

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

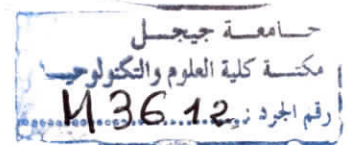


UNIVERSITE de JIJEL



Département de Génie des Procédés

7/20/17
16/11/17
**PROJET DE FIN
D'ETUDE**



En vue de l'obtention du Diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des matériaux

Présenté par :

BOULAICHE Khaled et HEMICI Fakhreddine



Thème

Effet de la substitution sur les propriétés structurels d'une phase pyrochlore

Devant le jury :

Président : *Nabil MHAMDIUUA* Maitre de conférence B université Jijel

Devant le jury : *Yazid BOUDJADJA* Maitre de conférence B université Jijel

Encadreur : *Dr. N. BOUNAR* Maitre de conférence A. Habilité université Jijel

« Promotion 2017 »

Remerciement

*Nous remercions Allah notre créateur, de nous avoir
donné la force d'accomplir ce travail*

*Nous exprimons notre grande reconnaissance à notre
encadreur*

Dr : Bounar Nedjmeddine

*Pour sa générosité, ses orientations bénéfiques et
indispensables*

Nous tenons à remercier

*Les membres de jury pour leur honorable présence et
pour leur contribution effective*

Dans l'enrichissement de ce mémoire.

Un grand merci aussi à

Melle fatima Malit et Melle farah laamara

Qui nous accompagne au cours de notre travail

Nous tenons à remercier

*Mes très chers parents, mes remerciements sont
difficiles à exprimer*

Sans eux ce travail n'aurait jamais vu le jour



DEDECACE

Tous d'abord je remercie Allah le tout puissant de nous avoir donné la volonté et nous aidé à accomplir ce travail.

C'est avec un immense plaisir que je dédie ce modeste travail a :

Mon père Djamel pour toi maman Halima

Pour ta bonne éducation, pour tes aides morale et encouragement

Mon frère : Haroun

Ma sœur : Sara

Ma grande famille

Mon binôme : Boulaiche Khaled

Mes amis : Badro, Allawa, Rafik, Oussama.

Tous les étudiants de génie des procédés

Fakhreddine



Merci 



DEDECACE

Tous d'abord je remercie Allah le tout puissant de nous avoir donné la volonté et nous aidé à accomplir ce travail.

C'est avec un immense plaisir que je dédie ce modeste travail a :

*Mon père Mohamed pour toi maman Fatima
Pour ta bonne éducation, pour tes aides morale et encouragement*

Mes frères : Daoud, Haroun, said, nafaa, mohcen

Mes sœurs : Marbouha, Souad, Meriem

Ma grande famille

Mon binôme : Hemicci Fakhreddine

Mes amis : Badro, Allawa, Rafik, Oussama.

Tous les étudiants de génie des procédés

Khaled

Merci





Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Notion de la cristallographie

I -Notion de la cristallographie	3
I-1-Liaison chimique dans les cristaux.....	3
I-2- Relation entre structure et propriétés	3
I-3- Les différents types de liaisons et leur influence sur les structures	4
I-4-Structure ionique	9
I-5- Notion de coordination.....	9
I-5-1-Condition de stabilité	10
I-5-2- Exemple de structures binaires	14
I-5-3- Exemple de structures ternaires.....	18

Chapitre II : Structures pyrochlores

II-Structures pyrochlores.....	21
II-1-Introduction	21
II-2-Description de la structure	21
II-3- Description basée sur les deux sous-réseaux [B ₂ O ₆] et [A ₂ O']	26
II-4-Les différents types de pyrochlores.....	28
II-5- Quelques exemples de phases pyrochlores existantes.....	30
II-6-Propriétés des pyrochlores	30
II-7-Propriétés de conductivité anionique des oxydes pyrochlores.....	31
II-8-Les défauts de la structure.....	32
II-9- L'utilisation des pyrochlores.....	32

Chapitre III : synthèse et caractérisation

III-synthèse et caractérisation.....	36
III-1-Méthode de préparation	36
III-1-1-Introduction	36
III-1-2-Synthèse par voie solide.....	36
III-1-2-1- La voie solide par calcination	36
III-1-2-2-La voie solide par activation mécanique (broyage sec)	36
III-1-3-Synthèse par voie humide	38
III-1-3-1-Par voie hydrothermale	38
III-1-3-2- Synthèse par Co-précipitation	39
III-1-3-3-Méthode sol-gel	39
III-2- Méthode de Caractérisation	41
III-2-1- La Diffraction des RX	41
III-2-1-1- Introduction	41
III-2-1-2-Nature des rayons X.....	41
III-2-1-3-Principe	42
III-2-1-4- Loi de Bragg.....	43
III-2-1-5-Diffraction de rayons X sur poudres	44
III-2-1-6- Méthodes d'identification des phases.....	47
III-2-1-7-Décalage des pics.....	48

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV-Résultats et discussions	50
IV-1- Synthèse des phases	51
IV-1-1-préparation des phases substituées	51

IV-2-Analyse structurale	55
IV-2-1- Caractérisation par diffraction des rayons X	55
IV-3-Traitement des résultats.....	55
IV-3-1-Logiciel Celref.....	55
IV-3-2-Logiciel Winplotr	56
IV-4-Etude des spectres et interprétation.....	57
IV -4-1- La phase originale.....	58
IV -4-2- Les phases substituées.....	61
Conclusion générale	

Liste des tableaux



Liste des Tableaux

Tableau 1 :	Comparaison entre les liaisons précédentes	8
Tableau 2 :	Relation entre R cation / R anion et la coordination	10
Tableau 3 :	valeurs limites du rapport entre les rayons	12
Tableau 4 :	Coordonnées atomiques de la structure fluorine	23
Tableau 5 :	Comparaison entre la structure fluorine et celle des pyrochlores	25
Tableau 6 :	Quelques exemples de phases pyrochlores existantes	30
Tableau 7 :	Quantités des composés de départ utilisées dans l'élaboration	54
Tableau 8 :	Comparaisons des positions de spectre de Gd ₂ Sn ₂ O ₇ avec sa fiche JCPDS	59
Tableau 9 :	Résultats d'affinement du composé Gd ₂ Sn ₂ O ₇	60
Tableau 10 :	Résultats d'affinement du composé Gd _{1.95} Sr _{0.05} Sn ₂ O _{6.975}	62
Tableau 11 :	Résultats d'affinement du composé Gd _{1.9} Sr _{0.1} Sn ₂ O _{6.95}	64
Tableau 12 :	Résultats d'affinement du composé Gd _{1.85} Sr _{0.15} Sn ₂ O _{6.925}	66
Tableau 13 :	Résultats d'affinement du composé Gd _{1.8} Sr _{0.20} Sn ₂ O _{6.9}	68
Tableau 14 :	Résultats d'affinement du composé Gd _{1.75} Sr _{0.25} Sn ₂ O _{6.875}	70
Tableau 15 :	Résultats d'affinement du composé Gd _{1.7} Sr _{0.30} Sn ₂ O _{6.85}	72
Tableau 16 :	Résultats d'affinement du composé Gd _{1.65} Sr _{0.35} Sn ₂ O _{6.825}	74
Tableau 17 :	Résultats d'affinement du composé Gd _{1.6} Sr _{0.40} Sn ₂ O _{6.8}	76
Tableau 18 :	Résultats d'affinement du composé Gd _{1.55} Sr _{0.45} Sn ₂ O _{6.775}	78
Tableau 19 :	Résultats d'affinement du composé Gd _{1.5} Sr _{0.50} Sn ₂ O _{6.75}	80
Tableau 20 :	Récapitulatif de la variation et du volume en fonction du taux de substitution.....	81

Liste des figures

Liste des Figures

Figure 1 :	Exemple de la liaison ionique.....	4
Figure 2 :	Exemple de la liaison covalente.....	5
Figure 3 :	Exemple de la liaison métallique.....	6
Figure 4 :	Polyèdres de coordination.....	12
Figure 5 :	(a) Maille élémentaire de CsCl. (b) une façon de décrire la structure CsCl.....	14
Figure 6 :	Deux représentations de la maille élémentaire de NaCl.....	15
Figure 7 :	Maille élémentaire de CaF ₂	15
Figure 8 :	La maille élémentaire du rutile (un allotrope de TiO ₂).....	16
Figure 9 :	(a) La maille élémentaire de cristobalite SiO ₂ . (b) représentation habituelle de la structure de diamant.....	17
Figure 10 :	(a) Une représentation de la maille élémentaire de la Pérovskite (CaTiO ₃), (b) l'ion Ca ⁺² est dodécacoordiné par rapport aux ions O ₂	18
Figure 11 :	Structure de type spinelle.....	19
Figure 12 :	Structures pyrochlores et ces coordinences.....	22
Figure 13 :	La maille élémentaire des fluorines.....	23
Figure 14 :	Projection de la structure de CaF ₂ selon la direction [001] (à gauche), représentation des polyèdres de calcium dans la structure CaF ₂ (à droite).....	23
Figure 15 :	Une partie de la maille élémentaire des pyrochlores.....	24
Figure 16 :	Comparaison entre les structures pyrochlores et fluorine.....	25
Figure 17 :	Sous-réseau [A ₂ O'] de type anti-cristobalite.....	26
Figure 18 :	(a) Enchaînement des motifs " M ₃ O ₁₅ " par l'intermédiaire d'octaèdres MO ₆ suivant [111](b) cages "O ₁₈ " séparées par un goulot de six atomes d'oxygène au sein desquelles on trouve les ions du sous-réseau [A ₂ O'].....	27

Figure 19 :	Vue suivant l'axe [110] du mode d'empilement de type ABC des couches M3 O15 et MO3 au sein du réseau pyrochlore.....	27
Figure 20 :	Différentes étapes de synthèse par réaction à l'état solide	37
Figure 21 :	Principe de diffraction des rayons X.....	42
Figure 22 :	Conditions de diffraction de Bragg.....	43
Figure 23 :	Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan.....	44
Figure 24 :	Géométrie Bragg- Brentano expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion.....	45
Figure 25 :	La décarbonatation des produits de départ à 500°C, Frittage à 1000°C et à 1200°C.....	52
Figure 26 :	Les échantillons sous formes des pastilles.....	52
Figure 27 :	Fonctionnement des logiciels Winplotr et Celref.....	56
Figure 28 :	Représentations des diagrammes DRX en fonction de substitution X.....	57
Figure 29 :	Diagramme de DRX de l'échantillon Gd ₂ Sn ₂ O ₇	58
Figure 30 :	Diagramme de la phase Gd _{1.95} Sr _{0.05} Sn ₂ O _{6.975}	61
Figure 31 :	Diagramme de la phase Gd _{1.9} Sr _{0.1} Sn ₂ O _{6.95}	63
Figure 32 :	Diagramme de la phase Gd _{1.85} Sr _{0.15} Sn ₂ O _{6.925}	65
Figure 33 :	Diagramme de la phase Gd _{1.8} Sr _{0.20} Sn ₂ O _{6.9}	67
Figure 34 :	Diagramme de la phase Gd _{1.75} Sr _{0.25} Sn ₂ O _{6.875}	69
Figure 35 :	Diagramme de la phase Gd _{1.7} Sr _{0.30} Sn ₂ O _{6.85}	71
Figure 36 :	Diagramme de la phase Gd _{1.65} Sr _{0.35} Sn ₂ O _{6.825}	73
Figure 37 :	Diagramme de la phase Gd _{1.6} Sr _{0.40} Sn ₂ O _{6.8}	75
Figure 38 :	Diagramme de la phase Gd _{1.55} Sr _{0.45} Sn ₂ O _{6.775}	77
Figure 39 :	Diagramme de la phase Gd _{1.5} Sr _{0.50} Sn ₂ O _{6.75}	79
Figure 40 :	La variation des paramètres de maille en fonction de taux de substitution.....	82

Introduction

Générale

Introduction :

La science des matériaux est née de la nécessité d'acquérir la maîtrise des propriétés des matériaux par la connaissance des lois fondamentales qui régissent leur comportement. Elle a pour objectif d'établir les relations existant entre la composition et l'organisation atomique ou moléculaire, la microstructure et les propriétés macroscopique des matériaux. Cette science est complétée par la génie des matériaux qui s'occupent des procédés de la fabrication, de transformation et de mise en forme.

Les développements des procédés technologiques modernes font appel fortement aux nouveaux composés ayant des propriétés physiques remarquables. Les oxydes des métaux de transition occupent une place primordiale dans les applications industrielles en raison de leurs propriétés électriques ou magnétiques extraordinaires. Le changement d'état d'oxydation des oxydes et leurs configurations électroniques diverses sont à l'origine de leurs propriétés structurales, magnétiques et électriques.

Les oxydes pyrochlores (stœchiométriques) sont aujourd'hui considérés comme matériaux potentiels pour les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC) à la fois comme conducteurs mixtes (électroniques et ioniques) pour matériaux d'anode mais aussi comme conducteurs ionique purs pour matériaux d'électrolyte. Le mécanisme de conductivité ionique des atomes d'oxygènes repose sur la présence de lacunes inhérente à cette structure qui peut être apparentée à une structure de type fluorine lacunaire ordonnée. La création de lacunes anioniques supplémentaires pourrait donner lieu à une amélioration de ces propriétés

La conductivité ionique de ce type de matériaux peut être habituellement relié à la composition, la différence entre les dimensions des cations A et B, et la présence de lacune dans la structure.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés de l'influence de substitution de Gd^{3+} dans la phase pyrochlore $Gd_2Sn_2O_7$ par le Sr^{+2} sur les paramètres cristallins.

Ce travail s'organise en 4 chapitres

- ❖ Le premier chapitre comporte des notions de base en cristallographie.
- ❖ Le deuxième chapitre présente une description de la structure pyrochlore.
- ❖ Le troisième chapitre propose dans sa première partie, une présentation des principales méthodes de préparation des oxydes étudiés, dans la deuxième partie on parle sur la méthode de caractérisation par la diffraction des rayons X « DRX », la troisième partie propose une description de la phase étudiée.
- ❖ Le quatrième et dernier chapitre regroupe les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations.

La conclusion générale vient pour résumer l'ensemble des résultats.

Chapitre I

Généralité

Sur La

Cristallochimie

Chapitre I

Généralité Sur La Cristallochimie

Ce premier chapitre propose une présentation générale de la cristallochimie. Telle que les liaisons chimiques dans les cristaux (ionique, covalente, métallique, secondaire).

I - Notion de la cristallographie :

La cristallographie est une science qui a pris naissance au début du la découverte des rayons X. Elle a pour but d'élucider la relation entre la composition chimique et l'arrangement des atomes dans les cristaux. Dans un sens plus large, elle examine les relations entre les arrangements atomiques et les propriétés physiques des substances cristallisées. [1]

I-1-Liaison chimique dans les cristaux :

Les liaisons entre atomes assurent la cohésion du matériau et en particulier sa déformabilité, sa conductivité (thermique, électrique), ses propriétés magnétiques, sa fragilité, sa densité.

Pour les atomes dont l'électronégativité est bien marquée on peut prévoir a priori la nature probable de liaisons qui vont s'établir entre eux.

- Élément très électronégatif associe avec un élément très électropositif, exemple **NaCl**.
- Association d'éléments très électronégatifs, exemple **H₂O**.
- Association d'éléments très électropositifs, C'est le cas **des métaux**.
- Liaison réelles, les liaisons sont souvent **de types intermédiaires**.

I-2- Relation entre structure et propriétés :

La nature, l'intensité des liaisons, la situation des électrons dans le solide, influent beaucoup sur les propriétés physiques du matériau. En particulier l'énergie des liaisons conditionne la dureté, la température de fusion, la plasticité du matériau...La situation des électrons conditionne les propriétés électriques et optiques du matériau. [2]

I-3- Les différents types de liaisons et leur influence sur les structures :

La structure des matériaux est entièrement déterminée par les liaisons s'établissant entre atomes. Ces liaisons sont une manifestation d'interactions attractives entre atomes, dont l'origine est soit électrostatique (liaison ionique, liaison hydrogène), soit purement quantique (liaisons covalente et métallique, liaisons de type Van der Waal/London). Dans cette partie, nous présentons les différents types de liaisons et leurs signatures au niveau des structures atomiques.

I-3-a-Liaison ionique

Elle résulte de l'association d'ions positifs (cation) et d'ions négatifs (anions). C'est une liaison non orientée car le champ d'attraction entre les ions a une symétrie sphérique. On la rencontre dans les cristaux ioniques suivants :

- les halogénures alcalins : sel gemme Na^+Cl^- , sylvine K^+Cl^- ;
- les halogénures alcalino-terreux : $\text{Mg}^{2+}\text{Cl}^-$, $\text{Ba}^{++}\text{Cl}^-$;
- les oxydes : Ca^{2+}O^- , Mg^{2+}O^- , ...

EX :

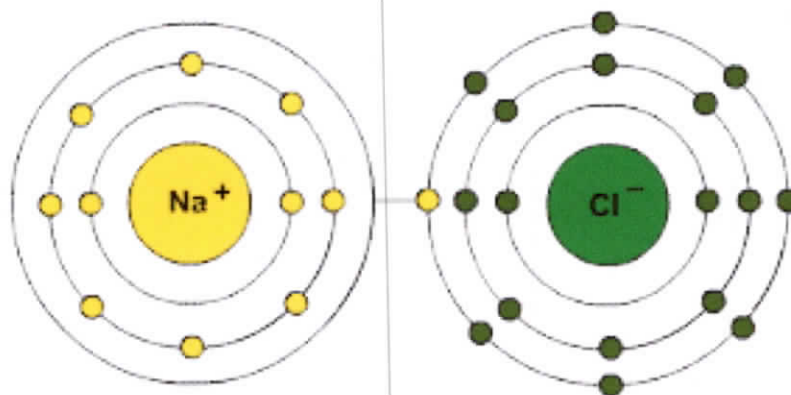


Figure 1 : Exemple de la liaison ionique

I-3-b-Liaison covalente

C'est une redistribution des électrons, comme dans la liaison ionique, entraînant aussi une baisse de l'énergie globale du système.

Dans le cas d'une liaison entre deux atomes identiques, il n'y a aucune raison d'avoir un transfert d'électrons préférentiel car les deux atomes ont la même énergie d'ionisation et la même électroaffinité. Dans ce cas, la liaison résulte du partage des électrons périphériques qui se déplacent sur des orbitales communes aux deux atomes.

La liaison covalente est directionnelle, c'est-à-dire qu'elle ne se forme que dans des directions déterminées de l'espace. Cette particularité est liée à la forme des orbitales pour les états p, d, f...

Les orbitales moléculaires (O.M) s'obtiennent par combinaison linéaire d'orbitales atomiques C. L. O. A (L. C. A. O. Linéar Combination of Atomic Orbitals) introduits en 1930 Par Mulliken qui toujours valable.

Lorsque la liaison covalente intervient entre deux atomes différents, la répartition électronique n'est pas symétrique en raison des différences d'énergie d'ionisation et d'électroaffinité. D'où l'apparition d'un moment dipolaire qui détermine l'asymétrie de la répartition électronique. Dans ce cas, on a affaire à une liaison iono-covalente.

D'une manière générale, les liaisons iono-covalentes ne peuvent se former que si les orbitales atomiques ont approximativement la même énergie.

EX :

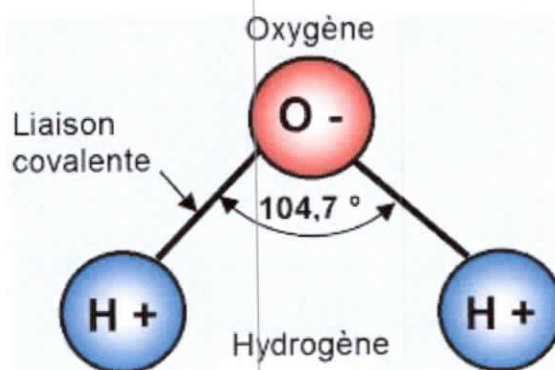


Figure 2 : Exemple de la liaison covalente

I-3-c-Liaison métallique

Les métaux, matériaux formant à peu près 75% des éléments du tableau de Mendeleïev, sont caractérisés par une faible énergie d'ionisation et une faible électroaffinité. Les électrons de valence sont très faiblement liés au noyau d'un atome métallique. En pratique, ces électrons de valence ne sont pas liés à un atome déterminé, mais ils sont Délocalisés et répartis dans l'ensemble du cristal : la liaison métallique est donc caractérisée par une structure d'ion positifs noyés dans un gaz d'électrons.

Ce gaz d'électrons assure la liaison entre les ions positifs. C'est une liaison forte et isotrope. Elle favorise la création de structure cristalline simple, de grande symétrie et très compactes (h.c, cc, c.f.c).

C'est la présence du gaz d'électrons qui explique les grandes conductivités électrique et thermique des métaux.

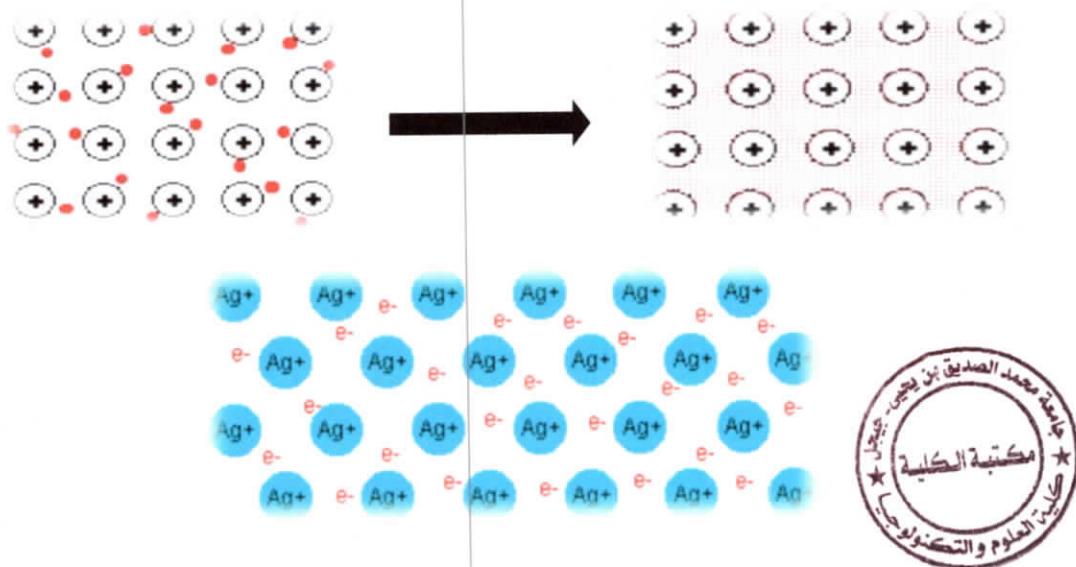


Figure 3 : Exemple de la liaison métallique

Remarque :

- Dans les métaux de transition, des effets s'ajoutent dus aux interactions entre les couches électroniques profondes, d'où de fortes énergies d'ionisation qui peuvent avoir comme origine des liaisons du type Van Der Waals.
- Le rayon atomique dépend du type de liaison. En effet, l'ion métallique a toujours un rayon supérieur à celui de l'ion participant à une à une liaison métallique.

Ex :

a- Ion ferreux Fe^{2+} (liaison ionique)	rayon = 0.74 Å
Ion métallique	rayon = 1.24 Å
b- Fluor covalent	rayon = 0.71 Å
Ion F^-	rayon = 1.35 Å

Ion	Rayon dans un cristal ionique	Rayon dans un métal
Na	1 Å	1.86 Å
Al	0.5 Å	1.43 Å

I-3-d-Liaison secondaires

A côté des liaisons ionique, covalente et métallique, il existe des liaisons faibles qui n'entraînent que des modifications minimales de la position des électrons.

En effet, dans le cas des atomes de gaz rares (qui sont neutres), il doit bien exister entre eux une attraction puisqu'ils peuvent se condenser en liquides et même en solides.

EX : Ne est solide jusqu'à 24 K.

Kr est solide jusqu'à 117 K à pression ordinaire.

- Liaison de Van Der Waal.
- Liaison hydrogène.

Les liaisons secondaires jouent un rôle important dans les propriétés des matériaux organiques (qui sont des matériaux moléculaires). En effet, des liaisons covalentes assurent les liens intramoléculaires. Par contre les liaisons secondaires assurent la cohésion intermoléculaire. [3]

Remarque :

Liaison	Energie de liaison (eV)	Distance (nm)
Chimique	1.5	0.1 - 0.2
Hydrogène	0.1 - 0.3	0.25 - 0.30
Van Der Waals	< 0.1	0.3 - 0.4

En résumé, on peut dresser le tableau suivant :

	Métallique	Covalent	Ionique
Liaison	Métallique isotrope	Homopolaire directionnelle	Hétéropolaire isotrope
Saturation des liaisons	Délocalisée	Inter atomique	Locale
Coordination	6 ou plus	4	6 ou plus
Densité	Elevée	Basse	Elevée
Mécanique	Ductile	Dur	Cassant
T° de fusion	Basse	Elevée	Basse
Energie de cohésion	Petite	Grande	Petite
Conductivité électrique	Conductivité grande	Semi- conducteur	Isolant

Tableau 1 : Comparaison entre les liaisons précédentes

I-4-Structure ionique :

Les cristaux ioniques se présentent sous forme de deux réseaux décalés l'un par rapport à l'autre : le réseau des cations et le réseau des anions. La stabilité du cristal ionique exige que l'édifice solide possède l'énergie la plus faible possible, ce qui se traduit par la mise en contact du plus grand nombre possible d'ions de signe opposé, l'ensemble restant électriquement neutre.

Nous allons considérer quelques édifices ioniques comportant des ions simples et nous étudierons la stéréochimie des structures cubiques les plus importantes correspondant à des composés de formule MX ou MX₂, M étant un élément métallique qui donne le cation et X un élément non métallique qui donne l'anion.

Les solides étudiés seront supposés parfaits, c'est-à-dire que les ions seront supposés parfaitement sphériques. Ce qui revient à négliger la déformation des ions sous l'effet des autres ions du réseau.

I-5- Notion de coordinence :

Le nombre de coordination (coordinence) et le polyèdre de coordination servent à caractériser l'entourage immédiat d'un atome. Dans les structures simples, tous les premiers voisins d'un atome sont à une distance nettement différente de celle des seconds voisins : la définition de la coordinence est aisée. Elle est plus ambiguë pour les structures plus complexes où l'environnement de l'atome est hétérogène (nature et (ou) distance des atomes).

Sauf indication contraire, on considère que l'ion central est un cation M entouré d'anions X. Le polyèdre de coordination est obtenu en joignant les centres des anions. Les polyèdres les plus simples sont représentés sur la figure 4. Sur cette figure, les atomes coordonnés sont représentés en mode « compact » (rayons atomiques à l'échelle de dessin) ou en mode « éclaté » (rayons des atomes réduits et matérialisation des liaisons). Sur la projection des polyèdres, la cote des cations centraux figure en italique.

L'intérêt de ces polyèdres est double : ils peuvent traduire la présence d'entités chimiques (tétraèdres (SiO₄)⁴⁻, octaèdres (MF₆)⁴⁻ ...) ou ils peuvent permettre

la description de la structure par un assemblage de polyèdres pouvant être connectés par les sommets, les arêtes ou les faces.

Les relations entre le rapport des rayons ioniques, $R_{\text{cation}} / R_{\text{anion}}$, la coordination et la symétrie du polyèdre de coordination sont reprises dans le tableau 2. [4]

$R_{\text{cation}} / R_{\text{anion}}$	Nombre de coordination	Distribution des anions
0,15 - 0,22	3	Triangle [CO ₃]
0,22 - 0,41	4	Tétraèdre [SiO ₄]
0,41 - 0,73	6	Octaèdre
0,73 - 1,00	8	Cube
1,00	12	Cubecuboctaèdre

Tableau.2 : Relation entre $R_{\text{cation}} / R_{\text{anion}}$ et la coordination.

I-5-1-Condition de stabilité

a) Relation entre les rayons et la coordinence

Considérons une structure où un cation de petite dimension est entouré par un certain nombre d'anions. La coordinence maximum possible dépend des dimensions relatives des deux ions. Elle est obtenue quand les anions sont tangents à la fois entre eux et à l'atome central. Si le rayon de l'anion augmente au-delà de cette limite, les anions se repoussent et ne sont plus au contact de l'ion central : l'énergie potentielle augmente et le système est instable. Un nouvel assemblage (avec une coordinence différente) est réalisé.

➤ Coordinence 4

Les 4 anions sont placés aux sommets d'un tétraèdre d'arête $2a$, dont le centre est occupé par le cation. Le cas limite (anions tangents entre eux) se produit quand :

$$2R^- = 2a; \quad 2 \cdot (R^+ + R^-) = a\sqrt{6} \text{ (diagonale du tétraèdre); } \quad R^+ = a(\sqrt{3/2} - 1).$$

$$R^+/R^- = \sqrt{3/2} - 1 = 0,2247.$$

➤ *Coordinance 6(NaCl)*

Les 6 anions sont placés aux sommets d'un octaèdre dont le centre est occupé par le cation. Le cas limite se produit quand :

$$2R^- = a\sqrt{2}/2 \text{ soit pour } R^- = a\sqrt{2}/4; \text{ or } R^+ + R^- = a/2.$$

$$R^+ = a(2 - \sqrt{2})/4. \quad R^+/R^- = \sqrt{2} - 1 = 0,414.$$

➤ *Coordinance 8(CsCl)*

Les 8 anions sont placés aux sommets d'un cube. Le cation est placé au centre de la lacune octaédrique. Les cas limite se produit quand :

$$R^- = a/2; \quad R^+ + R^- = a\sqrt{3}/2 \text{ donc : } R^+ = a(\sqrt{3} - 1)/2.$$

$$R^+/R^- = \sqrt{3} - 1 = 0,732.$$

➤ *Coordinance 12(BaTiO₃)*

Le cation Ba²⁺ est au centre d'une cage de 12 O²⁻ qui est un cubeoctaèdre (Voir la figure 1)

$$2R^- = a\sqrt{2}/2; \quad R^+ + R^- = a\sqrt{2}/2; \quad R^+ = a\sqrt{2}/4 \text{ donc : } R^+/R^- = 1.$$

Si le rapport est inférieur à cette limite, le cation n'est plus en contact avec les anions : seule une diminution de la coordinance pourra diminuer l'énergie du système. Les conditions de stabilité déduites de ces considérations purement géométriques sont résumées dans le tableau .3

Coordinnence	$a = R^+/R^-$	Exemple	
12	≥ 1	BaO ₁₂ : 1,08	Pérovskite
8	$0,732 \leq a \leq 1,000$	CaF ₈ : 0,80	Fluorine
6	$0,414 \leq a \leq 0,732$	TiO ₆ : 0,50	Rutile
4	$0,224 \leq a \leq 0,414$	SiO ₄ : 0,30	Quartz
3	$0,155 \leq a \leq 0,224$		

Tableau .3 : Valeurs limites du rapport entre les rayons

Les contraintes géométriques du modèle de sphères rigides ne permettent pas à elle seules de préciser le type de la structure.

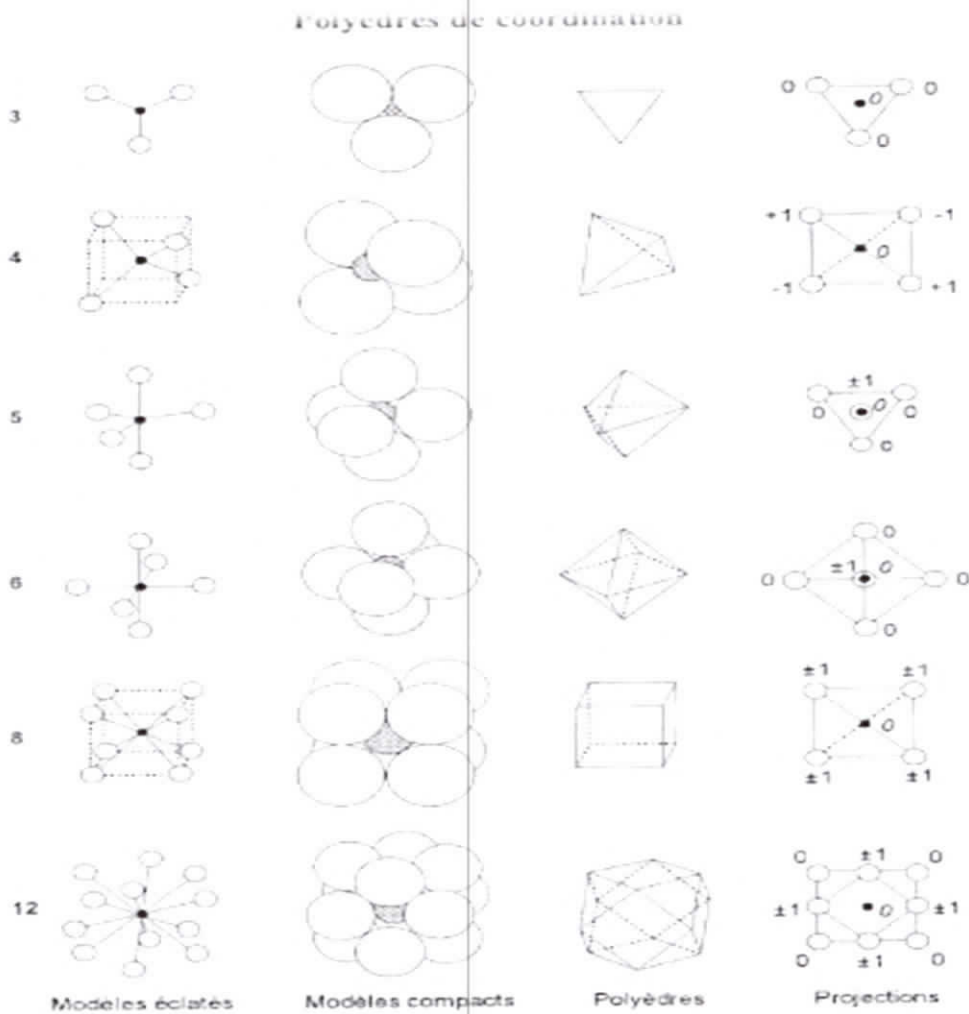


Figure 4 : Polyèdres de coordination

b) Règles de Pauling :

Partant de considérations énergétiques, Pauling a énoncé un certain nombre de règles concernant les cristaux ioniques, les trois plus importantes sont les suivantes :

- Un polyèdre de coordination est formé autour de chaque cation. La distance anion-cation est déterminée par la somme des rayons ioniques et la coordinence du cation par la valeur du rapport des rayons.
- Dans une structure ionique stable, l'opposé de la valence (ou charge ionique) de chaque anion est égale ou très voisine de la somme des valences électrostatiques avec les cations adjacents. La valence électrostatique v du cation est le quotient de sa charge par sa coordinence.
- La liaison des polyèdres de coordination par des arêtes ou plus encore par des faces diminue la stabilité d'une structure. L'effet est d'autant plus marqué le cation porte une charge importante et que sa coordinence est faible. [4]

I-5-2- Exemple de structures binaires

a) Structure type chlorure de césium CsCl

➤ Description de la structure

Dans cette structure, les anions Cl^- forment un réseau cubique simple (CS ou CP) : ils occupent les sommets d'un cube d'arête a . Les Cations Cs^+ occupent le centre du cube. Cette structure correspond à deux réseaux cubiques simples se déduisant l'un de l'autre par une translation de type $(1/2, 1/2, 1/2)$.

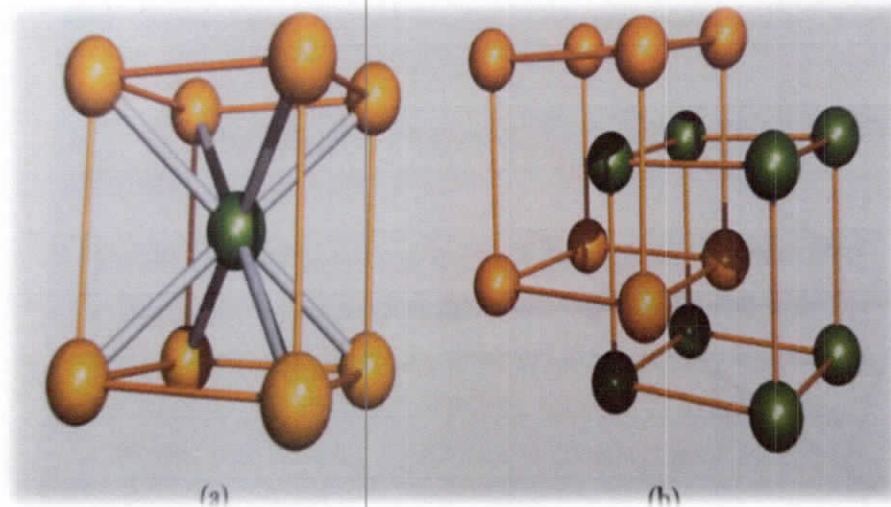


Figure 5 : (a) Maille élémentaire de CsCl. (b) une façon de décrire la structure CsCl

Cette structure est observée quand : $0,732 < R^+ / R^- < 1$. Il y a un seul motif par maille ($\text{Cl} : 0, 0, 0 ; \text{Cs} : 1/2, 1/2, 1/2$). Le réseau est cubique primitif ($a=4, 123\text{\AA}$).

b) Structure type chlorure de sodium NaCl

➤ Description de la structure

Dans cette structure les ions Cl^- constituent un réseau cubique à faces centrées (CFC) ils occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête a . Les ions Na^+ occupent les sites octaédriques du réseau c'est-à-dire le centre du cube et les milieux des arêtes du cube.

Cette structure correspond à deux réseaux CFC d'arête a : l'un anionique et l'autre cationique, se déduisant l'un de l'autre par une translation de $(1/2\ 0\ 0)$, $(0\ 1/2\ 0)$ ou $(0\ 0\ 1/2)$ c'est-à-dire $a/2$ selon une arête du cube.

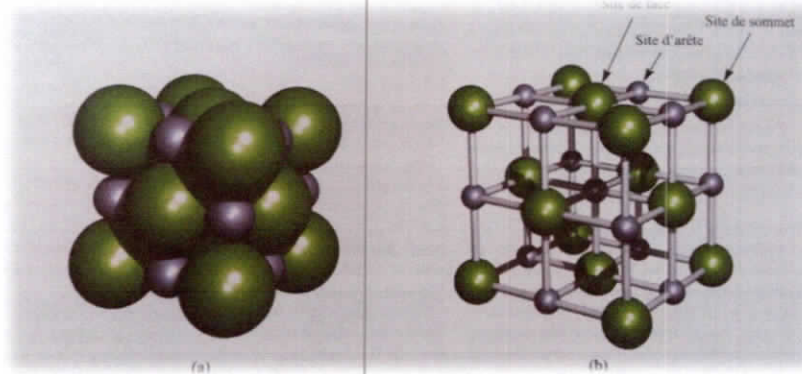


Figure 6 : Deux représentations de la maille élémentaire de NaCl

Cette structure est observée quand : $0,414 < r^+ / r^- < 0,732$.

Le réseau est cubique F. il y a 4 motifs par maille ($a=5,64\ \text{Å}$).

c) Structure type fluorine CaF_2

➤ Description de la structure fluorine CaF_2

Les rayons ioniques des ions Ca^{2+} et F^- étant : $r(\text{Ca}^{2+}) = 1,12\ \text{Å}$ et $r(\text{F}^-) = 1,31\ \text{Å}$, le rapport $r^+ / r^- = 0,855$ appartient au domaine de stabilité du type structural CsCl ($0,732 \leq r^+ / r^- \leq 1$). Or si la structure CaF_2 était de type CsCl , la maille élémentaire contiendrait un anion F^- (sommets de la maille) et un cation Ca^{2+} (centre de la maille) : la neutralité électrique ne serait alors pas respectée.

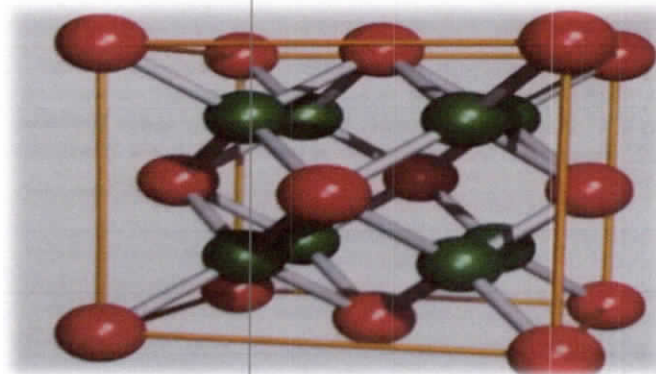


Figure 7 : Maille élémentaire de CaF_2 .

Le groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$ ($a=5,463 \text{ \AA}$). Les coordonnées réduites sont :

Ca : $0, 0, 0$ + cubique faces centrées.

F : $1/4, 1/4 ; 1/4, 1/4, 3/4$ + cubique faces centrées.

La coordinence de l'anion est 4 et celle du cation 8.

d) Structure type rutile TiO_2

➤ Description de la structure

TiO_2 présente trois variétés allotropiques : l'Anastase (quadratique), labrookite (orthorhombique) et la rutile (quadratique). La variété rutile est stable dans les conditions de référence.

La différence d'électronégativité entre les deux éléments, titane et oxygène est $\Delta x = 1.9$, soit un degré d'ionicité de la liaison Ti-O de 59%. La structure de type rutile cristallise avec une maille quadratique de paramètres $a=4.59 \text{ \AA}$ et $c=2.96 \text{ \AA}$.

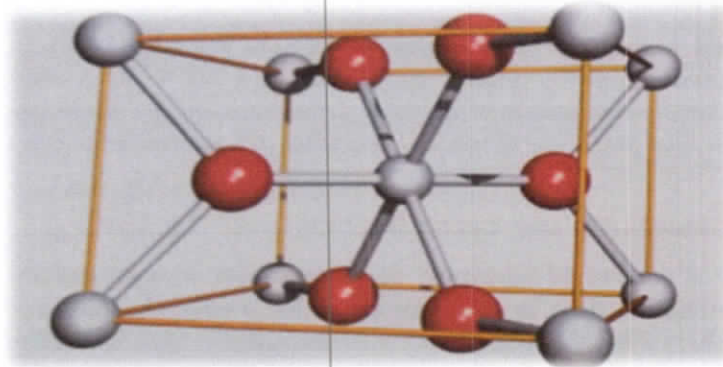


Figure 8 : la Maille élémentaire du rutile (un allotrope de TiO_2)

Le groupe d'espace est $P4_2/mnm$ ($a=4,594 \text{ \AA}$, $c=2,958 \text{ \AA}$). Il y a 2 motifs par maille.

Les coordonnées réduites sont :

Ti : $0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 1/2$; O : $\pm (x, x, 0 ; 1/2+x, 1/2-x, 1/2)$. ($x=0,305$).

La coordinence du titane est 6 et celle de l'oxygène est 3.

Cette structure, qui est observée pour $0,41 < R^+/R^- < 0,73$, est celle de nombreux oxydes ($SnO_2, PbO_2, MnO_2, \dots$) et également de fluorures ($FeF_2, CoF_2, ZnF_2, \dots$)

e) Structure type cristobalite SiO_2

➤ Description de la structure

La silice SiO_2 possède plusieurs variétés allotropiques. La variété haute température cristobalite montre de fortes relations structurales avec le diamant. La maille est cubique ($a=3.567\text{\AA}$), le silicium occupe les mêmes positions que le carbone dans la structure diamant. Un atome d'oxygène s'insère entre 2 atomes Si de telle façon que la coordinence de Si soit égale à 4 (4 distances Si-O égales à 1.55\AA). Cette structure peut être décrite par un réseau de tétraèdres SiO_4 liés par les sommets.

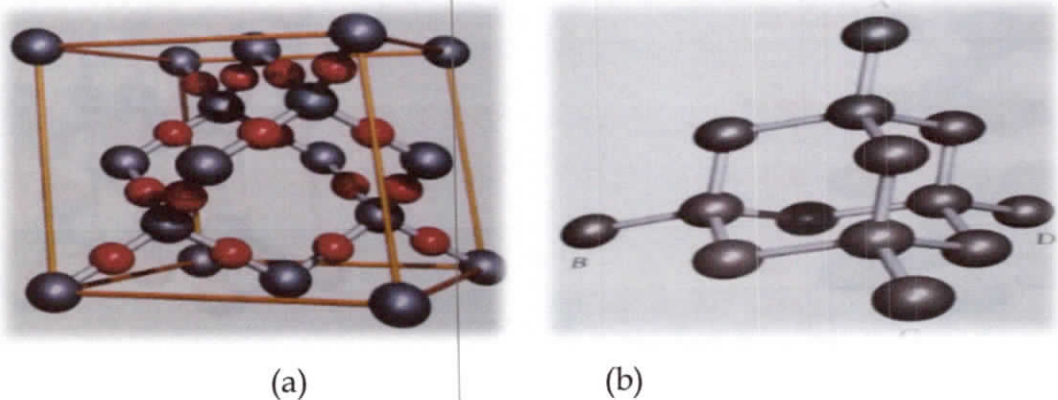


Figure 9 : (a) La maille élémentaire de cristobalite SiO_2 (b) représentation habituelle de la structure de diamant.

C'est une forme stable uniquement à haute température ($T > 1470^\circ\text{C}$). Le groupe d'espace est $Fd\bar{3}m$ ($a = 7,06 \text{ \AA}$). Il y a 8 motifs par maille. Dans la projection de la structure sur le plan (001) de la figure, les cotes sont indiquées en $1/8$ du paramètre de maille. Chaque silicium est au centre d'un tétraèdre d'oxygène : on peut décrire cette structure par des chaînes de tétraèdres SiO_4 , liés par un sommet. Ce composé présente un caractère covalent très marqué.

I-5-3- Exemple de structures ternaires

a) Structure de type Pérovskite (CaTiO_3)

La Pérovskite est un exemple d'oxyde double, elle ne contient pas comme la formule pourrait le faire croire, des ions $[\text{TiO}_3]^{-2}$, mais c'est un oxyde double de Ca et de Ti, la figure 10 donne une représentation de la maille élémentaire de la Pérovskite, la maille est cubique avec le centre Ti aux sommets du cube et les ions O^{2-} sur les 12 sites des arêtes, l'ion Ca^{+2} dodéca-coordiné se trouve au centre de la maille élémentaire, chaque centre Ti est hexacoordonné, et on peut le voir en examinant l'assemblage des mailles voisines dans le réseau cristallin.

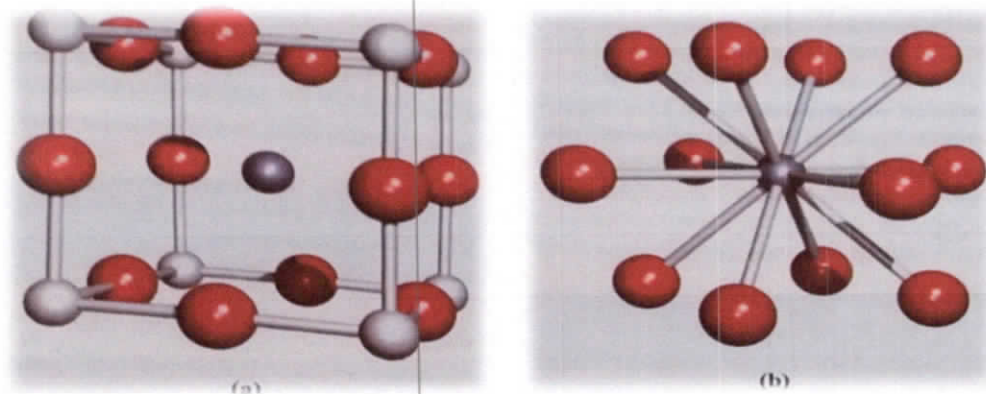


Figure 10 : (a) Une représentation de la maille élémentaire de la Pérovskite (CaTiO_3), (b) l'ion Ca^{+2} est dodéca-coordiné par rapport aux ions O^{2-}

Il peut y avoir des informations du réseau à cause des tailles relatives des ions p. Exemple :

Dans BaTiO_3 , l'ion Ba^{+2} est relativement gros ($r_{\text{Ba}^{+2}} = 142 \text{ pm}$, alors que $r_{\text{Ca}^{+2}} = 100 \text{ pm}$) et provoque un tel déplacement de tous les centres Ti qu'il y a un seul contact court Ti-O, cela donne à BaTiO_3 des propriétés ferroélectriques.

b) Structure spinelle $MgAl_2O_4$:

Les spinelles sont des oxydes doubles de formule générale MO, M'_2O_3 ou MM'_2O_4 . ($M=Mg, Fe, Mn, Zn, Ni$; $M'= Al, Fe, Cr$). La structure de $MgAl_2O_4$ est cubique (groupe $Fd3m, a= 8,08\text{Å}$) avec 8 motifs par maille. La figure 11 représente les projections sur le plan (001) des différents types d'atomes avec leurs côtes indiquées en $1/8$ du paramètre de maille.

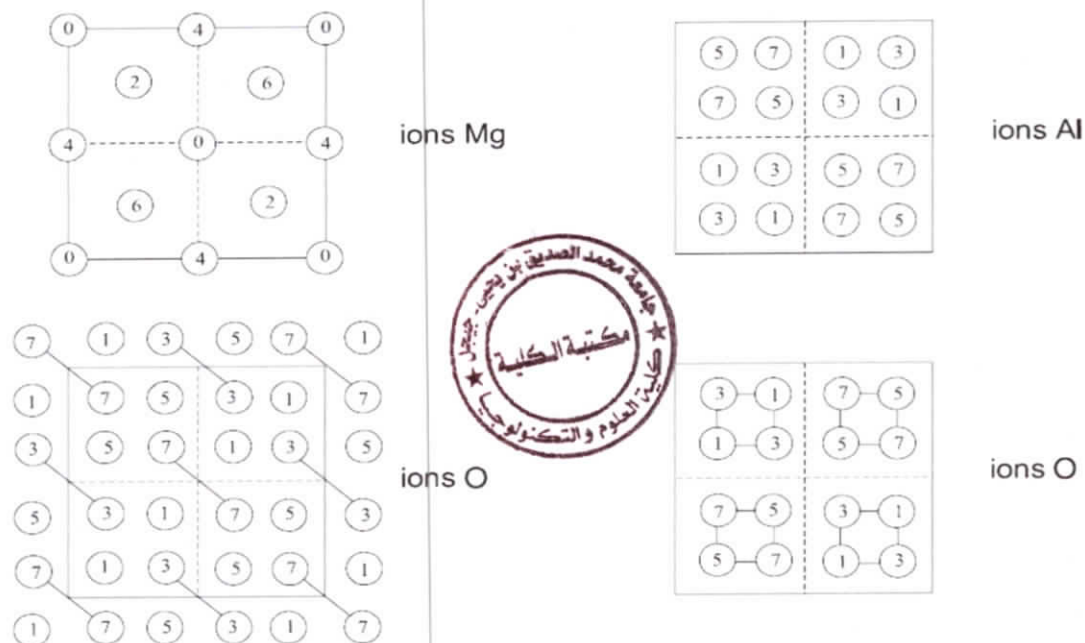


Figure 11 : Structure de type spinelle

Les anions, plus gros que les cations métalliques, s'organisent sensiblement en un empilement cubique compact. Les cations se placent dans les lacunes tétraédriques (sites A) et octaédriques (sites B). Pour 32 oxygènes il existe 64 sites A et 32 sites B.

Dans les spinelles normales 8 sites A sont occupés par le divalent et 16 sites B par le trivalent ($FeAl_2O_4, NiAl_2O_4...$). Dans les spinelles inverses, les sites A sont occupés par la moitié des trivalents et les sites B par les divalents et le reste des trivalents ($FeNiFeO_4, ZnSnZnO_4...$). On considère en magnétisme que chaque type de site correspond à un sous-réseau dont tous les occupants ont un spin parallèle et que les deux sous-réseaux sont antiparallèles (ferrimagnétisme des spinelles). Les composés définis sont rares dans la nature, mais il existe un grand nombre de solutions solides entre ces composés. [5][4]

Références

Références

- [1] M, van Meerssche et J.Ferreau-Dupont, introduction a la cristallographie et à la chimie structurale, Oyez Ed(1977)
- [2] A.W. Sleight, Inorg. Chem.,7,9 pp (1968), 1704-1708
- [3] Pr M. Abd-lefdil laboratoire de physique des matériaux (chapitre 2, liaison cristalline), Département de Physique, Rabat.
- [4] J. jacques. Rousseau, et A. GIB and, cristallographie géométrie et radiocristallographie, Masson Ed, 75280 Paris Cedex, (1995).
- [5] Houeront, Sharpe, chimie inorganique, réseaux ioniques.ch6.p164-170, (2010)

Chapitre II

Structures Pyrochlores

Chapitre II

Structures pyrochlores

Ce deuxième chapitre propose des généralités sur les structures pyrochlores, les types de pyrochlore, leurs structures et domaine de stabilité, une description de leurs deux sous- réseaux.

II-Structures pyrochlores :

II-1-Introduction

La structure pyrochlore est une structure d'oxyde mixte de formule général $A_2B_2O_7$. Elle ressemble à la structure fluorite CaF_2 , mais les ions F^- sont remplacés par O^{2-} comme maille de base. Elle est déficitaire d'un O^{2-} et les sept autres O^{2-} se déplacent en déformant la maille. Dans la formule générale $A_2B_2O_7$ le site A, occupé par le cation le plus gros (terre rare ou alcalino-terreux) est entouré par 8 ion O^{2-} . Le site B est occupé par le cation le plus petit (métal de transition). Le cation B se situe dans un octaèdre BO_6^{8-} . Les octaèdres se lient par le sommet en donnant les chaînes parallèles, qui à leur tour se lient par l'octaèdre BO_6^{8-} . Les cations A se situent aux positions intermédiaires entre les octaèdres BO_6^{8-} .

Les minéraux du groupe pyrochlore présentent une large gamme de variation de composition chimique, la formule structurale idéale de l'espèce "pyrochlore" peut s'écrire $(Ca,Na)_2Nb_2(OH,F)$ et celle plus générale de l'ensemble des minéraux du groupe $A_2B_2O_7$. Le site A, peut être occupé par Na, Ca, Sr, Mn, La...ext, le site B peut être occupé par Nb, Ta, Ti, Sn..., le site X par F, OH, O.

La famille pyrochlore comprend un domaine large de formulations chimiques et plusieurs modèles structuraux sont nécessaires à leur description cristallographique. [1][2]

II-2-Description de la structure :

C'est bien connu que la structure pyrochlore $A_2B_2O_7$ est dérivée de la structure fluorine, il est possible de décrire la fluorine à travers la pyrochlore. La structure pyrochlore de type $A_2B_2X_6$ ($X=O, F$), avec un réseau cubique ($a=10A$) de groupe d'espace $Fd3m$ ($Z=8$), a été décrite par Babel, Pausewang et Viebahn (1967) [3].

Elle est constituée d'un réseau tridimensionnel ($B_2 X_6$) d'octaèdres partageant tous leurs sommets, constituant de vastes cages centrée.

Ces cages communiquent entre elle suivant les directions [111] et accueillent les gros ions monovalents A. Plusieurs structures de pyrochlore $A_2B_2X_7$ déterminées sur monocristal confirment ce module (Babel, 1972 ; Jacoboni, 1975 ; Goodenough,

Hong et Kafalas, I. 1976). Tous les atomes occupent des positions spéciales, il y a seulement un paramètre de position variable x qui décrit la position des atomes O.

Cependant un certain nombre de déviation à la structure idéale ont été mises en évidence, en particulier l'existence de réflexion hkl du type $h=4n, k=4n, l=4n+2$ (n : entier). (Fourquet, Jacoboni & de Pape, 1973), a priori interdites dans le module idéal mais qui sont interprétées en fait par l'agitation thermique anisotrope des atomes B. Les oxydes pyrochlores sont d'une manière prédominante ionique dans la nature, et prêtent à une variété large de substitution chimique aux sites A, B, respectivement à différentes proportions, tel que le rapport R_A/R_B assure la stabilité de la structure (R_A/R_B entre 1.46 et 1.78) par défaut les structure fluorine ont un rapport R_A/R_B plus bas. [1][2]

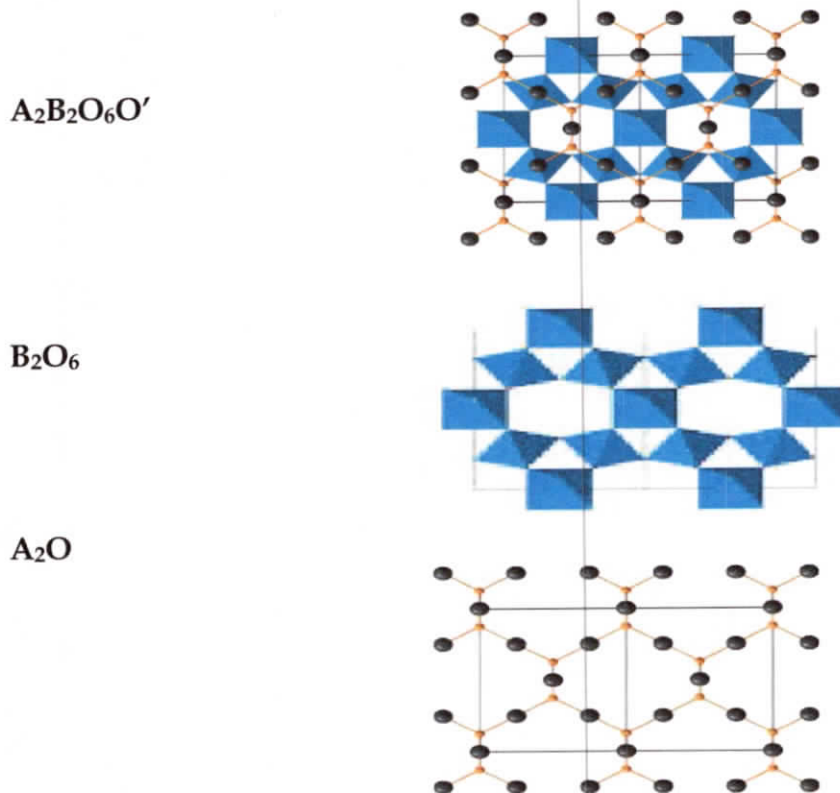


Figure 12 : Structures pyrochlores et ces coordinences

❖ La structure Fluorine

La fluorine a pour composition CaF_2 . Ce type structural RX_2 est observé lorsque le rayon cationique est important. En effet, le cation R est au centre d'un cube d'anions X soit en coordinence 8, on doit donc avoir $\frac{R_c}{R_a} \gg 0.73$. L'anion quant à lui se trouve en coordinence tétraédrique. Le groupe d'espace adopté est $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (n°225), et la maille compte 4 motifs RX_2 .

Atome	site	coordonnées
R	4a	(0,0,0) + réseau F
X	8c	$\pm(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ + réseau F

Tableau 4 : Coordonnées atomiques de la structure fluorine

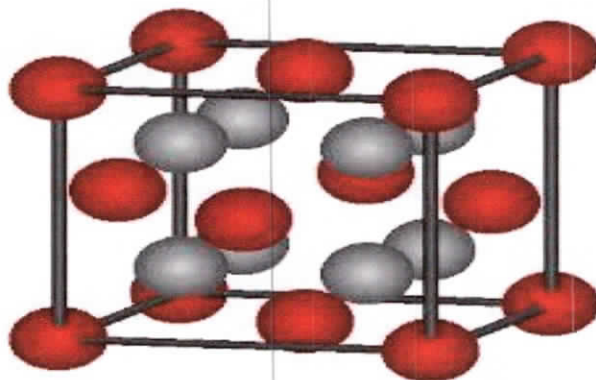


Figure 13 : La maille élémentaire des fluorines

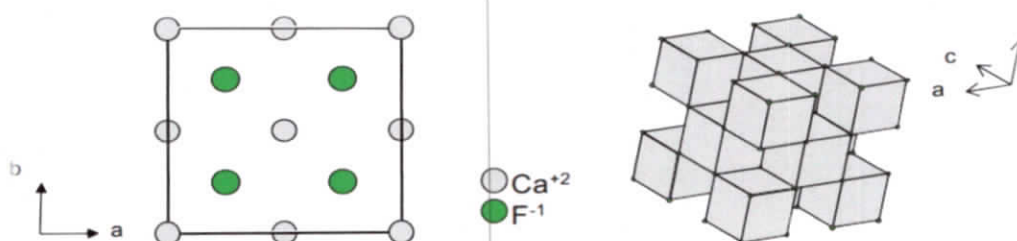


Figure 14: Projection de la structure de CaF_2 selon la direction $[001]$ (à gauche), représentation des polyèdres de calcium dans la structure CaF_2 (à droite)

Le nom fluorine est donné au composé CaF_2 , beaucoup de composés adoptent la structure fluorine, ils sont répartis en 4 catégories d'après Wyckoff:

- Les halogénures de gros cations divalents, essentiellement des Fluorures, on peut citer BaCl_2 et CaF_2 .
- Les chalcogénures de cation monovalent, il s'agit principalement d'alcalins (ex. : K_2S). La structure est souvent qualifiée d'antifluorine par le simple fait que le chalcogène occupe le site du calcium de la structure CaF_2 et le cation celui du fluor.
- Les oxydes de cation tétravalent (ex. : UO_2).
- Les composés intermétalliques (ex. : AuAl_2)

❖ Oxyde pyrochlore $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$

Les oxydes pyrochlore sont nommés d'après le pyrochlore minéral (NaCa)(NbTa)OBF/(OH). Avec le quel ils partagent une structure semblable.

Les pyrochlores sont des oxydes métalliques ternaires, ou les cations A et B peuvent avoir respectivement des charges 3^+ et 4^+ , il y a une autre série de composés pyrochlores avec les charges des cations 2^+ et 5^+ .

La formule générale de la structure de l'oxyde peut être écrite $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ de coordination cubique groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Pour décrire la position des atomes en choisie de fixer l'origine sur la position B. [4]

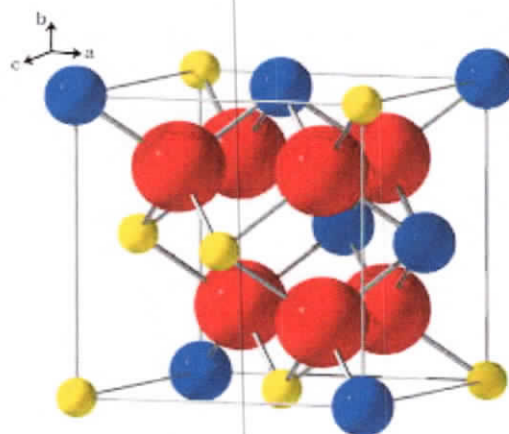


Figure 15 : Une partie de la maille élémentaire des pyrochlores

Le tableau suivant indique une comparaison entre la structure fluorine et celle des pyrochlores

	Pyrochlore $A_2B_2O_7$	Fluorine AO_2
Le groupe d'espace	Fd3m	Fm3m
Paramètre de maille cubique a	Entre 10.2 et 10.8 Å	Entre 5.2 et 5.4 Å
Z	8	4
Exemples	$La_2Zr_2O_7$	$Y_{0.5}Zr_{0.5}O_{1.5}$

Tableau 5 : Comparaison entre la structure fluorine et celle des pyrochlores

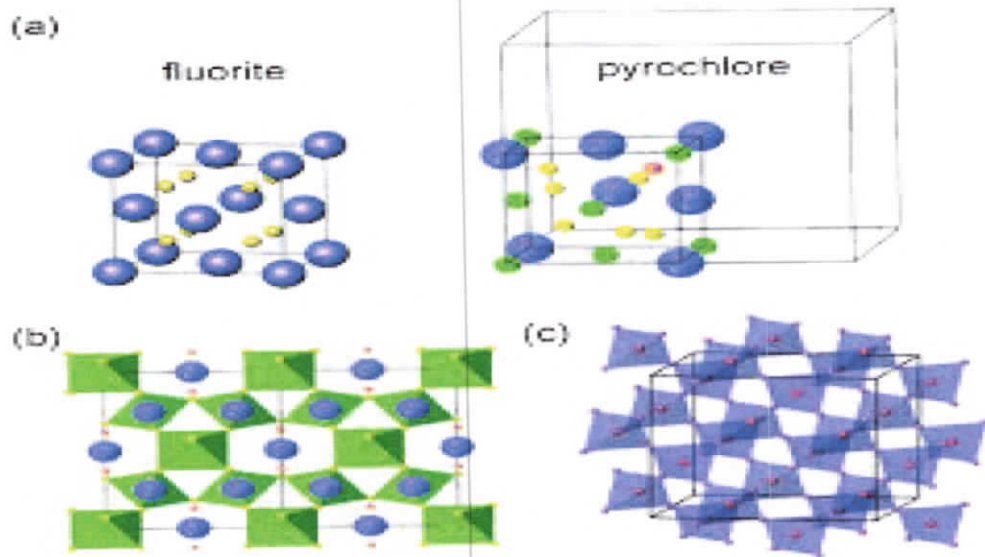


Figure 16 : Comparaison entre les structures pyrochlores et fluorine.

O_9 de type bronze hexagonal et de couches d'octaèdres MO_3 d'axe ternaire parallèle à la direction $[111]$ de la maille cubique.

Cette disposition entraîne ainsi l'existence de vastes cavités " O_{18} " au niveau desquelles s'entrecroisent six tunnels orientés suivant les directions $[110]$. C'est au sein de ces cavités et de ces tunnels hexagonaux que l'on retrouve les cations A et les oxygènes O' que l'on peut considérer alors comme des ions en position interstitielle dans la charpente stable $[B_2O_6]$. Nous allons voir que cette géométrie particulière rend compte de l'existence des pyrochlores sous-stœchiométriques et de leur potentialité pour les réactions d'échange.

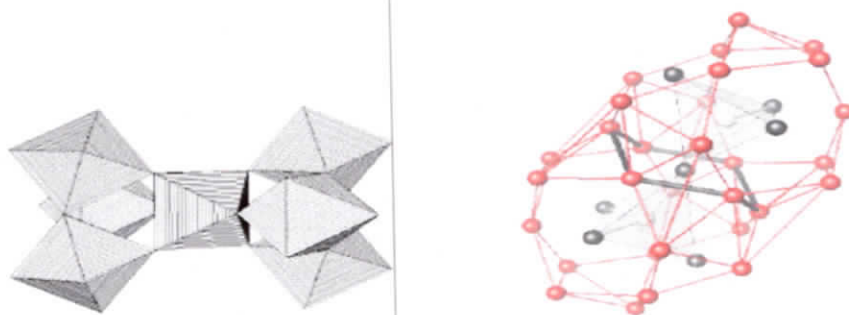


Figure 18 : (a) Enchaînement des motifs " M_3O_{15} " par l'intermédiaire d'octaèdres MO_6 suivant $[111]$.

(b) cages " O_{18} " séparées par un goulot de six atomes d'oxygène au sein desquelles on trouve les ions du sous-réseau $[A_2 O']$

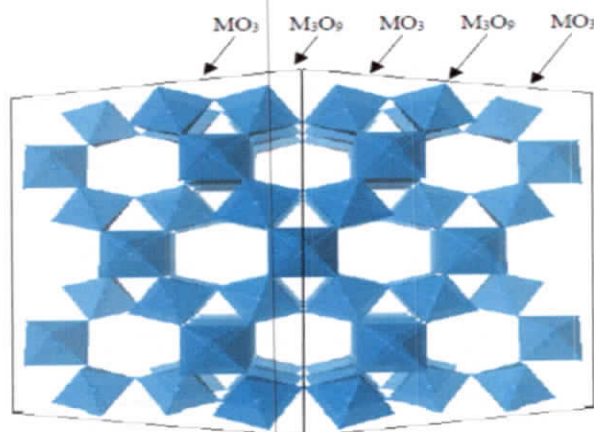


Figure 19 : Vue suivant l'axe $[110]$ du mode d'empilement de type ABC des couches M_3O_{15} et MO_3 au sein du réseau pyrochlore.

II-4-Les différents types de pyrochlore

II-4-1-Pyrochlore de type $A_2 B_2 O_6 O'_{1-y}$:

Les propriétés physique, notamment de type métallique, associées aux phénomènes de sous-stœchiométrie en oxygène dans les phases pyrochlores $A_2 B_2 O_6 O'_{1-y}$ dans lesquelles A est un cation à paire libre et B un métal de transition 4d ou 5d telles que $Bi_2 M_2 O_{7-x}$ (M=Rh)[10], (Ru,Bi), (Ir,Bi) [11,12] , $Pb_2 M_2 O_{7-x}$ (M=Ru, Ir, Re) [13,14] ou bien encore $Tl_2 M_2 O_{7-x}$ (M=Rh[15], Nb, Ta[16] ont été très largement étudiées, notamment pour la catalyse d'oxydation [17] ou pour l'électro catalyse de réduction de l'oxygène[18,19,20]. En effet, alors que les ruthénates de terres rares stœchiométrique sont semi-conducteurs [21], la substitution des terres rares par Pb^{2+} ou Bi^{3+} entraîne l'apparition de lacunes anioniques en site 8b induites par l'encombrement stérique des paires libres, ainsi qu'une augmentation des longueurs de liaison Ru-O et des angles Ru-O-Ru [22,23] à l'origine de l'évolution de leurs propriétés électroniques.

L'existence de lacunes anioniques en site 8b peut induire une transition structurale qui rend compte d'un ordonnancement des lacunes. Ainsi les phases pyrochlores non stœchiométriques $Pb_2 Ru_2 O_{6.5}$ et $Pb_2 Ir_2 O_{6.5}$ appartiennent au sous-groupe F4-3m dans lequel Pb^{2+} perd son caractère centrosymétrique et opte pour une coordinence 7 de type pyramidale[24] ,cette anisotropie de coordinence Pb^{2+} est assez générale et permet à 4 atomes de localiser leur doublet dans le site anionique vacant. Cet ordonnancement auquel peut s'ajouter celui des cations en site 16d rend compte du groupes P4m2 pour la phase $PbTiNb_2 O_{6.5}$ [25]. ou bien du groupe P3m1 ($a_h = a_c / \sqrt{2}$ et $a_h = 2a_c \sqrt{3}$) pour la phase $Pb_2 Re_2 O_{6.65}$ [26].

II-4-2-Pyrochlores de type $A_{2-x} B_2 O_6 O'_{1-y}$

Dans les oxydes pyrochlores lacunaires de formulation $A_{2-x} B_2 O_6 O'_{1-y}$, la présence de lacunes cationiques induit de nouvelles possibilités d'occupation pour A autres que le site 16d ou son voisinage.

Ces nouveaux sites potentiels. Situés entre les position 16d et 8b, correspondent aux positions $32^e (x,x,x)$ de l'axe ternaire dans la maille cubique ou aux positions 96g (x,x,z) ou 96h $(0,y,-y)$ légèrement éloignées de cet axe. Et ne peuvent pour des raison d'encombrement stérique ne donner lieu qu'à une occupation partielle de multiplicité huit. Le cas limite des pyrochlores AB_2O_6 ou tous les ions A peuvent quitter le site normal 16d (et son voisinage immédiat). Dans le cas ou $0 < X < 1$ et $0 < Y < 1$, l'analyse structurale peut révéler l'existence de plusieurs sites. Ainsi, le pyrochlore lacunaire $K_{0,51} Sb^{3+}_{0,67} Sb^{5+}_2 O_{6,26}$ dont la composition appartient à un domaine de non-stoechiométrie dont l'étendue a été antérieurement précisée [27] et qui présente des propriétés de conduction ionique des cations monovalents, voit les cations Sb^{3+} et K^+ quitter leurs sites 16d respectivement pour un site 96g proche de ce dernier et pour deux sites 32^e et 96g proches des positions 8b non occupées par des atomes d'oxygène [28].

Comme nous l'avions déjà remarqué. L'occupation de sites multiples favorise la mobilité des espèces chimiques présentes dans les tunnels. La récente découverte des pyrochlores de formule $A_{0,4} Bi_{0,8} B_2 O_{6,4}$ ($A = Na, Ag, K, Rb, Tl, Cs$ et $B = Nb, Ta$) [29,30] démontre que ces déplacements sont intimement liés à la taille des éléments monovalents.

II-4-3-Pyrochlores de type $A_{1+x} B_2 O_6$

Mis en évidence en 1967 par Babel et al [31], les oxydes dont les tunnels sont totalement lacunaires en atomes d'oxygène O' présentent une remarquable mobilité des cations A [32].

Ces derniers sont toujours monovalents et conduisent donc à une charpente constituée de couples de cations (B^{5+}, B^{6+}) , et plus rarement (B^{4+}, B^{6+}) . La préparation par chimie douce de la phase pyrochlore anhydre WO_3 [33,34] pouvait laisser croire à

l'existence d'un réseau d'accueil parfaitement stoechiométrique exempt de cations A en insertion, mais en fait, la phase non protonée n'a encore jamais été obtenue [35].

II-5- Quelques exemples de phases pyrochlores existantes :

Dans notre travail On a un pyrochlore de type $Gd_2Sn_2O_7$ est un composé qui présente un grand intérêt du point de vue de ces applications, de structure pyrochlore cubique, groupe d'espace $Fd\bar{3}m$, avec un paramètre de maille $a= 10.460\text{\AA}$. [36]

Type de composé	Paramètre de maille en (Å)	Volume de la maille en(Å)	Les références
$Ca_2Nb_2O_7$	10.340	1105.50	[37]
$Bi_2Ti_2O_7$	20.68	8844.06	[38]
$Gd_2Ti_2O_7$	10.185	1086.60	[39]
$Y_2Ti_2O_7$	10.090	1027.10	[40]
$Yb_2Ti_2O_7$	10.162	1049.30	[41]
$La_2Zr_2O_7$	10.79	1257.26	[42]

Tableau 6 : Quelques exemples de phases pyrochlores existantes

II-6-Propriétés des pyrochlores :

La conduction électrique d'un matériau dépend de la mobilité des électrons (ou des ions) qu'il contient dans le champ électrique extérieure imposée. Cette mobilité dépend la structure électronique et donc de la nature des atomes constituant le matériau, celle-ci en fort pour les matériaux métalliques (conducteurs), faible ou inexistante pour les matériaux organique et minéraux (diélectriques).

Les matériaux ferroélectriques possèdent une polarisation électrique naturelle et permanente en raison d'une structure où les barycentres des charges négatives et positives ne coïncident pas dans la maille élémentaire [43].

L'évolution technologique actuelle des condensateurs céramiques multicouches est orientée vers la réduction des coûts de fabrication d'une part et l'augmentation de la capacité volumique d'autre part. Dans les deux cas, le diélectrique joue un rôle prépondérant. De nombreuses pérovskites au plomb possédant des propriétés ferroélectriques remarquables sont susceptibles de conduire à des diélectriques performants.

La phase pyrochlore toujours observée à côté des pérovskites au plomb par synthèse directe à partir des oxydes. Il en résulte des constantes diélectriques plus élevées, supérieures à 15000 pour des températures de frittage de l'ordre de 1000 degrés. L'utilisation d'ajouts à base de sels alcalins permet d'augmenter encore ces constantes tout en abaissant la température de frittage.

La conductivité ionique de ce type de matériaux peut être habituellement reliée à des transformations d'ordre désordre. Tout dépend de la composition. Le désordre dans les oxydes pyrochlores peut être induit en baissant la différence des cations A et B.

II-7-Propriétés de conductivité anionique des oxydes pyrochlores

La conductivité des atomes d'oxygène au sein des oxydes s'effectue par un mécanisme de migration d'ions excédentaires ou de lacunes [44]. Elle est donc notamment observée dans de nombreux oxydes dopés de structures de type K_2NiF_4 , fluorine, pérovskite et autres [45].

De nombreuses études ont montré que des oxydes pyrochlores stœchiométriques $A_2 B_2 O_7$, bien que non dopés, pouvaient néanmoins être de très bons conducteurs de l'oxygène compte tenu de leur parenté avec les fluorines lacunaires dans lesquelles 1/8 des sites anioniques est inoccupé. La mobilité de ces lacunes propres à la structure pyrochlore peut être directement corrélée à des transitions ordre-désordre à l'échelle locale de l'état ordonné dans la phase

pyrochlore à un état désordonné des sous-réseaux cationique et anionique lacunaires dans la phase fluorine [46].

II-8-Les défauts de la structure

Des défauts dans la structure peuvent exister, qui se provoquent par une déviation de la périodicité parfaite au sein du cristal. Les chemins dans lesquelles ces imperfections se manifestent, tel que les déboitements, des surfaces et des pores, ce qui résume essentiellement en la conglomération du point défaut zéro dimensionnel. Point où les défauts consistent en des sites d'atomes vacants, dans des places non régulières appelées interstitiels.

Beaucoup de propriétés comme la conductivité peuvent être détériorées par l'existence de ces défauts. En outre, ce n'est pas possible de produire un cristal sans défauts. Finalement l'augmentation de la température peut être à l'origine de ces défauts. [43]

II-9- L'utilisation des pyrochlores

Les structures pyrochlores ont beaucoup de propriétés spéciales, leur usage d'applications peut prendre différents aspects, tel que les cellules de combustible à l'oxyde solide, catalyseurs à phases potentielles pour l'immobilisation d'actinides, dans le gaspillage nucléaire.

Les oxydes pyrochlores ont été récemment le sujet d'études approfondies est cela depuis la commercialisation répandue de cellules du combustible de l'oxyde solides(SOFC).

Les oxydes pyrochlores de formule $A_2B_2O_7$ ont un potentiel d'application comme matières diélectriques, électrolytes solides, catalyseurs, et amortisseurs de radiation.[36]



Références

Références :

- [1] A. Wattiaux, R. Kyknesi, A. Sleight, Synthesis and characterization of Sn²⁺ oxide with the pyrochlore structure, oregon state university, Crvallis, OR, 97331, USA
- [2] R. Sasikala, N.M. Gupta and S.K. Kulshreshtha, Catal.Letters, 71 (2001)
- [3] J. Ting, B. J. Kennedy, R. L. Withers, M. Av-Deev, Synthesis and structural studies of Lanthanide substituted bismuth-titanium pyrochlores, Journal of solid state chemistry, Austrlia (2009)
- [4] N. Taira, M. Wakeshima , Y. Hinastsu, A .Tobo, and, K. Ohoyama, Magnetic structure of pyrochlore type Er₂Rn₂O₇ , journal of solid state chemistry, Tohoku university, Sendai, Japan, (2003).
- [5] A.W. Sleight, Inorg. Chem.,7,9 pp(1968) , 1704-1708
- [6] J. Pannetier, J.Phys. Chem. Solids ,34 (1973), 583
- [7] A. Magneli, Acta Chem. Scand, 7 (1953), 315
- [8] F.Jona , G.Shirane ,R.Pepinsky ,Phys.Rev.98 (1955), 903
- [9] B.Darriet, M. Rat, J. Galy, P.Hagenmuller, Mat. Res.Bull., 6,12 (1971), 137
- [10] J.M.Longo, P .M .Racchah, J.A. Kafalas,J. W. Pierce,Mat . Res. Bull. 6 , 12 (1971)
- [11] H. S.Horowitz, J.M. Longo,J. T. Lewandowski, Mat . Res, Bull., 16 (1981), 489
- [12] R.A. Beyerlein , H .S.Horowitz, J .M. Longo, J. solid State Chem . 72 (1988),2
- [13] J.M.Longo,P.M.Racch, J.B. Goodenough, Mat. Res. Bull, 4 (1969), 191
- [14] A.W.Sleight, Mat, Bull ., 6 (1971), 775
- [15] T. Takeda, M. Nagata, H. Kobayashi, R. Kanno, Y.Yawamoto, M.Takano, T.
- [16] N.Ramandass, T.Palanisamy, J. Gopalakrishnan, G.Aravamudan, M.V.C. Sastri, Solid St. Commun. 17 (1975)
- [17] T.R.Felthouse, P.B. Fraundorf, R.M.Friedman, C.L.Schosser, J.Catal. 127(1991). 421.
- [18] R. G. Edgell, J.B.Goodenough, A.Hamnett, C.C.Naish, J.Chem.Soc. Faraday. Trans. 1,79 (1983), 893.

- [19] J.B.Goodenough, R.Manoharan,M.Paranthaman, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 2076.
- [20] T.Takeda. R. Kanno. Y.kawamoto . Y. Takeda. O.Yamamoto. J. Electrochem. Soc. 147.5 (2000). 1730
- [21] B.J.Kennedy. T. Vogt. J. Solid State Chem. 126 (1996). 261.
- [22] H-J Koo.M.-H Whangbo. B.J.Kennedy. J. Solid State Chem. 136 (1998). 269
- [23] M.Field. B.J. Kennedy.B.A.Hunter. J. Solid State Chem.151 (2000).25.
- [24] B.J. Kennedy. J. Solid State Chem. 123 (1996). 14.
- [25] R.A.Beyerlein.H.S.Horowitz. J.M.Longo. M.E.Leonowicz. J.D Jorgensen.F.J. Rotelle. J.Solid State Chem. 51 (1984). 253.
- [26] A.M.Abakumov. R.V.Shpanchenko. E.V.Antipov. E.M. Kopnin. J. J.Capponi.M . Marezio. O.I.Lebedev.G. Van Tendeloo. S.Amelinckx. J. Solid State Chem.183.
- [27] J.L.Waring .R.S.Roth. H.S.Parker. W.S. Jr Brower. J. Res. Nat. Bureau Standards-section A. 80A. 5-6 (1979). 761.
- [28] Y. Piffard.M.Dion. M.Tournoux. Acta Cryst. B34 (1978). 366. [41] : M.K.Ehlert. J.E.Greedan. M.A. Subramanian. J.Solid State Chem. 75 (1988).
- [29] M.K.Ehlert. J.E.Greedan. M.A. Subramanian. J.Solid State Chem. 75 (1988). 188.
- [30] O. Ait Sidi Ahmed. A. Tairi. A Chagraoui. S. Khairoun. J-C. Champarnaud-Mesjard.
- [31] D. Babel. G. Pausewang. W. Viebahn. Z.Naturforschg. 22b (1967). 1219.
- [32] C. Michel. A. Guyomarc'h, A. Deschanvres. B. Raveau, Mat. Res. Bull.13(1978), 197.
- [33] A. Coucou. M. Figlarz. Solid State Ionics. 28-30 (1988). 1762.
- [34] R. Nedjar. M.M. Borel. M. Hervieu. B. Raveau. Mat. Res. Bull. 23 (1988), 91.
- [35] A. Coucou. A. Driouiche. M. Figlarz. M. Touboul. G.Chevrier. J.Solid State Chem, 99(1992), 283.
- [36] G. Luo, S. T. Hess, and L. R. Corruccini, Phys. Lett. A291, 306 (2001).
- [37] S. Norway, from ScheelingerKalkrKaiserstuhl, Germany code 24225.
- [38] X. Yang H. Wang, B. Huang, S. Shang, La-substitution $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films grouwn by chemical solution deposition departement of environment engineering, shandong university, Jinan, 250UO, PR, chine, (2005).

- [39] S. A. Kramer, H.L. Tuller, a novel titane-based oxygen ion conductor $Gd_2Ti_2O_7$, department of materials science and engineering, Massachusett institute of technologie, Combridge, M, A. 02139, USA, (1995).
- [40] M. B. Johnson, D. D. James, A. Bourque, H. A. Dabkowska, B. D. Gaulin, M.A. White Thermal properties of the yrochlore $Y_2Ti_2O_7$, journal of solid state Canadian institue of advanced research, Canada.
- [41] A. V. Shlyakhtina, J. C. C. Abrantes, L. L. Larina, L. G. Shcherbekova, Synthesis and conductivity of $Y_2Ti_2O_7$ nanoceramics, polytechnic institue of Viana. Do. Castelo, Portugal.
- [42] M. E. Bjorketun, C. S. Knee, B. J. Nyman, G.Wahnsorm, Protonic defect in pure and doped $La_2Zr_2O_7$ pyrochlore oxide, department of applied pphysics, chalmer university of technology, goteborg, sweden, (2007)
- [43] M. Dupeux, Aide-mémoire, sciences des matériaux, Ed Dunod, Paris, (2004).
- [44] C.Wagner. Naturwissenschaften. 31 (1943). 265.
- [45] T.H. Estell. S. N. Flengas, Chem Rev. 70 (1970), 339.
- [46] P.K.Moon. H.L. Tuller. Solid State Ionics. 28-30. 1 (1988) ,470.

Chapitre III

Synthèse et Caractérisation

Chapitre III

Synthèse et caractérisation

Ce chapitre rassemble toutes les méthodes et techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail :

La voie de synthèse, de mise en forme, de même que la technique utilisée pour caractériser la structure, telles que la diffraction des rayons X et une description de la phase étudiée.

III-1-Méthode de préparation :

III-1-1-Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de préparation des solides certaines sont particulièrement intéressantes. Pour obtenir des solides sous une forme instable dans les conditions normales, d'autres méthodes sont choisies pour obtenir des degrés d'oxydation par courant. [1]

Les méthodes les plus courantes sont classées en deux types :

- **Synthèse par traitement thermique**
- **Synthèse par voie humide**

III-1-2-Synthèse par traitement thermique :

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit d'une utilisation très répandue. Elles peuvent être présentées en deux méthodes : La voie solide par calcination et la voie solide par activation mécanique ou broyage sec (sans présence d'un liquide).

III-1-2-1- La voie solide par calcination :

Ce procédé consiste à faire une réaction à haute température d'un mélange composé par des oxydes ou des carbonates.

III-1-2-2-La voie solide par activation mécanique (broyage sec) :

La préparation de poudre nécessite l'étape de calcination, mais il y a une autre méthode appelée activation mécanique, dans cette technique l'opération de calcination est négligée et il est récupéré par le broyage sec de mélange des oxydes. La technique d'activation mécanique ou broyage sec a été de grand succès pour la

synthèse des poudres à base de plomb c'est une nouvelle technique qui est apparue depuis 1999. Elle est formée de même étape que la synthèse par voie solide et utilise les mêmes matières premières, mais dans cette technique le mélange des poudres après séchage est soumis à un broyage sec de plusieurs heures (> 25 heures), dans un broyeur planétaire à des billes vibrantes, cette opération s'appelle activation mécanique.

La synthèse par voie solide est le procédé industriel le plus largement employé puisqu'il est très économique, plus directe et les moyens utilisés peu coûteux. [2]

Les étapes de la synthèse par voie solide sont représentées sur la figure 20

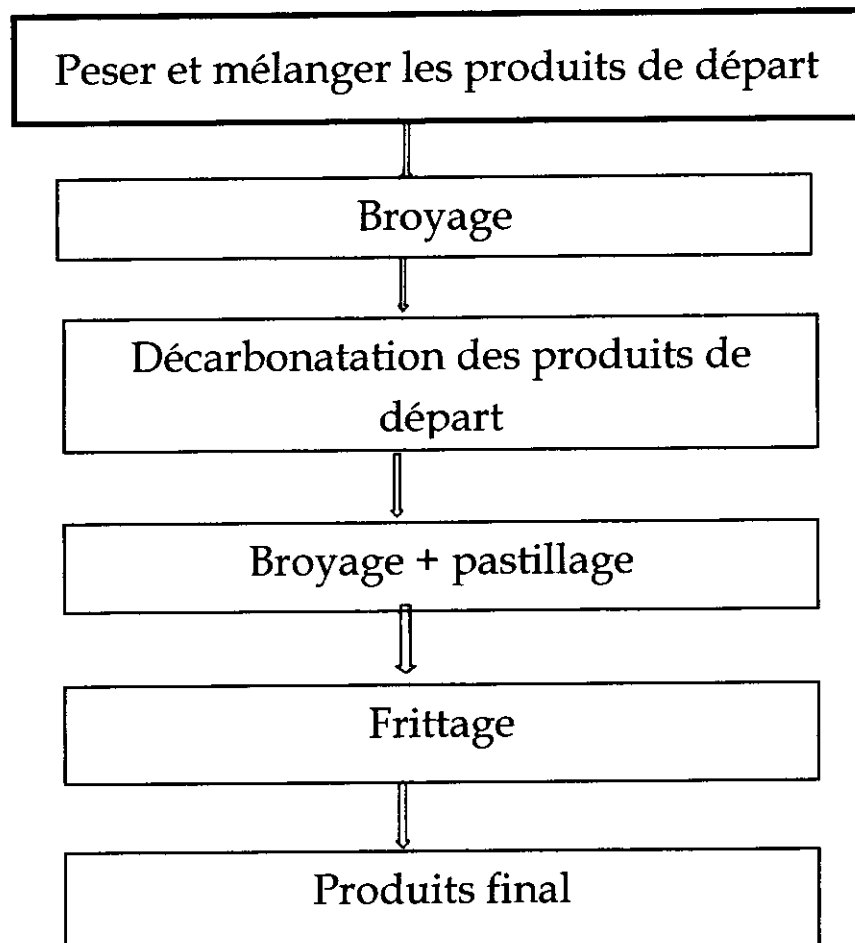


Figure 20 : Différentes étapes de synthèse par réaction à l'état solide

III-1-3-Synthèse par voie humide :

III-1-3-1-Par voie hydrothermale :

A l'origine la méthode hydrothermale consistait à chauffer des réactifs en présence d'eau dans un récipient clos, un autoclave. Dans un récipient clos, la pression augmente et l'eau surchauffée reste liquide au-dessus de son point d'ébullition normal, 373 K. dans les conditions hydrothermales. La température est élevée au-dessus du point d'ébullition de l'eau, mais autant que dans les méthodes décrites précédemment, et la pression dépasse la pression atmosphérique. Les conditions hydrothermales se sont produites dans la nature et de nombreux minéraux, dont les zéolithes naturelles, ont été formés ainsi. Les émeraudes synthétiques sont aussi obtenues sous les conditions hydrothermales.

La dénomination a été étendue à d'autres systèmes dans lesquels la pression est modérément augmentée et la température est plus basse que dans les méthodes céramiques et sol gel. L'utilisation de plus basse température est l'un des avantages de cette méthode. D'autres résident dans la possibilité de préparer des composés comportant des éléments dans des états d'oxydation non usuels, ou des phases qui sont stabilisées sous pression et température élevées.

La méthode est utile pour des oxydes métalliques qui ne sont pas solubles dans l'eau à pression atmosphérique, mais qui le deviennent dans l'eau surchauffée du dispositif hydrothermal. Même si la température et la pression sont insuffisantes pour dissoudre les matériaux de départ, on peut ajouter des sels de métaux alcalins dont les anions forment des complexes permettant de solubiliser le solide.

Dans son principe, la méthode hydrothermale consiste à chauffer des réactifs en présence d'eau dans un récipient clos.

Dans les conditions hydrothermales la température est élevée au-dessus de point d'ébullition de l'eau, à condition que l'eau reste liquide, et la pression dépasse la pression atmosphérique.

Cette méthode est marquée par l'utilisation de plus basse température que dans les autres méthodes céramique et sol gel. [3]

III-1-3-2- Synthèse par Co-précipitation

La Co précipitation est une synthèse en solution qui permet une précipitation simultanée de deux cation M^{n+} et M'^{m+} (Mettant un alcalin ou un alcalino-terreux et M' un métal de transition)

Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, la mesure du PH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution des masses adéquates d'oxydes métallique, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées .la précipitation a lieu à froid ou à chaud a un PH donné.

La chaleur active la Co précipitation et le PH du milieu réactionnel a une grande importance puisqu'il détermine la nature et la stœchiométrie du précipitant, cette dépendance du mécanisme de la réaction avec le PH rend très difficile l'obtention d'une stœchiométrie donnée et constitue un inconvénient majeur lors de synthèse.

La méthode de précipitation a l'avantage de produire les phases désirées par mixage à l'échelle atomique de sorte que les phases indésirables soient présentes avec des quantités négligeables. La méthode a montré quelques limites d'utilisation.

III-1-3-3-Méthode sol-gel :

Dans cette méthode, on réalise le mélange au niveau atomique pour la formation d'un solide, les éléments métalliques du compose désire sont présent dans la stœchiométrie correcte.

Le procède sol gel fait appel à des précurseurs moléculaires en solution que l'on transforme progressivement en un réseau d'oxyde par des réactions de polymérisation. Les paramètres influençant les réactions sont la température, PH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs.

Selon le mode de séchage, la transition sol gel peut donner des poudres, des matériaux denses des xerogels, des fibres ou des couches minces.

L'évaporation du solvant permet la formation d'un xerogel au quel faire subir un traitement thermique a température modérée afin de densifier le matériau, les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue la fragmentation de xerogel.

L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un xerogel. Le passage du sol au gel, dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films sur divers supports par trempage ou vaporisation [4]

III-2- Méthode de Caractérisation :

III-2-1- La Diffraction des RX :

III-2-1-1- Introduction :

La découverte au début du siècle, la diffraction cristalline de rayons X révolutionna les débuts de la physique du solide. D'énormes progrès ont été réalisés depuis ces premières tentatives qui permettent maintenant d'étudier des matériaux à structures très complexes, non seulement dans des conditions de température et pression ambiantes, mais aussi jusqu'à des pressions de plusieurs millions d'atmosphères à des températures variant de quelques kelvins jusqu'à plusieurs milliers de degrés. [5]

III-2-1-2- Nature des rayons X

Les rayons X ont été découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Röntgen, qui a reçu pour cela le premier prix Nobel de physique, et les nomma ainsi car ils étaient d'une nature inconnue.

Il étudia les rayons cathodiques comme beaucoup d'autres physiciens à cette époque on savait qu'une décharge électrique à l'intérieur d'un tube à vide provoquait l'émission de fluorescences à l'intérieur et sur les parois du tube, En 1878, Sir William Crookes avait montré à l'aide du "tube de Crookes" que des "rayons cathodiques" causaient cette fluorescence lorsqu'ils atteignaient la paroi du tube.

Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de 0.1 \AA (limite des rayons γ) à 100 \AA (limite de l'ultraviolet lointain); en terme d'énergie ceci correspond à la gamme 0.1-100 Kev. [6]

Les rayons X peuvent se subdiviser en deux catégories

❖ **Rayon X durs**

Se situe entre 0.05 et 1 \AA , ils sont les plus pénétrants, on les utilise dans les applications médicales

❖ **Rayon X mous**

Se situe entre 0.5 et 2.5 \AA , ils sont réservés à l'étude des cristaux donc le domaine de la radiocristallographie se limite aux rayons X mous [7]

III-2-1-3-Principe

Soumise à un faisceau de rayons X, un échantillon cristallin renvoie des faisceaux diffractés dont les écarts angulaire avec le faisceau incident renseignent sur les plans cristallins qu'il contient, et leurs distances caractéristiques, Ces faisceaux diffractés sont localisé soit à l'aide de plaques photographiques soit à l'aide de détecteurs adaptés.

Différentes techniques sont couramment utilisées pour obtenir ces diagrammes de diffraction de rayon X. la comparaison des spectres obtenus avec ceux de bibliothèques de structures connues permet d'identifier les cristaux étudiés et de trouver leurs paramètres de maille. [6]

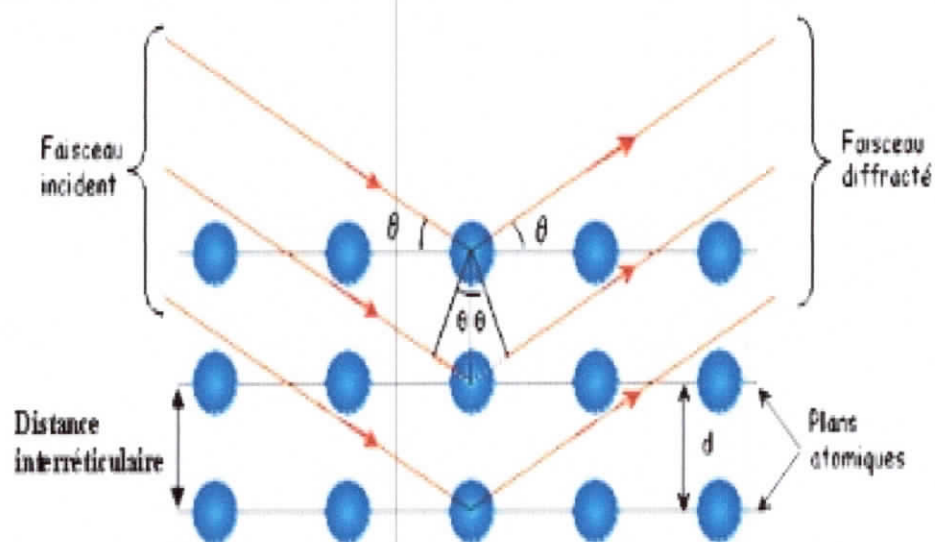


Figure21: Principe de diffraction des rayons X

III-2-1-4- Loi de Bragg

Si on fait des calculs sur les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit qu'on obtient une loi très simple, élaborée par W.I.Bragg et G.Wulff : on l'appelle la relation de Wulff-Bragg.

La loi de Bragg donne la condition de diffraction pour chaque plan réticulaire :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

λ : La longueur d'onde du faisceau de rayon X incident

d = la distance inter réticulaire des plans cristallins

θ = l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans

n = un entier.

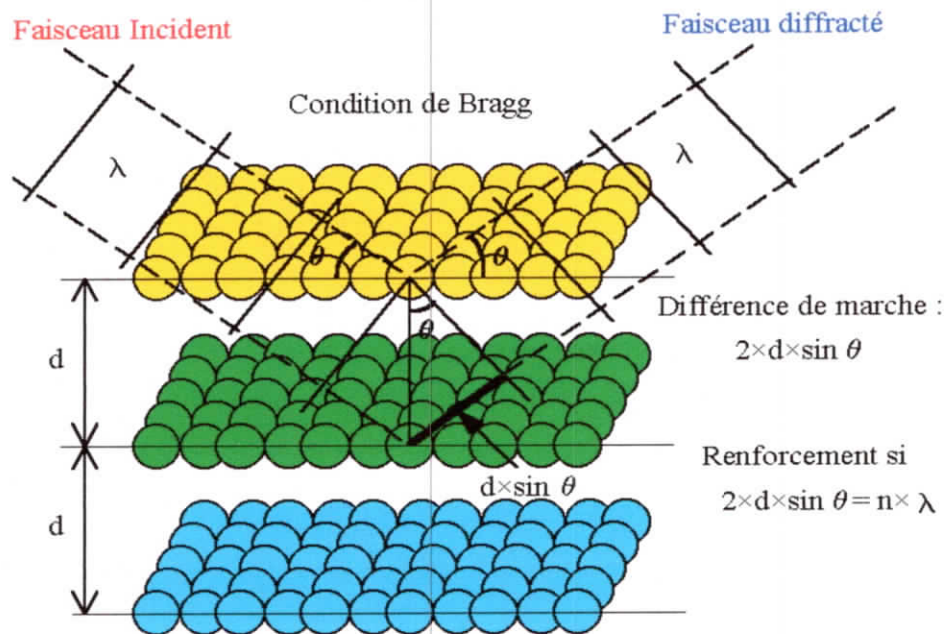


Figure 22 : Conditions de diffraction de Bragg

Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miler (hkl).

On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction. On parle d'indexation des pics. [8]

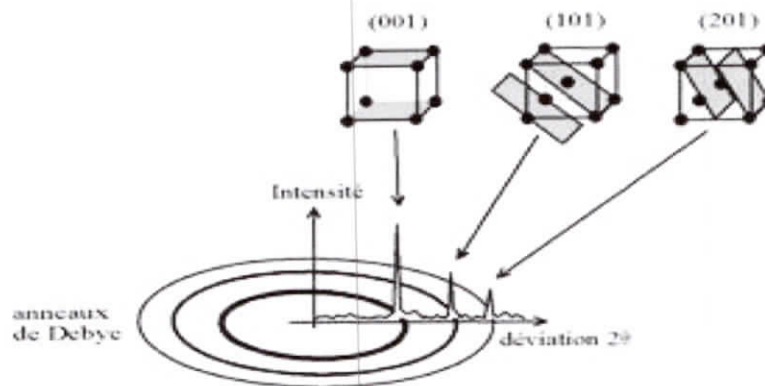


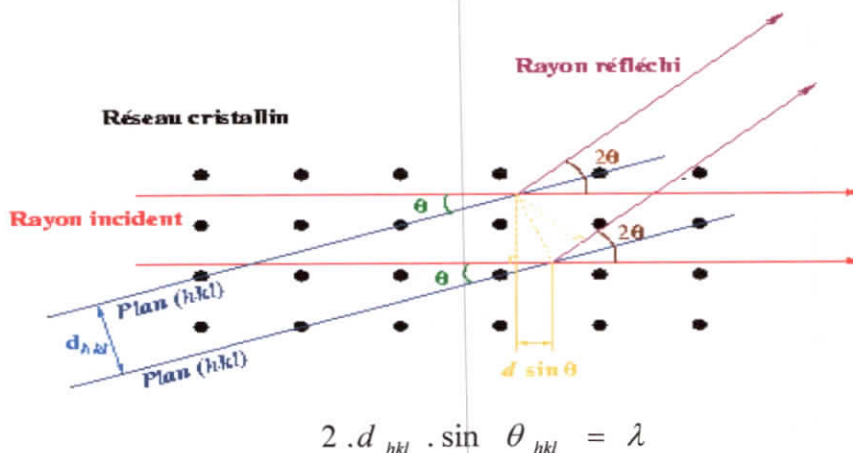
Figure 23 : Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan

III-2-1-5-Diffraction de rayons X sur poudres

❖ Principe de la méthode

Dans la méthode poudre on utilise un rayonnement Monochromatique, ce rayonnement sur un échantillon composé d'un grand nombre de micro cristaux de tailles de l'ordre de 0.01 à 0.001 mm. Pour chaque plan réticulaire (hkl) il se trouve forcément dans l'échantillon des microcristaux en position de réflexion, alors ils donnent des faisceaux diffractés déviés de 2θ par rapport aux faisceaux primaires.

L'ensemble de ces faisceaux réfléchis forme une d'ouverture 2θ tels que l'angle θ est défini par la relation de **BRAGG** :



Où d_{hkl} est la distance entre deux plans atomiques $\{hkl\}$ consécutifs, θ_{hkl} est l'angle de Bragg.

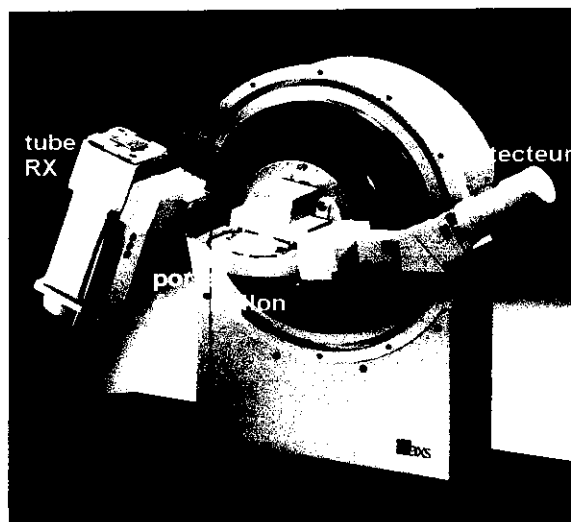


Figure 24 : Géométrie Bragg- Brentano expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion.

Les techniques expérimentales permettant l'enregistrement des diagrammes de diffraction ont énormément évolué, non seulement par leur montage de base, mais également par les accessoires et dispositifs spéciaux.

Un appareillage de diffraction X est essentiellement composé de trois parties : la source de rayons X, l'échantillon et le détecteur. La source est habituellement constituée par un tube à rayons X, tandis que l'échantillon peut être fixé dans une chambre photographique ou disposé sur un goniomètre. La détection est effectuée soit instantanément sur un grand domaine angulaire 2θ par un film photographique ou par un compteur de photons localisant les impacts des rayons X diffractés, soit en balayant le domaine angulaire 2θ avec un compteur.

❖ Diffractomètres de poudres

L'appareil actuellement le plus utilisé 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.

❖ Enregistrement et exploitation

L'automatisation des diffractomètres est réalisée par un logiciel commandant les différentes fonctions nécessaires à une mesure. Le mode d'enregistrement le plus utilisé consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur : par exemple, un pas de $0,04^\circ$ en 2θ et un temps de mesure par pas de 40 s. Le comptage des photons X peut se faire soit à chaque arrêt du goniomètre entre deux pas (mode balayage par pas), soit pendant le pas (mode balayage continu par pas).

Les résultats d'analyse, sous forme d'impulsions numérisées, sont stockés dans le calculateur, puis visualisés sur un écran par un diagramme donnant l'intensité des photons X en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Les trois grandeurs les plus importantes étant la position, l'intensité et la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction.

L'utilisation graphique et des programmes d'évaluation des spectres permettent quelques opérations modifiant le diagramme original, par exemple agrandissement d'un domaine angulaire, soustraction du fond. Les données brutes des profils de raies collectés dans un tel diffractogramme seront ensuite exploitées selon l'application prévue. D'autres programmes permettent de déterminer les intensités I et les positions des raies pouvant être converties à l'aide de la loi de Bragg en distance inter réticulaire d . Ces couples de valeurs numériques caractéristiques : distance inter réticulaire intensité, soit d - I , sont utilisés pour l'identification des phases.

❖ Identification des phases

L'application la plus importante en diffractométrie des poudres est sans conteste l'identification de phases présentées 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 de 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 inter réticulaires 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.

❖ Description des fichiers

Plus de 60 000 phases ont été dénombrées et collectées, tout d'abord par Hanawalt (Dow Chemical Company), puis constituées en fichier par l'American Society for Testing and Matériels (ASTM).

Entre 1941 et 1968) et actuellement par le Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) depuis 1968. Une bibliothèque de toutes les fiches, comportant un maximum d'informations, a été publiée tout d'abord sous forme de cartes, et maintenant informatisée sur disquette ou CD-ROM.

III-2-1-6- Méthodes d'identification des phases

❖ Méthode manuelle

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.

❖ Méthode automatique

Deux types de programmes sont habituellement utilisés pour la recherche de phases ; l'un est basé sur la méthode de Hanawalt, décrite précédemment, mais en se référant 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 minéralogique [9].

III-2-1-7-Décalage des pics

Si le diffractomètre est bien réglé, alors le décalage des pics a deux origines :

- La hauteur de l'échantillon n'est pas bonne (problème de préparation). En effet, la surface analysée de l'échantillon doit se trouver au niveau de référence de l'appareil. Si la surface analysée se trouve au-dessus ou en dessous de ce niveau, cela va entraîner un décalage des pics. Si l'échantillon est sous forme de poudre, on peut y ajouter une poudre de référence (un étalon interne), et utiliser la position des pics de cette phase pour recalibrer le diffractogramme ; mais la meilleure solution consiste en une préparation soignée de l'échantillon (c'est parfois difficile en raison de la quantité de produit disponible, ou bien de la forme de l'échantillon).
- Le produit n'est pas pur, alors que la fiche correspond à un produit pur. La signature correspond à la structure cristalline du produit. Si cette structure est altérée, alors la signature le sera aussi [10].

Références

Références :

- [1] Djenhi rahima & chouikh fethi " synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type Ruddlesden-Popper $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ en vue de les utiliser comme electrocatalyseur " Magister, Dép. génie des Matériaux, Univ de Jijel 2007.
- [2] Imane redjimi & rahma boulanouar "synthèse de nouveaux matériaux de type PZT accordables pour applications industrielles "Master, Dép. Génie chimique, Univ Beskra 2013.
- [3] W.Kurz,J.p.Mercier,G.Zambelli,Introduction à la science des matériaux, 2^{ème} Ed,lausanne, suisse,(1995)
- [4] L. Smart, Emoor, introduction à la chimie du solide, Ed, Masson, Paris, (1997).
- [5] Bruno Reynard & Gilles Montagnac "conditions extrêmes et spectroscopie vibrationnelle" Dép. géologie. Univ Lyon.
- [6] J. jacques. Rousseau, et A. Giband, cristallographie géométrie et radiocristallographie, Masson Ed, 75280 Paris Cedex, (1995).
- [7] S. Zanier, Diffraction, interférences, Michelson, agrégation de physique, thèse de doctorat, université de Grenoble, (2008).
- [8] P. Renaud, Ch. Besse lièvre et M. Broquaire, apport de la diffraction de poudre à l'identification de composés minéraux dans quelques produits pharmaceutiques, journal de physique, centre de recherches du laboratoire louis lafon, Maisons -Alfort. France (1996).
- [9] Norbert BROLL " caractérisation des solides cristallisés par diffraction "Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et caractérisation. PE1 080
- [10] A. Yahia, H- Drissi : synthèse et caractérisation de titanates de strontium type Ruddlesden - popper. Mémoire de fin d'étude. Université de Jijel. 2005

Chapitre IV

Résultats et discussions

Chapitre IV

Résultats et discussions

*Ce chapitre est entièrement consacré aux résultats obtenus par la
diffraction des rayons X sur poudre.*

Ce chapitre est entièrement consacré à la synthèse et la caractérisation d'une structure pyrochlore a base des oxydes de gadolinium Gd_2O_3 et d'étain SnO_2 de formule $Gd_2Sn_2O_7$, substituée par le Sr sur le site Gd.

Notre travail est devisé en trois parties :

❖ **Synthèses des phases :**

C'est la première étape très importante, car une bonne méthode de synthèse influe considérablement sur les résultats

❖ **Analyse structurale :**

La diffraction des rayons X(DRX) est la méthode utilisé pour cette analyse.

❖ **Traitement des résultats :**

L'utilisation de logiciel tel que celerf et winplotr, est une étape indispensable

IV-1- Synthèses des phases :

La méthode employée pour la synthèse est la voie sèche (méthode céramique), cette technique comprend le mélange mécanique des composés de départ, suivi d'un traitement thermique (frittage) pour former les phases désirées.

IV-1-1-préparation des phases substituées

La préparation de nos échantillons se déroule en deux étapes :

- Mélanger les matières premières, oxyde de gadolinium (Gd_2O_3), oxyde d'étain (SnO_2) avec le substituant strontium ($SrCO_3$).
- Traitement pour la décarbonatation
- Frittage pour assurer la diffusion des trois phases.

❖ Première étape

Cette étape consiste à préparer un oxyde pyrochlore à partir des produits de départ Gd_2O_3 , SnO_2 et $SrCO_3$. Pour cela les quantités stœchiométriques (tableau 8) des produits sont mélangées.

Le mélange des poudres est asservi à un traitement thermique s'effectue à $500^\circ C$ pendant 12 heures. Pour assurer la décarbonatation de $SrCO_3$.

❖ Deuxième étape

Le but de cette étape est l'obtention des phases finales de formule $Gd_{1-x}Sr_xSn_2O_{7-\sigma}$, les poudres obtenus après décarbonatation sont broyées manuellement dans un mortier en agate, puis pastillés sous la pression de 7 tons et traité à $T=1000^\circ C$ pendant 24 heures.

Les échantillons sont à nouveau broyées puis pastillés sous la pression de 10 tons et traité à $1200^\circ C$ pendant 72 heures, le temps de maintien est de 24 heures pour permettre la formation de phase désirée.

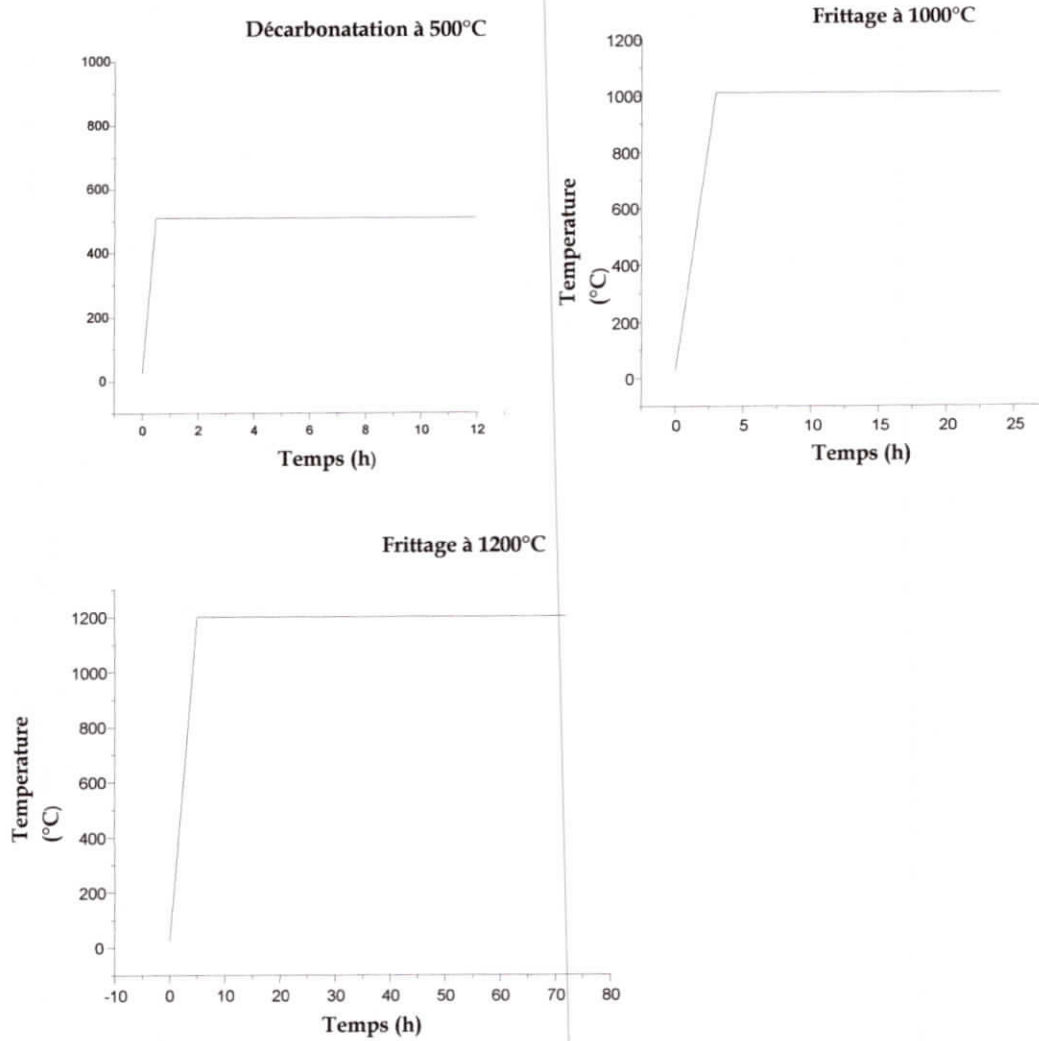
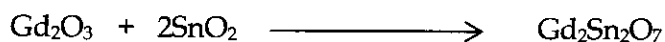


Figure 25 : La décarbonation des produits de départ à 500°C, Frittage à 1000°C et à 1200°C.



Figure 26 : Les échantillons sous formes des pastilles

Les réactions globales des échantillons :



Exemple de calcul :

On a : $n = m / M$ donc : $m = n * M$, et

n : c'est le nombre de mole,

m : la masse de l'oxyde.

M : la masse molaire ($M_{\text{Gd}_2\text{O}_3} = 362.4982 \text{ g/mol}$, $M_{\text{SnO}_2} = 150.7088 \text{ g/mol}$,

$M_{\text{SrCO}_3} = 147.6289 \text{ g/mol}$)

La masse = 1g.

Pour préparer $Gd_{1.95}Sr_{0.05}Sn_2O_{6.975}$ il faut utiliser (0.975 de Gd_2O_3 ; 0.05 de $SrCO_3$ et 2 SnO_2)

$$m(Gd_2O_3) = n(Gd_2O_3) * M_t$$

$$n(Gd_2O_3) = (2-x)/2 * n_t$$

$$m(Gd_2O_3) = ((2-x)/2) * n_t * M_{Gd_2O_3}$$

$$n_t = 1/M_t \quad (M_t=660.0343 \text{ g/mol}), \quad n_t=0.0015150 \text{ mol}$$

$$m(Gd_2O_3) = 0.975 \times 362.4982 \times 0.0015150 = 0.53545 \text{ g.}$$

x	Nom de phase	Masse totale (g/mol)	Masse de Gd_2O_3 [g]	Masse de SnO_2 [g]	Masse de $SrCO_3$ [g]
0.05	$Gd_{1.95}Sr_{0.05}Sn_2O_{6.975}$	660.0343	0.5355	0.4567	0.0111
0.1	$Gd_{1.9}Sr_{0.1}Sn_2O_{6.95}$	656.1528	0.5248	0.4594	0.0224
0.15	$Gd_{1.85}Sr_{0.15}Sn_2O_{6.925}$	652.2713	0.5141	0.4621	0.0339
0.20	$Gd_{1.8}Sr_{0.20}Sn_2O_{6.9}$	648.38	0.5032	0.4649	0.0455
0.25	$Gd_{1.75}Sr_{0.25}Sn_2O_{6.875}$	644.5083	0.4921	0.4677	0.0572
0.3	$Gd_{1.7}Sr_{0.30}Sn_2O_{6.85}$	640.6268	0.4809	0.7405	0.0691
0.35	$Gd_{1.65}Sr_{0.35}Sn_2O_{6.825}$	636.7454	0.4696	0.4734	0.0811
0.4	$Gd_{1.6}Sr_{0.40}Sn_2O_{6.8}$	632.8639	0.4582	0.4763	0.0933
0.45	$Gd_{1.55}Sr_{0.45}Sn_2O_{6.775}$	628.9824	0.4466	0.4792	0.1056
0.5	$Gd_{1.5}Sr_{0.50}Sn_2O_{6.75}$	625.1009	0.4349	0.4822	0.1180

Tableau 7 : Quantités des composés de départ utilisées dans l'élaboration

IV-2-Analyse structurale :

La diffraction des rayons X(DRX) est la méthode utilisée pour cette analyse.

IV-2-1- Caractérisation par diffraction des rayons X :

Dans notre travail nous avons utilisés pour l'analyse des échantillons le diffractomètre du laboratoire de l'université de Constantine model **XPERT-PRO** PANalytical

Les conditions d'enregistrement sont :

- Rayons X produits par anticathode de cuivre alimentée sous 45 kV et 40mA.
- Un monochromateur arrière en graphite courbé qui permet de séparer les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ de longueur d'onde respectives $\lambda_1 = 1.54060 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.54443 \text{ \AA}$ et un rapport d'intensité $I_2/I_1 = 0.5$.
- Diagramme des échantillons enregistré sur un domaine angulaire : $2\theta = (5^\circ - 120^\circ)$ avec un pas de 0.013° et un temps de captage de 8.67 S par pas.
- Goniomètre vertical $\theta - 2\theta$ en géométrie **Bragg Brentano**.

IV-3-Traitement des résultats :

L'utilisation de logiciels tel que Celref et Winplotr, est une étape indispensable.

IV-3-1-Logiciel Celref :

C'est un logiciel très utilisé pour l'affinement des paramètres cristallins, obtenus par la diffraction des rayons X par les poudres d'oxydes étudiés.

L'affinement commence à partir des paramètres cristallins de la phase originale et converge après plusieurs cycles vers les paramètres iso types.

Pour l'affinement des paramètres des phases, on fixe une limite d'altérations égale à 10^{-3} d'erreur sur les valeurs des paramètres cristallins.

IV-3-2-Logiciel Winplotr :

Est un logiciel adapte avec une fonction intégrée qui permet de déterminer les positions des pics du spectre, ainsi que leurs intensités. Avant d'obtenir celle-ci on doit d'abord adapter le format des fichiers au logiciel, dans notre travail on a utilisé le format **PANalytical**, ce qui nous permet d'étudier les pics.

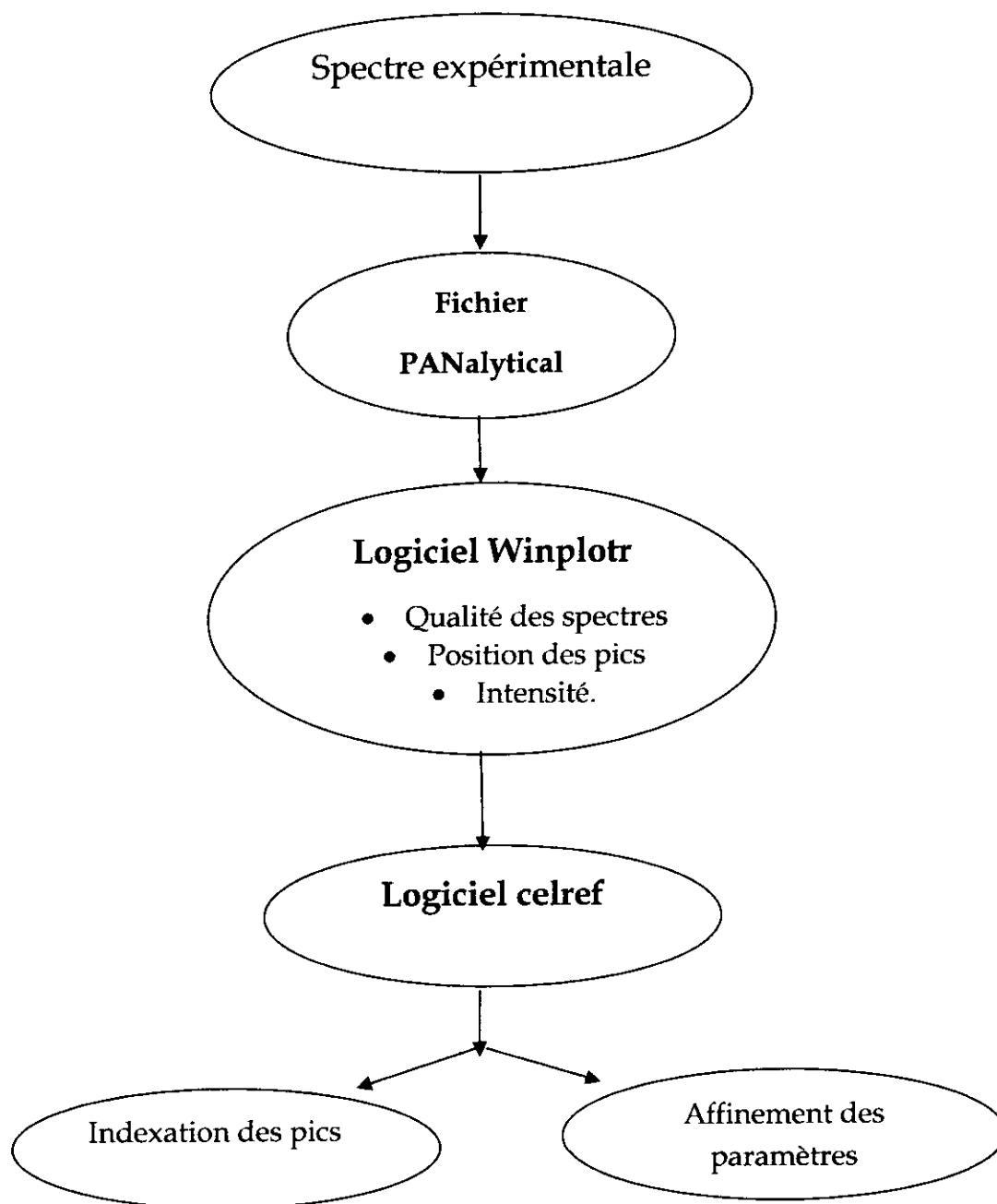


Figure 27 : Fonctionnement des logiciels Winplotr et Celref

IV-4-Etude des spectres et interprétation

La recherche des phases consiste à sélectionner, par ensemble des pics, ceux ayant des intensités les plus fortes pour identifier la ou les phases présentes dans l'échantillon. Avec le logiciel Celref, ont été affinés les paramètres de maille. L'affinement est réalisé étape par étape afin d'éviter les divergences de l'affinement pour donner une mauvaise indexation des pics.

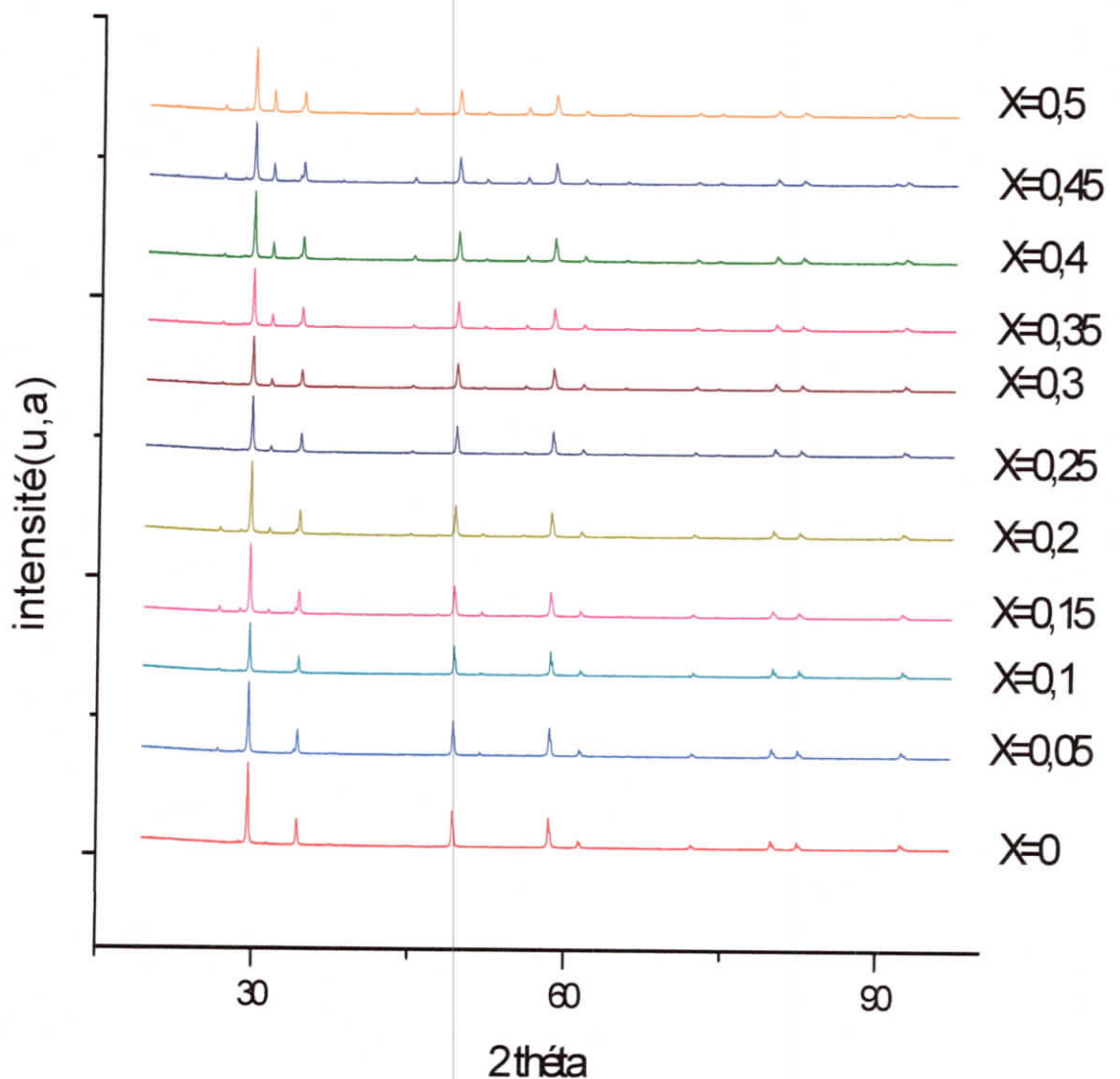


Figure 28 : Représentations des diagrammes DRX en fonction de substitution X

IV -4-1- La phase originale :

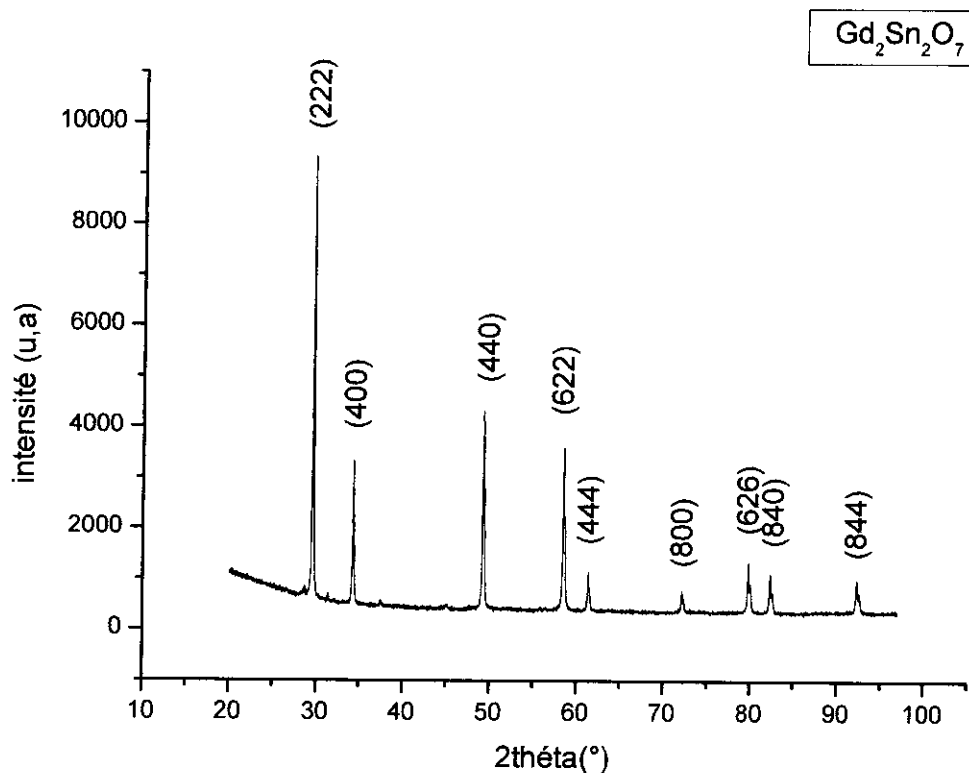


Figure 29 : Diagramme de DRX de la phase original

L'analyse des pics observés, nous permet de constater que la majorité des pics caractéristiques de cette phase sont présents avec des intensités considérables (voir annexe)

Les pics du diagramme sont indexés dans le système cubique, groupe d'espace $Fd-3m$, l'affinement par logiciel celref donne les résultats représentés dans le tableau 9.

	Le spectre observé		La fiche JCPDS		h	k	l
	2 θ	Intensité (%)	2 θ	Intensité (%)			
1	29.5657	100	29.554	100	2	2	2
2	34.2615	32.53	34.330	35	4	0	0
3	49.2153	44.77	49.239	45	4	4	0
4	58.4534	36.66	58.477	40	6	2	2
5	61.3162	7.92	61.344	10	4	4	4
6	72.1329	4.72	72.158	8	0	0	8
7	79.8312	10.23	79.391	1	6	2	6
8	82.3225	8.03	82.435	12	8	4	0
9	92.3095	6.93	92.313	12	8	4	4

Tableau 8 : Comparaisons des positions de spectre de $Gd_2Sn_2O_7$ avec sa fiche JCPDS(N=13-0186)

Gd₂Sn₂O₇

Finale value

a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
10.4781	10.4781	10.4781	90.00	90.00	90.00	1150.397
Sigma 0.0033		SG: Fd-3m				

H	k	L	2Th (obs)	2Th (Cal)	difference
2	2	2	29.5218	29.5309	-0.0091
0	0	4	34.2197	34.2299	-0.0102
0	4	4	49.1757	49.1884	-0.0127
2	2	6	58.4091	58.4217	-0.0126
4	4	4	61.2763	61.2911	-0.0148
0	0	8	72.0964	72.1126	-0.0162
2	6	6	79.7754	79.7911	-0.0157
8	0	4	82.2891	82.3030	-0.0139
4	4	8	92.2420	92.2511	-0.0091

Tableau 9 : Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé Gd₂Sn₂O₇

Donc les paramètres sont en très bon accord avec ceux de la base de données

(a=10.46 Å)

IV -4-2- Les phases substituées :

Les diagrammes de DRX (figures :34.35.36.37.38.39.40.42.43) indiquent l'aspect des phases substituées $Gd_{2-x}Sr_xSn_2O_{7-\sigma}$ de structure cubique, groupe d'espace Fd-3m confirmé par l'affinement à l'aide du logiciel celref.

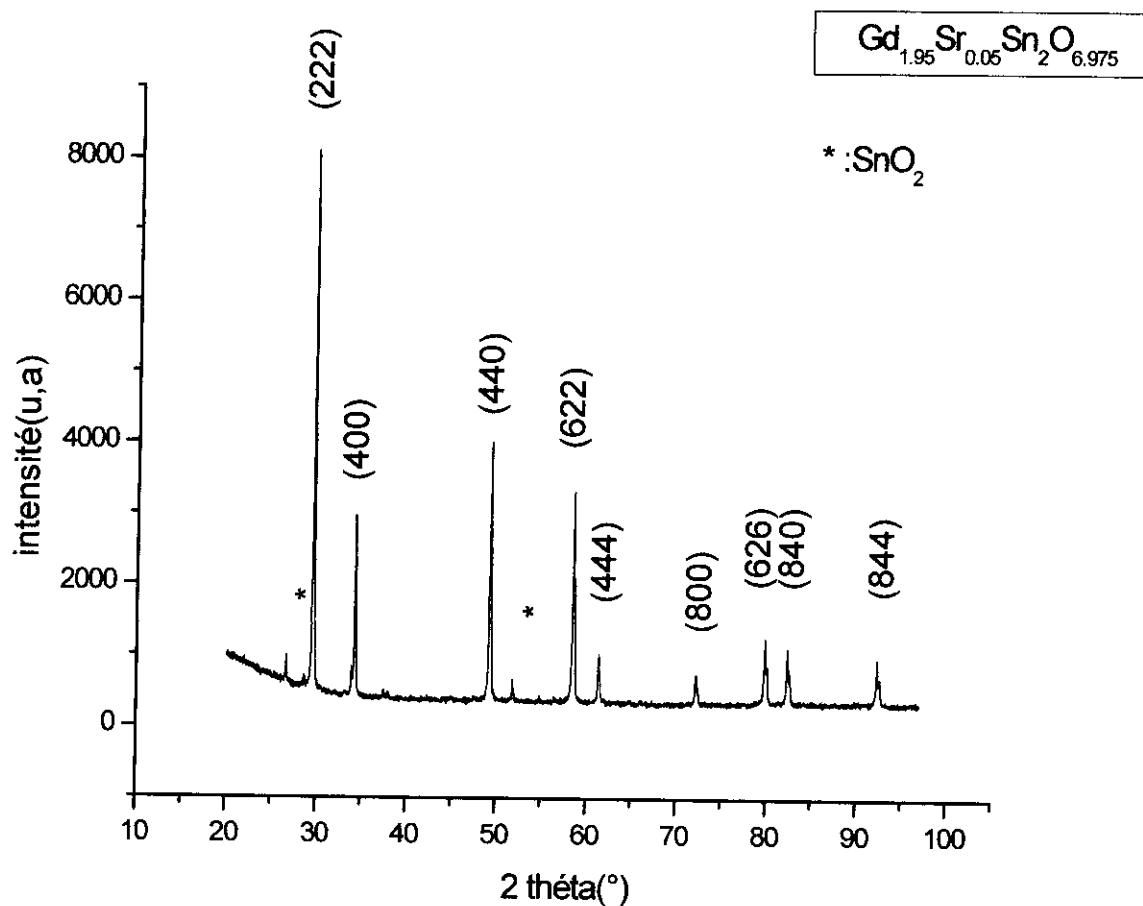


Figure 30 : Diagramme de la phase $Gd_{1.95}Sr_{0.05}Sn_2O_{6.975}$

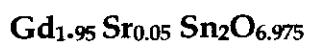


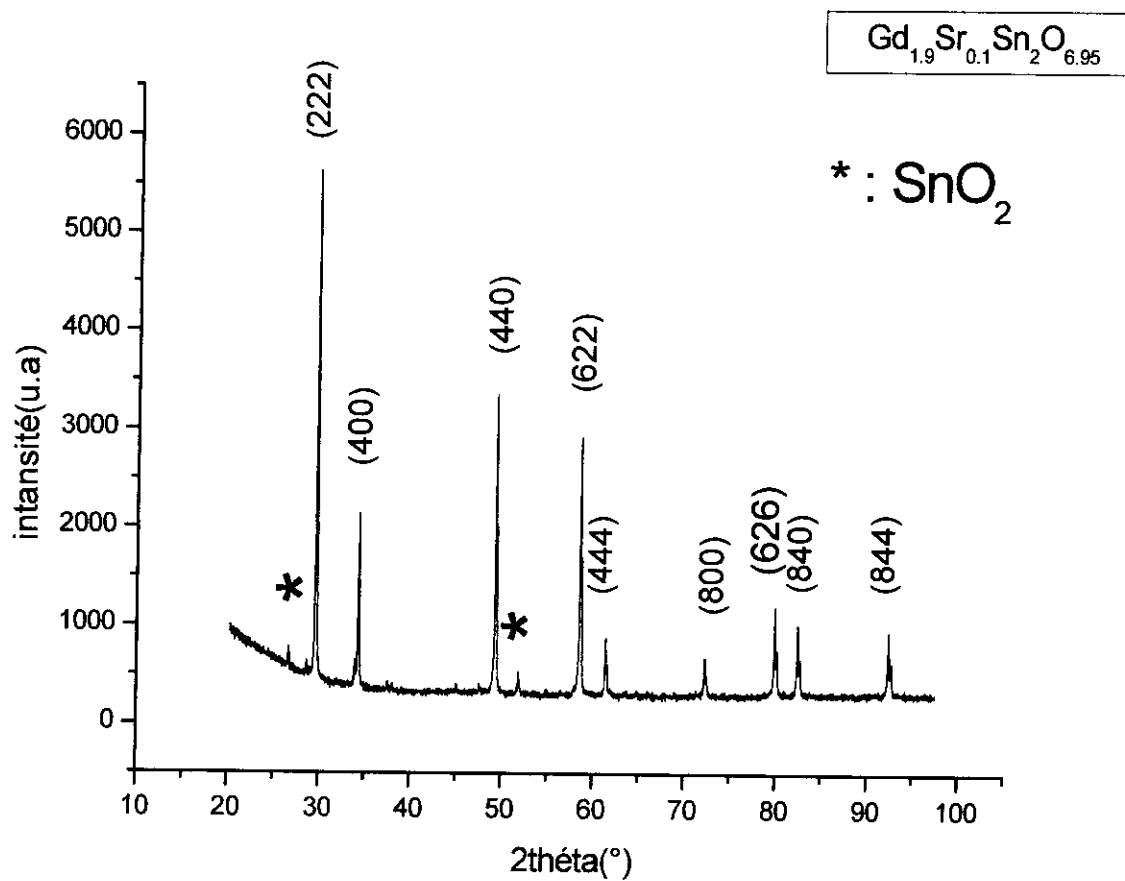
Finale value

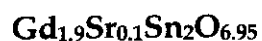
a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
10.4728	10.4728	10.4728	90.00	90.00	90.00	1148.652
Sigma 0.0027		SG: Fd-3m				

H	k	L	2Th (obs)	2Th (Cal)	difference
2	2	2	29.5674	29.5462	0.0212
0	0	4	34.2664	34.2478	0.0186
0	4	4	49.2266	49.2150	0.0116
2	2	6	58.4639	58.4541	0.0098
4	4	4	61.3279	61.3254	0.0025
0	0	8	72.1780	72.1548	0.0232
2	6	6	79.8399	79.8396	0.0003
8	0	4	82.3514	82.3537	-0.0023
4	4	8	92.2920	92.3114	-0.0194

Tableau 10 : Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé



Figure 31 : Diagramme de la phase $Gd_{1.9}Sr_{0.1}Sn_2O_{6.95}$



Finale value

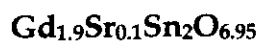
a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
10.4649	10.4649	10.4649	90.00	90.00	90.00	1146.054

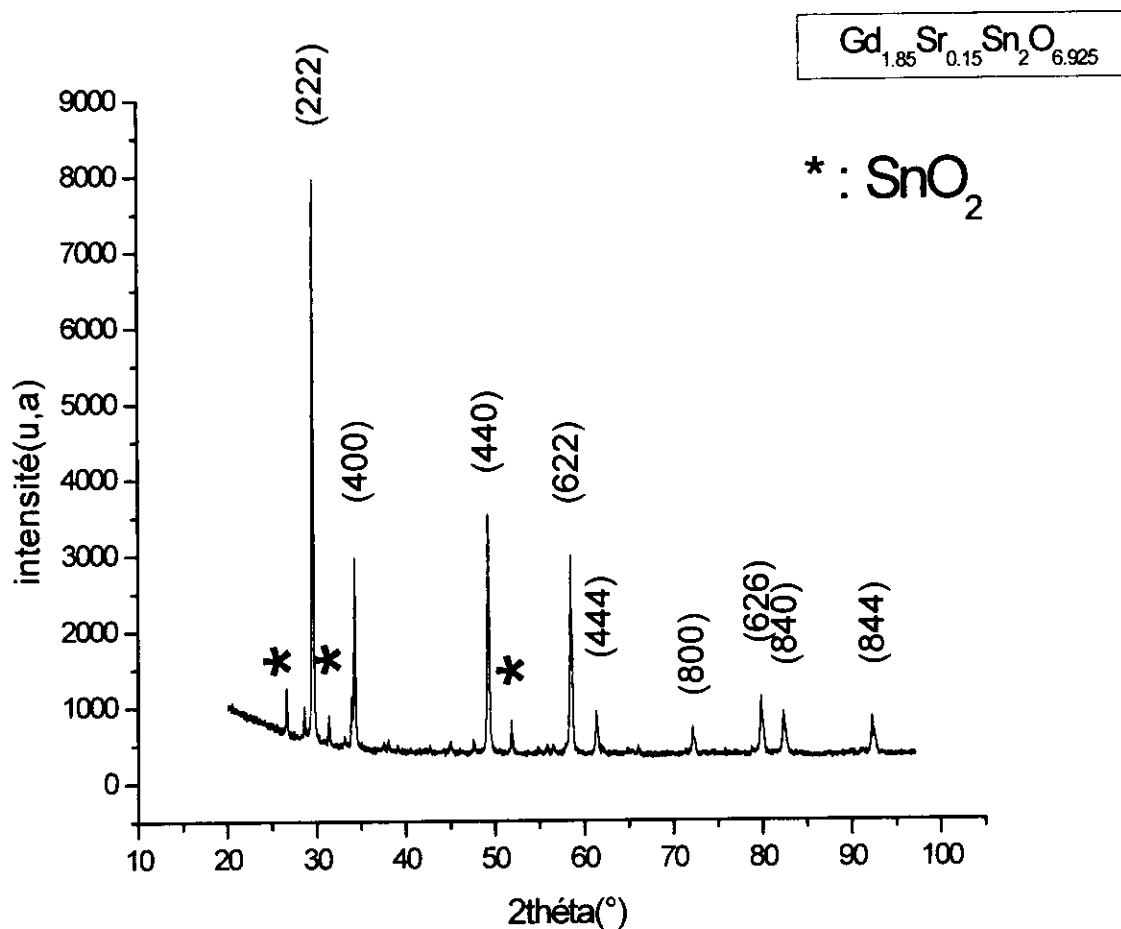
Sigma 0.0032

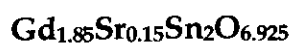
SG: Fd-3m

H	k	L	2Th (obs)	2Th (Cal)	difference
2	2	2	29.6033	29.5690	0.0343
0	0	4	34.3056	34.2744	0.0312
0	4	4	49.2756	49.2546	0.0210
2	2	6	58.5157	58.5025	0.0132
4	4	4	61.3890	61.3767	0.0123
0	0	8	72.2238	72.2179	0.0059
2	6	6	79.9092	79.9120	-0.0028
8	0	4	82.4240	82.4294	-0.0054
4	4	8	92.3849	92.4015	-0.0166

Tableau 11 : Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé



Figure 32 : Diagramme de la phase $\text{Gd}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Sn}_2\text{O}_{6.925}$



Finale value

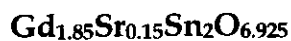
a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
10.4749	10.4749	10.4749	90.00	90.00	90.00	1149.343

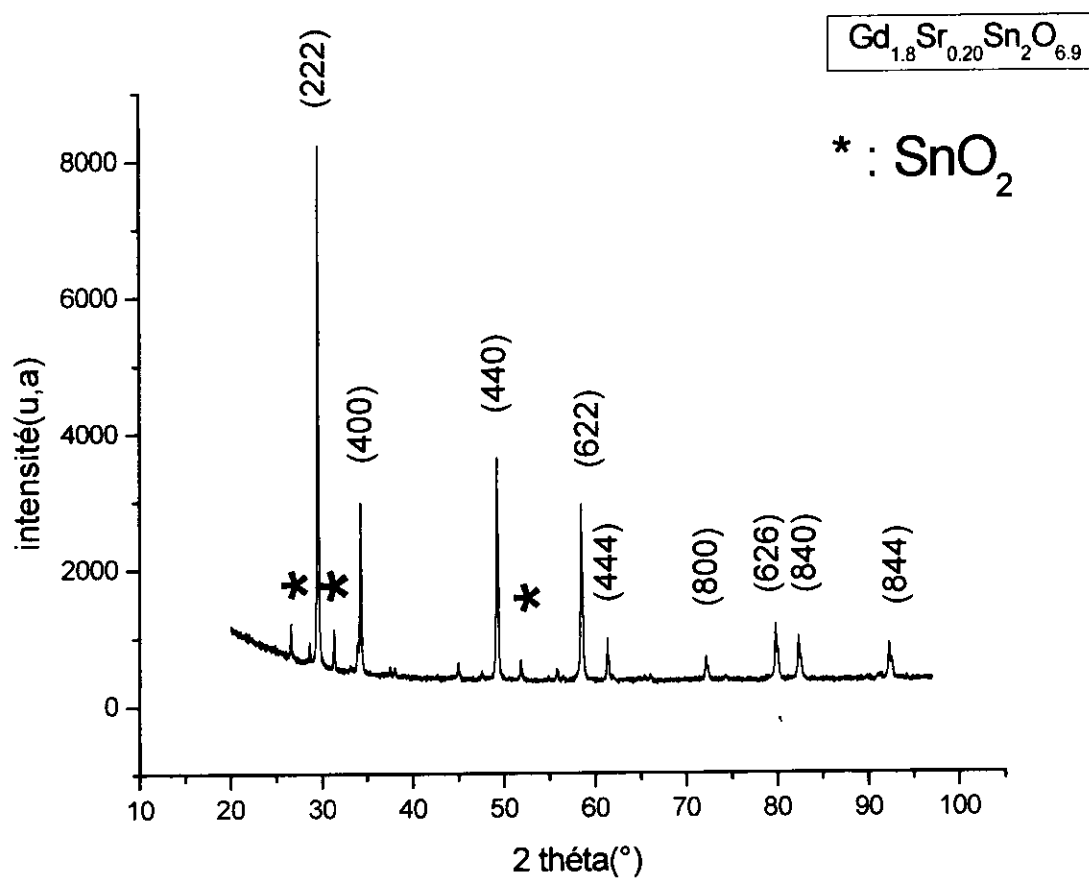
Sigma 0.0059

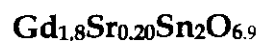
SG: Fd-3m

H	k	L	2Th (obs)	2Th (Cal)	difference
2	2	2	29.5616	29.5401	0.0215
0	0	4	34.2613	34.2407	0.0206
0	4	4	49.2138	49.2044	0.0094
2	2	6	58.4465	58.4412	0.0053
4	4	4	61.3066	61.3118	-0.0052
0	0	8	72.1361	72.1381	-0.0020
2	6	6	79.8226	79.8204	0.0022
8	0	4	82.3253	82.3336	-0.0083
4	4	8	92.2519	92.2875	-0.0356

Tableau 12 : Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé



Figure 33 : Diagramme de la phase $\text{Gd}_{1.8}\text{Sr}_{0.20}\text{Sn}_2\text{O}_{6.9}$



Finale value

a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
10.4750	10.4750	10.4750	90.00	90.00	90.00	1149.376

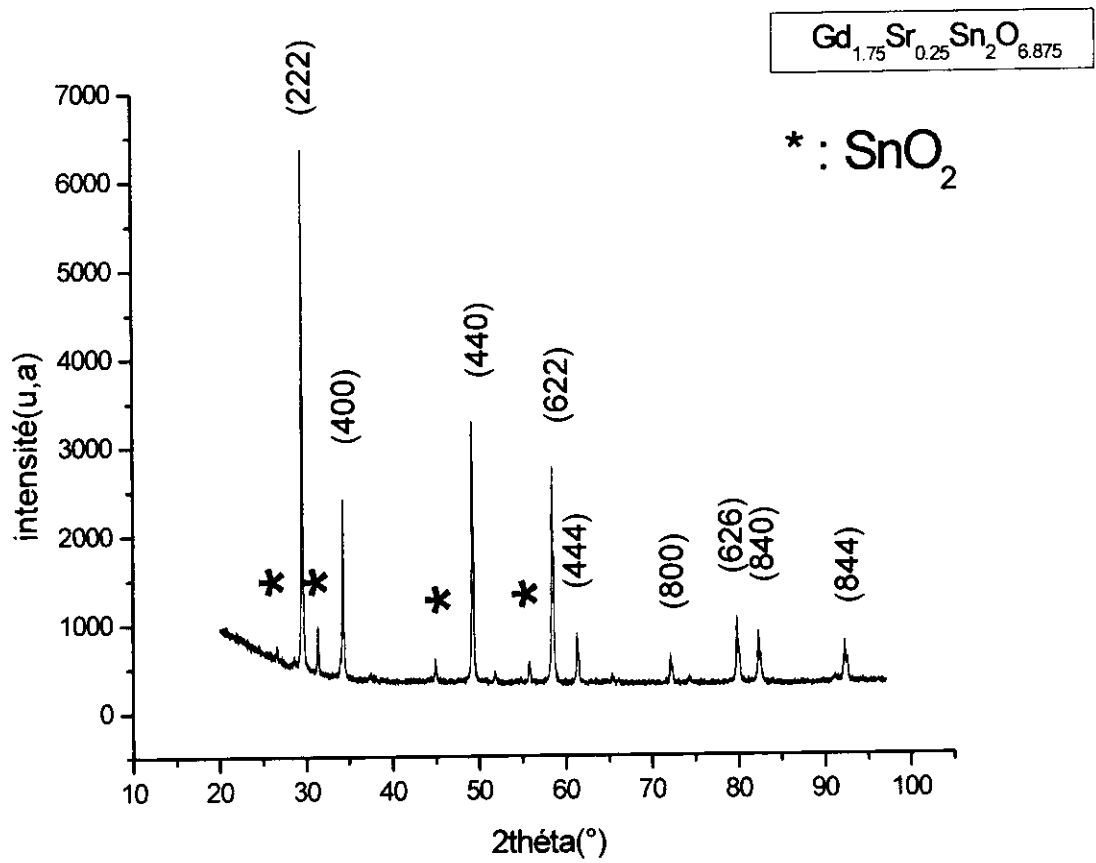
Sigma 0.0032

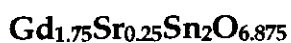
SG: Fd-3m

H	k	L	2Th (obs)	2Th (Cal)	difference
2	2	2	29.5672	29.5398	0.0274
0	0	4	34.2649	34.2404	0.0245
0	4	4	49.2225	49.2039	0.0186
2	2	6	58.4518	58.4406	0.0112
4	4	4	61.3245	61.3111	0.0134
0	0	8	72.1486	72.1373	0.0113
2	6	6	79.8160	79.8195	-0.0035
8	0	4	82.3319	82.3327	-0.0008
4	4	8	92.2866	92.2864	0.0002

Tableau 13 : Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé



Figure 34 : Diagramme de la phase $\text{Gd}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Sn}_2\text{O}_{6.875}$



Finale value

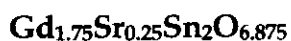
a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
10.4740	10.4740	10.4740	90.00	90.00	90.00	1149.047

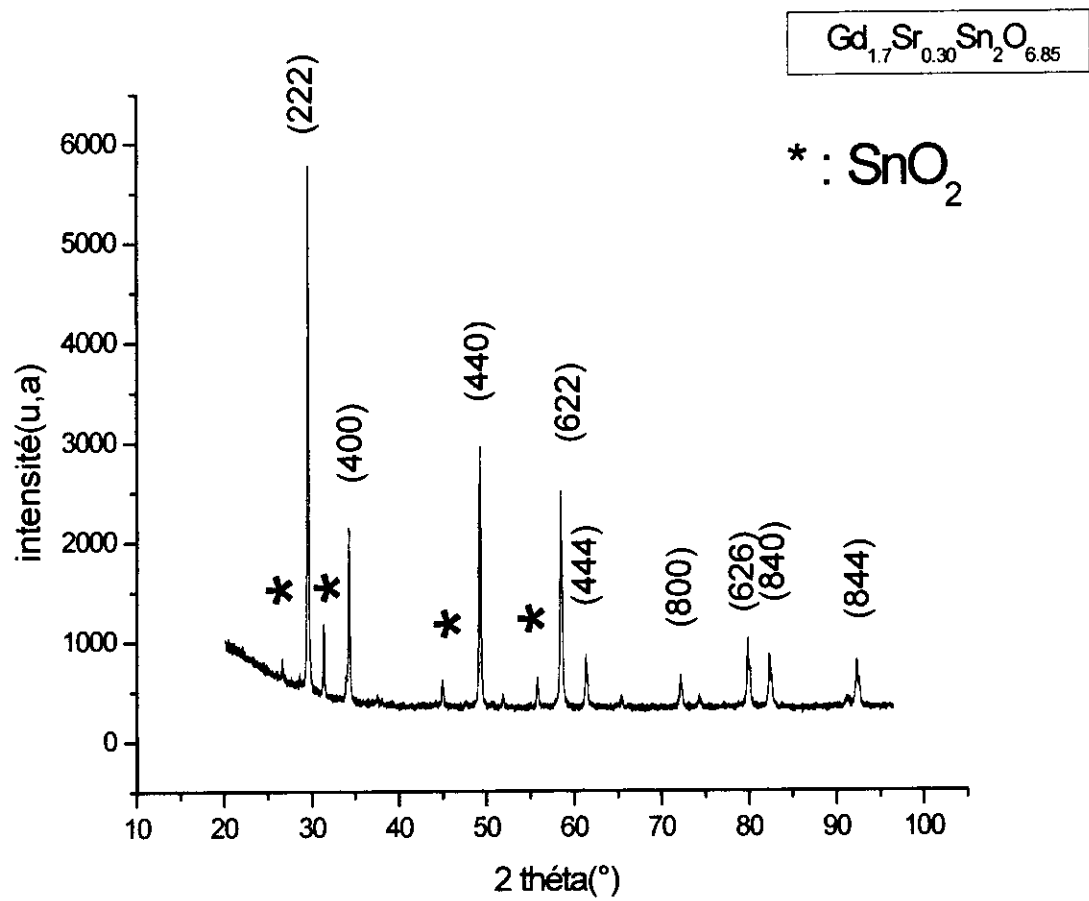
Sigma 0.0048

SG: Fd-3m

H	k	L	2Th (obs)	2Th (Cal)	difference
2	2	2	29.5751	29.5427	0.0324
0	0	4	34.2703	34.2437	0.0266
0	4	4	49.2277	49.2090	0.0187
2	2	6	58.4619	58.5468	0.0151
4	4	4	61.3287	61.3176	0.0111
0	0	8	72.1370	72.11453	-0.0083
2	6	6	79.8319	79.8286	0.0033
8	0	4	82.3405	82.3422	-0.0017
4	4	8	92.3056	92.2978	0.0078

Tableau 14 : Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé



Figure 35 : Diagramme de la phase $Gd_{1.7}Sr_{0.30}Sn_2O_{6.85}$



Finale value

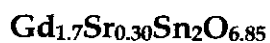
a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
10.4739	10.4739	10.4739	90.00	90.00	90.00	1149.014

Sigma 0.0037

SG: Fd-3m

H	k	L	2Th (obs)	2Th (Cal)	difference
2	2	2	29.5652	29.5430	0.0222
0	0	4	34.2630	34.2441	0.0189
0	4	4	49.2214	49.2095	0.0119
2	2	6	58.4499	58.4474	0.0025
4	4	4	61.3152	61.3183	-0.0031
0	0	8	72.1499	72.1461	0.0038
2	6	6	79.8248	79.8295	-0.0047
8	0	4	82.3287	82.3432	-0.0145
4	4	8	92.3044	92.2989	0.0055

Tableau 15 : Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé



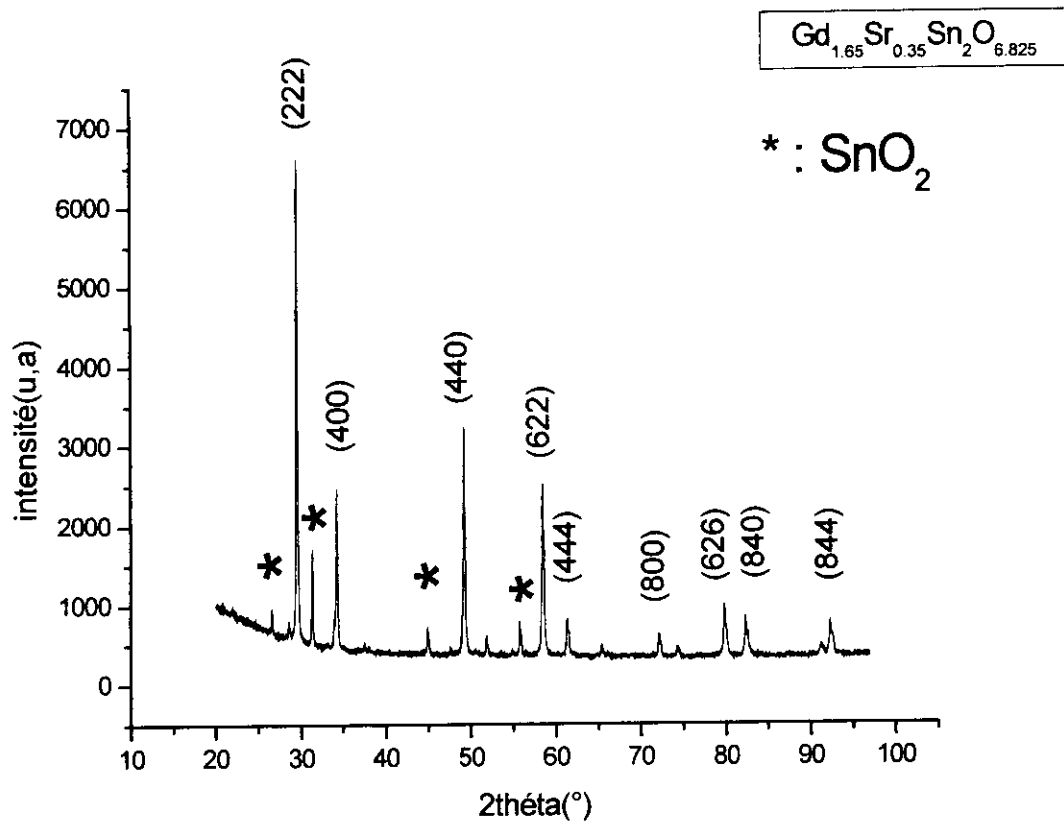
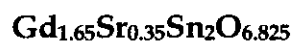


Figure 36 : Diagramme de la phase $Gd_{1.65}Sr_{0.35}Sn_2O_{6.825}$



Finale value

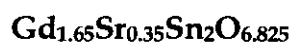
a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
10.4738	10.4738	10.4738	90.00	90.00	90.00	1148.981

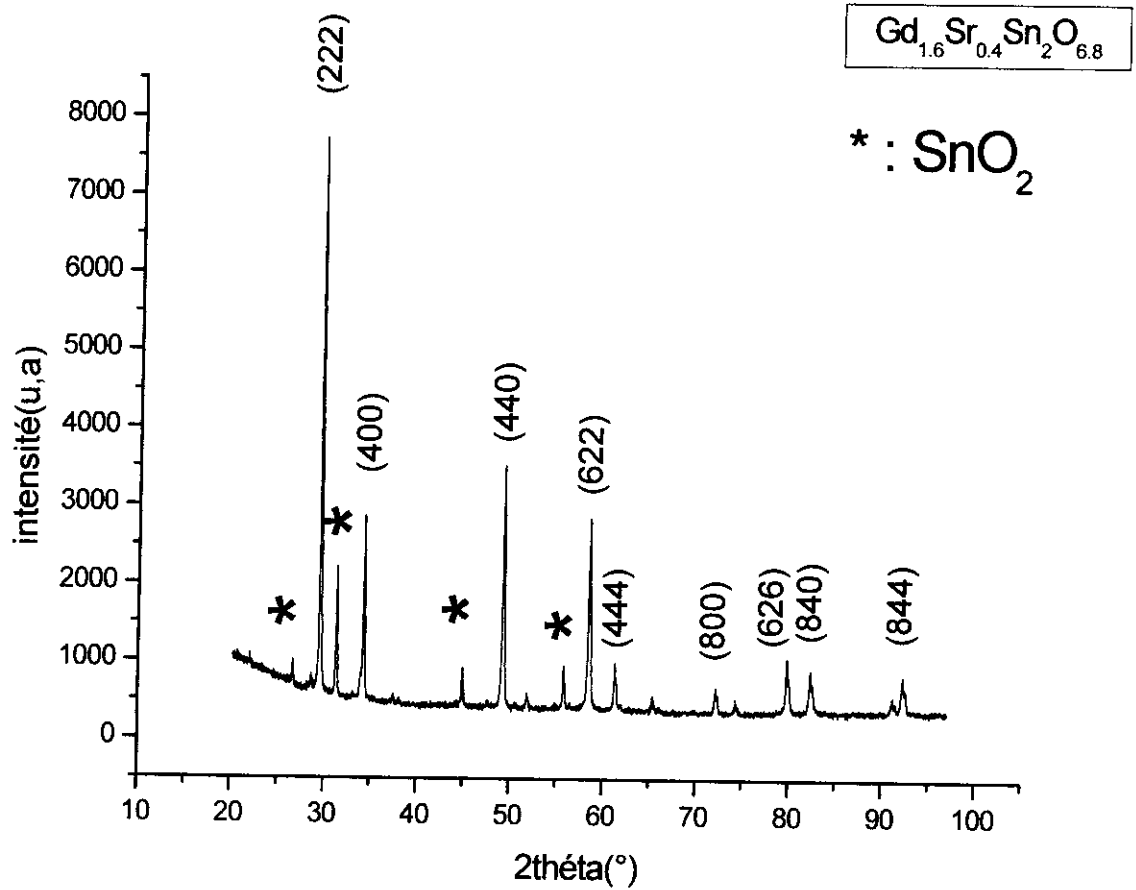
Sigma 0.0025

SG: Fd-3m

H	k	L	2Th (obs)	2Th (Cal)	difference
2	2	2	29.5570	29.5433	0.0137
0	0	4	34.2560	34.2444	0.0122
0	4	4	49.2163	49.2100	0.0063
2	2	6	58.4432	58.4480	-0.0048
4	4	4	61.3278	61.3189	0.0099
0	0	8	72.1617	72.1469	0.0148
2	6	6	79.8131	79.8305	-0.0174
8	0	4	82.3299	82.3441	-0.0142
4	4	8	92.2757	92.3001	-0.0244

Tableau 16 : Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé



Figure 37 : Diagramme de la phase $Gd_{1.6}Sr_{0.4}Sn_2O_{6.8}$



Finale value

a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
10.4736	10.4736	10.4736	90.00	90.00	90.00	1148.915

Sigma 0.0024

SG: Fd-3m

H	k	L	2Th (obs)	2Th (Cal)	difference
2	2	2	29.5684	29.5439	0.0245
0	0	4	34.2664	34.2451	0.0213
0	4	4	49.2245	49.2110	0.0135
2	2	6	58.4592	58.4492	0.0100
4	4	4	61.3334	61.3202	0.0132
0	0	8	72.1376	72.1485	-0.0109
2	6	6	79.8179	79.8323	-0.0144
8	0	4	82.3517	82.3461	0.0056
4	4	8	92.2994	92.3023	-0.0029

Tableau 17 : Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé



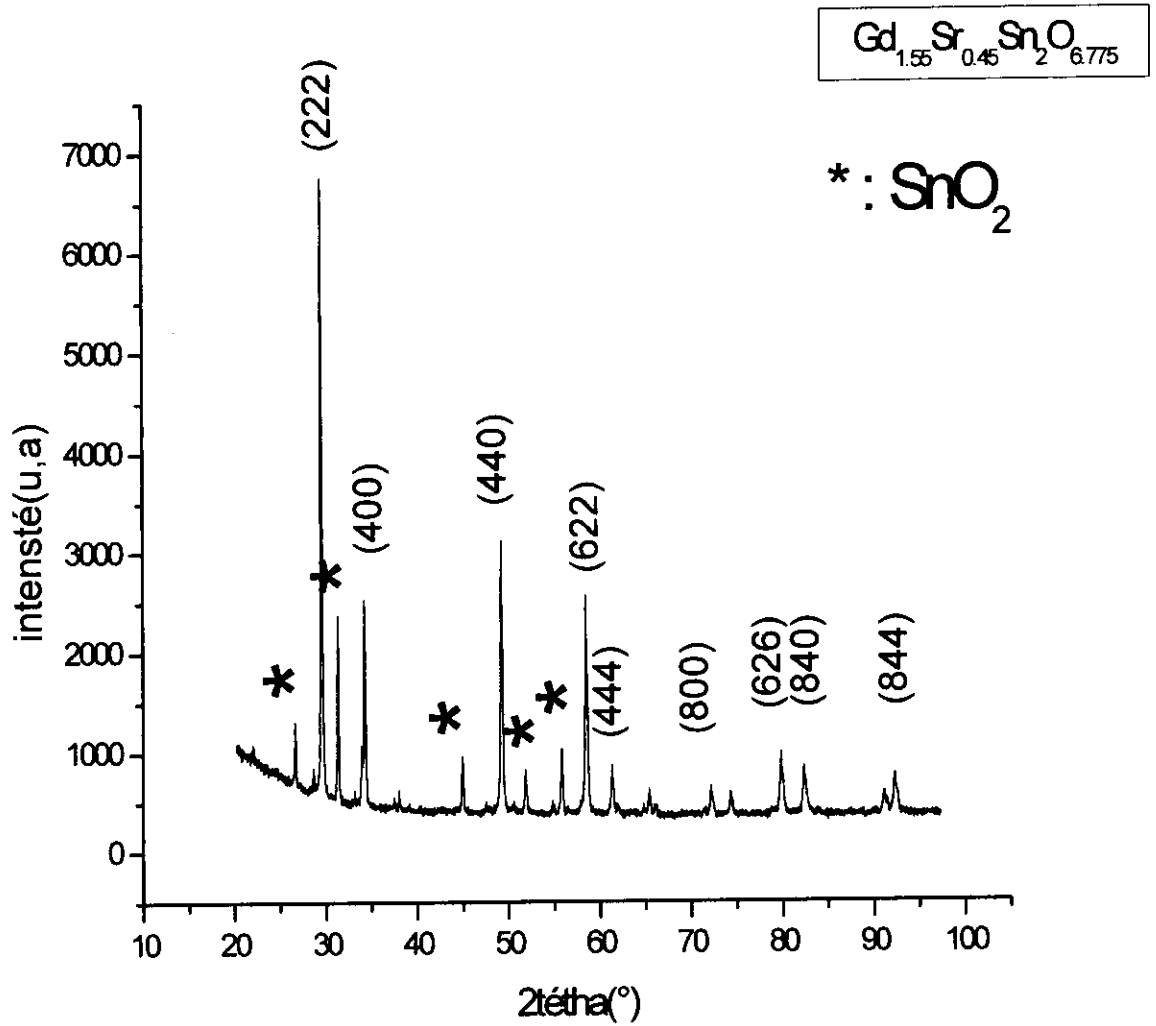


Figure 38 : Diagramme de la phase $Gd_{1.55}Sr_{0.45}Sn_2O_{6.775}$



Finale value

a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
10.4733	10.4733	10.4733	90.00	90.00	90.00	1148.816

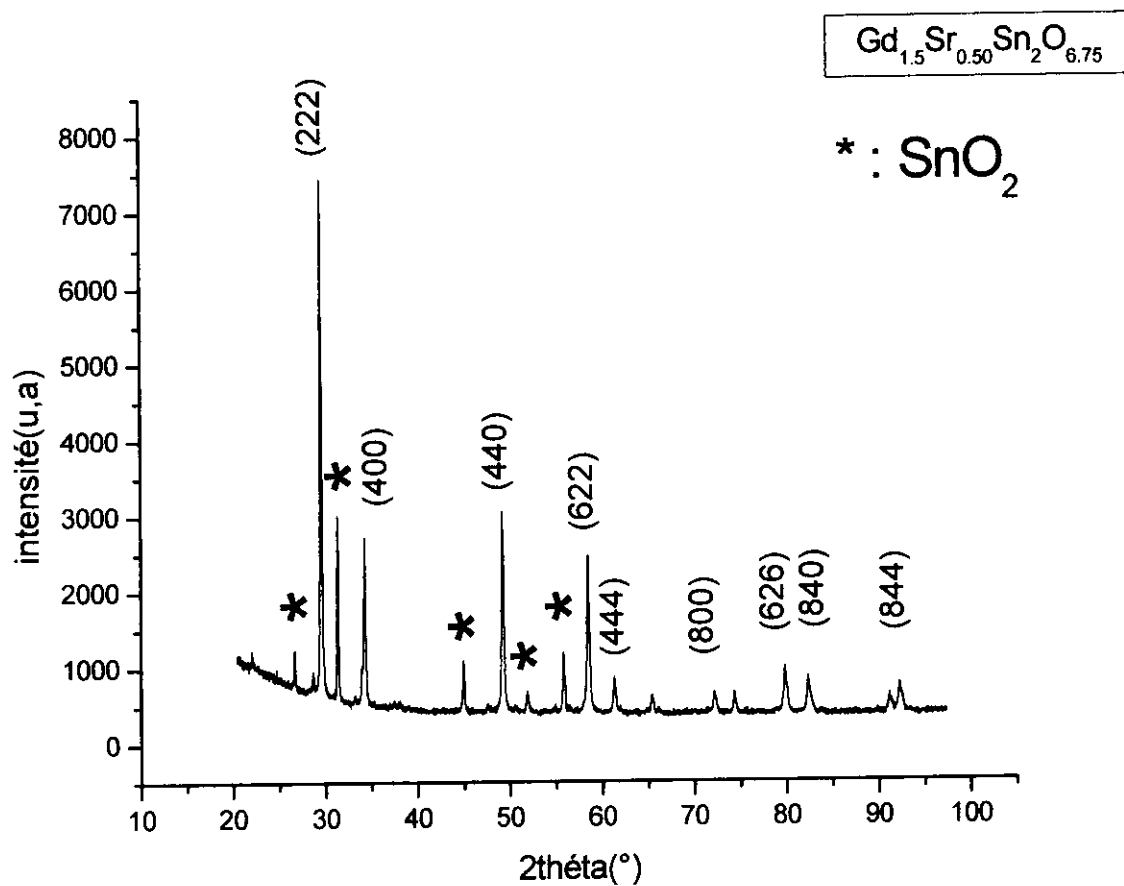
Sigma 0.0055

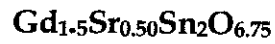
SG: Fd-3m

H	k	L	2Th (obs)	2Th (Cal)	difference
2	2	2	29.5637	29.5447	0.0190
0	0	4	34.2609	34.2461	0.0148
0	4	4	49.2222	49.2125	0.0097
2	2	6	58.4466	58.4510	-0.0044
4	4	4	61.3196	61.3222	-0.0026
0	0	8	72.1305	72.1508	-0.0203
2	6	6	79.8137	79.8350	-0.0213
8	0	4	82.3516	82.3489	0.0027
4	4	8	92.2710	92.3057	-0.0347

Tableau 18 : Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé



Figure 39 : Diagramme de la phase $Gd_{1.5}Sr_{0.5}Sn_2O_{6.75}$



Finale value

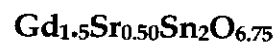
a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
10.4730	10.4730	10.4730	90.00	90.00	90.00	1148.718

Sigma 0.0034

SG: Fd-3m

H	k	L	2Th (obs)	2Th (Cal)	difference
2	2	2	29.5557	29.5456	0.0101
0	0	4	34.2598	34.2471	0.0127
0	4	4	49.2196	49.2140	-0.0014
2	2	6	58.4507	58.4529	-0.0022
4	4	4	61.3163	61.3241	-0.0078
0	0	8	72.1399	72.1532	-0.0133
2	6	6	79.8260	79.8378	-0.0118
8	0	4	82.3103	82.3518	-0.0415
4	4	8	92.2573	92.3092	-0.0719

Tableau 19 : Résultats d'affinement des paramètres de maille du composé



Les pics de diagramme sont indexés dans le système cubique, groupe d'espace Fd-3m. Les résultats d'affinement des paramètres par logiciel celref sont résumés dans le tableau suivant :

X	Composé	Volume(A°) ³	a (A°)
0	Gd ₂ Sn ₂ O ₇	1150.397	10.4781
0.05	Gd _{1.95} Sr _{0.05} Sn ₂ O _{6.975}	1148.652	10.4728
0.1	Gd _{1.9} Sr _{0.1} Sn ₂ O _{6.95}	1146.054	10.4649
0.15	Gd _{1.85} Sr _{0.15} Sn ₂ O _{6.925}	1149.343	10.4749
0.20	Gd _{1.8} Sr _{0.20} Sn ₂ O _{6.9}	1149.376	10.4750
0.25	Gd _{1.75} Sr _{0.25} Sn ₂ O _{6.875}	1149.047	10.4740
0.3	Gd _{1.7} Sr _{0.30} Sn ₂ O _{6.85}	1149.014	10.4739
0.35	Gd _{1.65} Sr _{0.35} Sn ₂ O _{6.825}	1148.981	10.4738
0.4	Gd _{1.6} Sr _{0.40} Sn ₂ O _{6.8}	1148.915	10.4736
0.45	Gd _{1.55} Sr _{0.45} Sn ₂ O _{6.775}	1148.816	10.4733
0.5	Gd _{1.5} Sr _{0.50} Sn ₂ O _{6.75}	1148.718	10.4730

Tableau 20 : Récapitulatif de la variation des paramètres de maille et du volume en fonction du taux de substitution

La figure suivante nous démontre que le taux de substitution influe directement sur les paramètres de maille.

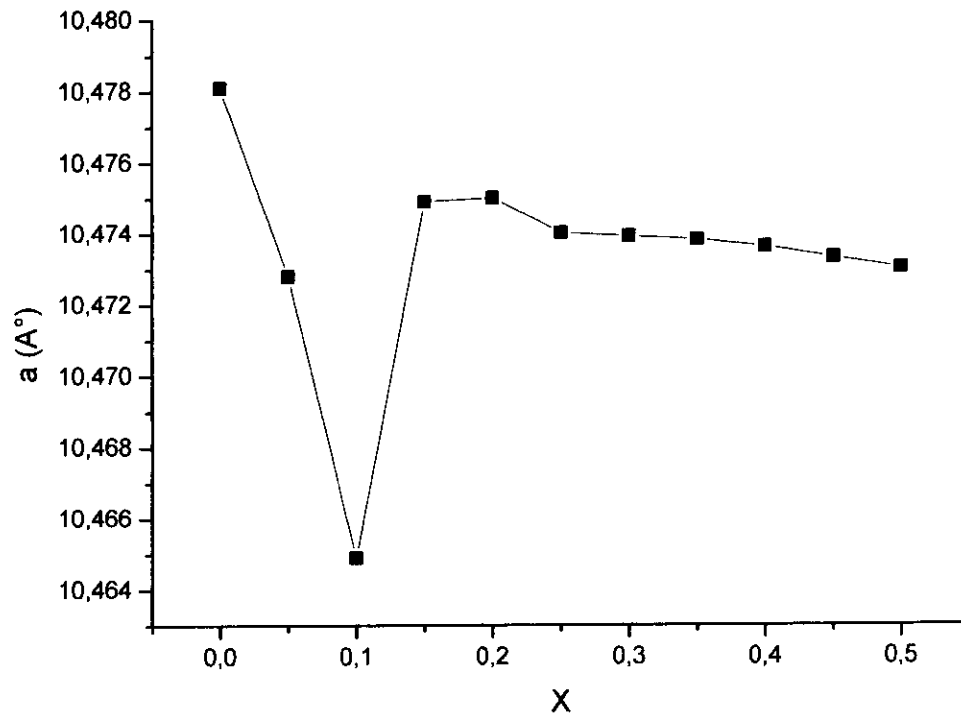


Figure 40 : La variation des paramètres de maille en fonction de taux de substitution

L'analyse des pics observés, nous permet de constater que la majorité des pics caractéristiques de cette phase sont présents avec des intensités considérables et cela nous confirme après comparaison avec la banque de données (PCPDFWIN) (13-0186) (voir annexe).

La substitution du Gd par Sr dans le composé $Gd_2Sn_2O_7$ provoque une variation des paramètres de maille en fonction de taux de substitution x (0.05 ; 0.1 ; 0.15 ; 0.20 ; 0.25 ; 0.3 ; 0.35 ; 0.4 ; 0.45 ; 0.5).

La différence de charge entre Gd^{3+} et Sr^{2+} ainsi que la différence de taille provoquent la diminution des paramètres cristallins pour les taux de substitution ($X=0.05 ; 0.1$) ce qui conduit à la diminution du volume de la maille.

Pour un taux de substitution ($x=0.15 ; 0.20$) on constate une augmentation des paramètres cristallins qui peut être expliqué par la présence de lacune.

Pour un taux de substitution $X=0,25$ jusqu'à $X=0,5$ on constate une stabilisation des paramètres cristallines qui peut être expliqué par une compétitivité de l'effet de (taille/charge) et la présence de lacune

La présence d'une deuxième phase qui est le SnO_2 prouve que la réaction est incomplète, Pour corriger ceci il faut purifier la phase par l'ajout d'une quantité supplémentaire de $SrCO_3$, pour qu'il réagit convenablement avec SnO_2 , parce que la quantité de $SrCO_3$ peut ne pas être suffisante.

Conclusion

Générale

Conclusion :

Le travail exposé dans ce mémoire est consacré à la synthèse et la caractérisation d'une structure pyrochlore à base d'oxyde de gadolinium (Gd_2O_3) et d'étain (SnO_2) de formule générale $Gd_2Sn_2O_7$, substituée par le Sr sur le site Gd, le but est de voir l'évolution structurale en fonction de taux de substitution de Sr afin de créer des lacunes pour favoriser la migration des cations et améliorer la conductivité ionique.

Les échantillons ont été préparés avec la méthode usuelle de réaction à l'état solide en utilisant les produits de départ Gd_2O_3 , SnO_2 avec les proportions stœchiométriques adéquates. Les échantillons de $Gd_{2-x}Sr_xSn_2O_{7-o}$ ont été élaborés avec des taux de substitution ($X=0.05.....0.5$).

La calcination des échantillons sous forme de poudres issues du mélange des carbonates de strontium et des oxydes de départ, a été effectuée dans des creusées en alumine à une température de $500^\circ C$ pendant 12 heures.

Les échantillons ont été broyés manuellement dans un mortier en agate, ensuite mis sous forme de pastilles (12 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur) avec une pression de 7 tonnes.

Les températures de frittage sont $1000, 1200^\circ C$ pour les deux frittages respectivement successifs pour un temps de maintien de 24 heures et 72 heures.

Le diagramme de DRX de la phase $Gd_2Sn_2O_7$ a été indexé dans le système cubique de groupe d'espace $Fd-3m$ pour l'échantillon substitué, la majorité des pics caractéristique de cette phase sont présents avec intensités considérables.

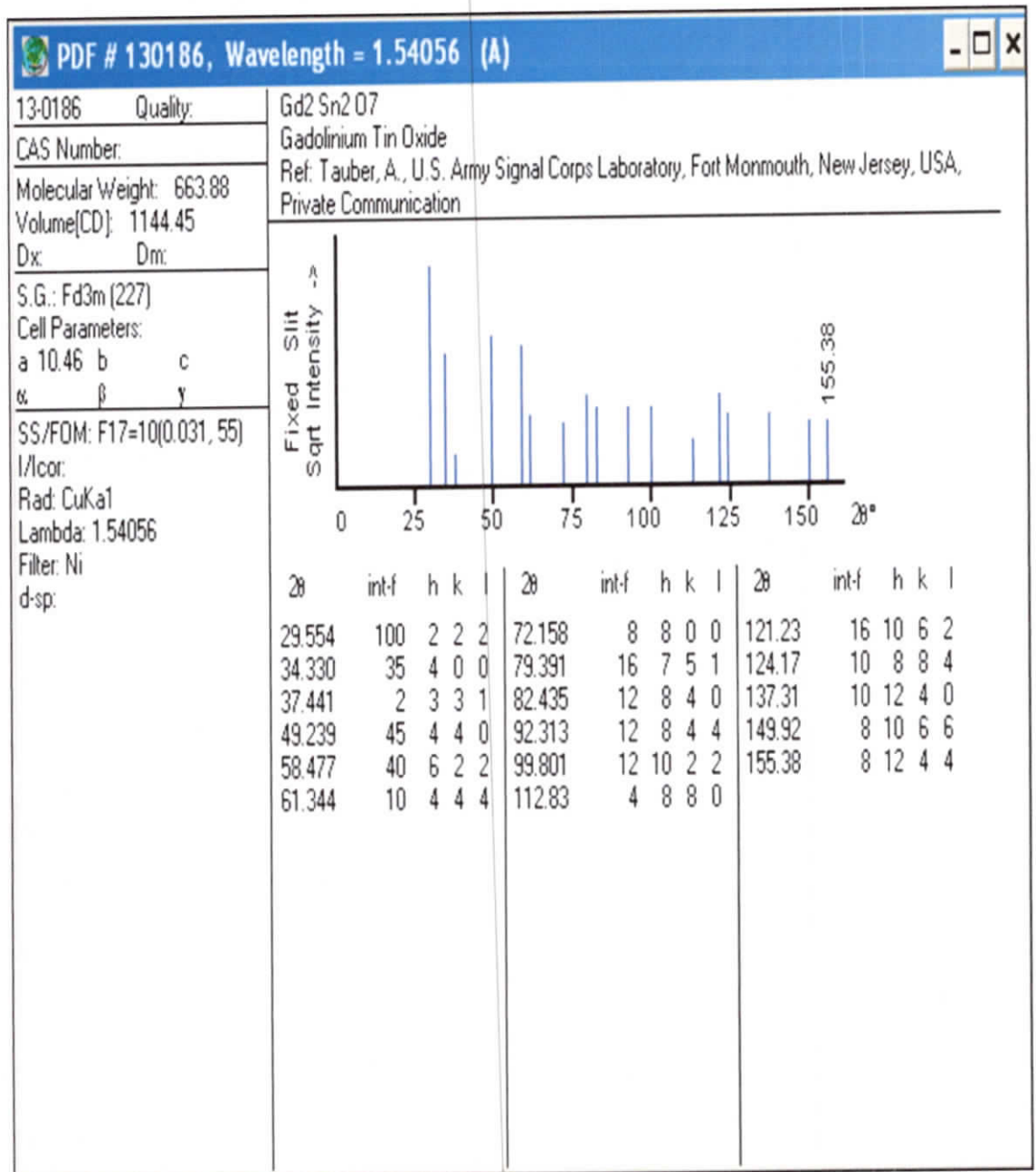
La substitution de Gd par Sr dans $Gd_2Sn_2O_7$ conduit à une diminution des paramètres de maille pour des taux de substitution ($x=0.05 ; 0.1 ; 0.25 ; 0.3 ; 0.35 ; 0.4 ; 0.45 ; 0.5$) et une augmentation de ces paramètres pour un taux de substitution ($x=0.15 ; 0.20$). Ces variations dans les paramètres de mailles peuvent être expliquées par les facteurs qui entrent en jeu :

- ❖ La diminution des paramètres est due à l'effet de charge Sr^{2+} et Gd^{3+} accompagné par l'effet de taille, une légère variation des rayons ioniques.
- ❖ L'augmentation des paramètres s'explique par la compétitivité entre l'effet de taille et charge, et l'effet de création des lacunes dans la structure qui l'emporte sur l'effet de (taille/charge).

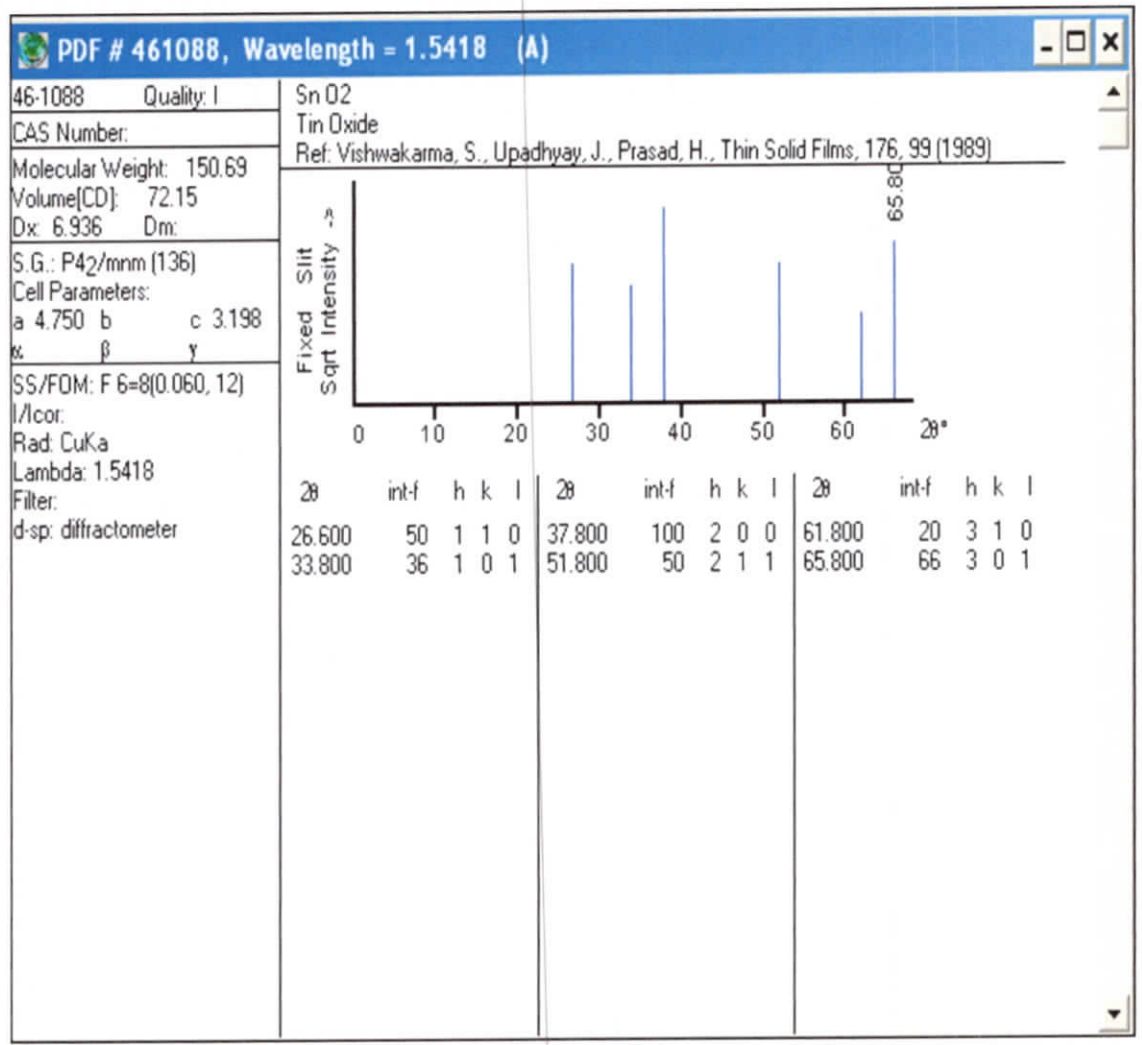
En perspective, et suite à ce travail nous proposons d'effectuer des mesures de conductivités ionique pour voir l'effet de la substitution sur la taille des cavités et la mobilité des cations dans ces dernières.



Annexes



La fiche ASTM de la phase original Gd₂Sn₂O₇



La fiche ASTM de la phase SnO₂

Description de la structure pyrochlore $Gd_2 Sn_2 O_7$:

La structure pyrochlore $Gd_2 Sn_2 O_7$ cristallise dans le groupe d'espace $Fd-3m$ de système cubique avec $a=b=c=10,46\text{\AA}$.

❖ Présentation de la maille :

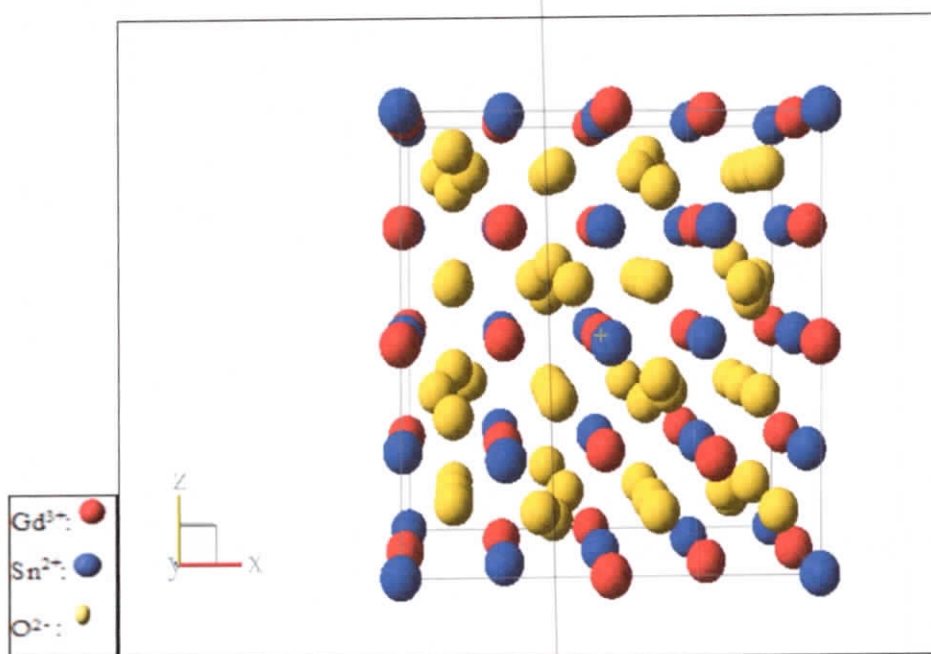


Figure : Maille de pyrochlore de type $Gd_2 Sn_2 O_7$

❖ Les positions des atomes :

	x	y	z	la multiplicité
Gd1	0.5	0.5	0.5	16
Sn1	0	0	0	16
O1	0.3348	0.125	0.125	48
O2	0.375	0.375	0.375	8

- La multiplicité de la maille : 8
- Le nombre d'unités formulaires : 1
- Le motif : $\text{Gd}_{16} \text{Sn}_{16} \text{O}_{56}$
- Les coordinances de Gd^{3+} et Sn^{2+} dans $\text{Gd}_2 \text{Sn}_2 \text{O}_7$:

La coordinnance de Gd^{3+} avec O^{2-} égal 4 :

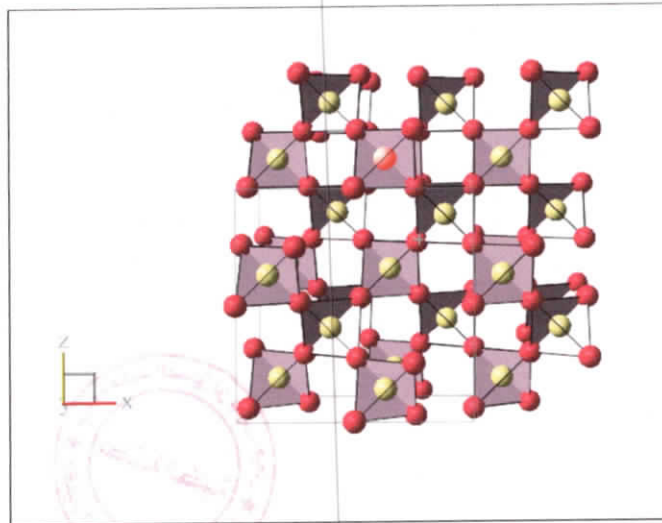


Figure : La coordinnance de Gd^{3+} avec O^{2-} dans $\text{Gd}_2 \text{Sn}_2 \text{O}_7$

La coordinnance de Sn^{2+} avec O^{2-} égal 6 :

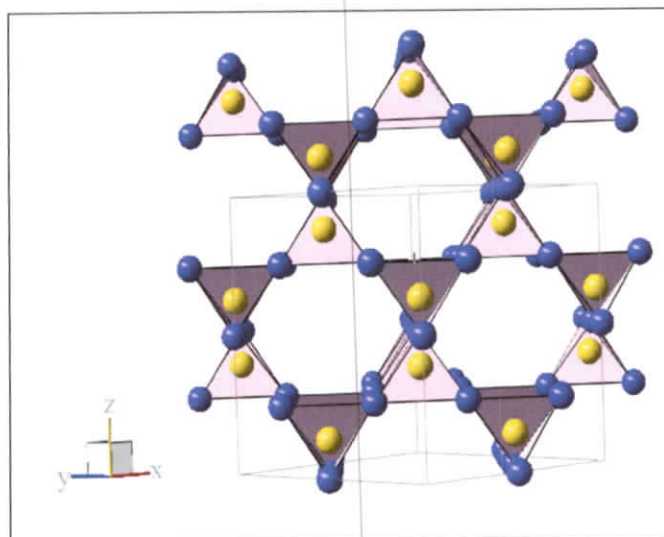


Figure : La coordinnance de Sn^{2+} avec O^{2-} dans $\text{Gd}_2 \text{Sn}_2 \text{O}_7$