,04647
210	5	13,94	0,05807
211	6	15,30	0,06967
221	9	18,85	0,10438
311	11	20,93	0,12761
321	14	23,76	0,16239
LCM 0.2 (a = 0.71576 nm)			
hkl	$h^2+k^2+l^2$	θ (°)	$\sin^2\theta$
111	3	10,78	0,03498
200	4	12,47	0,04666
210	5	13,97	0,05828
211	6	15,32	0,06985
221	9	18,88	0,10476
311	11	20,95	0,12790
321	14	23,78	0,16259

LBM 0.05 (a = 0.71638 nm)			
hkl	$h^2+k^2+l^2$	θ (°)	$\sin^2\theta$
111	3	10,77	0,03495
200	4	12,46	0,04655
210	5	13,95	0,05815
211	6	15,31	0,06971
221	9	18,87	0,10460
311	11	20,93	0,12766
321	14	23,75	0,16226
LBM 0.1 (a = 0.71762 nm)			
hkl	$h^2+k^2+l^2$	θ (°)	$\sin^2\theta$
111	3	10,79	0,03504
200	4	12,48	0,04673
210	5	13,98	0,05840
211	6	15,28	0,06945
221	9	18,83	0,10422
311	11	20,91	0,12743
321	14	23,74	0,16214
LBM 0.15 (a = 0.71699 nm)			
hkl	$h^2+k^2+l^2$	θ (°)	$\sin^2\theta$
111	3	10,79	0,03507
200	4	12,46	0,04658
210	5	13,95	0,05811
211	6	15,31	0,06971
221	9	18,85	0,10444
311	11	20,85	0,12761
321	14	23,74	0,16207
LBM 0.2 (a = 0.71855 nm)			
hkl	$h^2+k^2+l^2$	θ (°)	$\sin^2\theta$
111	3	10,78	0,03466
200	4	12,47	0,04614
210	5	13,97	0,05762
211	6	15,32	0,06914
221	9	18,88	0,10364
311	11	20,95	0,12668
321	14	23,78	0,16124

Pics déconvolus de la région O 1s de l'oxygène pour tous les matériaux des deux systèmes LCM et LBM



Résultats de déconvolution des régions de carbone de contamination C 1s, dans tous les matériaux des deux systèmes LCM et LBM.

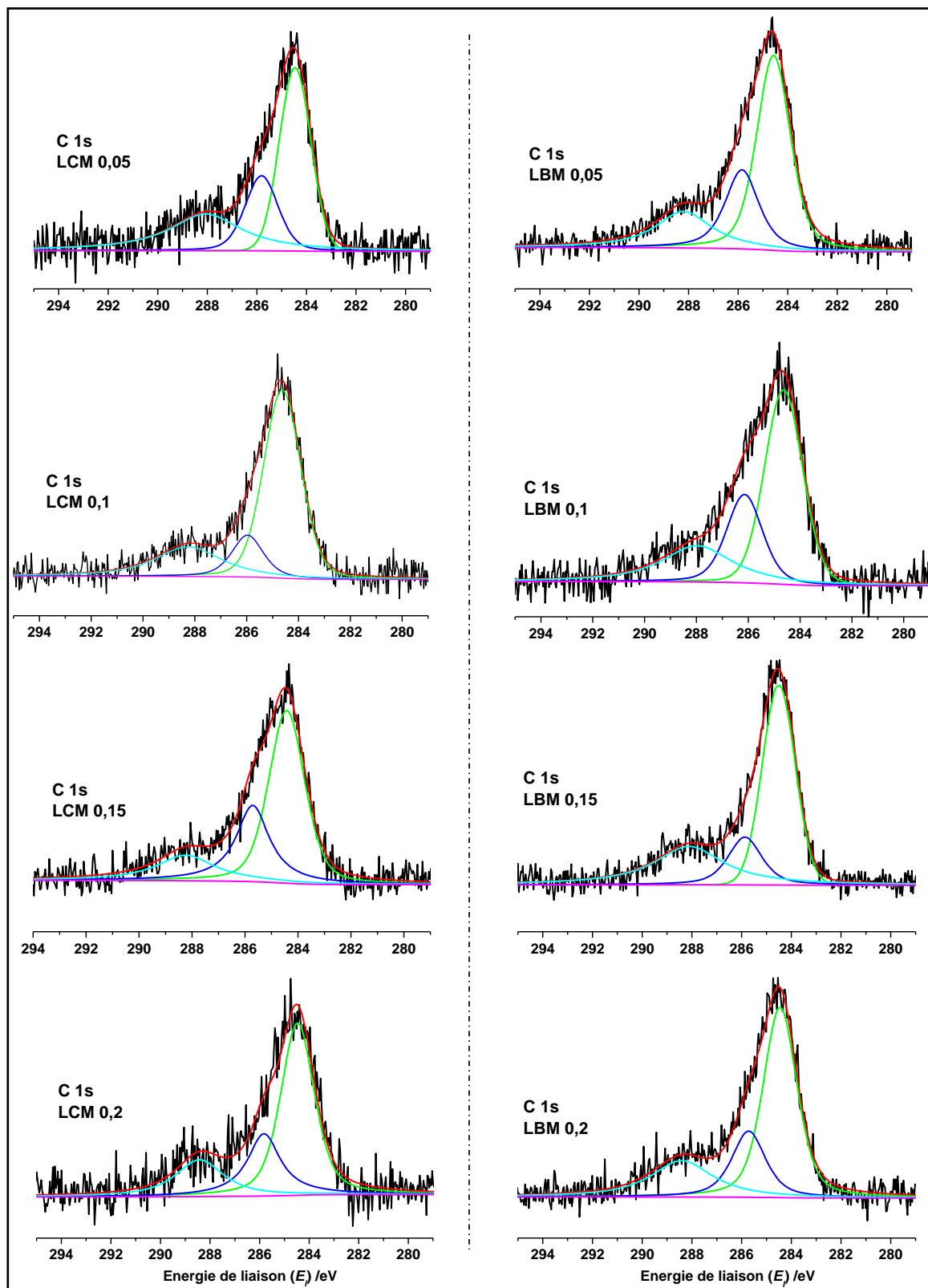
Matériau	Position (E_l) / eV	FWHM	Intensité	%
LCM 0,05	284,61	1,5	412,58	62,20
	285,80	1,6	168,76	25,44
	288,07	3,5	82,045	12,36
LCM 0,1	284,63	1,6	747,00	77,89
	285,96	1,6	114,96	11,98
	288,26	2,0	97,08	10,12
LCM 0,15	284,55	1,6	579,75	62,88
	285,75	1,5	256,40	27,82
	288,20	2,6	85,78	9,30
LCM 0,2	284,50	1,6	376,01	63,49
	285,82	1,5	135,98	22,96
	288,40	2,3	80,25	13,55
LBM 0,05	284,60	1,6	884,52	62,79
	285,85	1,6	358,48	25,45
	288,20	2,7	165,76	11,76
LBM 0,1	284,63	1,6	591,68	67,18
	286,14	1,4	203,52	23,11
	287,97	3,8	85,42	9,7
LBM 0,15	284,58	1,6	771,50	69,86
	285,86	1,6	184,43	16,70
	288,12	3,3	148,50	13,44
LBM 0,2	284,50	1,6	703,08	65,00
	285,71	1,6	244,54	22,60
	288,40	2,9	134,16	12,40

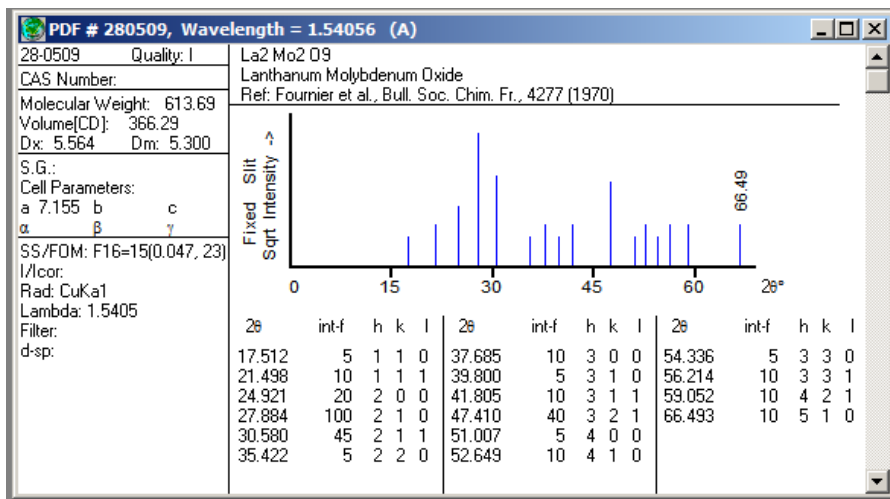
Variation de la conductivité totale en fonction de l'inverse de la température

La conductivité σ / S. cm ⁻¹					
10000/T (K ⁻¹)	LCM 0	LCM 5	LCM 10	LCM 15	LCM 2
14,85884	5,62177E-6	4,78457E-5	6,62486E-5	6,03902E-5	6,05832E-5
14,22475	1,04218E-5	1,22932E-4	2,18008E-4	1,97192E-4	2,14709E-4
13,64256	2,5239E-5	4,27951E-4	0,00102	7,03099E-4	0,00102
13,10616	7,8303E-5	9,75075E-4	0,00266	0,00252	0,00326
12,61034	1,96492E-4	0,00143	0,00748	0,00636	0,00735
12,15067	5,84748E-4	0,00361	0,01429	0,01338	0,01894
11,72333	0,00216	0,00686	0,0304	0,02939	0,04706
11,32503	0,00631	0,01223		0,04658	0,07072
10,9529	0,01336	0,01803		0,0717	
10,60445	0,01536				
10,27749	0,03352				

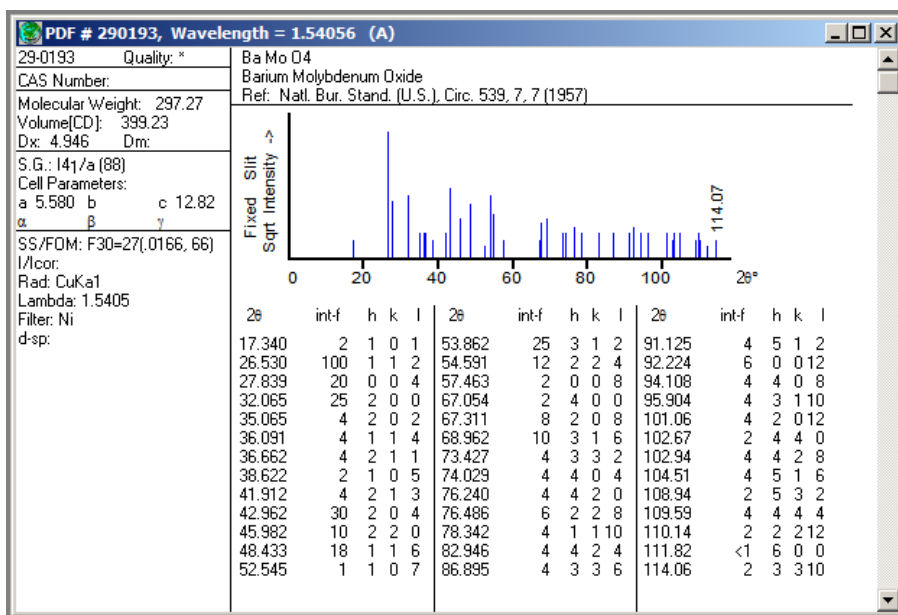
E= Exponentiel.

Pics déconvolués de la région d carbone de contamination C 1s pour tous les matériaux des deux systèmes LCM et LBM

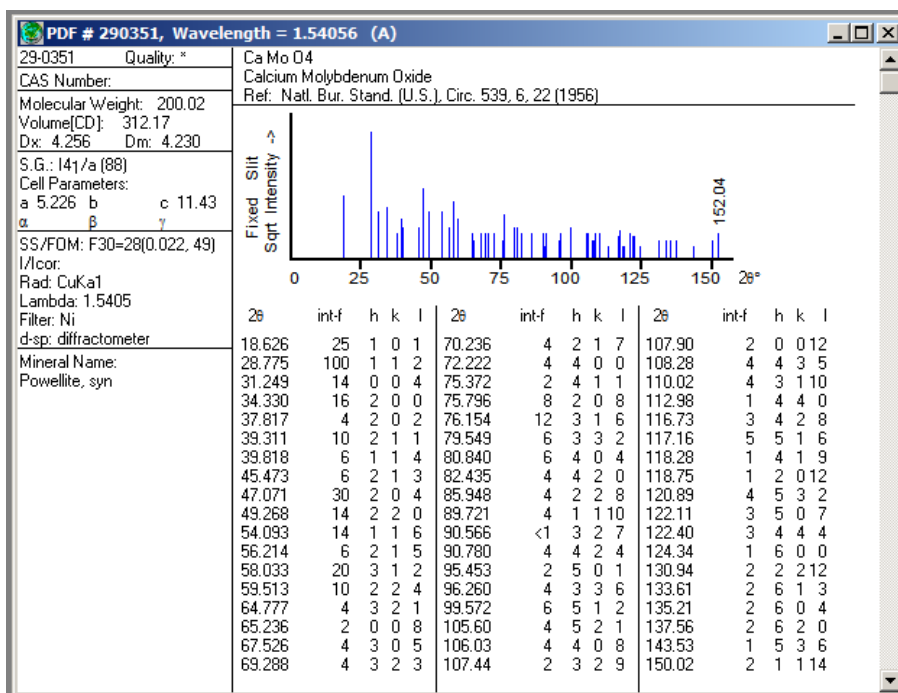




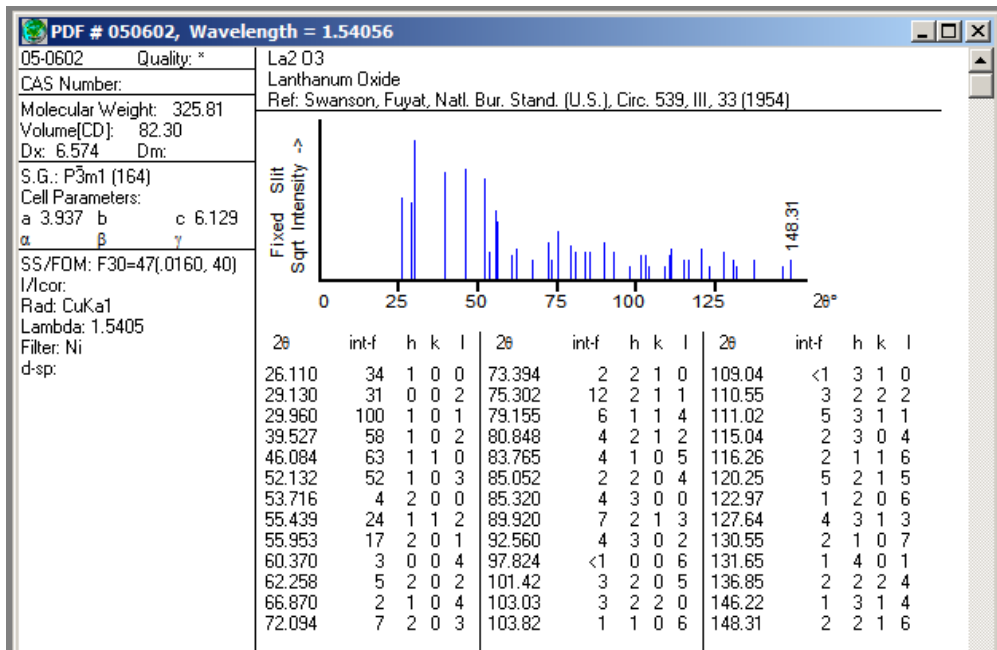
Fichier JCPDS de la phase La₂Mo₂O₉



Fichier JCPDS de la phase BaMoO₄



Fichier JCPDS de la phase CaMoO₄



Fichier JCPDS de la phase La₂O₃